

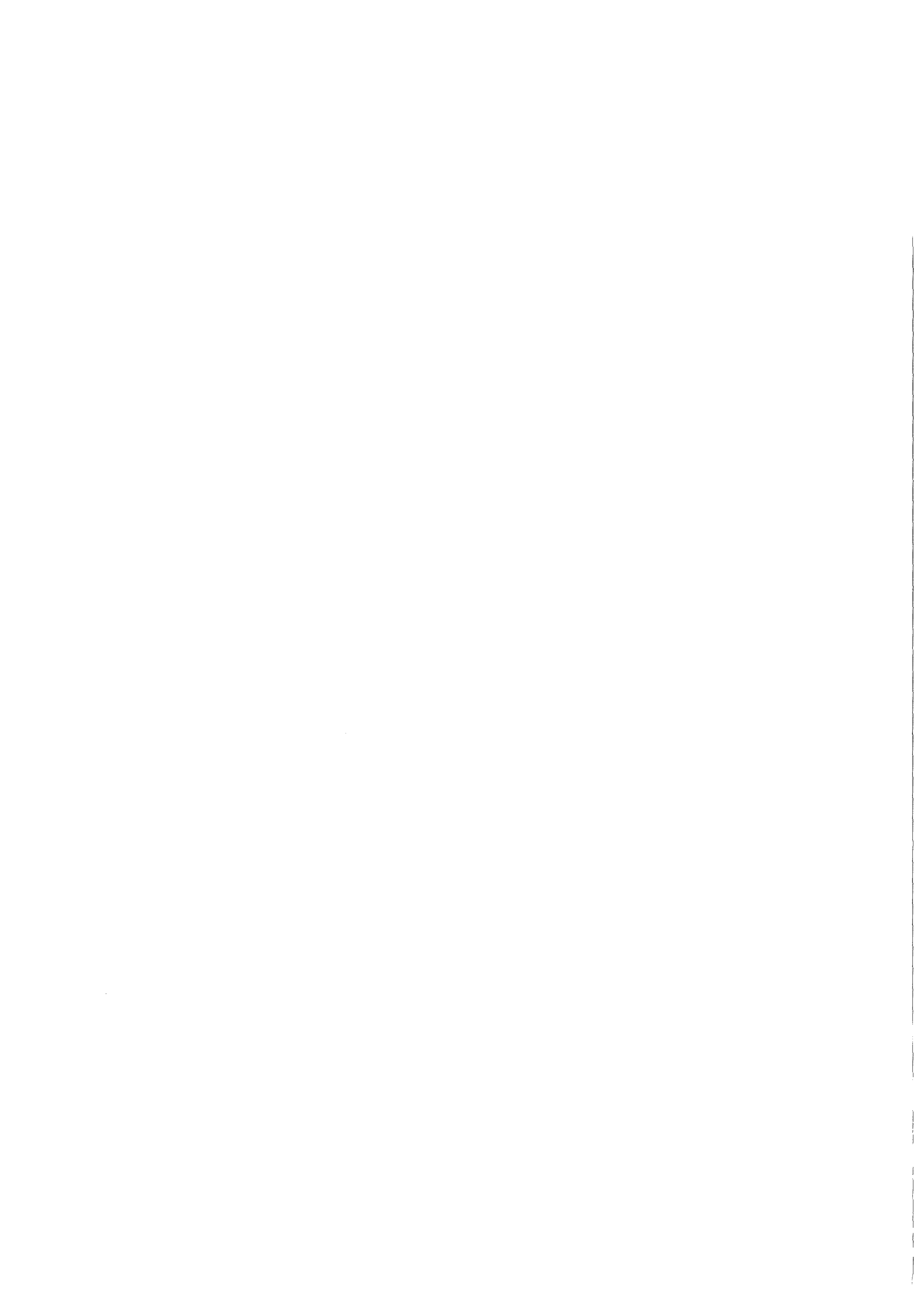


KfK 5379  
Oktober 1994

# **Phasentransformationen in lithiumhaltigen Natriumborosilikat- grundglasschmelzen zur Verfestigung von HAW**

J. Göttlicher  
Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



Kernforschungszentrum Karlsruhe

Projekt Schadstoff- und Abfallarme Verfahren

KfK 5379

**Phasentransformationen in lithiumhaltigen  
Natriumborosilikatgrundglasschmelzen  
zur Verfestigung von HAW**

Jörg Göttlicher

von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität  
Münster genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

Als Manuskript gedruckt  
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003



## 0. Zusammenfassung

### Phasentransformationen in lithiumhaltigen Natriumborosilikatgrundglasschmelzen zur Verfestigung von HAW

Die Beobachtung metastabiler Phasentrennungen in der Li-haltigen Glasfritte SM58 gab den Anlaß, das Entmischungsverhalten an Modellgläsern durch chemischen Ersatz zu untersuchen. In Li-freien HAW-Gläsern, VG98/12 und VG98/12.2, können keine metastabilen Phasentrennungen erzeugt werden. Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß solche Gefügeveränderungen in Li-haltigen Gläsern entstehen, da im Zentrum eines HAW-Kanisters über 50 Jahre hinweg Temperaturen über 300°C herrschen. Erstmals wurde versucht, eine Beziehung zwischen Glasgefüge und strukturbeschreibenden Parametern durch Kombination von gefügebeschreibenden (Elektronenmikroskopie) mit strukturbestimmenden Methoden (NMR, WAXS) zu finden.

Modellgläser liegen im System  $(\text{Li,Na})_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot n(\text{TO}_2)$ , mit  $T=\text{Si, Ge}$  und  $n=2, 4, 6$ . Gegenstand der Untersuchungen waren auch verschiedene Gläser aus dem KfK und aus Mol (PAMELA).

Zur Präparation der Glasproben für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen nach der Replika-Technik (PtIrC-Schrägbeschattung) wurde eine Bedampfungsanlage eingerichtet. Diese Präparation erwies sich als sehr aussagekräftig zur Beschreibung von Glasgefügen mit Strukturen bis hinunter zu 5nm Größe. Direkte Untersuchungen an ionengedünnten Präparaten wurden teilweise durch Strahlschädigung des Glases als Folge des Elektronenbeschusses beeinträchtigt. Als zukunftssträngige direkte Abbildungsmethoden für Glasoberflächen kommen die LVSE-(Low Voltage Scanning Electron)- und die AF-(Atomic Force)-Mikroskopie in Frage.

Im Glas nahe der Zusammensetzung  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  konnte Entmischung unterhalb von  $T_g$  nachgewiesen werden. Ein solcher Mechanismus sollte auch für die Glasfritten zur HAW-Verglasung als wirksam in Betracht gezogen und untersucht werden. Das Entmischungsverhalten in Alkaliborosilikatglassystemen reagiert empfindlich auf chemischen Austausch. Der Ersatz von Na durch Li führt zu einer Vergrößerung des schon bekannten Entmischungsgebietes. Durch den teilweisen Ersatz von B durch Al in den Lithiumborosilikatgläsern oder durch den vollständigen Ersatz von Si durch Ge, der zu einer Vergrößerung der Tetraeder und zu einer Verkleinerung der T-O-T-Winkel führt, vermindert sich die Neigung zur Entmischung ebenfalls. Die Entmischung in kompliziert zusammengesetzten Gläsern aus Mol wird durch eine Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes bei annähernd konstanten Alkali- und Erdalkali-Gehalten herabgesetzt.

Als zweite Methode zum Nachweis von metastabilen Phasentrennungen im Glas wurde ein Meßplatz für die Shelyubskii-Methode aufgebaut. Mit der temperaturabhängigen und der spektralen Transmission ließen sich verschieden "stark" entmischte  $\text{Li}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glasproben unterscheiden. Diese Methode ist allerdings nur dann zur Bestimmung der Binodaltemperatur einsetzbar, wenn es möglich ist, das zu untersuchende Glas auch entmischungsfrei herzustellen.

$^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen in dem genannten Modellsystem zeigen, daß Alkaliborosilikatgläser auch bei einem Alkali/B-Verhältnis von 1 erhebliche  $\text{BO}_3$ -Anteile haben. Unterschiede der  $\text{BO}_4$ -Anteile (N4) in der Literatur lassen vermuten, daß bei konstanter Chemie N4 variabel ist und wahrscheinlich von den Abkühl-, bzw. Temperbedingungen der Schmelzen und Gläser abhängt. Für unentmischte Natriumborosilikatgläser wurden die chemischen Verschiebungen der  $\text{BO}_4$ -Gruppen,  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ , einer genaueren Analyse unterzogen. Beobachtete Werte weichen von berechneten auf der Grundlage einer homogenen Durchmischung der am Netzwerk beteiligten Polyeder ab. Dieses Verhalten weist auf einen submikrostrukturellen heterogenen Aufbau der untersuchten Gläser hin. Zunächst widersprüchliche B- und Si-NMR-Ergebnisse der Natriumborosilikatgläser aus Jena konnten mit Hilfe von Gefügebetrachtungen (Nachweis von Entmischungen) in Einklang gebracht werden.  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Untersuchungen zeigen in grob entmischten (Li,Na)-Borosilikatgläsern ebenfalls Hinweise auf Zweiphasigkeit.

Die Bedeutung des ersten scharfen Diffraktionspeaks (FSDP: First Sharp Diffraction Peak) aus Röntgenbeugungsexperimenten (WAXS: Wide Angle X-ray Scattering) ist bisher ungeklärt und wird kontrovers diskutiert. Er enthält Informationen über Strukturordnungen mittlerer Reichweite, die aber noch nicht einmal für chemisch einfache Gläser aufgeklärt sind. Die Auswertungen und Interpretationen des FSDP für wesentlich kompliziertere Gläser in dieser Arbeit hat daher erst vorläufigen und Pilot-Charakter. Selbst der FSDP chemischer einfacher  $\text{TO}_2$ -Gläser (T=Si, Ge) ist nicht unitär. Aus dem FSDP von Gläsern mit mehreren oxidischen Komponenten lassen sich zwei, oft drei mittlere Größen von TPSMR (Typische Polyeder der Strukturordnung Mittlerer Reichweite) durch Peakanpassungen bestimmen. Sie zeigen signifikante Abhängigkeiten von der chemischen Zusammensetzung und mittlerer Bindungsabstände. Glasstrukturen sind im Bereich mittlerer Reichweite aus solchen typischen Polyedern aufgebaut. In den untersuchten Gläsern können Netzwerke auch aus zwei oder mehreren TPSMR ausgebildet sein, ohne daß sie Anlaß zur Entmischung geben. Für entmischte Gläser hat das zur Folge, daß ihre amorphen Phasen ebenfalls submikrostrukturell heterogen aufgebaut sind. Diese mehrfache Inhomogenität macht Interpretationen von NMR- und WAXS-Untersuchungen erheblich komplizierter. Deshalb wird es sinnvoll sein, grundlegende Fragestellungen zunächst an Ein- oder Zwei-Komponenten-Oxidgläsern zu klären. Die nachgewiesene Vielfalt von TPSMR muß auf jeden Fall sowohl in der Strukturbeschreibung chemisch komplizierter als auch in chemisch einfachen Gläsern Berücksichtigung finden und wird nicht ohne Folgen für die Interpretation von NMR-Ergebnissen solcher Gläser bleiben.

Den Anlaß für diese Arbeit gaben die vermuteten Eigenschaftsänderungen von HAW-Glasprodukten während der langjährigen Zwischenlagerzeit. Voraussage der Binodaltemperaturen allein aus den chemischen Zusammensetzungen ist noch nicht möglich. Dazu ist weiterer Forschungsaufwand, wie er hier beschrieben ist, notwendig. Kinetische Messungen belegen, daß sogar geringfügig unterhalb von  $T_g$  in verhältnismäßig kurzen Zeiten Gefügeänderungen meßbar verfolgt werden können. Daraus kommt auch die Empfehlung, Glasfritten und simulierte Glasprodukte durch direkte Experimente zur Solvusabschätzung zu nutzen.

## Phase transformations in lithium bearing sodiumborosilicate base glass melts for the solidification of HAW

### Abstract

Metastable phase separation has been observed in the Li-bearing basic glass SM58. This observation gave rise to examine the exsolution behaviour in model glasses by chemical substitution. It is impossible to produce metastable phase separation in the Li-free HAW-glasses VG98/12 and VG98/12.2. However, one can't exclude textural changes of Li-bearing glasses, because in a HAW-container the central temperature remains at about 300°C for more than 50 years. For the first time it has been tried to find a relationship between glass textures and structural parameters by combining textural investigations (electron microscopy) with structural determinations (NMR, WAXS).

Model glasses belong to the system  $(\text{Li,Na})_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3,(\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot n(\text{TO}_2)$ , with  $\text{T}=\text{Si, Ge}$  and  $n=2, 4, 6$ . Furthermore glasses from the KfK and from Mol (PAMELA) were investigated.

A newly built apparatus was used to prepare glasses by replica technique (PtIrC oblique shadowing) for TEM investigations. This method turned out to be well suited to study glass textures with features down to 5nm. Sometimes direct examinations of ion-thinned glasses showed that their textures were affected by radiation damage, caused by accelerated electrons. LVSE-(Low Voltage Scanning Electron)- and AF-(Atomic Force)- microscopy seems to be a promising method for studying glass surfaces and their textures directly.

Glass with an approximate composition of  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  separates into two phases even below its transformation temperature  $T_g$ . So this possibility should also be considered in basic glasses for HAW. The immiscibility behaviour of alkali borosilicate glasses is strongly influenced by the substituting elements. The exchange of Na with Li enlarges the already known field of immiscibility. Partly exchanging Al for B in lithium borosilicate glasses or totally exchanging Ge for Si, which increases the size of the tetrahedra and decreases the T-O-T angles involved results in a reduction of the immiscibility. Phase separation in chemically complex glasses from Mol is decreased with increasing  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content while the alkali and earth alkaline content is almost constant.

As a second method to detect metastable immiscibility in glasses an apparatus for the Shelyubskii method has been built up. Gradual differences in phase separated  $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{BSi}_2\text{O}_6$  glasses could be detected by temperature and spectral dependent transmission technique. But this method can only be used effectively to determine binodal temperatures if one can produce a glass sample of the desired composition without immiscibility (above the binodal temperature).

$^{11}\text{B}$  MAS NMR investigations in the model glass systems show that  $\text{BO}_3$ -groups are present in alkali borosilicate glasses with an Alkali/B-ratio of one. Differences in the  $\text{BO}_4$  content (N4) within literature published data suppose that for a constant chemistry N4 depends on the cooling and annealing conditions of the melt and glasses. The chemical shift of the  $\text{BO}_4$ -groups  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  has been discussed in detail for sodium borosilicate glasses which are not phase separated. Observed data deviate from calculated data based on a homogeneous distribution of all

polyhedra forming the network. This behaviour is a direct hint to submicrostructural heterogeneity. Contradictory B- and Si-MAS results for sodiumborosilicate glasses from Jena could be brought into line with the help of textural observations (detection of phase separation in these glasses). In strongly phase separated (Li,Na)-borosilicate glasses  $^{11}\text{B}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR investigations indicate metastable phase separation.

The meaning of the FSDP (**F**irst **S**harp **D**iffraction **P**eak) from X-ray diffraction experiments (WAXS: **W**ide **A**ngle **X**-ray **S**cattering) is not clear and has controversially been discussed until now. The FSDP contains information about structural ordering of intermediate range, which have not yet been solved even for simple chemical glasses (e.g.  $\text{SiO}_2$  glass). Therefore the analysis and interpretation of the FSDP of chemically complex glasses has only tentative character. Even the FSDP of chemically simple  $\text{TO}_2$  glasses (T=Si, Ge) is not unitary. The FSDP of glasses with different oxidic components can be separated into two, often three peaks of TPIRO (Engl. translation of TPSMR: **T**ypical **P**olyhedra of **I**ntermediate **R**ange **O**der) by peak fitting. Their mean sizes show significant dependencies on chemical composition and mean bonding distances. Glass structures consist of such typical polyhedra. The glasses investigated can consist of two or more TPIRO without any immiscibility. So the different amorphous phases in decomposed glasses are also submicrostructurally heterogeneous. This multiple inhomogeneity makes the interpretation of NMR and WAXS-investigations more difficult. Therefore it will be reasonable to clarify fundamental questions using one or two component oxide glasses first. The shown variety of TPIRO has to be considered as well in the structural description of chemically complex as in chemically simple glasses. This variety has to be considered in the interpretation of their NMR data.

The motive for this study was the assumed changes in properties of HAW glass products during their long time of intermediate storage. The prediction of binodal temperatures from chemical composition alone is not yet possible. Therefore further research as described here is necessary. However, kinetic measurements have shown that even below the transformation temperature  $T_g$  textural changes are detectable in comparatively short times. Now it can be expected to successfully estimate the solvus by using basic and product glasses from direct experiments.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>2. Fragestellungen und Grundlagen</b> .....	<b>5</b>
2.1. Die Bedeutung der Struktur für die Eigenschaften von Gläsern .....	5
2.2. Phasentransformationen .....	7
2.2.1. Kristallisation .....	7
2.2.1.1. Homogene Keimbildung .....	8
2.2.1.2. Heterogene Keimbildung .....	9
2.2.2. Metastabile Phasentrennung .....	9
2.3. Wichtige binäre und ternäre glasbildende Systeme .....	15
2.3.1. Randsystem: $A_2O-SiO_2$ .....	15
2.3.2. Randsystem: $A_2O-B_2O_3$ .....	17
2.3.3. Randsystem: $B_2O_3-SiO_2$ .....	17
2.3.4. Übersicht: $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ -System .....	18
2.3.5. Übersicht: $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$ -System .....	24
2.4. Abschätzungen von Entmischungstemperaturen .....	28
<b>3. Experimenteller Teil</b> .....	<b>36</b>
3.1. Charakterisierung der Glasproben aus dem KfK und aus Mol .....	36
3.2. Synthese von Gläsern in Modellglassystemen .....	39
3.2.1. Synthesemethoden .....	39
3.2.2. Synthesen der silikatischen Gläser .....	45
3.2.3. Analysen der $(Li,Na)_2O-B_2O_3-SiO_2$ -Gläser .....	48
3.2.4. Synthese von Gläsern im System $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ und $Li_2O-B_2O_3-GeO_2$ .....	52
3.3. Methoden für den Nachweis von Entmischungen .....	54
3.3.1. Elektronenmikroskopische Präparation und Untersuchungsmethoden .....	54
3.3.1.1. Grundlagen .....	54
3.3.1.2. Angewendete Präparationstechniken .....	61
3.3.1.2.1. Streupräparate .....	61
3.3.1.2.2. Ionengedünnte Präparate .....	61
3.3.1.2.3. Die Abdruckpräparation .....	62
3.3.1.3. Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode .....	71
3.3.2. Die Homogenitätsmessung an Gläsern auf der Basis des Christiansen-Filters: Shelyubskii-Methode .....	73
3.3.2.1. Theoretische Behandlung .....	74
3.3.2.2. Messung von Glasinhomogenitäten nach der Shelyubskii-Methode .....	74
3.4. Temperversuche an Gläsern der verschiedenen Systeme .....	83
3.4.1. Natriumborosilikatgläser .....	83
3.4.2. Li-haltige Natriumborosilikatgläser .....	86
3.4.3. Lithiumborosilikatgläser .....	88
3.4.4. Al-haltige Lithiumborosilikatgläser .....	89
3.4.5. Alkaliborogermanatgläser .....	90

3.4.6.	Mol-Gläser .....	91
3.4.7.	Zusammenfassung Temperversuche .....	91
3.5.	Elektronenmikroskopische Gefügebetrachtungen an Glasbruchflächen .....	93
3.5.1.	System $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	93
3.5.2.	System $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .....	103
3.5.3.	System $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ .....	106
3.5.4.	System $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ .....	113
3.5.5.	Mol-Gläser .....	117
3.5.6.	KfK-Gläser .....	120
3.6.	Kinetik der Entmischung in der WAK1D5-Glasfritte bei $550^\circ\text{C}$ .....	124
3.7.	Dichtebestimmung an Gläsern.....	130
3.7.1.	Aufbau einer Dichtegradientensäule.....	130
3.7.2.	Dichten der silikatischen Glasproben .....	132
3.8.	Bestimmung von Brechungsindizes mit dem Spindeltisch nach der $\lambda/T$ -Methode .....	136
3.8.1.	Die Spindeltischmethode .....	136
3.8.2.	Brechungsindizes einiger Modellgläser und HAW-Grundgläser.....	138
3.9.	NMR-Untersuchungen an Gläsern.....	142
3.9.1.	Grundlagen der NMR-Spektroskopie .....	142
3.9.2.	$^{11}\text{B}$ - und $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen an den Modellglassystemen .....	145
3.9.2.1.	$^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen .....	145
3.9.2.2.	$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen.....	163
3.10.	WAXS-Untersuchungen an Gläsern .....	165
3.10.1.	Grundlagen.....	165
3.10.2.	Röntgenaufnahmen verschiedener Gläser und ihre Auswertung .....	170
3.11.	WAXS-Untersuchungen an $\text{GeO}_2$ -Glas und an Natriumgermanatgläsern.....	183
<b>4.</b>	<b>Diskussion .....</b>	<b>186</b>
4.1.	Gefügebetrachtungen und Zusammenhang mit den NMR-Untersuchungen .....	186
4.2.	Interpretation der NMR-Ergebnisse .....	195
4.3.	Diskussion der Röntgenuntersuchungen.....	202
4.4.	Zusammenspiel von Gefüge-, Röntgen- und NMR-Untersuchungen .....	211
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>213</b>
<b>6.</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>221</b>
<b>7.</b>	<b>Anhang: Tabellen, Theorie.....</b>	<b>235</b>
<b>8.</b>	<b>Anhang: Röntgendiagramme .....</b>	<b>263</b>

## 1. Einleitung

Phasentrennung in Schmelzen und Gläsern bedeutet die Entmischung eines homogenen Ausgangsmaterials in mindestens zwei chemisch unterschiedliche Teilschmelzen oder -gläser. Entmischungen oberhalb der Liquidustemperatur sind thermodynamisch stabil. Unterhalb treten sie als unterkühlte Flüssigkeiten oder Gläser im Stabilitätsfeld von kristallinen Phasen auf. Sie sind deshalb metastabil. Hier sind die entmischten Bereiche aufgrund der hohen Viskositäten statistisch im Glaskörper verteilt.

Phasentrennungen in Gläsern sind seit dem Ende des 19. Jahrhunderts bekannt. Der Glaschemiker OTTO SCHOTT beschrieb um 1880, daß " $\text{SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  in der Schmelze ein verträgliches Verhältnis bilden, während eintretendes  $\text{P}_2\text{O}_5$  fast immer eine milchartige Trübung bewirkt" (VOGEL, 1992).

Die Entmischungsneigung von lithiumhaltigen Gläsern zur Entsorgung radioaktiver Abfälle (HAW-Gläser) gab den Anlaß zu systematischen Untersuchungen in geeigneten Modellglassystemen mit dem Ziel, die Folgen für die Abfallform aufzuklären (PENTINGHAUS et al., 1993). Die Modellgläser liegen im System  $(\text{Li,Na})_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3, (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot n(\text{TO}_2)$ , mit  $T=\text{Si, Ge}$  und  $n=2, 4, 6$ .

Phasentrennungen bewirken aber im Vergleich zum homogenen Glas eine Änderung physikalischer und chemischer Eigenschaften. Elektrische Leitfähigkeit, Kristallisationsneigung und Verteilung von Gastelementen zwischen den entmischten Phasen, um nur einige Beispiele zu nennen, beeinflussen das Auslaugungsverhalten und können damit negative Auswirkungen auf das Ziel haben, hochradioaktive Stoffe (HAW) sicher aufzubewahren.

Phasentrennungen können untersucht werden, indem Gläser ausgewählter Zusammensetzung thermisch behandelt werden. Über die Gefügeänderung kann die Temperatur bestimmt werden, bei der Entmischung eintritt. Das kinetische Verhalten der Entmischung wird unter anderem von der Schmelztemperatur bestimmt. Für eine mittlere Schmelztemperatur der HAW-Gläser von  $840^\circ\text{C}$  sollen unterhalb von  $560^\circ\text{C}$  (Kautzmann'sche Regel:  $2/3T_m$ ) Experimente wenig Sinn machen, da die Beweglichkeit der Komponenten gering ist. Bei niedrigen Viskositäten dagegen tritt Kristallisation als konkurrierender Prozeß zur Phasentrennung auf. Die Temperatur im Zentrum eines frisch abgefüllten HAW-Kanisters sinkt nach ca. 60 Stunden von  $1000^\circ\text{C}$  auf ca.  $320^\circ\text{C}$  und bleibt über ca. 50 Jahre in diesem Bereich (PENTINGHAUS et al., 1993). HAW-Gläser, deren Zusammensetzungen bei diesen Temperaturen unterhalb des metastabilen Entmischungssolvus liegen, könnten sich über lange Zeiträume hinweg in zwei Phasen trennen. Man glaubt, daß eine direkte Beobachtung der Entmischung bei diesen niedrigen Temperaturen ( $320^\circ\text{C}$  und geringer) aus kinetischen Gründen in den meisten HAW-Gläsern nicht in normalen Laborzeiten durchführbar ist. Das kinetische Verhalten der Entmischung soll deshalb anhand eines lithiumhaltigen HAW-Grundglases experimentell bei  $550^\circ\text{C}$  demonstriert werden. Aufgrund der komplizierten Zusammensetzungen der HAW-Gläser wird es aber notwendig, das Phasentransformationsverhalten zunächst an Modellgläsern zu untersuchen, um die kritischen Temperaturen und Zusammensetzungen voraussagbar zu machen.

Die anfangs genannten Modellsysteme erscheinen geeignet über den teilweisen oder vollständigen Ersatz einzelner Komponenten Unterschiede im Entmischungsverhalten hervorzurufen und meßbar zu machen. Zusätzliche Bestimmung struktureller Parameter in Funktion der Zusammensetzung sollen dann die Grundlage bilden, über individuelle Bindungsverhältnisse, chemische und physikalische Eigenschaften quantifizierbar zu machen.

Zunächst mußten die Gläser in den Modellsystemen hergestellt werden. Größere Mengen Glas einer bestimmten Zusammensetzung ( $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ ) wurden bei der Fa. Schott angefertigt. Zusätzliches Untersuchungsmaterial sind Gläser aus Belgien (Mol) und aus dem Kernforschungszentrum Karlsruhe (KfK).

Die Größe von entmischten Bereichen liegt in der Regel im nm- bis  $\mu\text{m}$ -Bereich. Entmischungsgefüge sind deshalb erst mit elektronenmikroskopischen Methoden zugänglich geworden. Frühe elektronenmikroskopische Untersuchungen an Gläsern in direkter Durchstrahlung stammen von SLAYTER (1952) und von PREBUS und MICHENER (1954). SHELYUBSKII (1954) und OBERLIES (1956) nutzten als erste indirekte transmissionselektronenmikroskopische Abbildungen an Gläsern (Abdruckverfahren). SKATULLA und HORN (1960) verbesserten die Abdrucktechnik durch simultane PtIrC-Schrägbeschattung. Elektronenmikroskopische Gefügebetrachtungen in dieser Arbeit stützen sich hauptsächlich auf diese Technik. Denn bei Verwendung von Proben für direkte transmissionselektronenmikroskopische Betrachtungen (ionengedünnte Glas-Präparate, Streupräparate) können Artefakte schon während des Dünnens oder durch Wechselwirkungen der Probe mit dem Elektronenstrahl entstehen. Das maximale Auflösungsvermögen bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung von PtIrC-Repliken beträgt ungefähr 5nm. Entmischungsstrukturen, die kleiner sind, können mit diesem Verfahren nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Entmischtes Glas zeichnet sich im Vergleich zum homogenen Glas durch eine Verteilung von Lichtbrechzahlen aus. Die Shelyubskii-Methode nutzt diese Unterschiede im Lichtstreuverhalten zum Nachweis von Inhomogenitäten (SHELYUBSKII, 1960). Sie basiert auf der Theorie des Christiansen-Filters (CHRISTIANSEN, 1884; LORD RAYLEIGH, 1899; RAMAN, 1949; HENSE, 1987a,b). Für die Zusammensetzungen in den gewählten Modellsystemen kann, wie wir jetzt wissen, die Shelyubskii-Methode nur eingeschränkt eingesetzt werden.

Elektronenmikroskopische Gefügebetrachtungen und lichtoptische Untersuchungen reichen aber nicht aus um das Glasverhalten im atomaren Bereich zu verstehen. Mit NMR- und röntgenographischen Methoden können systematische Verschiebungen strukturbeschreibender Parameter in Funktion der Glaszusammensetzung bestimmt werden: eine bedeutende Voraussetzung zum tieferen Verständnis des Entmischungsverhaltens.  $^{11}\text{B}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR und WAXS (Wide Angle X-ray Scattering) werden zur Analyse Bor-haltiger Silikat- und Germanat-Gläser herangezogen.

Ergänzt werden die Untersuchungen an diesen Modellglassystemen durch Dichtebestimmung und Messung der Lichtbrechungsindizes einiger Gläser.



## 2. Fragestellungen und Grundlagen

### 2.1. Die Bedeutung der Struktur für die Eigenschaften von Gläsern

Ziel der angewandten Glasforschung ist es, Gläser mit bestimmten, vorhersagbaren Eigenschaften herzustellen. Das bedeutet aber, die Ursachen für diese Merkmale zu finden und zu verstehen. Die chemisch kompliziert zusammengesetzten HAW-Grundgläser müssen deshalb zunächst auf einfache Modellsysteme reduziert werden. Selbst diese chemisch einfacheren Systeme sind noch nicht einmal in ihrer Struktur aufgeklärt, so daß ein Zusammenhang zwischen strukturellen Parametern und Glaseigenschaften weitgehend unbekannt ist. Deshalb ist es unbedingt notwendig, zunächst geeignete einfache Modellsysteme auszuwählen, um an ihnen durch chemischen Ersatz und Austausch strukturbeschreibende Parameter zu bestimmen und Beziehungen zwischen der Glasstruktur und den Eigenschaften zu finden.

Einige der wichtigen kristallchemischen Parameter werden schon lange für die Charakterisierung von kristallinen Festkörpern verwendet und sind auch auf die Beschreibung amorpher Stoffe übertragbar:

- Primärkoordination von Kationen ( $TO_x$ ), wie zum Beispiel  $GeO_4$ -,  $SiO_4$ - und  $BO_4$ -Tetraeder
- Polyedergröße (T-O-Abstände)
- Polyederdeformation (O-T-O)-Winkel
- Abstände (T-T) und Winkel (T-O-T) zwischen Polyedern
- Nachbarschaftsbeziehungen
- Topologische Verknüpfungen, wie z.B. 3er-, 4er-, 5er-, 6er-Ringe
- Größen von typischen Polyedern der Strukturordnung mittlerer Reichweite (TPSMR)

Die Charakterisierung der kristallinen Stoffe durch ihre dreidimensionale periodische Wiederholung von Elementarzellen kann auf Gläser nicht angewendet werden. Dafür beginnt der strukturbildende Prozeß für Gläser schon beim Einschmelzen der Rohstoffe. Es wird vermutet, daß die Struktur der Glasschmelze keinen geringen Einfluß auf den späteren Aufbau des Glases hat. Dabei wird der Abstand der Schmelztemperatur zur stabilen Liquidustemperatur und die Zeitigkeit der Abkühlung feine Unterschiede in den Mengenanteilen unterschiedlich koordinierter Polyeder in den resultierenden Gläsern erzeugen (PENTINGHAUS, 1993, pers. Mitt.). Experimentelle Untersuchungen zur Struktur der Flüssigkeiten aber sind bei Silikaten wegen hoher Schmelztemperaturen sehr schwierig durchzuführen.

Zur strukturellen Charakterisierung von Gläsern sind noch weitere Größen heranzuziehen, wie zum Beispiel die Mengenverhältnisse unterschiedlicher Elementarpolyeder und die Frage nach charakteristischen Verknüpfungen solcher Koordinationspolyeder zu *typischen Polyedern der Strukturordnung mittlerer Reichweite (TPSMR)*. Ihre Größen (Radien) sind aus Röntgenstreuexperimenten bestimmbar. Die Bildung von TPSMR ist möglicherweise eine Folge der Einstellung von Bindungsverhältnissen in raumfüllenden Schmelzen und Gläsern. In Gelen mit ihrer großen

inneren Oberfläche, die sich bis in den fraktalen Bereich ausdehnen können, ist genügend Raum für eine homogene Verteilung der Baugruppen mit ausgeglichenen Bindungsverhältnissen. Zum Beispiel haben Alkaliborosilikat-Gele eine andere Ausbeute an  $\text{BO}_4$ -Gruppen wie Alkaliborosilikat-Gläser gleicher Zusammensetzung. Durch Entwässern der Gele und zunehmende Verdichtung über Kondensationsreaktionen werden dem amorphen Stoff die Randbedingungen eines dichten Körpers, die Raumerfüllung, aufgezwungen. Als Folge muß die Struktur Glas-typischer werden, d.h., daß man sie nach ZACHARIASEN (1932) und WARREN (1933) durch Netzwerke beschreiben kann. Netzwerke lassen sich durch räumliche Anordnung von Baugruppen mit kleinen Koordinationszahlen bilden, im Falle von Gläsern durch unregelmäßige Verknüpfung dieser Koordinationspolyeder.

Bei der Wahl der Modellsysteme werden die realen Systeme um die anteilmäßig geringeren Komponenten reduziert:  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$  und zunächst auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Übrig bleiben dann die oxidischen Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , die in zwei ternäre Systeme,  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  aufgeteilt werden. Der  $\text{SiO}_2$ -reiche Teil dieser Modellsysteme ist durch eine metastabile Mischungslücke geprägt, die schon seit Jahrzehnten untersucht wird. Die Lage dieser Mischungslücke ist weitgehend bekannt, aber die strukturellen Ursachen der Phasentrennung sind ungelöst. Durch den teilweisen oder vollständigen Ersatz von Komponenten in diesen beiden ternären Grund-Modellsystemen (Basissystemen) kann deren Einfluß auf das Entmischungsverhalten beschrieben werden. Durch den Ersatz von  $\text{Na}_2\text{O}$  durch  $\text{Li}_2\text{O}$  kann zum Beispiel verfolgt werden, wie sich die Lage der Mischungslücke verändert. Der teilweise Ersatz von  $\text{B}_2\text{O}_3$  durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , das auch in geringen Zusätzen in HAW-Gläsern enthalten ist, kann Hinweise auf eine Unterdrückung der Entmischung geben. Sinnvoll erscheint auch, den Einfluß des  $\text{GeO}_2$  auf das Entmischungsverhalten zu untersuchen. Germanate werden häufig als Modellsubstanzen für kristalline Silikate benutzt. Ihr ähnliches, oft ausgeprägteres Verhalten, das häufig methodisch besser zur charakterisieren ist, macht sie in diesem Falle besonders geeignet. Die Germanate sollen auch auf dem Gebiet der metastabilen Phasentrennung auf ihren Modellcharakter überprüft werden. Wichtig ist es, ein Gefühl für den Einfluß der Bindungsverhältnisse auf das Entmischungsverhalten zu bekommen. Der Übergang von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{GeO}_2$  bedeutet eine Zunahme des mittleren  $\langle\text{T-O}\rangle$ -Abstandes und eine Verringerung der mittleren  $\langle\text{T-O-T}\rangle$ -Winkel. Der Einbau von  $\text{BO}_4$ -Tetraedern führt zum Beispiel in silikatischen Netzwerken zu einer Vergrößerung der mittleren  $\langle\text{T-O-T}\rangle$ -Winkel, der Einbau von  $\text{AlO}_4$ -Tetraedern zu einer Verringerung.

Nur durch den Einsatz unterschiedlicher Untersuchungstechniken wird es möglich, der Klärung von Glasstrukturen näher zu kommen. VOGEL (1992) weist auf die Bedeutung der Kernresonanzmethode zur "Auskunft über Strukturverhältnisse in kleinsten Volumina", besonders für die Koordinationsverhältnisse in Elementarpolyedern und deren nächsten Nachbarschaftsverhältnissen hin, während die "Elektronenmikroskopie ganz wesentlich neue Erkenntnisse über größere Strukturbereiche und besonders über deren Einfluß auf verschiedenartigste Glaseigenschaften gebracht" hat.

In dieser Arbeit wird durch chemischen Austausch in Modellglassystemen das Entmischungsverhalten über elektronenmikroskopische Gefügebetrachtungen verfolgt und mit Hilfe strukturaufklärender Methoden (NMR, WAXS) werden Hinweise auf die Ursachen für solches Verhalten erlangt.

## 2.2. Phasentransformationen

Nach PAUL (1982) zum Beispiel können folgende Phasentransformationen in der Schmelze bzw. im Glas unterschieden werden:

### Kristallisation

- Volumenkristallisation
  - heterogene Keimbildung
  - homogene Keimbildung
- Oberflächenkristallisation

### Metastabile Phasentrennung (flüssig-flüssig, fest-fest)

- homogene Keimbildung
- spinodale Entmischung

### 2.2.1. Kristallisation

Phasentransformation durch Kristallisation soll hier nur kurz behandelt werden, da sie nicht primär Gegenstand der Dissertation ist.

Die Zusammensetzung der kristallinen Phase, die aus einem Ein-Komponentenglas (z.B. SiO<sub>2</sub>-Glas) entstanden ist, wird identisch mit der Zusammensetzung des Glases bzw. der vorher existenten flüssigen Phase sein. Gläser, die aus mehreren Komponenten bestehen, müssen nicht in Phasen mit derselben Zusammensetzung kristallisieren. Es ist denkbar, daß ein solches Glas nicht mehr homogen ist, sondern in zwei Phasen entmischt ist. Bei der Kristallisation werden sich die Zusammensetzungen der kristallinen Phasen an denen der entmischten Bereiche orientieren. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß sich innerhalb eines homogenen Glases kristalline Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung bilden.

Oberflächenkristallisation von Gläsern wird durch den zum Glasinneren noch einmal erhöhten Energieinhalt an der Kontaktfläche des Glases zur Atmosphäre begünstigt und schreitet senkrecht zur Grenzfläche in das Glasinnere fort. Die Volumenkristallisation läuft im Inneren des Glases ab. Sie wird entweder durch Fremdkeime (heterogene Keimbildung) oder aber durch Keime - aus eigenem Material gebildet (homogene Keimbildung) - initiiert.

Mit Keimbildung und Kristallisation in Gläsern haben sich sehr viele Autoren beschäftigt, hier nur einige Beispiele: KLEBER (1962), VOGEL (1963b), PAUL (1962). JAMES (1982) geht in

seinem Übersichtsartikel "Nucleation and Crystallization in Glasses" auch auf die Einflüsse der metastabilen Phasentrennung für das Kristallisationsverhalten in Gläsern ein.

### 2.2.1.1. Homogene Keimbildung

Bei der Schmelztemperatur ist die freie Energie der flüssigen und der zugehörigen kristallinen Phase identisch. Es findet keine Kristallisation statt. Wird aber eine Schmelze unterkühlt, so hat die kristalline Phase die geringere freie Energie und ist daher die stabile Phase. Bei der Keimbildung wird der Betrag  $\Delta\bar{G}$  frei, die freie Energie der Flüssigkeit-Kristall-Transformation pro Volumeneinheit Keim. Gleichzeitig wird für die Bildung einer Oberfläche, Grenzfläche Keim-Schmelze, Energie benötigt, die Oberflächenenergie  $\sigma$ . Aus der Addition dieser beiden Beiträge resultiert die Veränderung der freien Energie für die Bildung eines Keimes:

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

Der kritische Keimradius  $r^*$ , ab dem jede Vergrößerung eine Erniedrigung der Keimbildungsarbeit zur Folge hat, läßt sich aus der Ableitung von  $\Delta\bar{G}$  nach  $r$  errechnen:

$$\frac{d(\Delta G)}{dr} = -\frac{12}{3}\pi r^2 \Delta\bar{G} + 8\pi r \sigma = 0 \quad (2)$$

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta\bar{G}} \quad (3)$$

Teilchen, die einen kleineren Radius als  $r^*$  besitzen, werden Embryonen genannt und lösen sich wieder in der Schmelze auf. Teilchen mit  $r > r^*$  werden stabiler Keim genannt und sind wachstumsfähig. Die zugehörige kritische Keimbildungsarbeit erhält man durch Einsetzen von  $r^*$  in Gleichung (1):

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(\Delta\bar{G})^2} \quad (4)$$

Der kritische Keimbildungsradius  $r^*$  ist abhängig von der Temperatur. Mit steigender Unterkühlung einer Schmelze sinkt dieser Radius, da die Differenz der freien Energie zwischen Kristall und Schmelze immer größer wird. Die Keimbildungsrate  $I$  kann durch zwei Terme beschrieben werden:

$$I = N_s \frac{kT}{h} \exp\left[-\frac{\Delta G_a}{kT}\right] N \exp\left[-\frac{\Delta G^*}{kT}\right] \quad (5)$$

Der erste Term,  $\exp(\Delta G_a / kT)$ , wird als die kinetische Barriere der Keimbildung bezeichnet und ist verantwortlich für den Herantransport (Diffusion) der Teilchen an den Keim. Den zweiten Term,  $\exp(\Delta G^* / kT)$ , nennt man die thermodynamische Barriere der Keimbildung. Er gibt die Wahrscheinlichkeit für die Bildung eines Keimes mit einem Radius an, der größer ist als der kritische Keimradius. Bei geringer Unterkühlung, d.h. nahe dem Schmelzpunkt  $T_s$ , ist die Keimbildungsarbeit sehr hoch, da die wachstumsfähigen Keime einen großen Radius haben müssen, um

stabil zu sein. Mit zunehmender Unterkühlung  $\Delta T$  nimmt die Keimbildungsarbeit ab, so daß die Keimbildungsrate ansteigt. Bei geringer Unterkühlung ist der die Diffusion beschreibende Term für die Keimbildungsrate unwichtig, da die Diffusion bei diesen hohen Temperaturen immer eine ausreichende Teilchenzufuhr gewährleistet. Erst bei großen Unterkühlungen wirkt sich dieser Term verringernd auf die Keimbildungsrate aus, da mit steigender Schmelzviskosität der Teilchen-transport zunehmend eingeschränkt wird. Die Keimbildungsrate hat also ein Maximum bei einer bestimmten Unterkühlungstemperatur.

#### 2.2.1.2. Heterogene Keimbildung

Der Keim bildet sich auf der Oberfläche eines fremden Teilchens. Dieser Fremdkörper kann z.B. die Wandung des Behälters, Verunreinigungen oder eine absichtlich in der Schmelze oder Lösung verteilte feste Phase sein. Die Keimbildungsenergie ist im Vergleich zur homogenen Keimbildung um einen Faktor  $f(\Theta)$  verringert:

$$\Delta G_{heterogen} = f(\Theta)\Delta G_{homogen} \quad (6)$$

Ist der Benetzungswinkel  $\Theta = 180^\circ$ , bezieht der Cluster die fremde Oberfläche nicht mit in seine Keimbildung ein. Der Faktor  $f(180^\circ)$  muß demnach den Wert 1.0 annehmen, d.h. die Keimbildungsarbeit wird nicht erniedrigt. Ist  $\Theta = 0^\circ$ , also vollständige Benetzung, sind Cluster und Substrat identisch. Es ist keine Keimbildungsarbeit mehr notwendig, da das Substrat schon der Keim ist. Den Ausdruck für  $f(\Theta)$  erhält man nach VOLMER aus dem Quotienten des Clusters, der als Kugelkalotte auf das Substrat gewachsen ist, zu der vollständigen Kugel mit demselben Radius:

$$f(\Theta) = \frac{(2 + \cos(\Theta))(1 - \cos(\Theta))^2}{4} \quad (7)$$

#### 2.2.2. Metastabile Phasentrennung

Die ersten systematischen Untersuchungen über flüssige Phasentrennung in silikatischen Systemen sind in den 30iger Jahren durchgeführt worden. In vielen Silikat- und Borat-Schmelzen wird eine Phasentrennung beobachtet. Diese Nichtmischbarkeit kann stabil oberhalb der Liquiduskurve oder metastabil unterhalb dieser Kurve auftreten. Die metastabile Phasentrennung wird auch als Subliquidus-Entmischung bezeichnet. Phasentrennungen sind nach OTTO SCHOTT (um 1880) zum ersten Mal von GUERTLER (1904) in AO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systemen (A=Erdalkalitionen), HOOD und NORDBERG (1938) in Vycor Glas, VOGEL und GERTH (1958a,b,c) in Berylliumfluoridgläsern beschrieben worden, um nur einige Beispiele zu nennen. Metastabile Phasentrennungen in binären und ternären Alkali- und Erdalkalisilikatgläsern sind unter anderem von OLSHANSKY (1951), VOGEL und BYHAN (1963, 1964), CHARLES (1966), PORAI-KOSHITS und AVERJANOV (1968) und SEWARD et al. (1968) untersucht worden.

MAZURIN und PORAI-KOSHITS bieten in ihrem 1984 erschienenen Buch "Phase Separation in Glasses" eine Übersicht des bis zu diesem Zeitpunkt herrschenden Forschungsstandes. Hauptsächlich elektronenmikroskopische Untersuchungen der Entmischungen sind in "Struktur und Kristallisation der Gläser" von VOGEL (1971) beschrieben worden. Phasentrennungen in Gläsern nehmen auch einen großen Teil in dem Buch "Glaschemie" ein, ebenfalls von VOGEL (1992). In vielen anderen Büchern und Artikeln über Glas finden sich allgemeine Beschreibungen über metastabile Phasentrennungen in Gläsern (VOGEL, 1959, 1965, 1966; ROY, 1960; RAWSON, 1967; LEVIN und SEWARD in ALPER, 1970; DOREMUS, 1973; EITEL, 1976; UHLMANN und KOHLBECK, 1976; PETERMÖLLER in JEBSEN-MARWEDEL und BRÜCKNER, 1980; PAUL, 1982; TOMOZAWA, 1986; JIANG ZHONGHONG, 1989; KREIDL, 1991).

Die Ursachen der Phasentrennung versuchten CAHN und CHARLES (1965) und CHARLES (1969) durch kinetische und thermodynamische Betrachtungen zu erklären. Thermodynamische Untersuchungen der Phasentrennungen in Gläsern in Theorie und Experiment stammen von LALLEMENT (1974). BALTA (1974) stellte eine neue Interpretation über die Ursachen der Mikrophasentrennung in Gläsern auf der Basis der Nicht-Mischbarkeit von Polymerlösungen vor. 1974 versuchten KLUGE und WIEDEMANN die Phasentrennung in inhomogenen Medien theoretisch als Problem der irreversiblen Thermodynamik zu verstehen. Ihrer Meinung nach sind zusätzlich, im Falle entmischter Gläser, die Strukturen der Grenzschichten zu klären. CAHN und HILLARD (1958, 1959) und CAHN (1961, 1962, 1965, 1968) beschäftigten sich intensiv mit der freien Energie von inhomogenen Systemen und mit spinodaler Entmischung. Sie übertrugen ihre Modellrechnungen auch auf die metastabile Phasentrennungen in Gläsern.

Auch im Hinblick auf technische Anwendungen sind Phasentrennungserscheinungen zu berücksichtigen. VOGEL (1964) untersuchte den Einfluß der Phasentrennung auf die mechanische Festigkeit des Glases. Ebenfalls VOGEL et al. (1967) und VOGEL (1974) untersuchten die Verteilung und den Einfluß von Zusatzkomponenten auf die Struktur und Kristallisation von Gläsern. GEOTTI-BIANCHINI (1992) versuchte unter anderem die schlechte Verarbeitbarkeit von Behälterglas durch Mikroinhomogenitäten in den Gläsern zu verstehen.

Eine Schmelze ist oberhalb ihrer Liquidustemperatur thermodynamisch stabil. Alle amorphen Formen unterhalb der Liquidustemperatur sind als metastabil zu betrachten. Eine unterkühlte Schmelze befindet sich zunächst noch im flüssigen Zustand und geht dann bei einer bestimmten Temperatur, der Transformationstemperatur  $T_g$ , unter kontinuierlicher Zunahme der Viskosität in den Festkörper Glas über. Die Transformationstemperatur  $T_g$  ist definiert als die Temperatur des Wendepunktes der spezifischen Wärme. Sie entspricht auch dem Wert der Funktion  $f(T)=\log\eta$  mit  $\eta=10^{13}$ poise ( $\eta$ =Viskosität) und kann z.B. aus dilatometrischen Messungen erhalten werden. Die Viskositätskurve ist abhängig von der Temperaturvorgeschichte des glasigen Festkörpers; korrekterweise muß man von einem Transformationsbereich oder -intervall sprechen. Angaben von  $T_g$  beziehen sich deshalb immer auf ein standardisiertes Bestimmungsverfahren.

Nachdem äußere Bedingungen, wie zum Beispiel die Temperatur sehr schnell, d.h. nicht-quasistatisch verändert wurden, findet in der Schmelze ein Relaxationsprozeß statt. Die Anordnung der

Atome (Ionen) oder strukturellen Baugruppen in der Schmelze paßt sich den neuen externen Bedingungen an (hier wird nur die Temperatur betrachtet). Es können zwei Arten der strukturellen Neuordnung unterschieden werden. Der erste Typ beinhaltet Änderungen im Bindungswinkel und andere gegenseitige Verschiebungen struktureller Einheiten. Der zweite Typ von struktureller Neuordnung initiiert in einer Schmelze (oder Glas) eine Trennung in verschiedene Flüssigkeiten (oder in ihrer chemischen Zusammensetzung unterschiedliche amorphe Bereiche) oder kristalline Phasen. Im Folgenden wird der Begriff Phasentrennung oder Entmischung immer in Bezug auf Trennung in amorphe Phasen verwendet. Gegenstand der Betrachtung ist nur die Phasentrennung unterhalb der Liquidustemperatur.

Thermodynamisch ist die Phasentrennung in Gläsern analog zur Separation in chemisch differenzierte Schichten in Flüssigkeiten. Aufgrund der hohen Viskositäten in Gläsern können sich die Phasen trotz unterschiedlicher Dichte nicht unter dem Einfluß der Schwerkraft zu größeren Einheiten vereinigen und sich in Lagen anordnen. Die entmischten Bereiche sind daher statistisch einheitlich im Glaskörper verteilt. Die chemische Zusammensetzung, Anzahl, Größe und Form der Entmischungskörper hängt von drei Faktoren ab:

- 1) Initiale Glaszusammensetzung
- 2) Abkühlungsrate
- 3) Temperatur bei einer eingestellten Temperatur.

Die auftretenden Mikrostrukturen können grob in drei Textur-Typen eingeteilt werden. Dazu betrachten wir ein binäres System mit einer metastabilen Mischungslücke (Abb. 1). Die Temperatur, bei der bei gegebener Zusammensetzung die Mischungslücke unterschritten wird, ist in dieser Arbeit mit Binodaltemperatur  $T_b$  bezeichnet. Die maximale Temperatur einer Entmischungskurve (binäres System) oder einer Entmischungsfläche (ternäres System) wird kritische Temperatur  $T_c$  genannt.

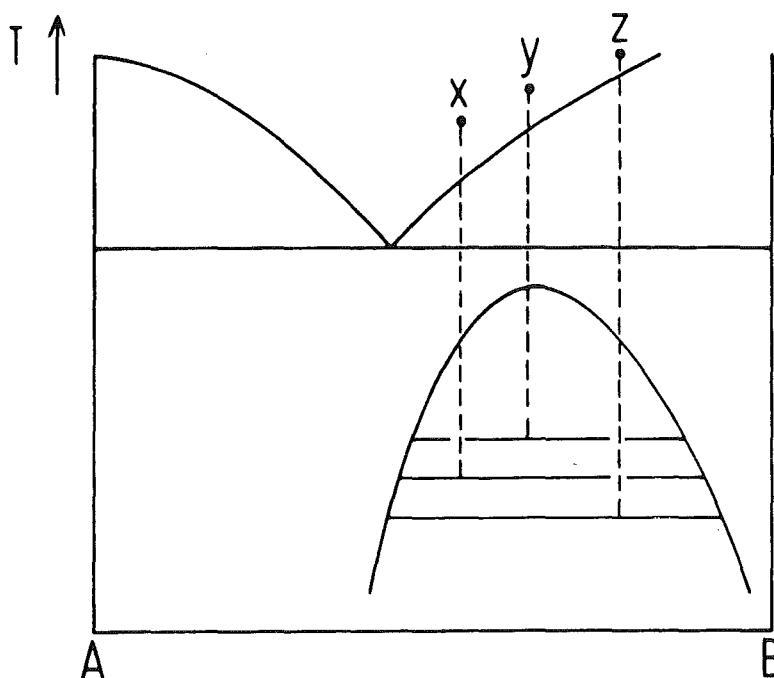


Abb. 1: Metastabile Mischungslücke in einem binären System.

Drei Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung  $x$ ,  $y$  und  $z$  werden auf eine Temperatur abgeschreckt, so daß sie innerhalb der metastabilen Mischungslücke zu liegen kommen. Dort werden sie einige Zeit gehalten. Es bilden sich je nach Ausgangszusammensetzung drei unterschiedliche Mikrostrukturen aus (Abb. 2a,b,c) :

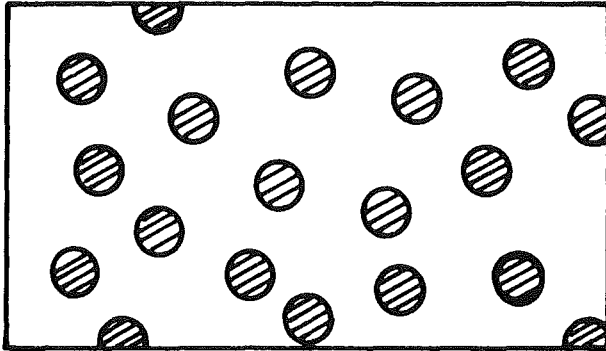


Abb. 2a: Schmelze ( $x$ ): A-reiche Tröpfchen in B-reicher Matrix.

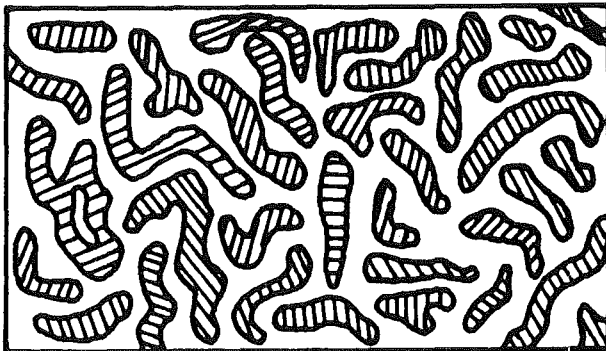


Abb. 2b: Schmelze ( $y$ ): Durchdringungsstrukturen von A-reicher und B-reicher Phase.

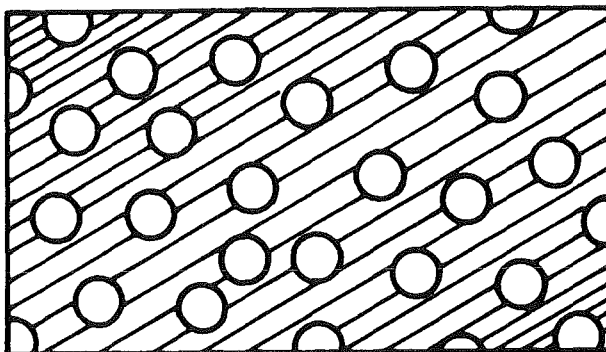


Abb 2c: Schmelze ( $z$ ): B-reiche Tröpfchen in A-reicher Matrix.



Die Mikrostruktur hat eine enorme Wirkung auf bestimmte Glaseigenschaften, wie z.B. die chemische Beständigkeit und die elektrische Leitfähigkeit. Die elektrische Leitfähigkeit steigt an, wenn ein mobiles Ion in der Matrix angereichert wird, und sie sinkt, wenn mobile Ionen in der Tröpfchenphase isoliert werden. Die Kenntnis der Mikrostruktur ist also sehr wichtig, um Voraussetzungen über bestimmte Verwendungszwecke von Gläsern zu treffen.

Phasentrennung in Gläsern ist begünstigt, wenn eine Vergrößerung der Unterschiede einzelner chemischer Einheiten energetisch mehr Gewinn bringt als eine Verringerung chemischer Fluktuationen.

In Gläsern, die zu Phasentrennungen neigen, können unter bestimmten Abkühl- und Temperaturbedingungen sekundäre Entmischungen erzeugt werden (VOGEL, 1963a). Auch Mehrfachentmischungen können vorkommen: Die primäre Tröpfchenphase oder die Matrix oder auch beide können getrennt entmischen. Die sekundär entmischten Phasen können bei geeigneter Wärmebehandlung wiederum entmischen, usw. Auf diese Weise entstehen mehrfachentmischte Gefüge, die ausführlich in VOGEL (1992) dargestellt sind.

Metastabile Phasentrennungen in Gläsern können auch zur gesteuerten Kristallisation genutzt werden (VOGEL und GERTH, 1962).

### ***Kinetische Betrachtung der Phasentrennung***

Phasentrennungen können untersucht werden, indem Gläser ausgewählter Zusammensetzung thermisch behandelt werden. In Abbildung 3 ist ein schematisches T,T,T-Diagramm dargestellt. Für eine mittlere Schmelztemperatur von ca. 840°C erscheinen unterhalb von 560°C (Kautzmann'sche Regel:  $2/3T_m$ ) Experimente wegen der Versuchszeiten wenig sinnvoll, da die Beweglichkeit der Komponenten zu gering ist. Für Gläser, deren Zusammensetzung erst bei sehr niedrigen Temperaturen unter die metastabile Mischungslücke fallen, wird Entmischung über Keimbildung voraussichtlich erst nach Jahren massiv eingeleitet (Abb. 3). Die eingezeichnete Abkühlkurve gilt für das Innere eines HAW-Kanisters. Nach relativ rascher Abkühlung bleibt die Temperatur im Innern für mehrere Jahrzehnte in etwa konstant auf 320°C. Die Temperatur an der Oberfläche eines solchen Abfallbehälters erreicht nach ca. 45 Jahren einen maximalen Wert von ca. 195°C. Nach ca. 100 Jahren ist sie auf ca. 175°C abgesunken. Die im Kanister-Innenraum erhöhte Temperatur (ca. 320°C) stellt eine potentielle Quelle für Reaktionen im Glaskörper dar, die aber in normalen Laborzeiten vermutlich nicht zu beobachten sein werden. Für ausgewählte HAW-Gläser können im Experiment kinetische Untersuchungen der Entmischung bei ausreichend hohen Temperaturen demonstriert werden.

Ist die kritische Temperatur  $T_c$  (Temperatur, bei der der Entmischungssolvus für eine bestimmte Zusammensetzung unterschritten wird) bekannt, dann kann aus dem Abstand  $T_m$  (Schmelztemperatur) -  $T_c$  die Kinetik der Phasentrennung abgeschätzt werden.  $T_c$  kann für die meisten HAW-Gläser nicht direkt bestimmt werden, sondern muß über Modellglassysteme abgeschätzt werden.

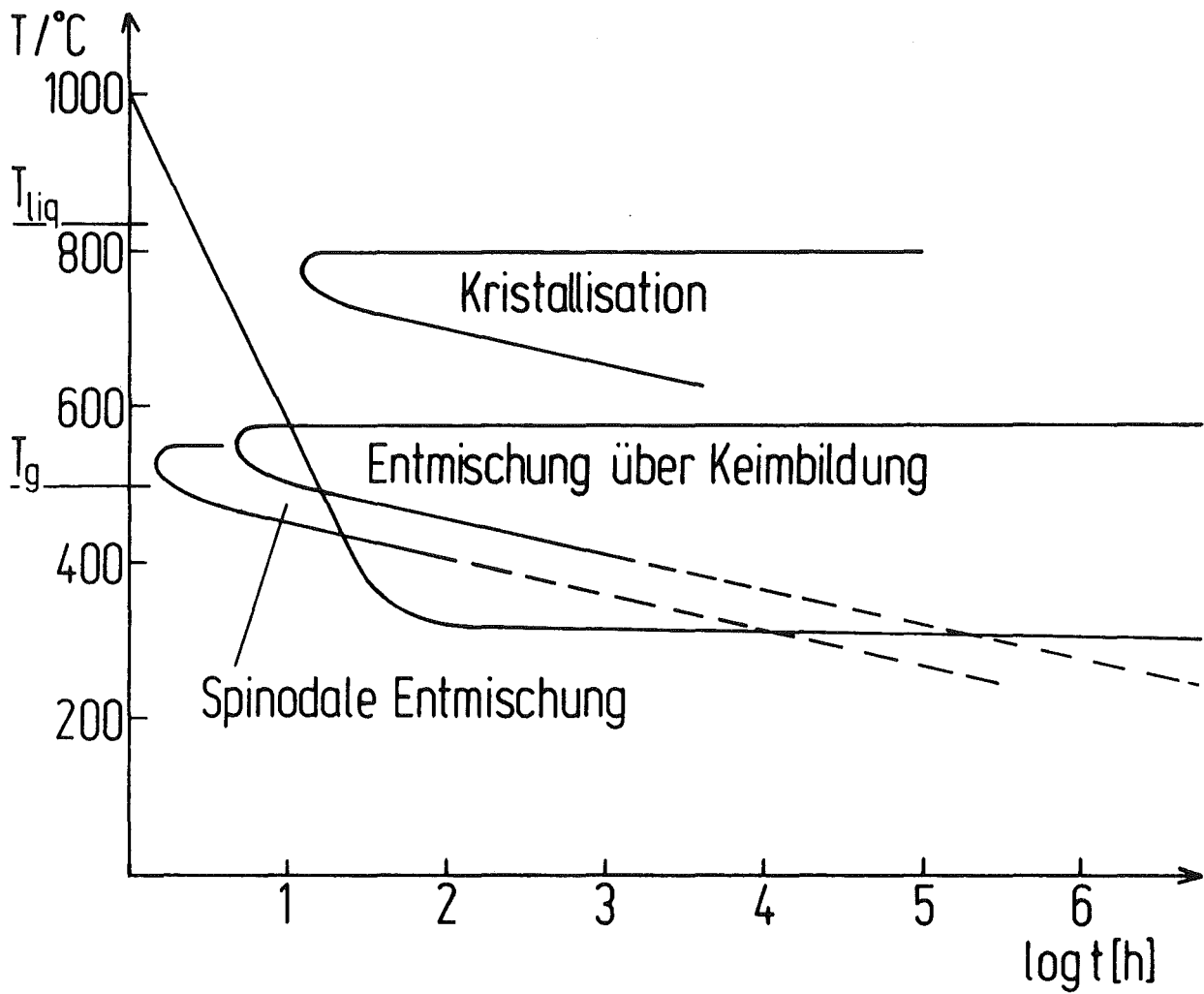


Abb. 3: Schematisches  $T, T_c, T_g$ -Diagramm und Abkühlungskurve für die Zentraltemperatur des Glases in einem HAW-Kanister mit möglicher metastabiler Phasentrennung.

## 2.3. Wichtige binäre und ternäre glasbildende Systeme

### 2.3.1. Randsystem: $A_2O-SiO_2$

Eine Zusammenstellung der Untersuchungen über stabile Phasenbeziehungen in den Systemen  $A_2O-SiO_2$  ( $A$ =Alkaliionen) finden sich bei EITEL (1954, 1965a,b) und bei HINZ (1963).

Nach VOGEL und BYHAN (1963, 1964) neigen Gläser des Systems  $Li_2O-SiO_2$  auf der  $SiO_2$ -reichen Seite zu makroskopisch sichtbaren Entmischungen (Tyndalleffekt). Die Tröpfchengröße der Entmischungen durchläuft im Bereich zwischen 0mol%  $Li_2O$  und 33mol%  $Li_2O$  ein Maximum. Mit den Auswirkungen der Phasentrennungen auf das Kristallisationsverhalten im System  $Li_2O-SiO_2$  beschäftigten sich RINDONE (1962) und ZANOTTO und JAMES (1983). PORAIKOSHITS und AVERJANOV (1968) beobachteten im  $Na_2O-SiO_2$ -System neben den schon bekannten primären Entmischungsstrukturen noch sekundäre Entmischungen, die durch zusätzliche Temperversuche bei einer anderen Temperatur erzeugt werden können. Den Einfluß von Fluor auf die Struktur von Natriumsilikatgläsern untersuchten VOGEL und REHFELD (1967).

HALLER et al. (1974) bestimmten die Mischungslücke in den Systemen  $Li_2O-SiO_2$  und  $Na_2O-SiO_2$ . Entmischungen in  $A_2O-SiO_2$ -Systemen sind von CHARLES (1966) mit elektronenmikroskopischen Methoden und durch Messungen elektrischer Eigenschaften untersucht worden. Er schreibt, daß mit guten Replika-Techniken strukturelle Details bis zu einer Größe von 30Å aufgelöst werden können. In Lithiumsilikatgläsern mit hohen  $SiO_2$ -Gehalten erhält er bei Gläsern mit 7.5mol%  $Li_2O$  tröpfchenförmig entmischte Glasstrukturen. Proben mit 30mol% und 40mol%  $Li_2O$  zeigen im Elektronenmikroskop keine Hinweise auf Phasentrennungen. Entmischungsstrukturen sind elektronenmikroskopisch auch nachweisbar in  $Na_2O-SiO_2$ -Gläsern mit hohen  $SiO_2$ -Gehalten. Gläser mit 30mol%  $Na_2O$  zeigen, wie die Lithiumsilikatgläser, keine inhomogenen Bereiche. In  $K_2O-SiO_2$ -Gläsern mit 7.5mol%  $K_2O$  existieren feine morphologische Unebenheiten. Ihre Größen sind zu gering um sie eindeutig als Phasentrennungerscheinung zu charakterisieren. Entsprechende  $Rb_2O$ - und  $Cs_2O-SiO_2$ -Gläser sind elektronenmikroskopisch homogen. Trägt man die experimentell ermittelbaren kritischen Temperaturen der Entmischungen in binären Erdalkali- und Alkalisilikatsystemen gegen den Quotienten  $Z/r$  ( $Z$  = Ladungen in Elektroneneinheiten und  $r$  = Goldschmidt'scher Ionenradius in Å) auf, so erhält man eine empirische Beziehung, die in erster Näherung eine Gerade durch den Ursprung zu sein scheint. Aber bereits bei kleinen  $Z/r$ -Werten ist eine Abweichung der Geraden zu niedrigeren kritischen Temperaturen zu beobachten. Diese Abweichung kann mit abnehmenden  $Z/r$ -Werten stärker werden. Die kritischen Temperaturen in experimentell nicht oder nur schwer zugänglichen Systemen können entweder anhand der Geraden oder der abweichenden Kurve abgeschätzt werden. Für das  $K_2O-SiO_2$ -System würde sich eine kritische Temperatur ergeben, die in der Nähe der Glastransformationstemperatur liegt. Eine metastabile Entmischung ist, wenn sie auftritt, nur auf einen kleinen Zusammensetzungsbereich um die kritische Temperatur möglich und mit elektronenmikroskopischen Methoden nicht nachweisbar. Wegen der geringen Beweglichkeit in diesem Temperaturbereich können keine größeren Gebiete

unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen. Für die Systeme  $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$  sind diese Bedingungen noch schlechter, so daß im Experiment keine metastabilen Entmischungen erwartet werden.

Metastabile Mischungslücken in  $\text{A}_2\text{O-SiO}_2$ -Systemen ( $\text{A} = \text{Li, Na, K,}$  aber auch  $\text{Rb, Cs}$ ) sind von vielen Autoren auf unterschiedliche Weisen berechnet worden. CHARLES (1967) konnte für die silikatreiche Seite in den  $\text{Li}_2\text{O-}$ ,  $\text{Na}_2\text{O-}$  und  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ -Lösungen die Aktivitäten der oxidischen Komponenten aus dem stabilen Teil der Phasendiagramme berechnen. Diese Daten erlauben eine Abschätzung der metastabilen Mischungslücken. Für die  $\text{Li}_2\text{O-}$  und  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Systeme können sie mit experimentellen Ergebnissen verglichen werden. Im  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ -System kann metastabile Entmischung experimentell beobachtet werden, wenn die kritische Temperatur der Mischungslücke oberhalb der Glastransformationstemperatur liegt. Berechnete kritische Temperaturen liegen im Bereich der Glastransformationstemperaturen, so daß eine sichere Entscheidung aus anfangs genannten Gründen nicht möglich ist. In der Literatur herrschen über metastabile Entmischungen im  $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ -System gegensätzliche Meinungen. Allgemein kann gesagt werden, daß Glassysteme  $\text{A}_2\text{O-SiO}_2$  mit schweren Alkalielementen eine geringere Entmischungstendenz haben. Der metastabile Entmischungssolvus im  $\text{Rb}_2\text{O-SiO}_2$ - und im  $\text{Cs}_2\text{O-SiO}_2$ -System wird weit unterhalb der Glastransformationstemperatur erwartet.

KIM und SANDERS (1991) modellierten die metastabilen Mischungslücken für alle  $\text{A}_2\text{O-SiO}_2$ -Systeme unter Einbeziehung der experimentellen Liquidus- und teilweise auch der metastabilen Solvus-Daten. Auf der Basis der Debye-Hückel-Elektrolyt-Theorie konnten McGAHAY und TOMOZAWA (1989) und TOMOZAWA et al. (1990) die kritischen Temperaturen und Zusammensetzungen in Alkali- und Erdalkalisilikatsystemen berechnen und, sofern vorhanden, mit experimentellen Daten vergleichen.

EMERSON et al. (1989) führten  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR und HATER et al. (1990) führten  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-Untersuchungen an verschiedenen Alkalisilikatgläsern durch. GURMAN (1990) und SPRENGER et al. (1993) beschreiben die Bindungsverhältnisse in Alkalisilikatgläsern.

KAWAMOTO und TOMOZAWA (1983) schätzten den Verlauf von Entmischungsisothermen in den Systemen  $\text{Li}_2\text{O-Rb}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-Cs}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-Rb}_2\text{O-SiO}_2$  und  $\text{Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O-SiO}_2$  ab. Schon bei geringen  $\text{Rb}_2\text{O-}$  und  $\text{Cs}_2\text{O-}$ Gehalten ( $<10\text{mol}\%$ ) wird nach den Berechnungen von KAWAMOTO und TOMOZAWA (1983) die  $500^\circ\text{C}$  Isotherme erreicht. Die Methode ihrer Abschätzungen basiert auf der ähnlichen Form der Mischungslücken von unterschiedlichen binären silikatischen Systemen und einer pseudobinären regulären Mischungsgleichung. Zur Berechnung werden nur wenige Entmischungstemperaturen einiger Zusammensetzungen benötigt.

Untersuchungen und Berechnungen der Phasentrennungen in Alkalisilikatgläsern wurden oft erweitert auf ternäre Alkali-Erdalkali-, Alkali-Alkali- und auf quaternäre Alkali-Alkali-Alkali-Silikat-Systeme (KAWAMOTO und TOMOZAWA, 1981a,b,c). Oft wurde auch der Einfluß fremder Moleküle, wie zum Beispiel  $\text{H}_2\text{O}$ , auf die Entmischung im System  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$  (JEWELL und SHELBY, 1991) und umgekehrt der Einfluß der Entmischung auf die Keimbildung und das

Wachstum von Kristallen untersucht, wie zum Beispiel von HUNTERBRINKER et al. (1989), ebenfalls im System  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ .

### 2.3.2. Randsystem: $\text{A}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$

Die Systeme  $\text{A}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  ( $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ ) sollen hier nicht näher beschrieben werden, da die Glaszusammensetzungen in den ternären, gewählten Modellsystemen weit entfernt von diesem Randsystem liegen. Auch scheint die Lage der ternären Mischungslücke eher von den Randsystemen  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  und  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  beeinflusst zu werden. Zur Strukturaufklärung von Alkaliboratgläsern wendeten KAMITSOS et al. (1990) und CHRYSSIKOS et al. (1990) Raman- und IR-Methoden an. Neue ramanspektroskopische Untersuchungen in Alkaliboratgläsern stammen von MEERA und RAMAKRISHNA (1993). Thermodynamische Untersuchungen der Bildung von Bor-Sauerstoffpolyedern sind von USHAKOV (1990) durchgeführt worden. Speziell mit den Strukturen von Natriumboratgläsern beschäftigten sich KAMITSOS und KARAKASSIDES (1989) und OTA et al. (1990). MACEDO und SIMMONS (1974) berechneten Mischungslücken in Alkaliboratgläsern.

### 2.3.3. Randsystem: $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Der Verlauf der stabilen Phasengrenzen im binären System  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  ist umstritten. Schwierigkeiten in der Bestimmung von Gleichgewichtsdaten entstehen durch die hohe Verdampfungsrate von  $\text{B}_2\text{O}_3$ , die hygroskopische Wirkung von  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reichen Gläsern und die hohe Viskosität von  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Schmelzen. ROCKETT und FOSTER (1965) stellen die Phasendiagramme verschiedener Autoren vor und präsentieren aus eigenen experimentellen Daten einen Verlauf der Phasengrenzen. Die Existenz kristalliner Verbindungen aus  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  konnte bisher weder durch eindeutige optische Eigenschaften noch in Röntgenpulverdiagrammen nachgewiesen werden. Unterhalb  $450^\circ\text{C}$  sind Quarz und kristallines  $\text{B}_2\text{O}_3$ , oberhalb die verschiedenen  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen, Quarz, Tridymit und Cristobalit zusammen mit einer Schmelze stabil. Die Liquiduskurve verläuft S-förmig. Diese Form der Kurve wird häufig mit einer Tendenz zur metastabilen Entmischung in Verbindung gebracht. Ist eine solche Kurve unterbrochen, wie im Falle des Systems  $\text{CaSiO}_3\text{-SiO}_2$ , besteht in diesem Bereich stabile Entmischung in der Schmelze. Für das System  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  trifft das aber nicht zu. Metastabile Entmischung konnte selbst mit elektronenmikroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden. Dennoch beobachteten CHARLES und WAGSTAFF (1968) metastabile Phasentrennungen im System  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Der experimentelle Nachweis der Phasentrennung ist abhängig davon, ob die Solvus-Temperatur ober- oder unterhalb der Glastransformationstemperatur der entsprechenden Zusammensetzung liegt. CHARLES und WAGSTAFF (1968) berechneten die metastabile Mischungslücke und führten drei Temperversuche im Gradientenofen

auf der  $B_2O_3$ -reichen Seite des Systems durch, dort wo Entmischungen kinetisch am wahrscheinlichsten sind. Phasengetrennte Bereiche waren makroskopisch durch Lichtstreuungseffekte zu erkennen. Ihre Gefüge konnten mit der PtC-Abdrucktechnik nach Ätzen in 5%iger HF-Lösung elektrooptisch sichtbar gemacht werden.

Eine bemerkenswerte Untersuchung über die Möglichkeit von Phasentrennungen im System  $B_2O_3$ - $SiO_2$  stammt von KAWAMOTO et al. (1983). Sie näherten sich durch sukzessive Verringerung des  $Na_2O$ -Gehaltes im ternären System  $xNa_2O-(50-0.5x)B_2O_3-(50-0.5x)SiO_2$  der  $B_2O_3$ - $SiO_2$ -Seite mit dem Verhältnis  $B_2O_3:SiO_2=1:1$  an. Ein sehr starker Abfall des Entmischungssolvus führt zur Annahme, daß im reinen  $B_2O_3$ - $SiO_2$ -System eine metastabile Phasentrennung kinetisch nicht möglich ist, da eventuelle Solvustemperaturen unterhalb des Glastransformationsbereiches liegen.

Neuere thermodynamische Untersuchungen im System  $SiO_2$ - $B_2O_3$  wurden von BOIKE et al. (1991) mit der Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie durchgeführt. Sie diskutierten den Verlauf der Mischungslücke im metastabilen Existenzbereich der Schmelze.

$^{11}B$ - und  $^{29}Si$ -MAS-NMR-Untersuchungen an Borosilikat-Gelen und Borosilikat-Gelgläsern stammen von IRWIN et al. (1988).

#### 2.3.4. Übersicht: $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ -System

Zur Abschätzung der stabilen Schmelztemperaturen für Zusammensetzungen im System  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  ist der Verlauf der Liquidusfläche mit ihren Isothermen notwendig.

Die grundlegende Arbeit über die Phasengleichgewichtsbeziehungen im System  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  stammt von MOREY (1951). Er hat die Stabilitätsfelder der Verbindungen in diesem System umrissen und die Liquidus-Isothermen bestimmt (Abb. 4a). Morey nahm an, daß im System  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  keine stabile Entmischung auftritt: "... a study of the ternary system  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ , in which there is no immiscibility, ...". ROCKETT und FOSTER (1981) haben die Liquidusfläche für hohe  $SiO_2$ -Gehalte im System  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  neu bestimmt (Abb. 4b). Sie konnten die Verbindung Reedmergnerit,  $NaBSi_3O_8$ , nicht beobachten. Tridymit ist die primäre kristalline Phase.

In Abbildung 5 ist ein pseudobinäarer Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$  bei konstantem  $Na_2O:B_2O_3$ -Verhältnis von 1:1 zu sehen (MOREY, 1951). Der Schmelzpunkt für die Zusammensetzung  $NaBSi_3O_8$  liegt bei ca.  $1150^\circ C$ . Morey (1951) erhielt eine neue kristalline Phase mit der Zusammensetzung  $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , deren Stabilitätsbereich bislang noch nicht bekannt oder bewiesen ist.

Abb.4a: Stabilitätsfelder und Isothermen der Liquidusflächen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (MOREY, 1951).

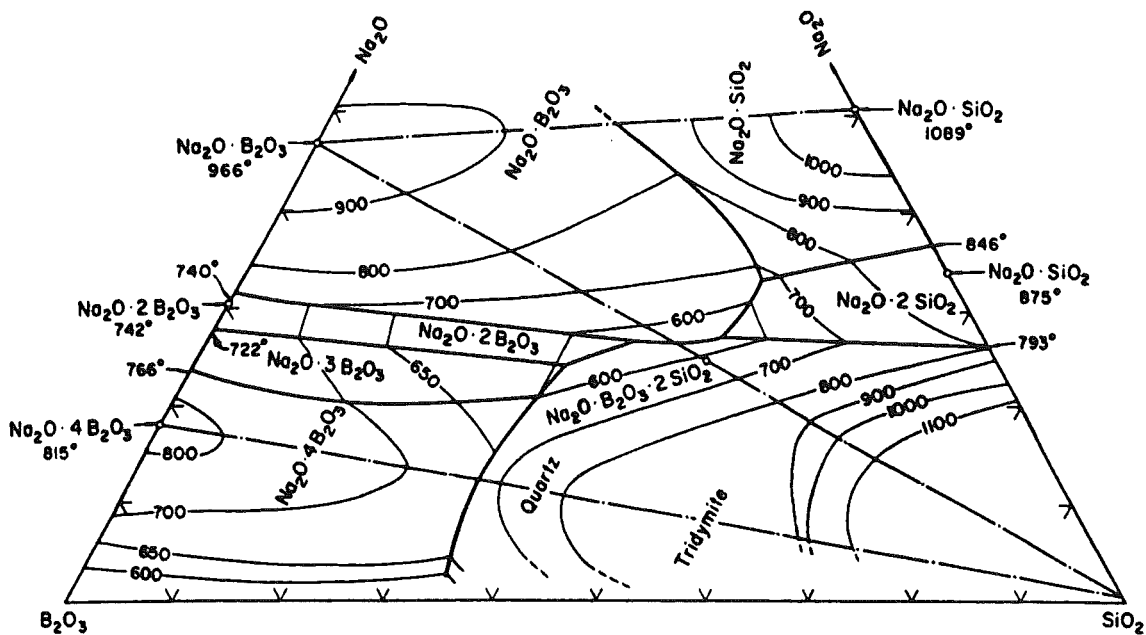
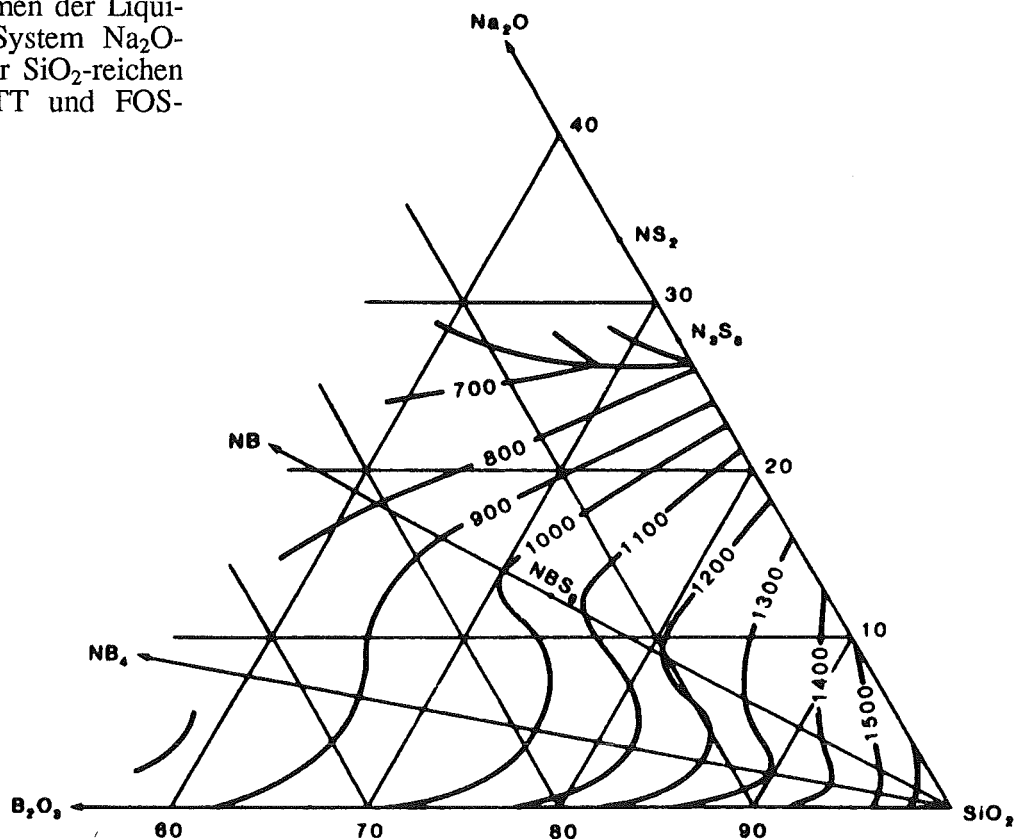


Abb.4b: Isothermen der Liquidusflächen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  in der  $\text{SiO}_2$ -reichen Ecke (ROCKETT und FOSTER, 1981).



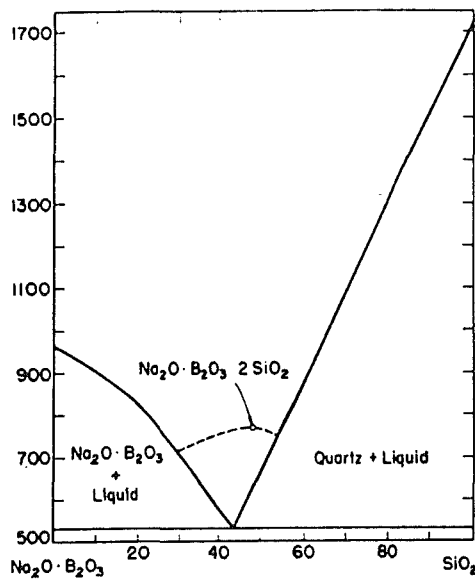


Abb. 5: Pseudobinäarer Schnitt durch das ternäre Phasendiagramm  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  bei konstantem  $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 1:1 (MOREY, 1951). Die Liquidustemperatur für die Zusammensetzung  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  liegt bei ca.  $1150^\circ\text{C}$ .

Ausgewählte Liquidustemperaturen für Zusammensetzungen im pseudobinären System  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sind bei MOREY (1951) etwas höher als bei ROCKETT und FOSTER (1981). Die Daten von MOREY (1951) erstrecken sich weiter in Richtung zu höheren  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalten (Abb. 6). Zusätzlich sind noch Transformationstemperaturen für  $\text{SiO}_2$ -Glas aus SOSMAN (1965) und für verschiedene Natriumborosilikatgläser mit einem Na:B-Verhältnis von 1:1 aus BANSAL und DOREMUS (1986) und aus dieser Arbeit (Bestimmungen: mit DTA, dilatometrisch) eingetragen.  $T_g$  fällt zunächst zu geringeren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten steil ab und verläuft dann annähernd horizontal.

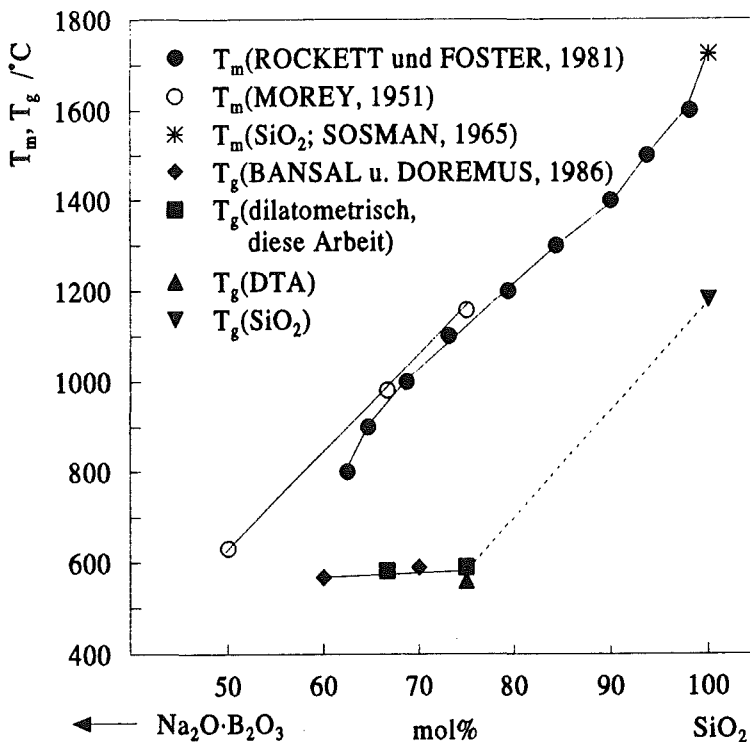


Abb. 6: Stabile Liquidus- und Transformationstemperaturen im pseudoternären System  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (Ausschnitt:  $\text{SiO}_2$ -reiche Seite). Liquidustemperaturen aus der Arbeit von MOREY (1951) liegen etwas höher als aus ROCKETT und FOSTER (1981). Transformationstemperaturen fallen offensichtlich zunächst mit sinkendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt steil ab und verlaufen dann annähernd horizontal (BANSAL und DOREMUS, 1986; diese Arbeit).



Die Tendenz zur Entmischung in bestimmten Zusammensetzungsbereichen im Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  wurde zuerst von den Corning Glaswerken in den USA zur technischen Herstellung von Gläsern des Vycor-Typs genutzt (HOOD und NORDBERG, 1934, 1938, 1942, 1943; NORDBERG, 1944). 1952 versuchte ABE verschiedene anomale Eigenschaften von Borosilikatgläsern, wie zum Beispiel die Opaleszenz in bestimmten Zusammensetzungsbereichen, durch die Existenz von  $\text{BO}_4$ -Tetraedern zu erklären, die von vier planaren  $\text{BO}_3$  Gruppen umgeben sind.

KÜHNE (1955) beschreibt Untersuchungen im  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System, die im Jenaer Glaswerk Schott & Gen. durchgeführt worden sind: In Abbildung 7 ist das Entmischungsverhalten im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Für die Darstellung ist ein zweidimensionales System benutzt worden. Die Konzentration von  $\text{SiO}_2$  ergibt sich aus der Differenz von  $\% \text{B}_2\text{O}_3 + \% \text{Na}_2\text{O}$  zu 100%. Aus der Veröffentlichung geht leider nicht hervor, ob Gew% oder mol% verwendet wurden. Die Gläser unterschiedlicher Zusammensetzung sind bei  $600^\circ\text{C}$ , 15h getempert worden. Die Kurven geben den mittleren Grenzverlauf von Entmischungen unterschiedlicher Phänomenologie in Funktion der Startzusammensetzung an. Er unterscheidet

- a) kristalline Bereiche (Entglasung) und
- b) nichtkristalline Bereiche mit
  - intensiver weißer Trübung
  - gerade noch sichtbarer Opaleszenz und
  - unsichtbarer Entmischung.

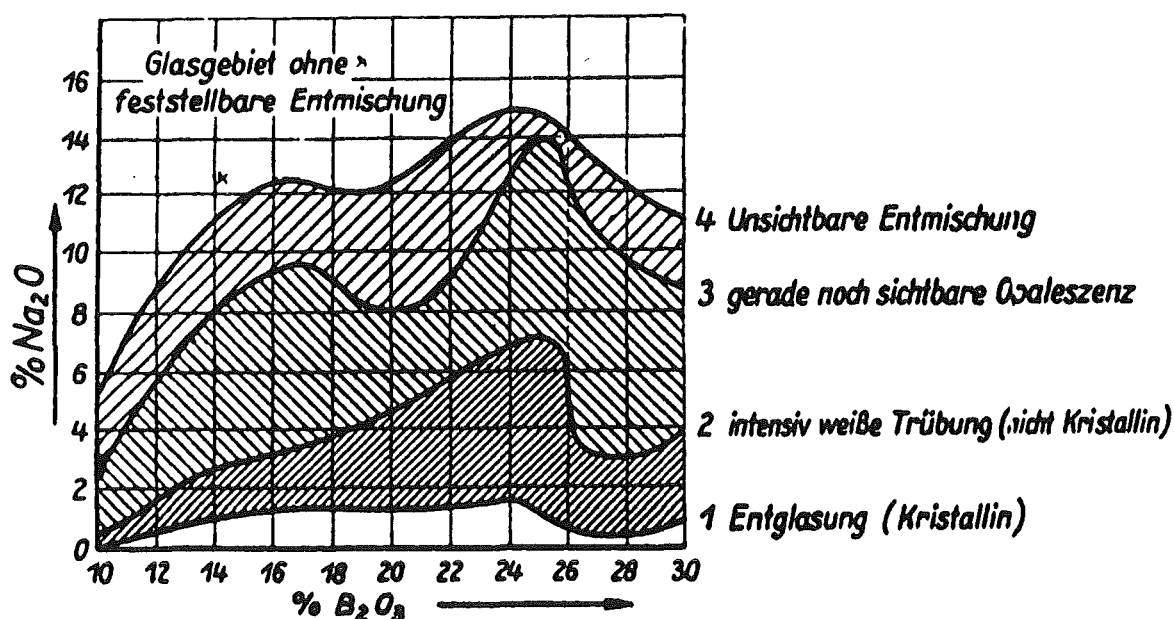


Abb. 7: Entmischungsverhalten im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  in Abhängigkeit von der Zusammensetzung für Gläser, die bei  $600^\circ\text{C}$ , 15h getempert wurden (KÜHNE, 1955).

Weitere, hauptsächlich elektronenmikroskopische Untersuchungen der Entmischungen an Gläsern im Vycor-Bereich wurden von SKATULLA et al. (1958), VOGEL (1958), KÜHNE und SKATULLA (1959), CHARLES (1964) und von FAN und CHEN (1989) durchgeführt.

Der Entmischungsbereich wurde zum ersten Mal von MOLTSCHANOVA (1957) genau abgegrenzt. 1970 bestimmten HALLER et al. die Entmischungstemperaturen im genannten System mit der Opaleszenz- und Aufklarungs-Technik an 99 chemisch unterschiedlichen Natriumborosilikatgläsern (Abb. 8). Auch GALAKHOV und ALEKSEEVA (1969) und ALEKSEEVA et al. (1977) untersuchten das  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System und erhielten aber eine von HALLER et al. (1970) abweichenden Verlauf der Isothermen der Mischungslücke (Abb. 9).

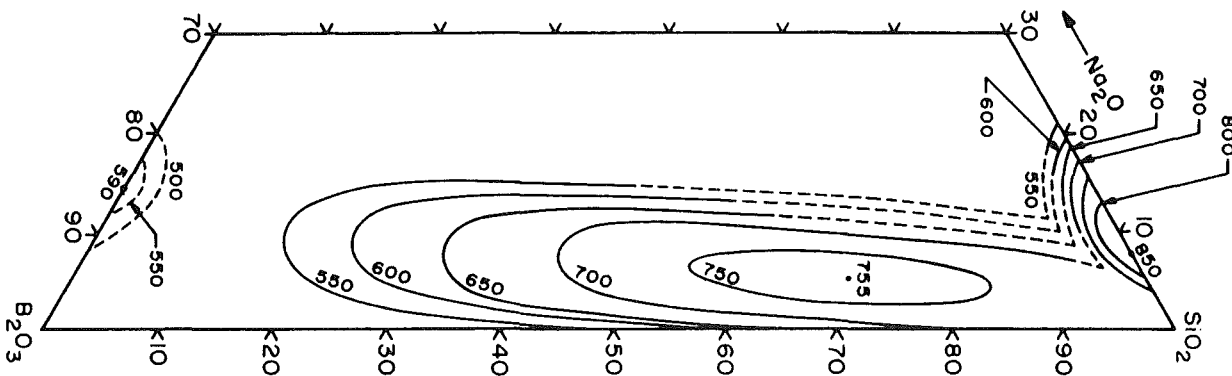


Abb. 8: Isothermen der metastabilen Phasentrennung im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (HALLER et al., 1970).

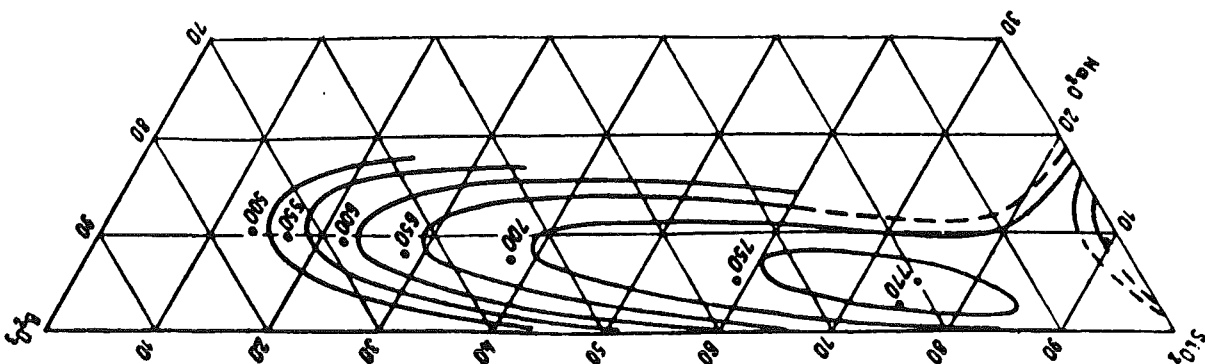


Abb. 9: Isothermen der metastabilen Phasentrennung im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (ALEKSEEVA et al., 1977).

Zur Beschreibung von Phasentrennungen in ternären und Mehrkomponenten-Systemen gehört nicht nur die Form des Entmischungsdomes sondern auch die Richtung der Konoden.

Wenn eine Phasentrennung in der Schmelze bei niedriger Viskosität stattfindet, können sich leicht zwei Schichten aus verschiedenen Phasen bilden, die mechanisch trennbar sind. Ihre Zusammensetzung ist mit chemischer Analyse bestimmbar. Fällt die Phasentrennung in einen Temperatur-/Zusammensetzungsbereich mit hoher Viskosität, so bilden sich Phasen mit sehr geringer Größe:  $\mu\text{m}$ -Bereich und kleiner. Solche Bedingungen treten sehr selten in stabilen Phasentrennungsbereichen auf, aber in der Regel in Bereichen mit metastabilen Phasentrennungen. Eine chemische Analyse der einzelnen Phasen ist nicht mehr möglich. Unterschiedliche Methoden sind in der Literatur bekannt:

1) Bestimmung der Volumenfraktionen getrennter Phasen mit der Elektronenmikroskopie bei gleichzeitiger Kenntnis der Mischungslücke: HALLER et al. (1970) bestimmten für zwei Zusammensetzungen innerhalb des Entmischungsdomes die Konoden bei unterschiedlichen Temperaturen durch Ausmessung des Volumenanteils der entmischten Phasen in elektronenmikroskopischen Abbildungen mit Methoden zur Gefügeanalyse. Bei der Festlegung der Konoden nahmen die Autoren an, daß die Volumenfraktionen der koexistierenden Phasen sich wie die Gewichtsfractionen nach dem Hebelgesetz verhalten, da alkaliboratreiche, silikatarme Glasphasen ähnliche Dichten wie alkaliboratararme, silikatreiche amorphe Phasen haben.

2) Chemische Bestimmung der Zusammensetzungen getrennter Phasen nach Auslaugungsprozessen: TRAN (1965), ZHDANOV et al. (1971) und SVATOVSKAYA et al. (1989) nutzten die stark unterschiedliche Widerstandsfähigkeit zwischen zwei getrennten Phasen im Natriumborosilikatglas gegenüber geeigneten Lösungsmitteln zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Lösung nach dem Auslaugungsprozeß. Es ist sehr schwierig das Ende der Auslaugung festzulegen. Dadurch entstehen große Fehler in der Zusammensetzung der entmischten Phasen. In Systemen, die in Phasen mit nur geringen Unterschieden in der chemischen Beständigkeit zerfallen, kann dieses Verfahren nicht mit Erfolg angewendet werden.

3) SHOLES und WILKINSON (1970) versuchten die Konoden durch die Elektronenmikrosondenanalyse der Phasen zu bestimmen. Voraussetzung für dieses Verfahren ist aber eine ausreichende Größe der Entmischungskörper ( $\mu\text{m}$ -Bereich).

4) Ausführliche Bestimmungen der Konoden in dem Dreistoffsystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  wurden von MAZURIN und STRELTSINA (1972) nach der Methode der gleichen Glastransformationstemperatur durchgeführt. Gläser, die auf einer Konode liegen, entmischen in Phasen identischer Zusammensetzung. In erster Näherung ist die Transformationstemperatur unabhängig von dem jeweiligen Volumenanteil der entmischten Phasen und eignet sich daher, den Verlauf der Konoden für isotherme Schnitte durch den Entmischungsdom auszukartieren.

HALLER (1965) untersuchte die Kinetik der Oberflächenverkleinerung zwischen den getrennten Phasen als Funktion der Zeit. Die inneren Oberflächen der entmischten Phasen wurden an der isolierten  $\text{SiO}_2$ -reichen Phase nach der Gas-Adsorptionsmethode bestimmt. Die  $\text{SiO}_2$ -reiche Phase

konnte durch Auslaugung der natriumboratreichen Phase separiert werden. Die Phasengrenzfläche nimmt mit dem Quadrat der Zeit ab.

DOWEIDAR et al. (1990) bestimmten physikalische Eigenschaften von Natriumborosilikatgläsern mit intermediärem Silizium-Gehalt ( $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (54.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{CuO}$ ;  $x = \text{mol\% Na}_2\text{O}$ ;  $4.5 \leq x \leq 19.5$ ) im Zusammenhang mit Phasentrennungen in diesen Gläsern. Phasentrennung erzeugt eine Verschiebung der Absorptionskante im UV-VIS Bereich zu höheren Wellenlängen. Lichtstreuung an  $\text{SiO}_2$ -reichen Partikeln, die sich während einer Wärmebehandlung gebildet haben, sollen die Ursache für dieses Verhalten sein. Ebenfalls 1990 erschien eine Arbeit von DOWEIDAR und MEIKHAIL über physikalische Eigenschaften von Natriumborosilikatgläsern mit geringen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten ( $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (78-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $25 \leq x \leq 45$ ,  $x = \text{mol\% Na}_2\text{O}$ ).

Thermodynamische Eigenschaften von Natriumborosilikatgläsern sind von HERVIG und NAVROTSKY (1985) untersucht worden. FEIL und FELLER (1990) maßen die Dichte im System  $\text{RNa}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{KSiO}_2$  für konstantes  $K$  bei Variation von  $R$  und analysierten die Ergebnisse im Sinne der atomaren Anordnungen der Modelle nach DELL et al. (1983). Sie berechneten Volumina der strukturellen Borateinheiten und zwei Volumina, die das Silikatnetzwerk charakterisieren.

BULER et al. (1988) untersuchten strukturelle Unterschiede in Natriumborosilikatgläsern mit Röntgenweitwinkelbeugung (WAXS) und IR-Spektroskopie. Sie entwickelten Modelle über die Bildung von  $\text{BO}_4$ -Gruppen, von Na-Silikat- und Na-Borat-Einheiten.

Die Struktur von Natriumborosilikatgläsern ist mit  $^{11}\text{B}$ -(MAS)-NMR und/oder  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR von MILBERG et al. (1972), YUN und BRAY (1978) und DELL et al. (1983), TANG et al. (1989), EL-DAMRAWI et al. (1992) untersucht worden. VAN WÜLLEN (1993) verfolgte die strukturellen Entwicklungen in Gelgläsern mit  $^{11}\text{B}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{23}\text{Na}$ - und  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Methoden.  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{11}\text{B}$ -,  $^{17}\text{O}$ -,  $^{23}\text{Na}$ -MAS-NMR-, Raman- und TEM-Untersuchungen waren Gegenstand der Arbeiten an gelaugten und ungelagerten Natriumborosilikatgläsern (BUNKER et al., 1986, 1988, 1990).  $^{11}\text{B}$ -,  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR wurden in Verbindung mit thermochemischen Methoden zur Strukturaufklärung im System  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  von GEISINGER et al. (1988) durchgeführt.

### 2.3.5. Übersicht: $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System

Grundlegende Untersuchungen im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  sind von SASTRY und HUMMEL (1959, 1960) und von GALAKHOV und ALEKSEEVA (1968a,b) durchgeführt worden. Eine Serie von Arbeiten beschäftigt sich auch mit Sintervorgängen und Phasentrennungen in den Systemen  $\text{Li}_2\text{O}-\text{TiO}_2$  (HUMMEL und TSENG-YING, 1959),  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  (KIM und HUMMEL, 1959) und  $(\text{Li}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O})-\text{RO}-\text{TO}_2-\text{SiO}_2$ , mit  $\text{R}=\text{Ca}, \text{Ba}, \text{Zn}$  und  $\text{T}=\text{Ti}, \text{Zr}$  (HUMMEL et al., 1960).

Nach SASTRY und HUMMEL (1959) können Gläser im ternären System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , die weniger als 25.6Gew%  $\text{Li}_2\text{O}$  haben, in drei Gruppen bezüglich ihres Verhaltens bei Abkühlung

oder Aufheizung eingeteilt werden (Abb. 10a). Gläser mit einem  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt von mehr als 18Gew% oder weniger als 20Gew%  $\text{SiO}_2$  bleiben bei schnellem und langsamen Abkühlen klar. Milchig, weiße, opaleszierende Gläser erhält man beim schnellen oder langsamen Abkühlen im Bereich 5Gew%-15Gew%  $\text{Li}_2\text{O}$  und 26Gew%-90Gew%  $\text{SiO}_2$ . Die dritte Gruppe von Gläsern liegt im äußeren Bereich der eben beschriebenen Zusammensetzungen. Sie bilden klare Gläser beim Abkühlen auf Raumtemperatur. Durch Tempern zwischen  $550^\circ\text{C}$  und  $880^\circ\text{C}$  entwickelt sich Opaleszenz in diesen Gläsern. Elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, daß das Matrixglas der opaleszenten Gläser Kugeln enthält, die auf eine metastabile Phasentrennung hinweisen. Die Phasentrennung in diesem System liegt unterhalb der Auflösungsgrenze des Lichtmikroskopes. Da überwiegend isolierte Tröpfchen ohne Verbindungen untereinander beobachtet werden, wird das bei Natriumborosilikatgläsern angewendete Verfahren der Auslaugung der Alkali-Borat-reichen Komponente mit anschließender Verdichtung des Silikatgerüsts nicht mit Erfolg auf die Lithiumborosilikatgläser übertragbar sein.

SASTRY und HUMMEL (1959) untersuchten auch den Einfluß des Ersatzes von  $\text{Na}_2\text{O}$  gegen  $\text{Li}_2\text{O}$  auf das Entmischungsverhalten. Im Glas der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$  ( $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ ) beobachteten sie eine kontinuierliche Zunahme der Opaleszenz und der Tröpfchengröße mit steigendem  $\text{Li}_2\text{O}$ -Gehalt. Im reinen  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Glas waren im elektronenmikroskopischen Gefügebild keine Entmischungsstrukturen erkennbar.

1960 untersuchten SASTRY und HUMMEL die stabilen Phasenbeziehungen im System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  mit Abkühlmethoden und Reaktionen im festen Zustand (Abb. 10b). Sie konnten keine ternären Verbindungen nachweisen. Zusätzlich wurde die metastabile Phasentrennung weiter vertieft. Es ist sehr schwierig am Rande der Mischungslücke eindeutig zwischen homogenen und heterogenen Glas zu unterscheiden. Aus der Form der Liquiduskurve kann ungefähr die Lage des metastabilen Zweiphasengebietes geschätzt werden. Die Richtungen der Konoden unter dem Solvus im System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  sind noch unbekannt. Die Liquidusfläche liegt für einen großen Teil des Systems unterhalb  $1100^\circ\text{C}$ .  $\text{SiO}_2$ -reiche Gläser haben in diesem System eine größere chemische Beständigkeit als  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reiche Lithiumborosilikatgläser.

GALAKHOV und ALEKSEEVA (1968a,b) bestimmten ebenfalls den metastabilen Zweiphasenbereich im System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ . Als Kriterium für die Phasentrennung verwendeten sie das Erscheinen von Opaleszenz. Im binären System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  konnte die kritische Temperatur der Entmischung bei  $910^\circ\text{C}$  und einer kritischen Zusammensetzung von 9Gew%  $\text{Li}_2\text{O}$  festgelegt werden. Der kritische Punkt im ternären System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  liegt bei 7Gew%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 23Gew%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 70Gew%  $\text{SiO}_2$  und  $995^\circ\text{C}$  (Abb. 11a nach GALAKHOV und ALEKSEEVA, 1968a,b). Im schraffierten Bereich in Abbildung 11a ist stabile Zweiphasenentmischung oberhalb des Liquidus möglich. Abbildung 11b zeigt die Lage der stabilen Liquidusfläche zur größtenteils metastabilen Mischungslücke. HALLER et al. (1974) bestimmten aber für das binäre System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{SiO}_2$  die kritische Temperatur zu  $1002^\circ\text{C}$  bei 11,6mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ , eine Differenz von ca.  $90^\circ\text{C}$  zu den Daten von GALAKHOV und ALEKSEEVA (1968a,b). Thermodynamische Eigenschaften und chemische Struktur von Lithiumborosilikatschmelzen wurden von KOZHINA und SHAKHMATKIN

(1990) bestimmt. Sie konnten anhand der Form der Funktion für das chemische Potential  $\Delta\mu(\text{Li}_2\text{O}) = f(X_{\text{Li}})$  bei  $800^\circ\text{C}$  eine Tendenz zur Entmischung feststellen.

ZHONG et al. (1988) untersuchten Lithiumborosilikatgläser mit  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie und entwickelten ein passendes Strukturmodell. Sie vermieden Zusammensetzungen, die in das Zentrum der metastabilen Mischungslücke fallen. Ihre Gläser sind alle makroskopisch klar.

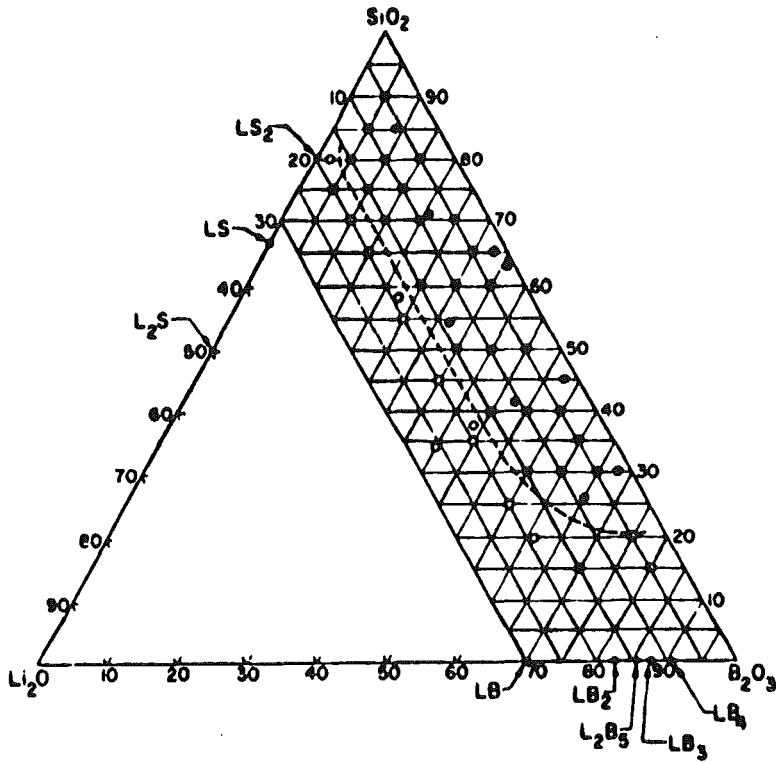


Abb. 10a: Entmischungsverhalten von Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung im System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  (SASTRY und HUMMEL, 1959). Offene Kreise: klare Gläser; halb gefüllte Kreise: Opaleszenz erst nach geeigneter Wärmebehandlung; gefüllte Kreise: spontane Opaleszenz nach dem Abkühlen.

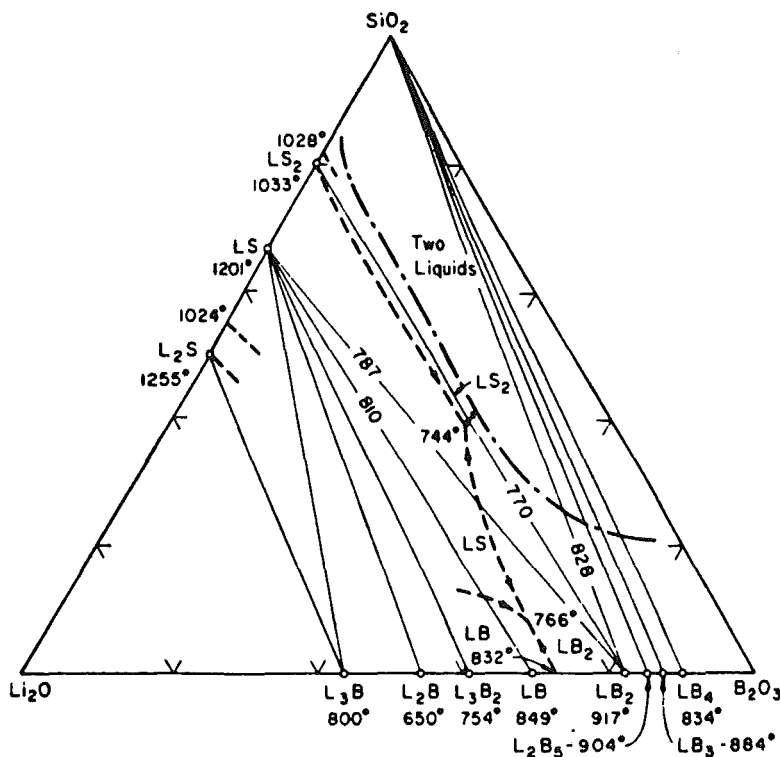


Abb. 10b: stabile Phasenbeziehungen im System  $\text{Li}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  mit Lage des metastabilen Zweiphasenfeldes (SASTRY und HUMMEL, 1960). L= $\text{Li}_2\text{O}$ , B= $\text{B}_2\text{O}_3$ , S= $\text{SiO}_2$ .

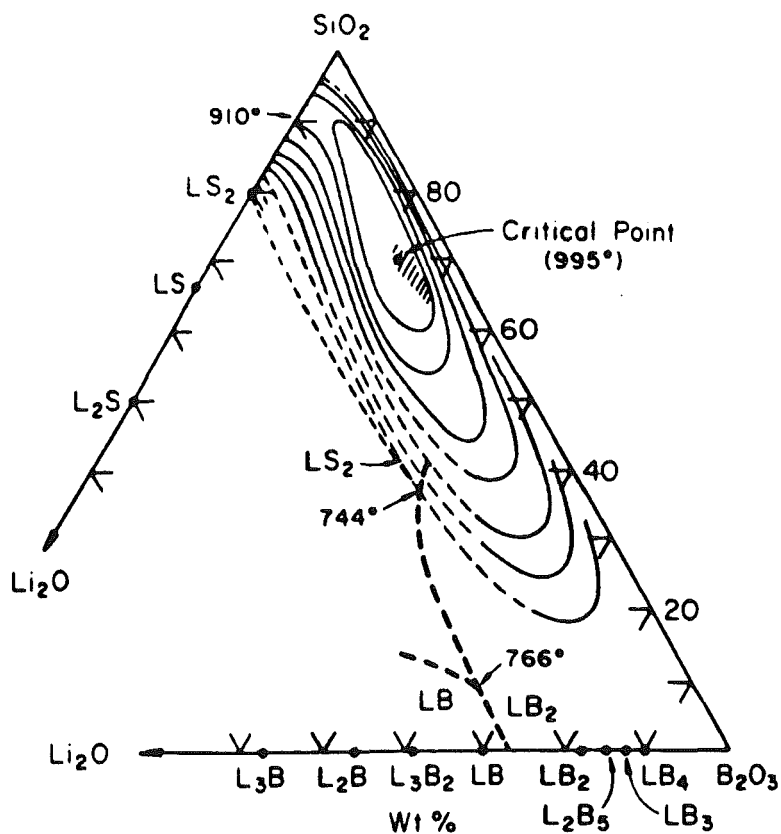


Abb. 11a: Isothermen der überwiegend metastabilen Mischungslücke im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (GALAKHOV und ALEKSEEVA, 1968a,b). Im schraffierten Bereich ist stabile Zweiphasentrennung in der Schmelze möglich.  $\text{L}=\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{B}=\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}=\text{SiO}_2$ .

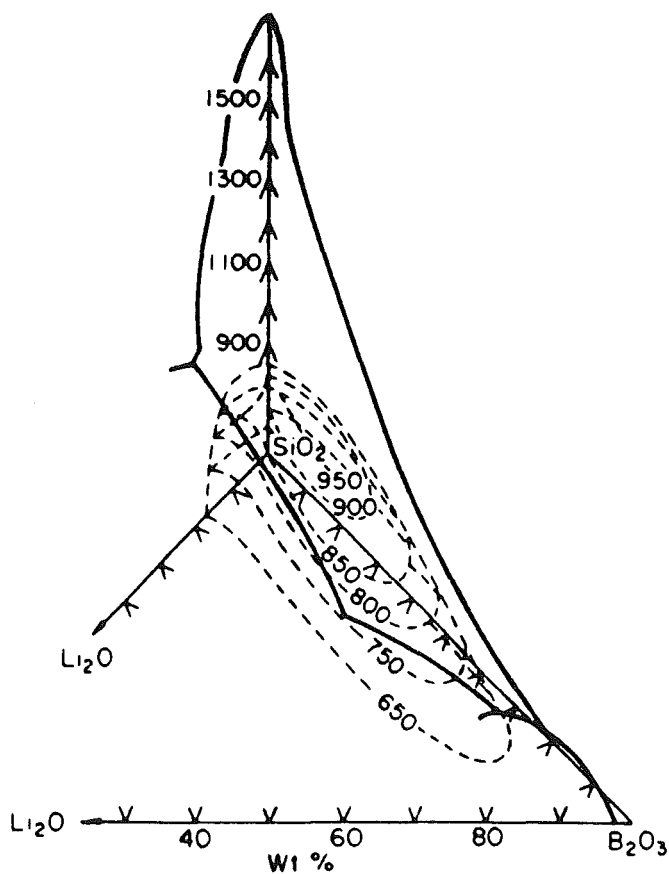


Abb. 11b: Dreidimensionales Modell der Liquidusfläche und der überwiegend metastabilen Mischungslücke im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (GALAKHOV und ALEKSEEVA, 1968a,b).

## 2.4. Abschätzungen von Entmischungstemperaturen

Die Ursache von metastabilen Phasentrennungen in Gläsern ist letztlich immer noch ungeklärt. Literaturrecherchen ergaben vier Ansätze zur Abschätzung und Berechnung metastabiler Mischungslücken. Der erste Ansatz bedient sich geometrischer Betrachtungen. Hier sind nur sehr grobe Abschätzungen der Entmischungsbereiche möglich. Die anderen drei Ansätze basieren auf thermodynamischer Grundlage.

1) Von vielen Autoren wird die Phasentrennung als ein Problem der Koordination beschrieben. Es herrscht ein Wettbewerb zwischen netzwerkbildenden und netzwerk wandelnden Kationen in der Schmelze. Das Koordinationsbestreben der verschiedenen Kationentypen kann besser befriedigt werden, wenn sich eine homogene Schmelze oder Glas in zwei oder mehrere Phasen trennen. WARREN und PINCUS (1940), WARREN (1941) und später LEVIN und BLOCK (1957) führten solche Überlegungen durch. Es gelingt ihnen mit Hilfe einfacher geometrischer Beziehungen, Bereiche mit Entmischungstendenz grob abzugrenzen.

2) Die Methode der Ähnlichkeit der Solvuskurven metastabiler Entmischungen erlaubt eine recht genaue Abschätzung von Entmischungsisothermen. Für binäre  $A_2O-SiO_2$ - und  $AO-SiO_2$ -Systeme werden die Solvuskurven normiert und sind mittels Konstanten von einer Masterkurve in die gewünschte Solvuskurve des Systems überführbar. Durch wenige Meßpunkte in ternären Alkali-Erdalkali- und Alkali-Alkali-Systemen gelingt es deren Entmischungsisothermen zu berechnen (KAWAMOTO und TOMOZAWA, 1981a,b,c, 1983; DING YONG und JIANG ZHONG-HONG, 1989).

3) CHARLES (1967) berechnete die Aktivitäten in Alkalisilikat-Systemen aus den stabilen Phasendiagrammen auf der  $SiO_2$ -reichen Seite und benutzte diese Daten zur Berechnung der metastabilen Phasentrennung in den Systemen  $Li_2O$ -,  $Na_2O$ - und  $K_2O-SiO_2$ . Die Übereinstimmung mit den experimentellen Datenpunkten ist gut für die Systeme  $Li_2O$ - und  $Na_2O-SiO_2$ . Für  $K_2O-SiO_2$  gibt es bisher keinen erfolgreichen Versuch, Entmischungen zu erzeugen und nachzuweisen. Diese Berechnungen haben daher nur voraussagenden Charakter. KIM und SANDERS (1991) benutzen die Liquiduskurven der  $SiO_2$ -reichen Seite in den binären Alkalisilikatsystemen  $Li_2O$ -,  $Na_2O$ -,  $K_2O$ -,  $Rb_2O$ - und  $Cs_2O-SiO_2$ , um die Interaktionsparameter (vergleichbar, bzw. überführbar in Margulesparameter) der freien Energiekurven mit multipler linearer Regression zu berechnen. Die metastabilen Mischungslücken lassen sich aus den freien Energien bei Temperaturen im Subsolidus-Bereich bestimmen. Dabei wird angenommen, daß die Interaktionsparameter ihre Temperaturabhängigkeit in dem Bereich niedriger Temperaturen nicht wesentlich ändern. Für die Systeme  $Li_2O$ - und  $Na_2O-SiO_2$  konnten zur Bestimmung der Interaktionsparameter zusätzlich Daten von den experimentell bestimmten Mischungslücken verwendet werden.

4) Nach McGAHAY und TOMOZAWA (1989) und TOMOZAWA et al. (1990) lassen sich Phasentrennungen durch ionische Wechselwirkungen erklären. In binären Alkali- und Erdalkalisilikatgläsern kann  $SiO_2$  als das Lösungsmittel und die Netzwerktrenner als die gelösten Bestand-



teile betrachtet werden. Die Netzwerktrenner bringen Ladungen in Form von Kationen und Sauerstofftrennstellen in die Glasstruktur. Die Verteilung der Ionen ist nicht zufällig, da sich aufgrund der Coulombwechselwirkung Kationen mit Anionen und Anionen mit Kationen umgeben. Im Extremfall kommt es zur Bildung von Clustern oder zur Phasentrennung. In solchen Systemen können deshalb thermodynamische Kriterien zusammen mit der Debye-Hückel-Theorie (DEBYE und HÜCKEL, 1923) verwendet werden, um kritische Temperaturen und Zusammensetzungen metastabiler Mischungslücken abzuschätzen. McGAHAY und TOMOZAWA (1989) und TOMOZAWA et al. (1990) führten Berechnungen kritischer Temperaturen in den binären Systemen  $R_2O-SiO_2$  und  $RO-SiO_2$  mit Hilfe des Debye-Hückel-Ansatzes durch. Sie stellten Abweichungen experimentell bestimmter kritischer Temperaturen von den berechneten fest. In dieser Arbeit soll zunächst der Einfluß der Kation-Sauerstoff-Abstände auf die berechneten Temperaturen überprüft werden, um herauszufinden, ob falsche Abstände zu diesen Abweichungen führen. McGAHAY und TOMOZAWA verwendeten Kation-Sauerstoff-Abstände für bestimmte Koordinationszahlen aus der Arbeit von DIETZEL (1942). Aus der Arbeit von BREESE und O'KEEFFE (1991) lassen sich für verschiedene Sauerstoffkoordinationszahlen die zugehörigen Kation-Sauerstoff Abstände berechnen. Die Daten basieren auf einer Analyse umfangreicher Verbindungen. Es darf angezweifelt werden, ob die Koordinationszahlen, die Dietzel vorschlägt, den wahren Verhältnissen im Glas entsprechen.

Kurze Herleitung des Debye-Hückel-Ansatzes nach McGAHAY und TOMOZAWA (1989):

Für die Änderung der freien Mischungsenthalpie einer idealen Mischung zweier Komponenten gilt:

$$\Delta G_{mix} = RT(x \ln(x) + (1-x) \ln(1-x)) \quad (8)$$

R: ideale Gaskonstante ( $8.31441 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )

T: absolute Temperatur in K

x: Molfraktion einer Komponente

Für nichtideale Mischungen gilt:

$$\Delta G_{mix} = RT(x \ln(a_1) + (1-x) \ln(a_2)) \quad (9)$$

$a_1, a_2$ : Aktivitäten der beiden Komponenten

Bei der kritischen Temperatur  $T_c$  und der kritischen Zusammensetzung  $x_c$  ist die zweite und dritte Ableitung Null. Mit Hilfe der Gibbs-Duhem-Beziehung kann die Aktivität der zweiten Komponente in der zweiten Ableitung eliminiert werden:

$$\frac{\delta^2(\Delta G_{mix})}{\delta x^2} = \frac{RT}{(1-x)} \frac{\delta \ln(a_1)}{\delta x} \quad (10)$$

Die Aktivität  $a_1$  der "gelösten Komponente" kann über den mittleren Aktivitätskoeffizienten aus der Debye-Hückel-Theorie berechnet werden:

$$a_1 = (v_+^{v_+} \cdot v_-^{v_-})(f_{\pm} \cdot x)^v \quad (11)$$

Eingesetzt in die Gleichung der zweiten Ableitung für  $\Delta G_{\text{mix}}$  erhält man:

$$\frac{\delta^2(\Delta G_{\text{mix}})}{\delta x^2} = \frac{vRT}{(1-x)} \frac{\delta \ln(f_{\pm})}{\delta x} + \frac{1}{x} \quad (12)$$

Nach der Debye-Hückel-Theorie und mit Einführung des Dissoziationsgrades  $\alpha$ , erhält man für den mittleren Aktivitätskoeffizienten  $f_{\pm}$  und für die reziproke Debye-Länge  $l$  folgende Terme:

$$\ln f_{\pm} = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{8\pi \epsilon_r \epsilon_0 kT} \frac{x}{1 + xa} + \ln(\alpha) \quad (13)$$

$$l = \left[ \frac{e_0^2}{\epsilon_r \epsilon_0 kT} (v_+ z_+^2 + v_- z_-^2) \alpha N \right] \quad (14)$$

$a$  : Kation-Anion-Abstand; hier: Kation-Sauerstoff-Abstand

$N$  : Konzentration der "gelösten" Komponente

$z_+$  : Valenz des Kations

$z_-$  : Valenz des Anions

$v_+$  : Anzahl Mole Kationen

$v_-$  : Anzahl Mole Anionen

$v = v_+ + v_-$

$\alpha$  : Dissoziationsgrad

$l$  : reziproke Debye-Länge

$e_0$  : Ladung eines Elektrons:  $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$

$\epsilon_r$  : relative Dielektrizitätskonstante des "Lösungsmittels" ( $\text{SiO}_2$ ): 3.8

$\epsilon_0$  : Dielektrizitätskonstante des freien Raumes:  $8.85 \times 10^{-12} \text{J/K}$

$k$  : Boltzmann-Konstante:  $1.38 \times 10^{-23} \text{J/K}$

$d$  : Dichte von  $\text{SiO}_2$ -Glas:  $2.2 \text{g/cm}^3$

$M$  : Molgewicht von  $\text{SiO}_2$ :  $60 \text{g/mol}$

Mit  $N_{\text{silica}} = dN_a/M$  und  $N = x dN_a/M$  und einigen weiteren Umformungen ergibt sich für die kritische Temperatur  $T_c$  und die kritische Zusammensetzung einer Mischungslücke  $x_c$ :

$$T_c = \frac{|z_+ z_-| e_0^2}{64\pi \epsilon_r \epsilon_0 k a} \quad (15)$$

$$x_c = \frac{M}{64\pi \alpha v d N_a a^3} \quad (16)$$

McGAHAY und TOMOZAWA (1989) haben folgende Tabelle für die Wertigkeiten und Mole der Ionen erstellt, die sich pro zugeführtem Mol des Oxides bilden (Tabelle 1).

$R_nO$	$z_+$	$z_-$	$v_+$	$v_-$	$v = v_+ + v_-$
$R_2O$	1	-1	2	2	4
RO	2	-1	1	2	3

Die kritische Temperatur hängt in dieser Gleichung neben den Konstanten  $e_0$ ,  $\epsilon_r$ ,  $\epsilon_0$  und  $k$  nur noch von dem Kation-Sauerstoff-Abstand ab. Der Zusammenhang von kritischer Temperatur und  $z/a$  ist ein linearer.  $z$  ist die Wertigkeit des Kations. Ein Vergleich mit experimentell bestimmten kritischen Temperaturen zeigt Abweichungen von der Linearität. Für die Alkali-Ionen steigt die Abweichung von  $Li_2O$  über  $Na_2O$  zu  $K_2O$  an. Für die Erdalkalioxide ist kein Trend erkennbar. McGAHAY und TOMOZAWA (1989) verwenden für ihre Berechnungen die Daten für die Kation-Sauerstoff-Abstände von DIETZEL (1942). In dieser Arbeit werden die Daten von McGAHAY und TOMOZAWA mit neueren Daten für die Kationen-Sauerstoff-Abstände verglichen. In Tabelle 2 sind für verschiedene Koordinationszahlen die Kation-Sauerstoff-Abstände nach BREESE und O'KEEFFE (1991) berechnet worden. Fett gedruckte Abstände entsprechen den Koordinationszahlen von DIETZEL (1942).

Kation i	Abstand der O-Atome um Kation i in Å für folgende Koordinationszahlen						
	$R_{io}$	4	5	6	7	8	9
$Li^+$	1.466	1.979	2.061	<b>2.130</b>	2.186	2.235	2.279
$Na^+$	1.800	2.313	2.395	<b>2.463</b>	2.520	2.569	2.613
$K^+$	2.130	2.643	2.725	2.793	2.850	<b>2.899</b>	2.943
$Mg^{2+}$	1.693	1.949	2.032	<b>2.099</b>	2.157	2.206	2.250
$Ca^{2+}$	1.967	2.223	2.306	<b>2.373</b>	2.431	2.480	2.524
$Sr^{2+}$	2.118	2.374	2.457	2.524	2.582	<b>2.631</b>	2.675
$Ba^{2+}$	2.290	2.546	2.629	2.696	2.754	<b>2.803</b>	2.847

Der am häufigsten benutzte empirische Ausdruck für die Variation des Abstandes  $d_{ij}$  einer Bindung ist folgende Gleichung:

$$v_{ij} = \exp \left[ \frac{(R_{ij} - d_{ij})}{b} \right] \quad (17)$$

$R_{ij}$  : bond - valence Parameter (tabelliert in BREESE und O'KEEFFE, 1991)

$d_{ij}$  : Abstand von gegebenem Atom i zu Atomen j

$b$  : "allgemeine" Konstante mit dem Wert 0.37Å

$v_{ij}$  : Valenz einer Bindung zwischen zwei Atomen i und j

$$\sum_j v_{ij} = V_i \quad (18)$$

Die Summe aller  $v_{ij}$  über  $j$  ergibt die Valenz  $V_i$  eines gegebenen Atoms  $i$ . Der Abstand  $d_{ij}$  kann durch Umformen obiger Gleichung errechnet werden:

$$d_{ij} = R_{ij} - b \ln(v_{ij}) \quad (19)$$

Umgekehrt kann bei gegebenem Abstand der Koordinationsparameter  $v_{ij}$  ausgerechnet werden.

In Tabelle 3 sind die von DIETZEL (1942) angegebenen und von McGAHAY und TOMOZAWA (1989) übernommenen Sauerstoffkoordinationszahlen und Abstände mit für die gleichen Koordinationszahlen nach der Formel von BREESE und O'KEEFFE (1991) berechneten Daten dargestellt.

Tabelle 3: Vergleich der Kation-Sauerstoff-Abstände für gegebene Koordinationszahlen (KZ) mit Werten von DIETZEL (1942) und BREESE und O'KEEFFE (1991).			
Kation	KZ	a/nm DIETZEL (1942)	a/nm BREESE und O'KEEFFE (1991)
K <sup>+</sup>	8	0.277	0.290
Na <sup>+</sup>	6	0.230	0.246
Li <sup>+</sup>	6	0.210	0.213
Ba <sup>2+</sup>	8	0.286	0.280
Sr <sup>2+</sup>	8	0.269	0.263
Ca <sup>2+</sup>	8	0.248	0.237
Mg <sup>2+</sup>	6	0.210	0.210

Kritische Temperaturen und deren Abweichungen von den experimentellen Werten wurden für gegebene Koordinationszahlen mit den Daten von DIETZEL (1942) und mit Daten von BREESE und O'KEEFFE (1991) nach der Formel von McGAHAY und TOMOZAWA (1989) berechnet (Tabelle 4). Die Übereinstimmung der errechneten kritischen Temperaturen mit den experimentell bestimmten Temperaturen hat sich außer für BaO in allen Fällen verbessert. Die Abweichungen zeigen aber immer noch in dieselbe Richtung. Das bedeutet, die Daten basierend auf DIETZEL (1942) liegen im selben Trend wie die neueren Daten. Unter der Annahme, daß die experimentell bestimmten kritischen Temperaturen den wahren Wert representieren, können aus dem Ansatz von McGAHAY und TOMOZAWA (1989) die Kation-Sauerstoff-Abstände berechnet werden (Tabelle 5). Mit der Gleichung von BREESE und O'KEEFFE (1991) erhält man die Koordinationszahl für den entsprechenden Ansatz. In Tabelle 5 errechnete Sauerstoff-Koordinationszahlen haben große Abweichungen zu beobachteten durchschnittlichen Koordinationszahlen (AOCN) und zu vorausgesagten Werten (PCN) nach BROWN (1988).

Tabelle 4: Vergleich zwischen experimentell bestimmten kritischen Temperaturen und berechneten kritischen Temperaturen mit Daten von McGAHAY und TOMOZAWA (1989) und diese Arbeit.

$R_nO$	$T_{c,obs}/K$	$T_{c,calc}/K$ McGAHAY und TOMO- ZAWA (1989)	$T_{c,calc}/T_{c,obs}$ McGAHAY und TOMO- ZAWA (1989)	$T_{c,calc}/K$ diese Arbeit	$T_{c,calc}/T_{c,obs}$ diese Arbeit
$K_2O$	(833)	990	1.19	946	1.14
$Na_2O$	1108	1193	1.08	1114	1.01
$Li_2O$	1273	1306	1.03	1288	1.01
$BaO$	1751	1919	1.10	1958	1.12
$SrO$	2194	2040	0.93	2086	0.95
$CaO$	2377	2212	0.93	2312	0.97
$MgO$	(2473)	2613	1.06	2614	1.06
$\sum \left  \frac{T_{c,calc}}{T_{c,obs}} - 1 \right $			0.60		0.42

Tabelle 5: Vergleich der Koordinationszahlen, die über den Kation-Sauerstoff-Abstand (erhalten mit den experimentell bestimmten  $T_c$  aus der Formel von McGAHAY und TOMOZAWA (1989)) nach der Formel von BREESE und O'KEEFFE (1991) berechnet wurden mit AOCN und PCN.

	$T_{c,obs}/K$	$a/\text{\AA}$ aus McGAHAY und TOMO- ZAWA (1989) berechnet	KZ aus $a$ be- rechnet, nach BREESE und O'KEEFFE (1991)	AOCN	PCN
$K_2O$	(833)	3.294	23.31	7.9(1)	11.0
$Na_2O$	1108	2.476	6.22	6.4(1)	8.4
$Li_2O$	1273	2.155	6.44	4.87(5)	6.1
$BaO$	1751	3.134	19.56	10.24(11)	11.6
$SrO$	2194	2.501	5.63	8.57(15)	9.8
$CaO$	2377	2.308	5.03	7.31(5)	8.7
$MgO$	(2473)	2.219	8.28	5.98(5)	6.4
AOCN: Average Cation Coordination Number					
PCN : Predicted (Cation) Coordination Number					

Da die wirkliche Sauerstoffkoordination im Glas nicht bekannt ist und die Fehler in den experimentell bestimmten kritischen Temperaturen für einige binäre Systeme wahrscheinlich sehr groß sind, soll versucht werden aus den durchschnittlichen Koordinationszahlen und den zugehörigen Kation-Sauerstoff-Abständen die kritischen Temperaturen neu zu berechnen (Tabelle 6).

Die Summe der Abweichungsbeträge der berechneten und beobachteten kritischen Temperaturen ist für die neueren Kation-Sauerstoff-Abstände (nach O'KEEFFE und BREESE, 1991) mit nur 0.42 geringer als der entsprechende Wert, 0.60, aus der Arbeit von McGAHAY und TOMOZAWA (1989) (siehe Tabelle 4). Auch die berechneten kritischen Temperaturen aus den AOCN und

PCN liegen mit 0.46 und 0.41 besser als bei McGAHAY und TOMOZAWA (1989) (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Vergleich von experimentell bestimmten $T_c$ mit $T_c$ , die aus Kation-Sauerstoff-Abständen (erhalten aus AOCN und PCN) berechnet wurden							
	$T_{c,obs}/K$	a/Å aus AOCN	$T_{c,calc}/K$ aus AOCN	$\frac{T_{c,calc}}{T_{c,obs}}$	a/Å aus PCN	$T_{c,calc}/K$ aus PCN	$\frac{T_{c,calc}}{T_{c,obs}}$
K <sub>2</sub> O	(833)	2.895	948	1.14	3.017	909	1.09
Na <sub>2</sub> O	1108	2.487	1103	0.99	2.587	1060	0.96
Li <sub>2</sub> O	1273	2.052	1337	1.05	2.135	1285	1.01
BaO	1751	2.894	1896	1.08	2.940	1866	1.07
SrO	2194	2.656	2066	0.94	2.706	2028	0.92
CaO	2377	2.447	2243	0.94	2.511	2185	0.92
MgO	(2473)	2.098	2615	1.06	2.131	2574	1.04
$\sum \left  \frac{T_{c,calc}}{T_{c,obs}} - 1 \right $				0.46			0.41
AOCN: Average Cation Coordination Number							
PCN : Predicted (Cation) Coordination Number							

Nach McGAHAY und TOMOZAWA (1989) erscheint es wenig sinnvoll, diese Theorie auf andere binäre glasbildende Systeme, wie A<sub>2</sub>O-GeO<sub>2</sub> und A<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> anzuwenden. Für Germanatgläser wird wegen der geringeren dielektrischen Konstante eine Verminderung der Entmischungstendenz erwartet, was mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmt. Experimentelle Ergebnisse in A<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Systemen aber sprechen gegen die Theorie, daß solche Gläser verstärkt zu metastabilen Phasentrennungen neigen. Für Alkali- und Erdalkalisilikatglassysteme sind ionische Wechselwirkungen wahrscheinlich primär Ursachen für Entmischungen. Die Theorie von ionischen Wechselwirkungen ist aber sehr schwierig auf Systeme mit Netzwerkwandlern und zwei Netzwerkbildnern oder mit Netzwerkwandlern, intermediär sich verhaltenden Elementen und Netzwerkbildnern auszudehnen. Außerdem scheinen nicht nur kompliziert zusammengesetzte, sondern auch binäre und einfache Gläser, wie Natriumgermanat-, SiO<sub>2</sub>- und GeO<sub>2</sub>-Gläser aus "typischen Polyedern der Strukturordnung mittlerer Reichweite (TPSMR)" aufgebaut zu sein. Diese Vermutung wird im Laufe der Arbeit noch genauer untersucht und fordert eine neue Betrachtungsweise für die Ursachen von Entmischungen in Gläsern.

5) Verschiedene andere Modelle zur Berechnung von Konoden und glasbildenden Bereichen: STRNAD und STRNAD (1978) berechneten Konoden in ternären glasbildenden Systemen mit metastabilen Phasentrennungen durch Gleichsetzen der chemischen Potentiale der beiden amorphen Phasen im Gleichgewicht. Berechnungen im System Na<sub>2</sub>O-BaO-SiO<sub>2</sub> zeigen gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Erwähnenswert ist auch noch ein Modell von DING

YONG und JIANG ZHONGHONG (1991) zur Voraussage von glasbildenden Bereichen über die Berechnung von Eutektika mit dem Modell der idealen Lösung.

Bis jetzt ist mir kein Versuch bekannt, metastabile Mischungslücken in ternären Alkali- und Erdalkali-Borosilikatgläsern zu berechnen. Versuche in der Literatur beschränken sich meistens auf ternäre Alkali-Alkali- und Alkali-Erdalkali-Silikatglassysteme. Die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in den großen Unsicherheiten besonders im binären Randsystem  $B_2O_3-SiO_2$ , aber auch in den Systemen  $R_2O-B_2O_3$  und  $RO-B_2O_3$ .

### 3. Experimenteller Teil

#### 3.1. Charakterisierung der Glasproben aus dem KfK und aus Mol

Ausgangspunkt der Untersuchung zur Phasenseparation waren unterschiedliche Grundgläser, die aus dem KfK und aus dem belgischen Kernforschungszentrum in Mol zur Verfügung gestellt worden sind. Zusätzlich wurden noch ein Lithiumborosilikatglas (ESM-Glas) aus den USA, drei Natriumborosilikatgläser von Schott (Mainz) und vier Natriumborosilikatgläser aus dem Otto-Schott Institut in Jena in das Untersuchungsrepertoire aufgenommen. Die Lage dieser Gläser im Vergleich zu den Modellgläsern (offene Symbole) ist in Abbildung 12 dargestellt. Die oxidischen Komponenten der kompliziert zusammengesetzten Grundgläser wurden in drei Gruppen ( $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2+\text{TiO}_2$ ) zusammengefaßt.

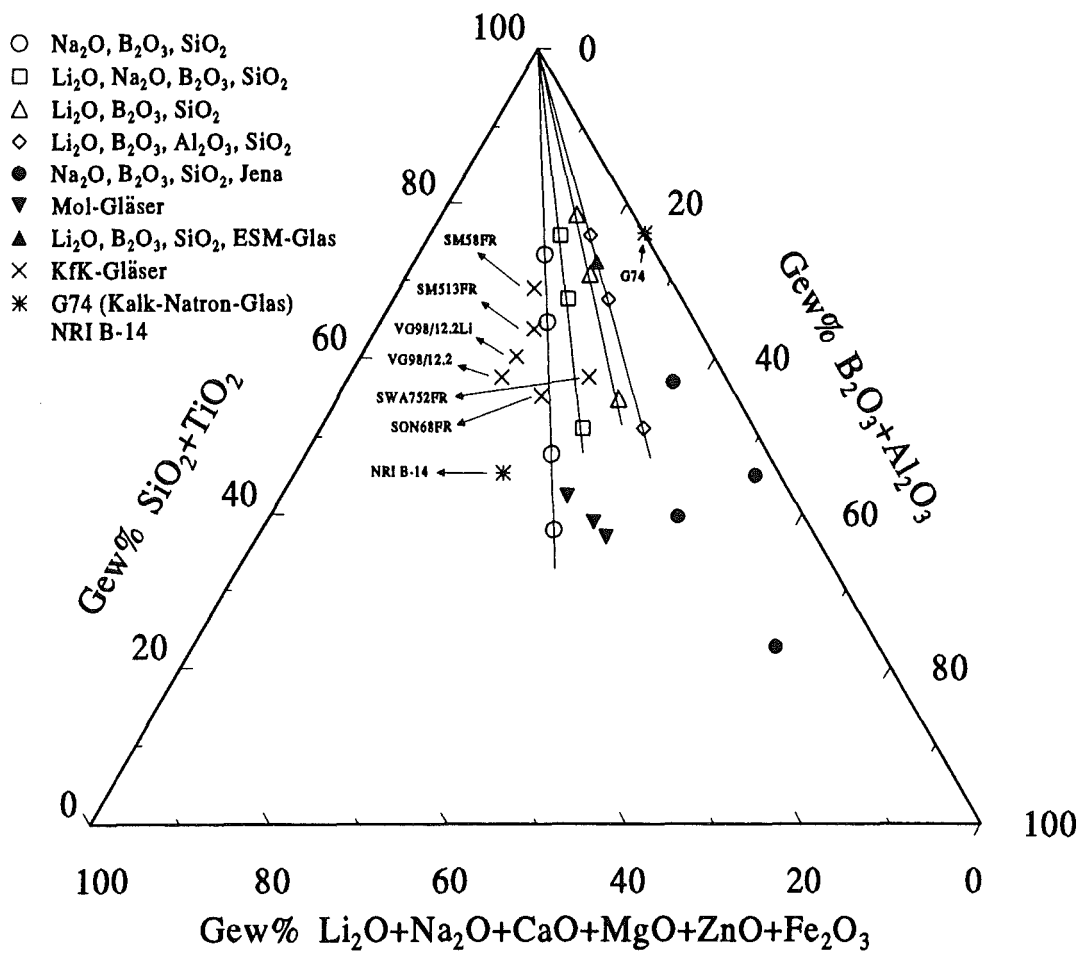


Abb. 12: Lage der KfK-Grundgläser, der Mol-Gläser, des ESM-Glases, der Natriumborosilikatgläser aus Jena und einiger Standardgläser im pseudoternären System  $(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}+\text{MgO}+\text{ZnO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)$ - $(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$ - $(\text{SiO}_2+\text{TiO}_2)$ . Die Zusammensetzungen sind in Gew% eingetragen.

Die Tabellen 7 und 8 enthalten eine Zusammenstellung dieser Gläser mit ihren Zusammensetzungen.



Tabelle 7: Aluminiumhaltige Gläser aus Mol, Glasfritten aus dem KfK; Zusammensetzungen.										
Bezeichnung		Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σ
MolAl10	Gew%	3.84	10.38		6.26	28.95	10.00	40.57		100.00
	Σ	20.48				38.95		40.57		100.00
	mol%	8.05	10.49		6.99	26.04	6.14	42.28		99.99
	Σ	25.53				32.19		42.28		100.00
MolAl20	Gew%	3.39	9.87		5.51	25.50	20.00	35.74		100.01
	Σ	18.76				45.50		35.74		100.00
	mol%	7.41	10.42		6.43	23.98	12.84	38.92		100.00
	Σ	24.26				36.81		38.92		99.00
MolAl25	Gew%	3.14	9.90		5.11	23.67	25.00	33.17		99.99
	Σ	18.15				48.67		33.17		99.99
	mol%	7.04	10.69		6.11	22.77	16.42	36.97		100.00
	Σ	23.84				39.19		36.97		100.00
SM58FR	Gew%	4.20	5.20	2.30	4.30	13.80	1.30	63.98	5.00	100.00
	Σ	16.00				15.10		68.90		100.00
	mol%	8.30	4.90	3.40	4.50	11.70	0.80	62.70	3.70	100.00
	Σ	21.10				12.50		66.40		100.00
SM513FR	Gew%	4.70	6.50	2.30	5.10	14.70	3.00	58.60	5.10	100.00
	Σ	18.60				17.70		63.70		100.00
	mol%	9.30	6.20	3.40	5.40	12.50	1.70	57.70	3.80	100.00
	Σ	24.30				14.20		61.50		100.00
SWA752FR	Gew%	3.00	7.00		5.50	24.00	3.00	57.50		100.00
	Σ	15.50				27.00		57.50		100.00
	mol%	6.10	6.90		5.90	21.00	1.80	58.30		100.00
	Σ	18.90				22.80		58.30		100.00
VG98/12.2	Gew%		18.60	2.20	4.50	14.80	2.40	53.20	4.30	100.00
	Σ	25.30				17.20		57.50		100.00
	mol%		18.60	3.40	5.10	13.20	1.50	55.00	3.20	100.00
	Σ	27.10				14.70		58.20		100.00
VG98/12.2Li	Gew%	4.50	10.80	2.00	5.00	15.00	2.50	56.00	4.20	100.00
	Σ	22.30				17.50		60.20		100.00
	mol%	8.90	10.30	2.90	5.30	12.80	1.50	55.20	3.10	100.00
	Σ	27.40				14.30		58.30		100.00
SON68FR	Gew%	2.40	11.90	3.00*	4.90	16.90	5.90	54.90		99.99
	Σ	22.00				22.80		54.90		99.99
	mol%	4.99	11.92	2.29*	5.42	15.07	3.59	56.72		100.00
	Σ	24.62				18.66		56.72		100.00

\*) ZnO

Tabelle 8: Fortsetzung KfK-Gläser, Lithiumborosilikatglas (ESM-Glas, USA), Natriumborosilikatgläser aus Jena und von Schott (Mainz), verschiedene Standardgläser; Zusammensetzungen.											
Bezeichnung		Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σ	
WAK1D5	Gew%	3.50	7.10	2.20	5.30	17.60	3.10	60.00	1.20	100.00	
	Σ	18.10				20.70		61.20		100.00	
	mol%	6.982	6.83	3.25	5.63	15.07	1.81	59.53	0.90	100.00	
	Σ	22.69				16.88		60.43		100.00	
ESM-Glas	Gew%	7.29				20.45		72.26		100.00	
	mol%	14.02				16.88		69.10		100.00	
Jena (1)	Gew%	11.69				65.65		22.66		100.00	
	mol%	12.50				62.50		25.00		100.00	
Jena (2)	Gew%	14.43				45.93		39.64		100.00	
	mol%	15.00				42.50		42.50		100.00	
Jena (3)	Gew%	2.87				52.13		45.00		100.00	
	mol%	3.00				48.50		48.50		100.00	
Jena (4)	Gew%	6.35				36.79		56.86		100.00	
	mol%	6.50				33.50		60.00		100.00	
Schott B2521	Gew%	11.94				13.17		74.89		100.00	
	mol%	11.83				11.62		76.55		100.00	
Schott B2548	Gew%	11.88				13.09		75.03		100.00	
	mol%	11.77				11.55		76.68		100.00	
Schott B2549	Gew%	12.00				13.69		74.32		100.01	
	mol%	11.90				12.08		76.02		100.00	
Bezeichnung		Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MgO	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Σ
G74	Gew%	10.52			13.49				75.99		100.00
	mol%	10.13			14.36				75.50		99.99
NRI B-14	Gew%	25.28	2.20	0.51	2.25	0.85	15.67	7.79	45.05	0.15	99.75
	Σ	31.09					23.46		45.20		99.75
	mol%	26.44	1.51	0.82	2.60	0.35	14.59	4.95	48.61	0.12	99.99
	Σ	31.72					19.54		48.73		99.99

Der Grund für die Wahl gerade dieser Zusammensetzungen der Gläser SM58FR, SM513FR, SWA752FR, VG98/12.2, VG98/12.2Li zur HAW-Verglasung ist ein Kompromiß zwischen niedriger Schmelztemperatur, hoher elektrischer Leitfähigkeit und hoher hydrolytischer Beständigkeit. PENTINGHAUS et al. (1984) aber stellten fest, daß die Fritten SM58 und SM513 leicht entglasen. Im Falle des SM58 geht der Entglasung eindeutig eine metastabile Entmischung in zwei amorphe Phasen voraus. Auch in der Glasfritte SM513 und VG98/12.2Li können metastabile Phasentrennungen erzeugt werden. Das Li-freie Grundglas VG98/12 und das geringfügig in der

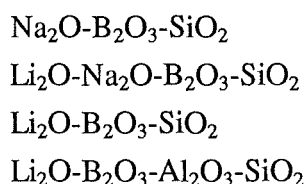
Rezeptur veränderte ebenfalls Li-freie Glas VG98/12.2 zeichnen sich "ganz besonders durch ihre Stabilität gegenüber Phasenumwandlungen aus, sie zeigen keine metastabilen Entmischungen und sie entglasen außerordentlich langsam" (PENTINGHAUS, 1987).

In der Technik sind niedrige Schmelztemperaturen ( $<1100^{\circ}\text{C}$ ) notwendig. Diese Bedingung ist nur für Gläser mit niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten erfüllbar. Eine geringe Schmelztemperatur ist notwendig, um Abgasverluste von Radionukliden möglichst niedrig zu halten und um Korrosion am Wannenmaterial und besonders an den Elektroden (INCONEL 690) einzudämmen. Für die Endlagerung wird ein hydrolytisch beständigeres Glas verlangt. Das bedeutet einen möglichst hohen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Zusätzlich wurde  $\text{Li}_2\text{O}$  einbezogen, um für die Verfahrenstechnik eine gute elektrische Leitfähigkeit zu erreichen und um auch in Bezug der Viskositäten variabel zu sein. Die gewählten Rezepturen entstanden deshalb aus einem Kompromiß zwischen niedriger Schmelztemperatur, guter elektrischer Leitfähigkeit, hinreichender Viskosität in der Schmelze und hydrolytischer Beständigkeit des Glases. Durch Zusatz von  $\text{Li}_2\text{O}$  entsteht die Gefahr der Entmischung in amorphe Phasen. In  $\text{Li}_2\text{O}$ -haltigen Glassystemen ist die Mischungslücke über große Zusammensetzungsbereiche ausgedehnt. Weitere Forderungen der Verfahrenstechnik sind: Die silikatische Flüssigkeit muß im Temperaturbereich von ca.  $900^{\circ}\text{C}$  bis  $1200^{\circ}\text{C}$  frei von Phasentransformationen sein. Es dürfen keine Kristallisations und andere Ausscheidungsprozesse, wie metastabile Entmischungen auftreten. Die Flüssigkeit muß über diesen Bereich geeignete Viskosität und Leitfähigkeit aufweisen, damit bei höheren Temperaturen Konvektion erfolgt, bei niedrigen Temperaturen noch ein Abstich aus dem Ofen möglich ist und über den gesamten Temperaturbereich ausreichend Energie in das System durch direkte Beheizung von Elektroden eingebracht werden kann. Erforderlich ist deshalb die Kenntnis der Funktionen  $\eta=f(T)$  und  $\sigma=F(T)$  ( $\eta$ : Viskosität,  $\sigma$ : elektrische Leitfähigkeit). Gleichzeitig soll das Glas auch noch einigermaßen hydrolytisch beständig sein.

## 3.2. Synthese von Gläsern in Modellglassystemen

### 3.2.1. Synthesemethoden

Die synthetisierten Gläser sind in vier Reihen dargestellt (Abb. 13):



Als Komponenten wurden die Alkalioxide, sowie Boroxid und Aluminiumoxid jeweils auf einer Dreiecksseite zusammengefaßt. Die noch freie Seite gibt den Gehalt in Gew%  $\text{SiO}_2$  an (Abb. 13). Es wurden vier verschiedene Reihen ausgewählt. Als gemeinsames Kriterium ist das Alkali- zu Bor-Verhältnis immer 1:1. Das Verhältnis von (B+Al):Si variiert von 1:1 über 1:2 nach 1:3.

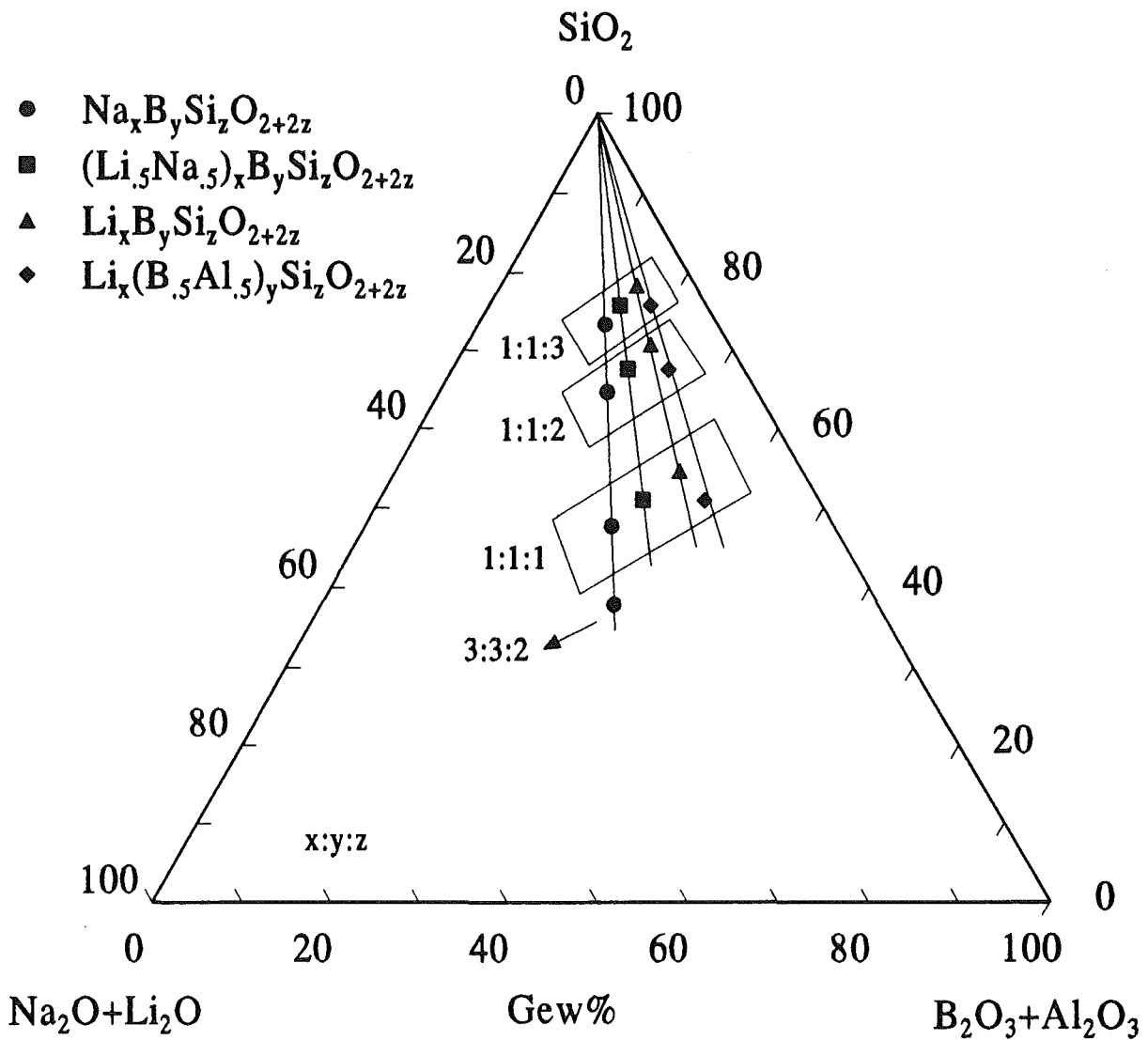


Abb. 13: Darstellung der vier synthetisierten Glasreihen im pseudoternären Diagramm (Na<sub>2</sub>O+Li<sub>2</sub>O), (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), SiO<sub>2</sub>.

#### Aufschmelzversuche

Die Herstellung von Gläsern im Super-Kanthal-Ofen hat sich als die sinnvollste von den mir zur Verfügung stehenden Methoden erwiesen. Die Abbildung zeigt schematisch die Geometrie des verwendeten Super-Kanthal-Ofens (Abb. 14).

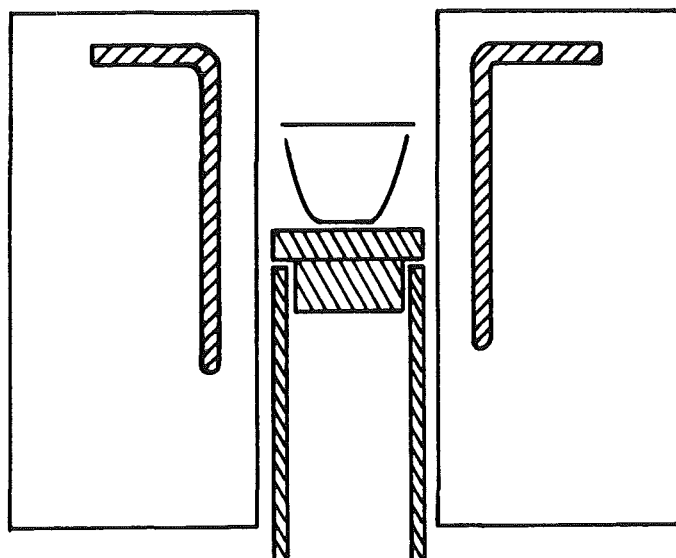


Abb. 14: Geometrie des Super-Kanthal-Ofens.

Die Temperatur wurde mit einem Pt/PtRh-Element (Typ B) vor dem Aufschmelzen mit einer Genauigkeit von  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  gemessen. Der Gradient betrug auf einer Länge von 2cm nur ungefähr  $2^{\circ}\text{C}$ - $3^{\circ}\text{C}$ . Da ich anfangs leider nur über PtRh5- bzw. PtAu5-Tiegel mit einem Inhalt von ca. 20ml Volumen verfügen konnte, sind die meisten Gläser nur in geringen Mengen herstellbar gewesen (10g-15g). Erst später war es möglich bis zu 60g Glas in einem Aufschmelzvorgang herzustellen. Als Startmaterial wurden folgende Substanzen eingesetzt:

$\text{Li}_2\text{CO}_3$	(Merck, pa)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	(Merck, pa)
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	(Merck, pa)
$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	(Merck, pa)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	(Fluka, puriss., >95% $\alpha$ -Form, calciniert bei $1300^{\circ}\text{C}$ )
$\text{SiO}_2$	(Merck, pa).

Hygroskopische Li- und Na-haltige Ausgangssubstanzen wurden im Trockenschrank bei ca.  $110^{\circ}\text{C}$  aufbewahrt, zur Probenbereitung in einem Exsikkator abgekühlt und möglichst schnell im gewünschten stöchiometrischen Verhältnis eingewogen. Nach dem Homogenisieren im Achatmörser und Umfüllen des Gemisches in einen Pt-Tiegel wurde häufig eine geringe Gewichtszunahme festgestellt, die auf Wasser zurückzuführen war, das von der Substanz aus der Umgebungsluft aufgenommen wurde. Im Trockenschrank bei ca.  $110^{\circ}\text{C}$  verschwand diese Feuchte wieder. Der gefüllte Tiegel wurde zunächst offen, ohne Deckel, direkt bei der Schmelztemperatur ca. 40cm tief in den Super-Kanthal-Ofen versenkt. Das Gemisch schäumte 5min bis 10min lang bis es zu einer blasenreichen, aber relativ ruhigen Schmelze zusammensackte. Danach wurde der Tiegel mit einem Pt-Deckel verschlossen und wieder in die Schmelzzone zurückgefahren. Die Gesamtverweildauer bei der Aufschmelztemperatur war verschieden für unterschiedliche Zusammensetzungen und lag zwischen 30min und etwas über 1h. Die Zeiten wurden so gewählt, daß eine möglichst blasenarme Schmelze entstand, die Verdampfungsverluste aber gering blieben. Die Temperaturen waren so, daß ein Großteil der Schmelze aus dem Tiegel in eine Form ausgegossen wer-

den konnte, ohne vorher zu erstarren. 5min bis 10min vor dem Ausgießen wurde der Pt-Deckel entfernt und der Tiegel in die heiße Zone des Ofens zurückgefahren. Dieser Vorgang war notwendig, da der Deckel bei sehr hohen Temperaturen (1400°C bis >1600°C) infolge Pt-Pt-Interdiffusion am Tiegel festhing. Die Zeit für das Abheben des Deckels würde zu lange dauern; die Schmelze wäre nicht mehr gießbar. Nach kurzer Zeit konnte der offene Tiegel wieder aus dem Ofen gefahren und der Inhalt sofort ausgegossen werden. Zwei Bedingungen mußten beim Abkühlen der Schmelze auf jeden Fall eingehalten werden:

- 1) Die Schmelze mußte so schnell wie möglich auf eine Temperatur unterkühlt werden, bei der keine Umwandlungsvorgänge im Glas stattfinden konnten.
- 2) Der Glaskörper sollte eine kompakte, möglichst blasenfreie Gestalt bekommen. Er durfte nicht zerspringen. Spannungen im Glas mußten gering gehalten werden.

Diese beiden Forderungen sind widersprüchlich. Ein sehr schnell abgekühlter Glaskörper enthält große Spannungen, die entweder sofort zum Auseinanderfallen des Körpers führen oder aber zu einem späteren Zeitpunkt z.B. während der Bearbeitung (Sägen, Bohren usw.) oder einfach durch geringe Erschütterungen das Glas zerspringen lassen. Für die Präparation zur Elektronenmikroskopie und für die Temperversuche sind kompakte Glaskörper der Ausdehnung von mindestens 1cm•2cm•0.5cm notwendig. Temperversuche mit zu kleinen Glaskörpern führen bei starker Oberflächenkristallisation zu einem geringeren, brauchbaren Volumen für die Replika-Technik und für die Homogenitätsuntersuchungen nach der Shelyubskii-Methode. Auf Grund dieser Bedingungen wurde versucht, die Schmelze auf geeignetes Material oder in spezielle Formen zu gießen.

Ausgießen der Schmelze auf eine Cu-Platte lieferte unregelmäßig geformte Glaskörper mit gewölbter Oberfläche. Die Wärme wurde zum Teil über die Cu-Platte abgeführt und zum anderen Teil über die umgebende Luft abgeleitet. Bei diesem Verfahren benötigte der Glaskörper allerdings einige Minuten (10min bis 20min), um auf Raumtemperatur abzukühlen. Diese Zeit reichte für Li-reiche Zusammensetzungen schon aus, um Phasentrennungen zu erzeugen. Schnellere Abkühlzeiten konnten mit zylindrisch ausgedrehten Cu- oder Edelstahlblöcken erreicht werden. Abkühlzeiten im Cu- oder im Edelstahlblock lagen immer noch im Bereich von ca. 10 Minuten. Der Cu-Block wurde deshalb mit einem wasserdurchströmbaren Mantel versehen (Abb. 15). Der Vorteil gegenüber oft verwendeten Abkühlformen mit einer Wasser gekühlten Cu-Spirale außerhalb des Cu-Blocks ist die schnelle Ableitung der Wärme in dieser Anordnung, die von der Schmelze über eine nur 2mm-3mm dicke Cu-Wand an das strömende Wasser abgegeben wird. Die Kontaktfläche, warme Cu-Wand - Wasser, ist in dieser Anordnung sehr groß. Schon einige Sekunden nach Eingießen der Schmelze in den zylindrischen Innenraum konnte der Glaskörper herausgelöst werden. Allerdings ist bei dieser Abkühlmethode die Gefahr groß, daß der Glaskörper infolge von Spannungen zerspringt, die durch zu rasche Abkühlung erzeugt wurden. Ein großer Anteil der Glaskörper riß schon während des Abkühlens oder beim Herauslösen aus dem Zylinder. Die Spannungen waren bei weitem größer als beim Abkühlen auf einer Cu-Platte. Häufig begannen die Ränder der Glasscheiben abzuplatzen, da sie mit höherer Geschwindigkeit abgekühlt waren als

das Glasinnere. Die Edelstahlform enthält keinen Wassermantel. Sie wurde dazu benutzt, Schmelzen in vorgeheizter Form (z.B. 600°C) abkühlen zu lassen. Die Abkühlzeit von einigen Stunden ist ein dynamischer Temperprozeß, indem bei Temperaturen um 600°C sicher nicht zu vernachlässigende Veränderungen in der Glasstruktur erzeugt wurden. Strukturveränderungen werden sich umso schneller einstellen, je niedriger die Transformationstemperatur des Glases ist, das heißt je geringer viskos es ist.

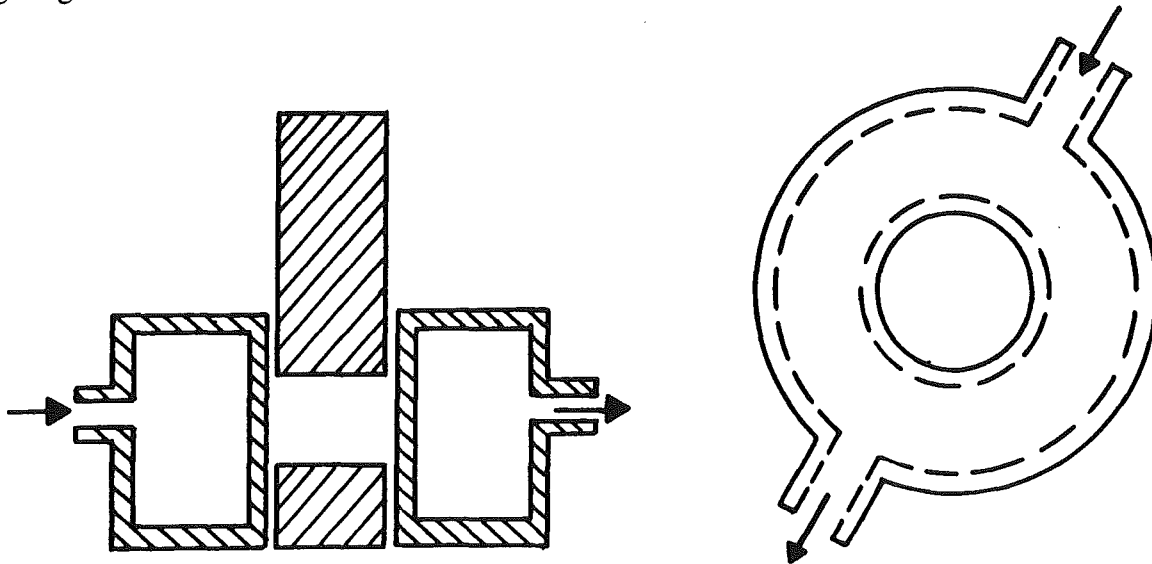


Abb. 15: Zylindrisch ausgedrehter Cu-Block mit Wasserkühlung; Seitenansicht, Aufsicht.

Alle Gläser sind nicht frei von Blasen, da ein Umrühren der Schmelze im Super-Kanthal-Ofen nicht möglich ist. Der Tiegel befindet sich ca. 40cm tief im Ofen. Umrühren nach Herausfahren des Tiegels führt zu großen Verlusten an Schmelze, da wegen zunehmender Zähigkeit erhebliche Substanzmengen am Rührer hängen bleiben.

Der Aufschmelzvorgang im großen PtRh5 Tiegel (100ml) verlief analog. Das Fassungsvermögen des Achatmörser reichte nicht zu einer Homogenisierung solcher großen Mengen an Startmaterial aus. Die eingewogenen Substanzen wurden deshalb in Pyrex-Glasflaschen gefüllt und vermischt während mehrtägiger Rotation. Nach dem Umfüllen in den PtRh-Tiegel blieb feinkörniges Pulver an der Innenwand der Glasflaschen hängen. Durch kurze Ultraschallbehandlung ließ sich ein großer Teil dieses Pulvers zusammenballen und ausschütten. Auch die Reste gelangten mit wenig Aceton in den Tiegel. Tiegel und Inhalt wurden bei ca. 110°C getrocknet und vor dem Aufschmelzen gewogen. Die Schmelze aus dem 100ml Tiegel wurde auf eine Fe-Platte gegossen. Zur Formgebung des Glases wurden Eisenprismen verwendet.

Wurde das SiO<sub>2</sub>-Ausgangsmaterial in der Wolfram-Carbid-Mühle gemahlen, so färbten sich die Gläser durch geringe Co-Gehalte aus dem Abrieb leicht blau, während in der Achatmühle gemahlene SiO<sub>2</sub> farblose Gläser entstehen ließ. Nachdem diese Ursache bekannt war, wurden nur noch Gläser mit SiO<sub>2</sub> hergestellt, das vorher in der Achatmühle zerkleinert worden war.

Die Zusammensetzungen der Gläser (Elementverhältnisse in mol%, Oxidzusammensetzungen in mol% und in Gew%) sind in Tabelle 9 dargestellt.

Tabelle 9: Zusammensetzung der vier synthetisierten Glasreihen in mol%-Elemente, mol%- und Gew%-Oxide.												
	Li	Na	B	Al	Si	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Σ Li <sub>2</sub> O+ Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Σ B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 246.05147g/mol mol% Gew% Oxide		1 20.00	1 20.00		3 60.00		1 12.50 12.60	1 12.50 12.60	1 12.50 14.15		1 12.50 14.15	6 75.00 73.26
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 185.9672g/mol mol% Gew% Oxide		1 25.00	1 25.00		2 50.00		1 16.66 16.66	1 16.66 16.66	1 16.66 18.72		1 16.66 18.72	4 66.67 64.62
NaBSiO <sub>4</sub> 125.88287g/mol mol% Gew% Oxide		1 33.33	1 33.33		1 33.33		1 25.00 24.62	1 25.00 24.62	1 25.00 27.65		1 25.00 27.65	2 50.00 47.73
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub> 317.56431g/mol mol% Gew% Oxide		3 37.50	3 37.50		2 25.00		1 30.00 29.28	1 30.00 29.28	1 30.00 32.88		1 30.00 32.88	1.33 40.00 37.84
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 238.027085g/mol mol% Gew% Oxide	0.5 10.00	0.5 10.00	1 20.00		3 60.00	0.5 6.25 3.14	0.5 6.25 6.51	1 12.50 9.65	1 12.50 14.62		1 12.50 14.62	6 75.00 75.73
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 177.942785g/mol mol% Gew% Oxide	0.5 12.50	0.5 12.50	1 25.00		2 50.00	0.5 8.33 4.20	0.5 8.33 8.71	1 16.66 12.91	1 16.66 19.56		1 16.66 19.56	4 66.67 67.53
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSiO <sub>4</sub> 117.858485g/mol mol% Gew% Oxide	0.5 16.67	0.5 16.67	1 33.33		1 33.33	0.5 12.50 6.34	0.5 12.50 13.15	1 25.00 19.49	1 25.00 29.53		1 25.00 29.53	2 50.00 50.98
LiBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 230.0027g/mol mol% Gew% Oxide	1 20.00		1 20.00		3 60.00	1 12.50 6.50		1 12.50 6.50	1 12.50 15.13		1 12.50 15.13	6 75.00 78.37
LiBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 169.9184g/mol mol% Gew% Oxide	1 25.00		1 25.00		2 50.00	1 16.67 8.79		1 16.67 8.79	1 16.67 20.49		1 16.67 20.49	4 66.66 70.72
LiBSiO <sub>4</sub> 109.8341g/mol mol% Gew% Oxide	1 33.33		1 33.33		1 33.33	1 25.00 13.60		1 25.00 13.60	1 25.00 31.69		1 25.00 31.69	2 50.00 54.71
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 238.08847g/mol mol% Gew% Oxide	1 20.00		0.5 10.00	0.5 10.00	3 60.00	1 12.50 6.28		1 12.50 6.28	0.5 6.25 7.31	0.5 6.25 10.71	1 12.50 18.02	6 75.00 75.71
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 178.00417g/mol mol% Gew% Oxide	1 25.00		0.5 12.50	0.5 12.50	2 50.00	1 16.67 8.39		1 16.67 8.39	0.5 8.33 9.78	0.5 8.33 14.32	1 16.67 24.10	4 66.66 67.51
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub> 117.91987g/mol mol% Gew% Oxide	1 33.33		0.5 16.67	0.5 16.67	1 33.33	1 25.00 12.67		1 25.00 12.67	0.5 12.50 14.76	0.5 12.50 21.62	1 25.00 36.38	2 50.00 50.95



### 3.2.2. Synthesen der silikatischen Gläser

*Natriumborosilikatgläser: NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-, NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-, NaBSiO<sub>4</sub>- und Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Glas*

#### *NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas*

Die Synthesebedingungen für die NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gläser sind in Tabelle 1 (Anhang) aufgeführt. NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gläser sind überwiegend bei ca. 1600°C im Super-Kanthal-Ofen für eine Verweildauer von 1h erschmolzen worden. Sie enthalten wegen der hohen Schmelzviskosität zahlreiche Blasen. Das Glas aber ist farblos und klar. Kleine Schmelzansätze (12g, 15g) wurden auf eine Kupferplatte ausgegossen oder in einem wassergekühlten Kupferzylinder abgekühlt. 60g-Ansätze sind zum Erstarren in eine Eisenform gegossen worden.

Die Gewichtsverluste in Gew% sind bezogen auf das theoretische Gewicht der entkarbonatisierten Einwaage. Sie liegen für NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gläser (Synthesebedingungen: 1600°C und 1610°C) zwischen 4.25Gew% und 5.98Gew% (ohne eingeklammerte Werte: Ausrutscher). Die Gewichtsverluste der Gläser aus dem 60g Ansatz liegen deutlich unter denen der kleinen Ansätze. Das Verhältnis von Schmelzoberfläche zu Volumen ist für einen großen Ansatz geringer. Es verdampfen weniger Komponenten. Schwankungen in den Gewichtsverlustbestimmungen sind auf zwei Ursachen zurückzuführen:

- 1) Beim Ausgießen und Abschrecken ist es nicht immer möglich alles Glas für die Wägung zu erhalten. Es ziehen sich Fäden wegen der hohen Viskosität und infolge von Spannungen springen einige Glasstücke weg. Dadurch entstehen geringfügige Verluste.
- 2) Nicht exakt reproduzierbare Synthesebedingungen der einzelnen Ansätze drücken sich auch in den Schwankungen der Gewichtsverlustbestimmungen aus. Dazu gehören:
  - Temperaturschwankungen,
  - zeitliche Differenzen und
  - Unterschiede im Zeitpunkt des Auflegens und Entfernens des Pt-Deckels.

Diese Differenzen zwischen den Ansätzen haben unterschiedliche Verdampfungsraten zur Folge. Der arithmetische Mittelwert der Gewichtsverluste aus den Versuchen bei 1600°C und 1610°C (12g und 15g Ansätze) errechnet sich für 20 Proben zu 4.97Gew%. Die Standardabweichung beträgt 0.31Gew%. Wird angenommen, daß hauptsächlich NaBO<sub>2</sub> verdampft, so entsprechen 4.97Gew% Verlust etwa 0.186mol NaBO<sub>2</sub> auf 1mol NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Stöchiometrieberechnungen werden im Kapitel Glasanalyse betrachtet.

#### *NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas*

Die Synthesebedingungen für die NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gläser sind in Tabelle 2 (Anhang) dargestellt. Diese Gläser wurden überwiegend bei 1500°C aufgeschmolzen. Auch hier liegen die Verdampfungsverluste für kleinere Ansätze deutlich höher. Der Mittelwert der Verdampfungsverluste für die 12g-

Ansätze (30min Aufschmelzzeit) beträgt 2.69Gew% im Vergleich zu einem 60g-Ansatz mit nur 1.88Gew%. Die Glaskörper sind fast blasenfrei, farblos und klar.

#### *NaBSiO<sub>4</sub>-Glas*

Die Herstellung von NaBSiO<sub>4</sub>-Gläsern gelingt bei niedrigeren Temperaturen (ca. 1150°C) wegen der geringeren Viskosität als die entsprechenden SiO<sub>2</sub>-reicheren Gläser sehr gut (Tabelle 3, Anhang). Die Schmelze ist dünnflüssig und Verdampfungsverluste sind gering (< 1.0Gew%). Unterschiede in der Probenmenge haben keinen großen Einfluß auf die Höhe der Verdampfungsverluste mehr. Die Gläser sind blasenfrei, farblos und klar.

#### *Li-haltige Natriumborosilikatgläser: Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-, Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- und Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSiO<sub>4</sub>-Glas*

##### *Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas*

Li-haltige Natriumborosilikatgläser der Zusammensetzung Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> zeigen nach dem Abkühlen oft eine schwache Opaleszenz, die auf eine Phasentrennung hindeutet. Die Synthesebedingungen sind in Tabelle 4 (Anhang) zusammengefaßt. 12g- und 15g-Ansätze sind bei 1550°C erschmolzen, 60g Ansätze bei 1600°C. Die Gläser enthalten viele kleine Blasen.

##### *Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas*

Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gläser können fast blasenfrei erhalten werden. Ihre Viskosität ist auch bei 1550°C Aufschmelztemperatur schon deutlich geringer als die von Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas. Die Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gläser sind farblos und klar. Sie zeigen kein opaleszentes Verhalten im Tageslicht. Verdampfungsverluste der 60g-Ansätze sind wieder bedeutend geringer als die Verluste der kleinen Ansätze (12g, 15g), (Tabelle 5, Anhang).

##### *Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSiO<sub>4</sub>-Glas*

Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSiO<sub>4</sub>-Gläser zeichnen sich wie die NaBSiO<sub>4</sub>-Gläser dadurch aus, daß sie schon bei niedrigen Temperaturen (1300°C) eine geringe Schmelzviskosität besitzen und damit gut in Formen zu gießen sind. Wegen der niedrigen Aufschmelztemperaturen sind die Verdampfungsverluste sehr gering (Tabelle 6, Anhang). Diese Gläser sind blasenfrei, farblos und klar.

#### *Lithiumborosilikatgläser: LiBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-, LiBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- und LiBSiO<sub>4</sub>-Glas*

Für die Herstellung der Gläser im System Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> wurden ähnliche Schmelztemperaturen gewählt wie für die Li-haltigen Natriumborosilikatgläser. Lithiumborosilikatgläser dieser Zusammensetzung ergeben bei normalen Abkühlgeschwindigkeiten durch Ausgießen auf Metallplatten oder in Metallbehälter oder auch nach Abschrecken im Wasserbad opaleszente Gläser, die in

dicken Schichten weiß, undurchsichtig sind. Sie sind stark phasentrennt. Die sehr niedrigen Verdampfungsverluste (1.36Gew% für  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas, 0.92Gew% für  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas und  $<0.3\text{Gew}\%$  für  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas) zeigen, daß Li in der Lage ist, eine Verdampfung von Boroxiden oder Alkali-Boroxiden im Vergleich zu den Li-haltigen Natriumborosilikat- und reinen Natriumborosilikat-Gläsern enorm zu erniedrigen (Tabelle 7, Anhang).

#### *Al-haltige Lithiumborosilikatgläser: $\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{Si}_3\text{O}_8$ -, $\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{Si}_2\text{O}_6$ -, $\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{SiO}_4$ -Glas*

Gläser im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  benötigen höhere Schmelztemperaturen als entsprechende  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -freie Gläser. Außer  $\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{SiO}_4$ -Glas enthalten alle Gläser unter diesen Versuchsbedingungen Blasen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Gläser sind im Gegensatz zu den reinen Lithiumborosilikatgläsern klar, durchsichtig und farblos. Makroskopisch ergeben sich keine Anzeichen einer Phasentrennung.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  unterdrückt demnach massiv makroskopische Phasentrennungerscheinungen. Die Verdampfungsverluste liegen überwiegend unter 1.0Gew% (Tabelle 8, Anhang).

#### *Lithiumsilikat- und Lithiumsilikatgermanat-Gläser*

Es wurden noch drei binäre Lithiumsilikatgläser mit 12mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 24mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  und 30mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  hergestellt. Im Glas mit 24mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  ist zusätzlich die Hälfte des  $\text{SiO}_2$  gegen  $\text{GeO}_2$  ersetzt, um den Einfluß des  $\text{GeO}_2$  auf die Entmischungstendenz zu prüfen. Die Zusammensetzungen und Herstellungsbedingungen dieser Glasproben sind in Tabelle 9 (Anhang) zusammengefaßt. Lithiumsilikatgläser mit 12mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  sind selbst nach direktem Untertauchen des Tiegels in Wasser nicht ganz klar; eine leichte Opaleszenz ist erkennbar. Gläser mit 24mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  sind stark getrübt, wenn sie in eine Cu-Form oder auf eine Fe-Platte ausgegossen werden. Auch in schneller abgekühlten Gläsern ist immer noch eine Opaleszenz zu sehen. Erst ein Glas der Zusammensetzung 30mol%  $\text{Li}_2\text{O}$  und 70mol%  $\text{SiO}_2$  ist nach dem Ausgießen auf eine Fe-Platte bei Betrachtung im Tageslicht klar. Ersetzt man die Hälfte des Si durch Ge in dem Lithiumsilikatglas der Zusammensetzung 24mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 76mol%  $\text{SiO}_2$ , erhält man unter gleichen Herstellungs- und Abkühlbedingungen ein makroskopisch wesentlich trüberes Glas.

### 3.2.3. Analysen der $(\text{Li,Na})_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser

Eine chemische Analyse der Gläser ist notwendig, da nach dem Aufschmelzprozeß teilweise recht hohe Gewichtsverluste festzustellen sind.

Na und Si konnten mit der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) bestimmt werden. Die Na-Analyse mit der AAS ergab ähnliche Gehalte. Eine Analyse von Li, B, Al und Ge war mir leider nicht möglich. Aber einige Gläser aus dem System  $(\text{Li, Na})_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  sind von Herrn Dr. sc. Alexei Kotelnikov (Institut of Experimental Mineralogy, Chernogolovka, Moscow District) auf Li, Na und B analysiert worden.

Für die RFA- und AAS-Methode sind die Glasproben in einer Wolfram-Carbid-Mühle auf eine Korngröße von ca.  $10\mu\text{m}$  gemahlen und anschließend bei ca.  $110^\circ\text{C}$  getrocknet worden.

Für die RFA-Analyse wurden genau 1g Glasprobe mit genau 6g getrocknetem  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Spectromelt, Fa. Merck) im Achatmörser gemischt. Das Gemenge wurde im Induktionsofen in einem Pt-Tiegel aufgeschmolzen und zu einer Tablette gegossen und das Röntgenfluoreszenz-Signal von Na und Si gemessen. 49 Proben mit silikatischer Matrix dienten als Standards. Die meisten davon sind Gesteine. Der Eichpunkt mit den höchsten Si- und Na-Gehalten ist ein Albit. Im Falle des  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems kann der B-Gehalt (Gew%) aus der Differenz von 100 abzüglich dem Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{SiO}_2$  berechnet werden. Für das  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System müssen die Gewichtsverlustbestimmungen hinzugezogen werden, um den  $\text{Li}_2\text{O}$ - und den  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt zu ermitteln. Der Fehler in der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Bestimmung liegt für RFA-Messungen bei  $\pm 0.13\text{Gew}\%$  und für  $\text{SiO}_2$  bei  $\pm 0.58\text{Gew}\%$ .

Für die Na-Bestimmung mit der AAS wurden ca. 100mg gemahlene Glasprobe eingewogen, bei ca.  $110^\circ\text{C}$  getrocknet und bei  $1050^\circ\text{C}$  mit  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Spectromelt, Fa. Merck) aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wurde in Salzsäure gelöst und auf 100ml aufgefüllt. Eichlösungen (0ppm, 6ppm, 10ppm, 20ppm, 40ppm und 50ppm Na) wurden aus einer 2000ppm Na-Standardlösung angesetzt. Als Ionisationspuffer wurde CsCl-Lösung zu den Eich- und Probenlösungen zugegeben. Die Absorption wurde bei 589nm (Na-Lampe) mit einer Spaltbreite von 0.1mm gemessen. Der Brenner stand um  $90^\circ$  zur Meßrichtung gedreht. Die Eichkurve konnte sehr gut mit einem Polynom zweiten Grades angepaßt werden (quadratischer Term hat aber nur geringes Gewicht).

Li und Na wurden am Institut of Experimental Mineralogy in Chernogolovka ebenfalls mit der AAS-Methode gemessen. Für die Bor-Bestimmung konnte die ICP-Methode angewendet werden.

Tabelle 10 (Anhang) enthält die Analysenergebnisse für die  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser, Tabelle 11 (Anhang) die der  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ - und  $\text{NaBSiO}_4$ -Gläser. Die Analysenergebnisse der Li-haltigen Natriumborosilikatgläser sind in Tabelle 12 (Anhang) und 13 (Anhang) dargestellt. Von den Lithiumboro- und den Al-haltigen Lithiumboro-Silikatgläsern wurden keine chemischen Analysen durchgeführt.

Zur Berechnung der Glaszusammensetzungen aus den Gewichtsverlustmessungen in Kombination mit dem Verdampfungsmodell von ASANO et al. (1989) werden nur die Gewichtsverluste verwendet, für die nach dem Abkühlen der Schmelze ein zusätzlicher Verlust durch wegsprin-

gende Glasteile ausgeschlossen werden konnte (Tabelle 10). Von den Analysedaten werden die RFA- und AAS-Messungen aus Münster und die Mikrosondedaten aus Moskau verwendet.

Tabelle 10: Mittelwerte der Gewichtsverlustmessungen an Gläsern nach dem Aufschmelzen in den Systemen  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Es wurden nur die Daten verwendet, für die ein Wegspringen von Glasbruchstücken während das Abkühlens ausgeschlossen werden kann.

Zusammensetzung (Einwaage)	Ansatz/g	Anzahl verwendeter Meßwerte für den Gewichtsverlust	Mittelwert Gewichtsverlust/g	Standardabweichung/g
$\text{NaBSi}_3\text{O}_8$	12/15	20	4.97	0.57
	60	2	2.86	0.18
$\text{NaBSi}_2\text{O}_6$	12	4	2.69	0.06
	60	1	1.88	-
$\text{NaBSiO}_4$	12/60	4	0.93	0.12
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$	12/15	10	2.74	0.31
	60	2	1.28	0.06
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$	12/15	3	7.45	0.68
	60	5	1.77	0.52
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$	12	3	1.47	0.48
	50	1	0.23	-

Nach ASANO et al. (1989) verdampfen in Natriumborosilikatgläsern hauptsächlich Na und B im Verhältnis 1:1 als  $\text{NaBO}_2$ . Der darstellende Punkt im System  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  verschiebt sich, wie die Analysen zeigen, in Richtung zu höheren  $\text{SiO}_2$ -Werten. Der arithmetische Mittelwert von 20 Gewichtsverlustmessungen der 12g- und 15g-Ansätze beträgt  $4.97(\pm 0.50)\text{Gew}\%$ . Wird angenommen, daß hauptsächlich  $\text{NaBO}_2$  verdampft, so entsprechen  $4.97\text{Gew}\%$  Verlust etwa  $0.186\text{mol NaBO}_2$  auf  $1\text{mol NaBSi}_3\text{O}_8$ . Die Stöchiometrie der Einwaage ändert sich dann folgendermaßen (Tabelle 11). Die Änderungen der Zusammensetzungen für die  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser (60g Ansatz) und  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ - und  $\text{NaBSiO}_4$ -Gläser sind ebenfalls in Tabelle 11 dargestellt. Chemische Analysen korrelieren mit den Na- und B-Verlustrechnungen auf der Grundlage der Gewichtsverlustmessungen und der Verdampfung von  $\text{NaBO}_2$ .

Für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Gläser (12g- und 15g-Ansätze) ergibt der arithmetische Mittelwert (10 Versuche bei  $1550^\circ\text{C}$ , 1h) einen Wert für den Gewichtsverlust von  $2.74\pm 0.314\text{Gew}\%$ .

ASANO et al. (1989) haben im Temperaturbereich von ca.  $530^\circ\text{C}$  bis ca.  $900^\circ\text{C}$  in  $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-3SiO}_2$ -Gläsern (R = Li, Na, K, Rb, Cs) mit der Knudsen-Effusions-Methode verschiedene Verdampfungsspezies charakterisiert. Ein Vergleich der Partialdampfdrücke von  $\text{NaBO}_2$  und  $\text{LiBO}_2$  in  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ - und  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas ergibt zwei parallele Geraden in der Graphik, Temperatur versus  $\log(p)$ , in der die  $\text{LiBO}_2$ -Partialdampfdrücke zu niedrigeren Werten verschoben sind (ASANO et

al., 1989). Die Partialdampfdrücke der Spezies  $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$  und  $\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$  liegen bei noch kleineren Werten, aber die Unterschiede zwischen dieser Li- und Na-Spezies im Partialdampfdruck sind vernachlässigbar gering. In einem Glas, das sowohl Li als auch Na enthält ( $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ ), sind die Verhältnisse ähnlich. Der Partialdampfdruck für  $\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$  ist hier nicht mehr bestimmt worden. Eine  $\text{LiNa}(\text{BO}_2)_2$ -Spezies liegt, wenn es sie überhaupt gibt, unterhalb der Nachweisgrenze, während gemischte  $(\text{BO}_2)_2$  Verbindungen für Na-K, Na-Rb und Na-Cs gefunden wurden. Die Komponenten  $\text{NaBO}_2$  und  $\text{LiBO}_2$  bzw.  $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$  und  $\text{Li}_2(\text{BO}_2)_2$  (?) verdampfen in diesem Temperaturbereich getrennt.

Bei der Verbindung  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  hatte ich einen mittleren Wert von ca. 5Gew% Verlust errechnet. Die Partialdampfdrücke von  $\text{NaBO}_2$  und  $\text{Na}_2(\text{BO}_2)_2$  im reinen  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  verglichen mit denen für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$  haben annähernd die gleichen Werte (ASANO et al., 1989). Es kann daher die Verdampfungsrate der NaB-Komponente im reinen  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  auf die Li-haltige Verbindung übertragen werden.

Bei 750°C beträgt das Verhältnis der beiden Partialdampfdrücke ca. 20. Da die Geraden nicht exakt parallel verlaufen, sondern sich etwas verzüngen, verringert sich dieses Verhältnis. Eine lineare Verlängerung dieser Geraden zu höheren Temperaturen entspricht vielleicht nicht der Wirklichkeit, soll aber hier einmal versucht werden. Bei ca. 1600°C ist das Verhältnis des Partialdampfdruckes von  $\text{NaBO}_2$  zu  $\text{LiBO}_2$  ungefähr auf den Wert 14 gesunken. Es kann nun die Verdampfungsrate der NaB-Komponente im reinen  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  auf die Li-haltige Verbindung übertragen werden.

Wird der Gewichtsverlust pro mol NaB in der Verbindung  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  auf die Mengen NaB in  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$  übertragen, so erhält man einen Wert von 0.0390mol  $\text{NaBO}_2$ . dieses Vorgehen ist nur korrekt, wenn unter vergleichbaren Bedingungen erschmolzen wurde, das heißt ähnliche Ansätze und Schmelztemperaturen. Das entspricht einem Anteil von 2.57Gew% Verlust. Die Differenz zwischen 2.74Gew% und 2.57Gew% wird dann von  $\text{LiBO}_2$  eingenommen (= 0.0035mol  $\text{LiBO}_2$ ). Unter der Annahme, daß die Partialdampfdrücke proportional den molaren Mengen sind, errechnet sich ein Verhältnis von  $\text{NaBO}_2$  zu  $\text{LiBO}_2$  von ungefähr 11. Also eine recht gute Übereinstimmung mit den extrapolierten Daten aus der Veröffentlichung von ASANO et al. (1989). Die Tabelle 11 zeigt die Verschiebungen der Einwaage-Stöchiometrie nach dem Aufschmelzprozeß für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas, einmal unter der Annahme der Verdampfung von  $\text{LiBO}_2:\text{NaBO}_2$  im Verhältnis 1:14 und einmal unter der Annahme der Verdampfung im Verhältnis 1:1. Chemische Analysen bestätigen das Modell von ASANO et al. (1989) der ungleichmäßigen Verdampfung von  $\text{LiBO}_2$  und  $\text{NaBO}_2$ . Chemische Analysen und Modellrechnungen mit einem Verdampfungsverhältnis von 14:1 für  $\text{NaBO}_2:\text{LiBO}_2$  bestätigt auch für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Gläser (60g Ansätze) und für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Gläser den Trend der überwiegenden Verdampfung der Na-haltigen Komponente.

Für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas wurden keine Berechnungen durchgeführt, da der Gewichtsverlust mit 0.23Gew% sehr gering ist.

Tabelle 11: Berechnungen der Zusammensetzungen aus Gewichtsverlustmessungen in Kombination mit dem extrapolierten Verdampfungsmodell von ASANO et al. (1989) und Vergleich mit analytischen Ergebnissen und idealen Werten.										
(Einwaage)	Anmerkungen	Ansatz	Gew%				mol%			
			Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1)	12g/15g		10.79	12.12	77.09		10.67	10.67	78.66
	2)			10.17	12.28	77.53		10.06	10.82	79.12
	3)			12.60	14.15	73.25		12.50	12.50	75.00
	1)	60g		11.59	13.01	75.40		11.48	11.47	77.05
	2)			11.02	14.05	74.93		10.93	12.41	76.67
	3)			12.60	14.15	73.25		12.50	12.50	75.00
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1)	12g/15g		15.82	17.77	66.41		15.80	15.80	68.44
	2)			14.82	16.21	68.96		14.76	14.38	70.86
	3)			16.66	18.72	64.62		16.67	16.67	66.66
	1)	60g		16.08	18.06	65.86		16.06	16.06	67.87
	2)			15.89	18.34	65.77		15.88	16.32	67.80
	3)			16.66	18.72	64.62		16.67	16.67	66.66
NaBSiO <sub>4</sub>	1)	12g/60g		24.41	27.41	48.18		24.78	24.77	50.45
	2)			23.43	28.79	47.78		23.82	26.06	50.11
	3)			24.62	27.65	47.73		25.00	25.00	50.00
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1a)	12g/15g	3.12	5.45	13.56	77.87	6.20	5.22	11.57	77.00
	1b)		2.86	5.71	13.35	77.85	5.71	5.50	11.45	77.34
	1c)		3.19	5.44	13.53	77.86	6.34	5.21	11.54	76.92
	2)	-	5.43	-	78.34	-	-	-	-	
	3)	3.14	6.51	14.62	75.73	6.25	6.25	12.50	75.00	
	1c)	60g	3.16	6.01	14.12	76.71	6.29	5.76	12.06	75.89
2)	3.13		5.67	-	-	-	-	-	-	
3)	3.14		6.51	14.62	75.73	6.25	6.25	12.50	75.00	
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1c)	60g	4.24	8.06	18.95	68.75	8.40	7.70	16.12	67.77
	2)		3.99	7.81	-?	-	-	-	-	-
	3)		4.20	8.71	19.56	67.53	8.33	8.33	16.66	66.67

1) Zusammensetzung aus Gewichtsverlust und Verdampfung von NaBO<sub>2</sub>.  
1a) Zusammensetzung aus Übertrag Gewichtsverlust NaBO<sub>2</sub> aus reinem Natriumborosilikatglas in Kombination mit Gesamtgewichtsverlust in Li-haltigem Natriumborosilikatglas.  
1b) Zusammensetzung aus Gewichtsverlust und Verdampfung von LiBO<sub>2</sub>:NaBO<sub>2</sub>=1:1.  
1c) Zusammensetzung aus Gewichtsverlust und Verdampfung von LiBO<sub>2</sub>:NaBO<sub>2</sub>=1:14 (aus ASANO et al., 1989).  
2) Analytische Bestimmungen.  
3) Ideale Werte.

### 3.2.4. Synthese von Gläsern im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

Für die Natrium- und Lithiumgermanatgläser wurden analoge Zusammensetzungen wie für die Natrium- und Lithiumborosilikatgläser gewählt (Abb. 16). Das Alkali- zu Bor-Verhältnis beträgt immer 1:1. Das B:Si-Verhältnis variiert zwischen 1:3 und 1:1.

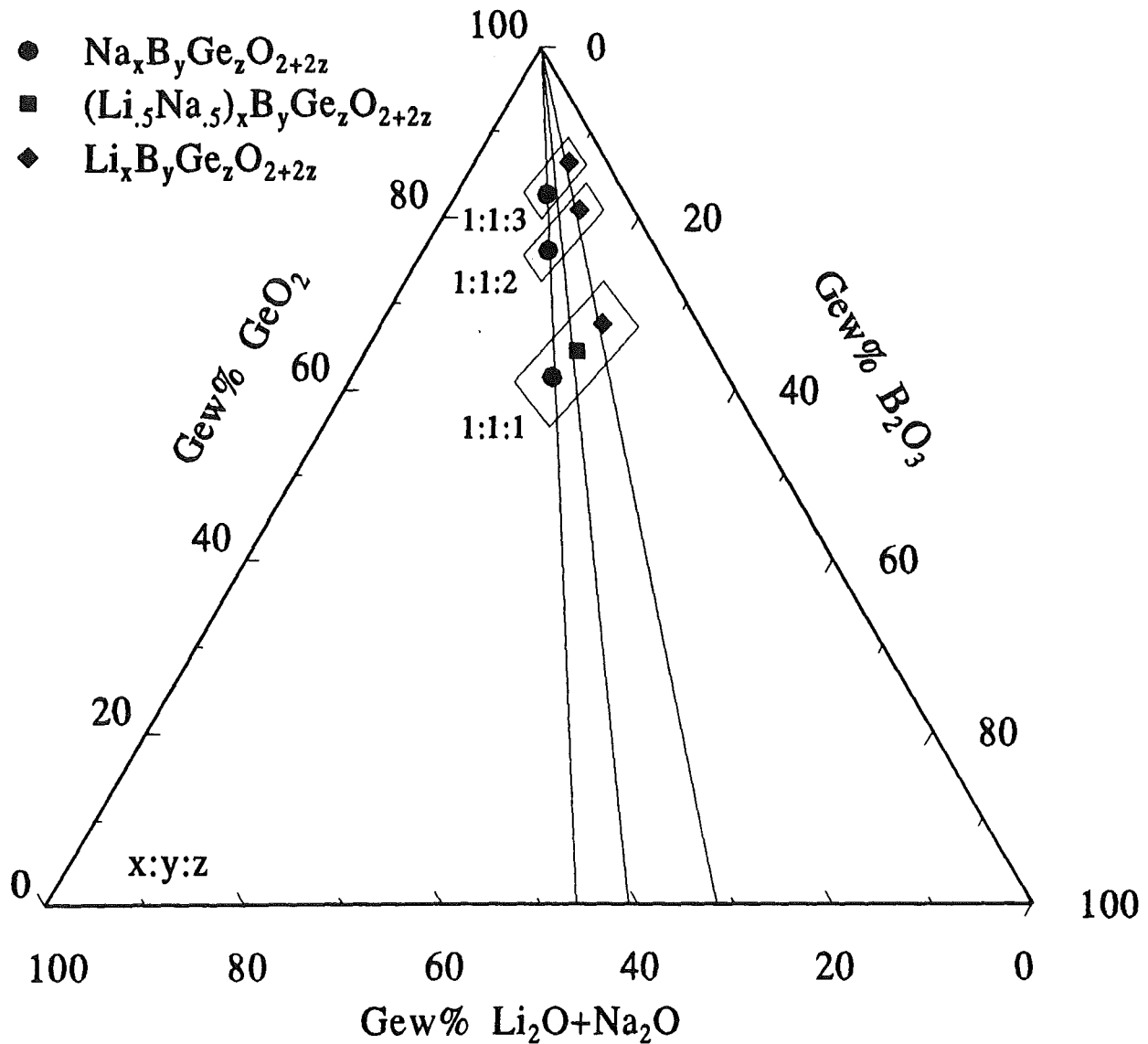


Abb. 16: Natrium-, Li-haltige Natrium- und Lithium-Borogermanatgläser sind in einem ternären (pseudoternären) Dreiecksdiagramm dargestellt. Das Alkali- zu Bor-Verhältnis ist 1:1. Das B:Si-Verhältnis variiert zwischen 1:3 und 1:1. Die Angaben sind in Gew%.



In Tabelle 12 sind die Zusammensetzungen der Natrium-, Li-haltigen Natrium- und Lithium-Borogermanatgläser dargestellt:

Tabelle 12: Zusammensetzungen in mol% Elemente, mol% und Gew% Oxide der synthetisierten Natrium-, Li-haltigen Natrium- und Lithium-Borogermanatgläser									
	Li	Na	B	Ge	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	ΣLi <sub>2</sub> O +Na <sub>2</sub> O	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GeO <sub>2</sub>
NaBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 379.56497g/mol		1	1	3		1	1	1	6
mol%		20.00	20.00	60.00		12.50	12.50	12.50	75.00
Gew% Oxide						8.16	8.16	9.17	82.67
NaBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 274.97617g/mol		1	1	2		1	1	1	4
mol%		25.00	25.00	50.00		16.66	16.66	16.66	66.67
Gew% Oxide						11.27	11.27	12.66	76.07
NaBGeO <sub>4</sub> 170.38737g/mol		1	1	1		1	1	1	2
mol%		33.33	33.33	33.33		25.00	25.00	25.00	50.00
Gew% Oxide						18.19	18.19	20.43	61.38
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BGeO <sub>4</sub> 162.363g/mol	0.5	0.5	1	1	0.5	0.5	1	1	2
mol%	16.67	16.67	33.33	33.33	12.50	12.50	25.00	25.00	50.00
Gew% Oxide					4.60	9.54	14.14	21.44	64.42
LiBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> 363.5162g/mol	1		1	3	1		1	1	6
mol%	20.00		20.00	60.00	12.50		12.50	12.50	75.00
Gew% Oxide					4.11		4.11	9.58	86.31
LiBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> 258.9274g/mol	1		1	2	1		1	1	4
mol%	25.00		25.00	50.00	16.67		16.67	16.67	66.66
Gew% Oxide					5.77		5.77	13.44	80.79
LiBGeO <sub>4</sub> 154.3386g/mol	1		1	1	1		1	1	2
mol%	33.33		33.33	33.33	25.00		25.00	25.00	50.00
Gew% Oxide					9.98		9.98	22.55	67.77

Natriumborogermanatgläser der Zusammensetzung  $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaBGe}_2\text{O}_6$  und  $\text{NaBGeO}_4$  sind sowohl selbst synthetisiert als auch vom Kernforschungszentrum zur Verfügung gestellt worden. Als Ausgangsmaterial wurden folgende Substanzen verwendet:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	pa (Merck)
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	pa (Merck)
$\text{GeO}_2$	suprapur

Die Substanzen wurden eingewogen, im Achatmörser homogenisiert, in einen Pt95Rh5-Tiegel umgefüllt und bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet. Bei  $1010^\circ\text{C}$  und einer Aufschmelzdauer von 40min entsteht nach dem Ausgießen in eine Fe-Form ein blasenfreies, klares und farbloses  $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ -Glas. Die  $\text{NaBGe}_2\text{O}_6$ - und  $\text{NaBGeO}_4$ - Gläser sind bei  $1020^\circ\text{C}$  in 25 Minuten bzw. in 30 Minuten aufgeschmolzen worden (Tabelle 14, Anhang). Sie sind ebenfalls klar, farblos und blasenfrei.

Von der Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$  sind drei Glasproben hergestellt worden. Für die Synthese wählt man am günstigsten  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  pa (Merck),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  pa (Merck) und  $\text{GeO}_2$  suprapur. Die Aufschmelzbedingungen sind ähnlich wie bei dem  $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ -Glas:  $1000^\circ\text{C}$ , 30min.

Die Schmelztemperaturen und -zeiten liegen für die Lithiumgermanatgläser der Zusammensetzung  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiBGe}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiBGeO}_4$  bei ca.  $1000^\circ\text{C}$  und 40min bis 45min. Auch hier entstehen klare, farblose und blasenfreie Glaskörper beim Ausgießen in eine Eisenform. Ausgangsmaterialien waren hier  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  pa (Merck),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  pa (Merck) und  $\text{GeO}_2$  suprapur.

### 3.3. Methoden für den Nachweis von Entmischungen

#### 3.3.1. Elektronenmikroskopische Präparation und Untersuchungsmethoden

##### 3.3.1.1. Grundlagen

Für den Nachweis von Entmischungen in Gläsern kommen hauptsächlich Durchstrahlungselektronenmikroskope zur Anwendung, da ihr Auflösungsvermögen mit ca.  $5\text{\AA}$  wesentlich besser ist als bei Reflexions-, Emissions- und Auflichtelektronenmikroskopen. Ein Hauptproblem der Transmissionselektronenmikroskope liegt darin, daß nur geringe Präparationsdicken (50 bis  $1000\text{\AA}$ ) durchstrahlt werden können. Die Proben müssen deshalb in sehr dünner und kleiner Form vorliegen. Untersuchungen von Bruchflächen sind nicht direkt möglich. Es muß der Umweg über die Abdrucktechnik gewählt werden. Zur Darstellung der Glasstruktur ist es daher ganz besonders wichtig, eine geeignete Auswahl von direkten und indirekten Präparationstechniken zu finden, die mögliche Fehler in der Abbildung gegenseitig ausschließen. Dazu gehört auch die perfekte Beherrschung dieser Techniken. Im Folgenden sind die verschiedenen Präparationsverfahren in direkte und indirekte Methoden eingeteilt und beschrieben:

## *Direkte Präparationsmethoden*

Voraussetzung für eine wirklichkeitsgetreue Abbildung der Glasstruktur ist eine ausreichende Stabilität der Glasprobe bei Beschuß mit beschleunigten Elektronen. Veränderungen in der Glasprobe unter dem Elektronenstrahl liefern zusätzliche strukturelle Einzelheiten, die nicht mehr der primär vorhandenen Glasstruktur zugeordnet werden können, oder sie zerstören primäre Strukturelemente. Kann eine solche Strahlschädigung nicht ausgeschlossen werden, so müssen auf jeden Fall indirekte Präparationstechniken hinzugezogen werden.

### a) Streupräparate

Das zu untersuchende Probenmaterial kann direkt zu feinem Pulver zermahlen werden und wird über Suspensionen durch Sedimentation, Zerstäubung, Ultraschallvernebelung oder durch Abklatschen auf einem Objektträger verteilt. Der Objektträger besteht meistens aus einem kreisförmigen Kupfernetz, das mit einer dünnen organischen Folie überzogen ist. Diese Folie muß entweder vor oder nach dem Auftragen und Eintrocknen der Proben-Suspension mit einer leitfähigen Schicht (z.B. C) bedampft werden. Die Folie soll möglichst keine Wechselwirkungen mit den beschleunigten Elektronen haben, so daß ihre Eigenstruktur unsichtbar bleibt. Die Probe muß so fein gemahlen werden, daß die einzelnen Körner von den beschleunigten Elektronen durchstrahlt werden können. Speziell für die Untersuchungen von entmischten Gläsern ist es sinnvoll auf das fein gemahlene Glas ein geeignetes Ätzmittel einwirken zu lassen, so daß Phasen bestimmter chemischer Zusammensetzung bevorzugt gelöst werden. Dadurch ist es möglich, die gegenüber dem Ätzmittel resistenter Phase zu isolieren und ihre geometrische Beschaffenheit besser zu studieren. Das geätzte Gut kann nach dem Auswaschen des Ätzmittels als Suspension auf den Objektträger gebracht werden. Das Suspensionsmittel sollte sich dem Probenmaterial gegenüber inert verhalten und eine Koagulation verhindern. Geeignete Suspensionsmittel sind z.B. Wasser (nicht bei feuchtigkeitsempfindlichen Gläsern), Ethanol und Petroleum.

### b) Dünnschnitte

Ultradünne Schnitte für das TEM werden mit besonders konstruierten Ultramikrotomen hergestellt. Die in Kunstharz eingebettete Probe wird mit einem speziell geschliffenen Diamanten abgespannt und in einem Flüssigkeitstrog aufgefangen. Die erreichbare Präparatdicke liegt im Bereich zwischen 30nm und 80nm (FROMME H. G., Elektronenmikroskopie - Ein Überblick - , *unveröffentlichtliches Skriptum*)

### c) Dünnbrasen

Durch Dünnbrasen von Glasproben zu Glasfolien können sehr dünne Proben erhalten werden. Das dünneblasene Präparat beinhaltet aber nicht mehr die ursprünglichen glasstrukturellen Details, sondern repräsentiert die Strukturveränderungen, hervorgerufen durch die Dauer und die Höhe der Temperatur beim Blasvorgang.

#### d) Splitterkanten

Gläser zeigen einen muscheligen Bruch, der zu spitz auslaufenden scharfen Splitterkanten führt. Die äußeren Enden dieser Kanten sind oft dünn genug für eine Durchstrahlung mit Elektronen. Das elektronenmikroskopische Bild einer Splitterkante tröpfchenförmig entmischten Glases wird eine dunkle Tropfenphase und eine helle Matrix zeigen, wenn die Dichte der Tropfen größer als die Dichte der Matrix ist, eine helle Tropfenphase und eine dunklere Matrix, wenn die Tropfen eine geringere Dichte als die Matrix besitzen. Die Massendickendifferenz in Strahlrichtung bestimmt also die Helligkeiten der strukturellen Details. Die Tropfenphase erscheint auch hell im Bild, wenn die Tropfen herausgebrochen, oder durch chemische Lösung entfernt worden sind. Auch bei der Glasherstellung eingeschlossene Blasen erscheinen heller als die Matrix. Hat die durchstrahlbare Strecke eine Dicke, die ein Vielfaches der Ausdehnung von Strukturelementen im Glas entspricht, so wird man ein Elektronenkontrastbild dieser Überlagerung beobachten. Das wirkliche Gefüge läßt sich aus einem solchen Bild kaum rekonstruieren.

#### e) Dünnen mit Ionenstrahlen

Ein mechanisch dünn geschliffenes Glaspräparat (ca. 25µm stark) rotiert in einer Vakuumkammer. Seine Oberfläche wird dabei von einem ionisierten Ar-Strahl einseitig abgetragen. Der Einfallswinkel des Ar-Strahls sollte zwischen 10° und 15° liegen, da in diesem Bereich die Struktur der Probe minimal geschädigt, das heißt verändert wird. Nach einer bestimmten Einwirkzeit entstehen in der Probe, die auf ein Cu-Netz aufgeklebt wurde, in den Maschen des Netzes Löcher. An den Rändern dieser Löcher ist die Probe ausreichend dünn, so daß die Elektronen die Glasprobe hier durchdringen können.

Ionengedünnte Präparate unterliegen der Gefahr, auf dem Weg zur Abbildung zweimal strukturell verändert zu werden:

- durch thermische Belastung beim Beschuß mit Ar-Ionen
- durch Aufnahme von Energie der beschleunigten Elektronen.

#### *Indirekte Abbildungsverfahren*

Unter indirekter Abbildung versteht man die Untersuchung eines Oberflächenabdruckes. Ausführliche Beschreibungen der verschiedenen Aufdampf- und Oberflächenabbildungstechniken finden sich bei MAHL (1940a,b; 1942; 1945; 1960), KÖNIG und HELLWIG (1950), KÖNIG (1953), REIMER (1959, 1967), SEELIGER (1950), WEBER und FRAGSTEIN (1958), WILLIAMS und WYCKHOFF (1946), ZWORYKIN und RAMBERG (1941), .

Inhomogenitäten in Gläsern werden bei einem Bruch auf der Oberfläche freigelegt. Das Oberflächenrelief kann durch geeignete chemische Ätzung noch verstärkt werden. Gelingt es auf die Oberfläche eine Schicht zu bringen, die sich dem Relief anpaßt und sich leicht wieder ablösen läßt, so erhält man einen Abdruck der Probe. Voraussetzungen für einen originalgetreuen Abdruck sind folgende Eigenschaften des aufzubringenden Materials:

- wahrheitsgetreue Nachbildung des Oberflächenreliefs der Probe erfordert sehr dünne Schichten
- keine chemischen Wechselwirkungen mit dem Probenmaterial
- hohe mechanische Festigkeit und chemische Beständigkeit
- leichte Wiederablösbarkeit von der Probenoberfläche, möglichst ohne Formveränderung oder Zerstörung, gelingt besser bei größeren Schichtdicken
- keine sichtbare Eigenstruktur, d.h. die Elemente der Eigenstruktur müssen kleiner sein als die abzubildenden Inhomogenitäten der Probe oder als das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskops
- starker Kontrast bei Bestrahlung mit Elektronen, d.h. das Abdruckmaterial muß selbst in dünnen Schichten über ein gutes Streuvermögen für Elektronen verfügen
- große Ausbeute an brauchbaren Präparaten
- vielseitiger Anwendungsbereich

#### a) Einstufige Abdruckpräparate

Bei den einstufigen Verfahren unterscheidet man zwischen Filmabdrücken mit Eigenschichten:

##### 1) Oxidabdrücke

und Filmabdrücken mit Fremdschichten:

##### 2) Lackabdrücke (Kollodium, Formvar, Movital)

##### 3) Aufdampfschichten (SiO, C, PtC, PtIrC).

zu 1) Die Oxidabdrücke, entwickelt von MAHL (1940c) und WALKENHORST (1947) spielen nur bei der Herstellung von Eigenschichten von Metallen eine Rolle und werden deshalb hier nicht weiter betrachtet.

zu 2) Der Lackabdruck wurde von MAHL (1940a, 1942) eingeführt. Eine Lösung von z.B. Nitrocellulose in Amylacetat wird über die Probenoberfläche gegossen. Der Lackfilm trägt auf der einen Seite den Abdruck der Oberfläche und ist auf der anderen weitgehend eingeebnet (KÖNIG, 1953). Der Film wird danach mechanisch oder chemisch von der Oberfläche beseitigt. Bei den Lackabdrücken (Kollodium, Formvar, Movital) ist immer eine Nachbeschattung (Schrägbedampfung) mit kontrastverstärkenden Mitteln wie z.B. WO<sub>3</sub> oder PtIr notwendig.

##### zu 3) Aufdampfschichten

##### SiO-Filme

Durch Aufdampfen von Silicium-Monoxid im Vakuum (HAß und KEHLER, 1949) können mechanisch, chemisch und thermisch stabile Abdrücke von Oberflächen erhalten werden. Die SiO-Filme besitzen auch keine im Elektronenmikroskop sichtbare, störende Eigenstruktur. Die SiO-Abdrucktechnik ist aber ungeeignet für silikatische Oberflächen, da die Trennung der aufgedampften Schicht von der Probe aufgrund hoher chemischer Ähnlichkeit kaum möglich ist. Die Silica-Replika-Technik wurde in Verbindung mit Polystyren zuerst von HEIDENREICH und PECK

(1943) beschrieben. Ein modifiziertes Abdruckverfahren für SiO zur Darstellung biologischer Membranen wurde von HEINMETS (1949) vorgestellt.

### Kohle-Filme

Die erste Beschreibung von Kohle-Filmen stammt von KÖNIG (1948), KÖNIG und HELWIG (1951). Das Aufbringen der Schichten geschieht nach dieser Beschreibung durch Glimmentladung in Benzoldampf. Es entstehen zunächst Polymerisate aus Kohlenwasserstoffen, die durch eine nachfolgende thermische Behandlung in Kohle-Filme umgewandelt werden. Heute werden Kohle-Aufdampfschichten nach dem von BRADLEY (1954) abgeänderten und vereinfachten Verfahren hergestellt. Die Kohlen werden durch Spannfedern leicht gegeneinander gedrückt und heizen sich an den berührenden Spitzen durch einen Stromdurchgang (30A-80A bei ca. 6V) im Hochvakuum bis zur Sublimation auf.

Nach REIMER (1967) erhält man nach sorgfältiger Ausglühung der Kohlen und bei schneller Verdampfung im guten Vakuum "graue" Kohleschichten, die stabiler sind als "braune", die im schlechten Vakuum und bei unausgeglühten Kohlen entstehen. Als gutes Vakuum nennt VOGEL (1965) den Wert 1 bis  $3 \cdot 10^{-5}$  Torr.

Bei der Kohleverdampfung tritt eine starke Streuung der Kohlenstoffatome auf, die nicht durch die schon bei einem Vakuum von  $10^{-5}$  Torr ausreichende mittlere freie Weglänge erklärt werden kann. REIMER (1967) vermutet, daß sich aus kälteren Teilen des Kohlestabes eine Gaswolke absondert, an der dann schnellere C-Atome gestreut werden. Durch diese starke Streuwirkung gelangen die C-Atome auch in Bereiche der Oberfläche, die geometrisch im Schatten der Bestrahlungsrichtung liegen. Das ergibt insgesamt eine dünne gleichmäßige Schicht, in der aber die kontrastfördernde Schattenwirkung bei der Abbildung verlorengegangen ist.

Auf der Tatsache, daß Kohle auf einer Oberfläche, die mit Öl bestrichen ist, nicht haftet, beruht ein einfaches Verfahren zur Abschätzung der Dicke der aufgedampften Schicht nach Bradley. Eine mit Hochvakuumumpfenöl bestrichene Bruchfläche liegt neben einer unbehandelten Fläche. Die auf die unbehandelte Fläche aufgedampfte Kohle-Schicht hat eine Dicke von ungefähr  $100 \text{ \AA}$ , wenn gerade ein Helligkeitsunterschied zwischen beiden Flächen erkennbar ist. Selbstverständlich müssen rauhere Oberflächen mit einer dickeren Kohle-Schicht versehen werden, damit ein Zusammenhalt der C-Atome zustande kommt.

Vorteile der heute häufig angewandten Kohlebedampfung sind die im Vergleich zur SiO-Schicht geringere Eigenstruktur, der weniger aufwendige Bedampfungsvorgang, die geringere Schichtdicke und die bei silikatischen Proben einfachere Ablösung des Kohlehäutchens. Die Auflösungsgrenze bei Kohle-Aufdampfschichten liegt bei  $50-60 \text{ \AA}$ .

PFEIFFER (1955) erzeugt Kohle-Aufdampfschichten aus dem Lichtbogen. Die Kohlen berühren sich nicht wie im Verfahren nach BRADLEY (1954) und Modifikationen durch andere Autoren, sondern haben einen bestimmten Abstand, der so gewählt werden muß, daß im Hochvakuum ein Lichtbogen zwischen den Enden überspringen kann. Nach PFEIFFER (1955) kommt man mit geringen Stromstärken aus und kann die Bedampfungszeit besser regulieren.



SKATULLA und HORN (1960) drehten das Ende eines Kohlestabes auf einen kleineren Durchmesser und hingen in ca. 2-3mm Entfernung vom Ende der Elektrode einen Ring oder Bügel aus PtIr-Draht. Bei Stromdurchgang schmilzt der Bügel zu einem Tropfen zusammen, der an der Unterseite des Kohlestabes hängt. PtIr und C verdampfen nun gleichzeitig. Die Kohle verdampft vom Ende der Elektrode und PtIr ca. 2-3mm davon entfernt. Bei der verbesserten Methode wird ein PtIr-Draht in eine Bohrung im verdünnten Kohleschaft eingehängt, so daß sich bei Aufheizung diese Bohrung mit PtIr füllt. Direkt neben der Bohrung wird der Kohleschaft eingekerbt, so daß hier die Kohleelektrode ihre dünnste Stelle und damit den höchsten elektrischen Widerstand hat. Die simultane Verdampfung von PtIr und C geschieht jetzt fast von der gleichen Quelle. Durch den Iridium-Zusatz können dünnere Filme erhalten werden, da Ir in der Lage ist mehr Kohlenstoff zu lösen als Pt. Das Molverhältnis der Platinmetalle zu dem Kohlenstoff sollte 1:1 betragen, damit jedes Pt-Teilchen allseitig von C-Atomen umgeben ist und umgekehrt. Dadurch wird eine Sammelkristallisation der Platinmetalle verhindert. Das entspricht etwa 85Gew% PtIr und 15Gew% C. Durch Verschiebung des PtIr-Drahtes weg von dem Ende, also von der heißesten Stelle der Kohleelektrode, kann der PtIr-Gehalt in der Mischschicht allerdings nur qualitativ eingestellt werden.

Bei der Schrägbeschattung entstehen scharfe Schatten, da sich die Platinmetalle bevorzugt an den zur Verdampferquelle gerichteten Oberflächenkonturen ablagern. Gleichzeitig liefert die Kohle durch ihre Eigenschaft "um die Ecke zu kriechen" auch in den Schattengebieten einen dünnen Film, der den Abdruck zusammenhält.

BACHMANN et al. (1960) und GROTHE et al. (1961) verwendeten für die Herstellung von PtC-Mischschichten zwei geometrisch unterschiedlich angeordnete Verdampfungsquellen. Die Kohleverdampfung wird mit einem sehr geringen Strom betrieben, so daß deren Aufdampfzeit größer ist als die des Platins. Das Platin ist dann in einer schmalen Zone der Kohleschicht unmittelbar über der Probenoberfläche eingebaut. Die länger andauernde Kohlebedampfung dient dann nur noch der Verstärkung des Abdruckfilms.

#### b) Zweistufige Abdruckpräparate (Matrizenabdruck)

Matrizenverfahren werden überwiegend dann angewendet, wenn Filmabdrücke nicht vom Objekt abhebbar sind oder das Objekt nicht löslich ist. Nach REIMER (1967) kommen folgende Stoffgruppen für die Erstellung einer Matrize in Frage:

- 1) Kollodium und Formvar: Eindunstung aus Lösungsmitteln
- 2) Folien, die mit Lösungsmittel so weich werden, das sie auf die Objektoberfläche gedrückt werden können und das Relief formgetreu nachbilden
- 3) Polymerisationsfähige Stoffe, die nach dem Auftragen erst auspolymerisieren
- 4) Metallaufdampfschichten (z.B. Cu, Ag)

Diese Matrizen sollen so dick sein, daß sie einfach von der Oberfläche abgezogen werden können. Von diesem Abdruck wird dann nach dem oben beschriebenen einstufigen Abdruckverfahren (Schrägbeschattung) ein Film hergestellt. Nach dem Herauslösen der Matrize bleibt der Film zurück. Die Matrize soll einerseits möglichst dick sein, damit sie gut abziehbar ist. Andererseits



verhindert das ein rasches Weglösen der Matrize unter dem im zweiten Verfahren aufgetragenen Film. Es kommt dann häufig zur Quellung während des Auflösens. Abhilfe geschieht durch Auftragen einer dünnen Matrize auf die Objektoberfläche. Dieser Abdruck wird dann durch eine zweite haftende Schicht verstärkt, die nach dem Abziehen der Matrize und vor der Herstellung des Film-Abdrucks wieder entfernt wird, so daß später nur noch die dünne Matrize problemlos wegzulösen ist.

### 3.3.1.2. Angewendete Präparationstechniken

Für die TEM-Untersuchungen wurde ein Philips EM400T mit 120kV Beschleunigungsspannung eingesetzt. In der Dissertation kommen folgende elektronenmikroskopische Präparationsmethoden zur Anwendung:

- 1) Streupräparate als direkte Abbildungsmethode.
- 2) Ionengedünnte Präparate als direkte Abbildungsmethode.
- 3) PtIrC-Abdruckverfahren als indirekte Methode zur Darstellung von Glasbruchflächen nach einem modifizierten Verfahren von HORN (persönl. Mitt.).

SAKKA (1983) veröffentlichte eine Studie, in der unterschiedliche Präparationsmethoden für TEM-Untersuchungen an identischen Glasproben in verschiedenen Laboratorien durchgeführt wurden. Abbildungen mit der Replika-Methode von den unterschiedlichen Laboratorien stimmten nicht so gut überein wie die Bilder direkt durchstrahlter, ionengedünnter Gläser, was auf die schwierige Präparation der Abdrücke zurückzuführen ist. Aber SAKKA (1983) erwähnte auch mögliche Strahlen- oder Temperatur-Schäden bei Präparationen mit dem Verfahren der Ionendünung. KÜHNE und SKATULLA (1959) konnten mit direkten Abbildungsverfahren Entmischungen in Natriumborosilikatgläsern nur undeutlich beobachten, da "Ordnungszahlen und Atomgewichte der Elemente, die in den einzelnen Glasphasen angereichert sind, sich nicht genug unterscheiden, um einen guten Kontrast hervorzubringen." VOGEL et al. (1982) geben eine kritische Betrachtung elektronenmikroskopischer Untersuchungen an Gläsern mit der Replikamethode.

#### 3.3.1.2.1. Streupräparate

Cu-Netze sind mit einer Formvar-Folie beschichtet und mit Kohlenstoff bedampft worden. Geringe Mengen Glasbruchstücke werden mit Ethanol in einem kleinen Achatmörser gemahlen. Ein Tropfen der Glaspulver-Ethanol-Suspension wird mit einer Glaskapillare auf ein beschichtetes Cu-Netz aufgetragen und eingetrocknet. An dünnen Splitterkanten der Glasprobe können transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt werden.

#### 3.3.1.2.2. Ionengedünnte Präparate

Von einigen Glasproben wurden Dünnschliffe angefertigt (25µm bis 30µm dick). Die dünnen Glasplättchen wurden vorsichtig in Aceton abgelöst und Teile davon mit Uhu-Hart auf Cu-Netze

geklebt. Das Cu-Netz mit der Glasprobe wird unter möglichst flachem Winkel von zwei Seiten mit einem ionisierten Ar-Strahl gedünnt. Die Präparation ist beendet, wenn in dem Glasscheibchen Löcher zu beobachten sind. An den Rändern dieser Löcher ist die Probe ausreichend dünn für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen. Die Probe muß jetzt zur besseren Ableitung der Elektronen noch mit einem dünnen Film aus Kohlenstoff bedampft werden. Bei ionenge-dünnten Präparaten besteht die Gefahr einer Schädigung durch den Beschuß mit Argon-Ionen.

### 3.3.1.2.3. Die Abdruckpräparation

Die Präparationstechnik zur Anfertigung von Repliken ist in den ersten Jahresberichten detailliert beschrieben worden (GÖTTLICHER, 1991, 1992, unveröffentlicht). Herr Ing. L. HORN hat mir eine sehr ausführliche Einweisung in die Abdruckpräparation für die Elektronenmikroskopie von Gläsern während eines einwöchigen Aufenthaltes im Institut für Glaschemie der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena vermittelt. Herr HORN unterstützte mich auch beim Aufbau und der Modifizierung einer eigenen Bedampfungsanlage auf der Grundlage der UNIVEX300 von Leybold. Die Grundeinheit besteht aus:

- Drehschieber-Vakuumpumpe TRIVAC D8B mit einem Auspuff-Filter
- Turbo-Molekularpumpe TURBOVAC 150 mit einem elektronischen Frequenzwandler TURBOTRONIK NT 150
- Stromversorgungsgerät AS 052
- Pumpstand-Steuerung
- Rezipienten (Grundplatte mit Glashaube und Implosionsschutz).

In die Grundplatte wurden folgende Teile eingebaut:

- Kombiverdampfer (serienmäßig) mit Spezialverdampfer (Eigenbau)
- Brechvorrichtung mit Drehdurchführung (Eigenbau)
- Drehdurchführung (serienmäßig) mit Blende (Eigenbau)
- Drehdurchführung (serienmäßig) mit isoliertem Al-Drahtbügel (Eigenbau)
- Stromzufuhr für hochfrequente Spannung (Eigenbau).

Für die Verdampfung der Kohle und der PtIr-Legierung wurde nach Angaben von Herrn HORN ein Spezialverdampfer in der Mechanikwerkstatt des Institutes für Mineralogie der WWU Münster gebaut (Abb. 18). Der Verdampfer besteht überwiegend aus polierten Messingteilen. Die Spektralkohle mit der anhaftenden PtIr-Perle wird mit Federn gegen ein massives, zylindrisches Mo-Stück gedrückt.

Zur Erzeugung von frischen Glasbruchflächen im Vakuum ist eine Brechvorrichtung mit Drehdurchführung notwendig. Diese Entwicklung stammt ebenfalls von Herrn Ing. L. HORN. Die Brechvorrichtung besteht aus zwei Klemmbacken zum Einspannen der Glasprobe und einem Brechhebel, der mit einem Handrand von außen verschoben werden kann (Abb. 19). Das Material dieser Brechvorrichtung ist polierter VA-Stahl. Die Klemmbacken können auch zum Einspannen von geätzten Glasbruchflächen eingesetzt werden. Der Verdampfer wird an einen serienmäßig ge-

lieferten Kombiverdampfer angebaut. Der Anbau empfiehlt sich, da dort schon die Stromzufuhr in den Rezipienten realisiert ist. Die Brechvorrichtung wird in ca.  $45^\circ$  zu dem Verdampfer angeordnet. Die Probe soll ca. 6cm bis 8cm von der Verdampfungsquelle entfernt sein (Abb. 20).

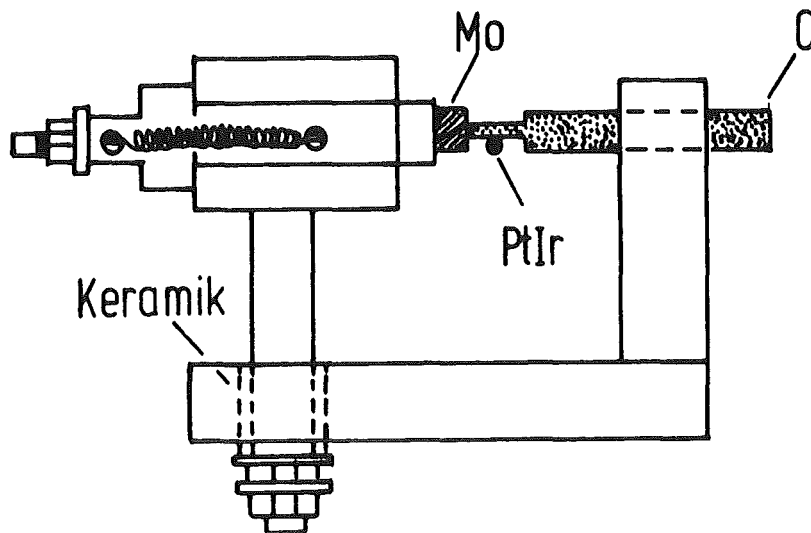


Abb. 18: Spezialverdampfer zur Erzeugung von PtIrC-Mischschichten nach Herrn Ing. L. HORN (Jena); Nachbau Münster.

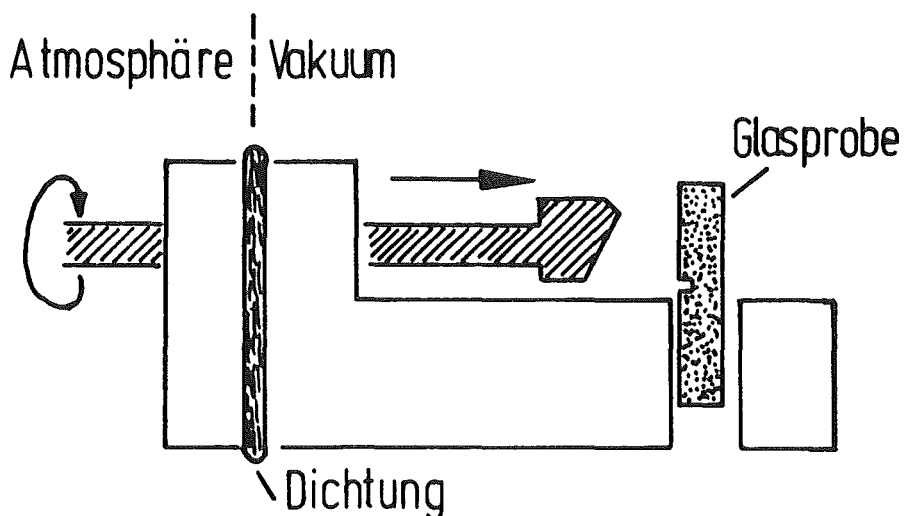


Abb. 19: Brechvorrichtung aus poliertem VA-Stahl zur Erzeugung frischer Glasbruchflächen im Hochvakuum nach Herrn Ing. L. HORN (Jena); Nachbau Münster.

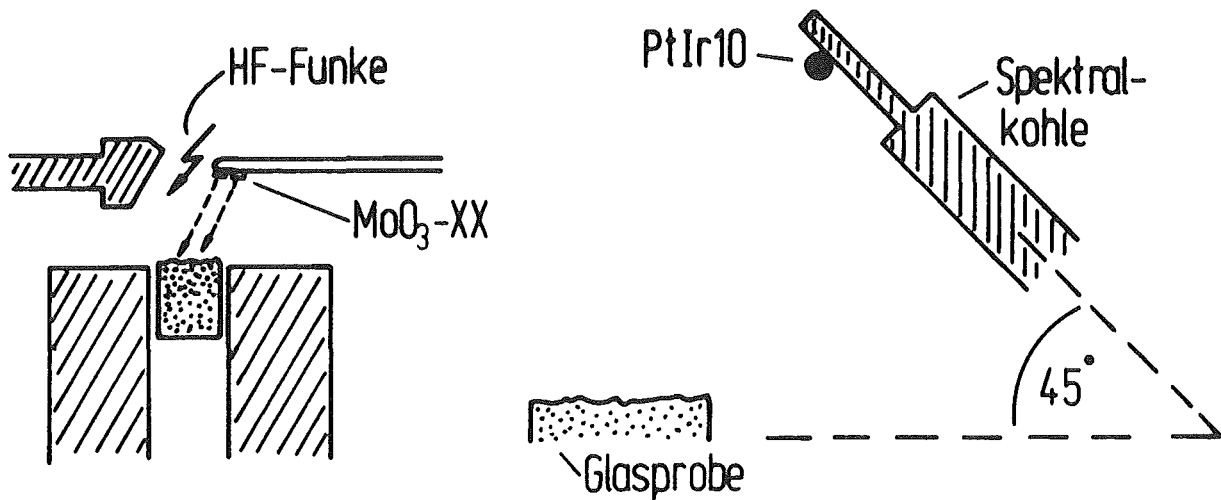


Abb. 20: Verdampfungsanordnung mit Glasbruchfläche, Kohlestab, Blende und Al-Drahtbügel zum Aufstreuen der  $\text{MoO}_3$ -Kristalle.

Eine zweite Durchführung dient zum Vor- und Wegdrehen einer Blende zwischen Verdampfer und Brechvorrichtung. Sie soll Kontamination der Probenoberfläche während des Ausheizens des Kohlestabes verhindern. Mit einer Drehdurchführung kann ein vom Rezipienten isolierter Al-Draht ca. 0.5mm vor die Glasbruchfläche geschwenkt werden. Der Al-Draht ist vor dem Evakuieren mit  $\text{MoO}_3$  beraucht worden. Durch Anlegen einer hochfrequenten Spannung zwischen Brechvorrichtung und Al-Draht wird ein Funkenprung induziert, in dem einige  $\text{MoO}_3$ -Kristalle auf die Glasbruchfläche springen. Die hochfrequente Spannung wird mit einem Zündtransformator erzeugt und über eine vakuumdichte Stromdurchführung (Ausführung Herr HORN) an den Al-Draht geleitet.  $\text{MoO}_3$ -Kristallflächenabdrücke sind in elektronenmikroskopischen Untersuchungen strukturlos und eignen sich deshalb besonders gut zur Überprüfung der Eigenstruktur der Bedampfungsschicht. Sie werden als Referenzflächenabdrücke verwendet, als Kriterium dafür, ob eine feine Struktur der Abdruckschicht einer Glasoberfläche eine Folge der Bedampfung ist, oder ob sie tatsächlich das Gefügebild der Probe wiedergibt.

Im Rezipienten ist trotz vieler Durchführungen ohne Ausheizvorrichtung ein Vakuum von kleiner als  $1 \cdot 10^{-5}$  mbar in 2h bis 3h Laufzeit zu erreichen. Nach ca. 12h beträgt das Vakuum weniger als  $1 \cdot 10^{-6}$  mbar. Für die Kohleverdampfung ist ein Vakuum von  $10^{-5}$  mbar ausreichend. Wird während des Evakuierens mit Stickstoffgas (Reinheit 4.8) gespült, erhält man in kürzerer Zeit ein gutes Vakuum. Nach dem Bedampfungsvorgang wird ausschließlich mit Stickstoffgas geflutet.

Die Abdruckpräparation ist im folgenden Blockbild in ihren Schritten dargestellt (Abb. 21):

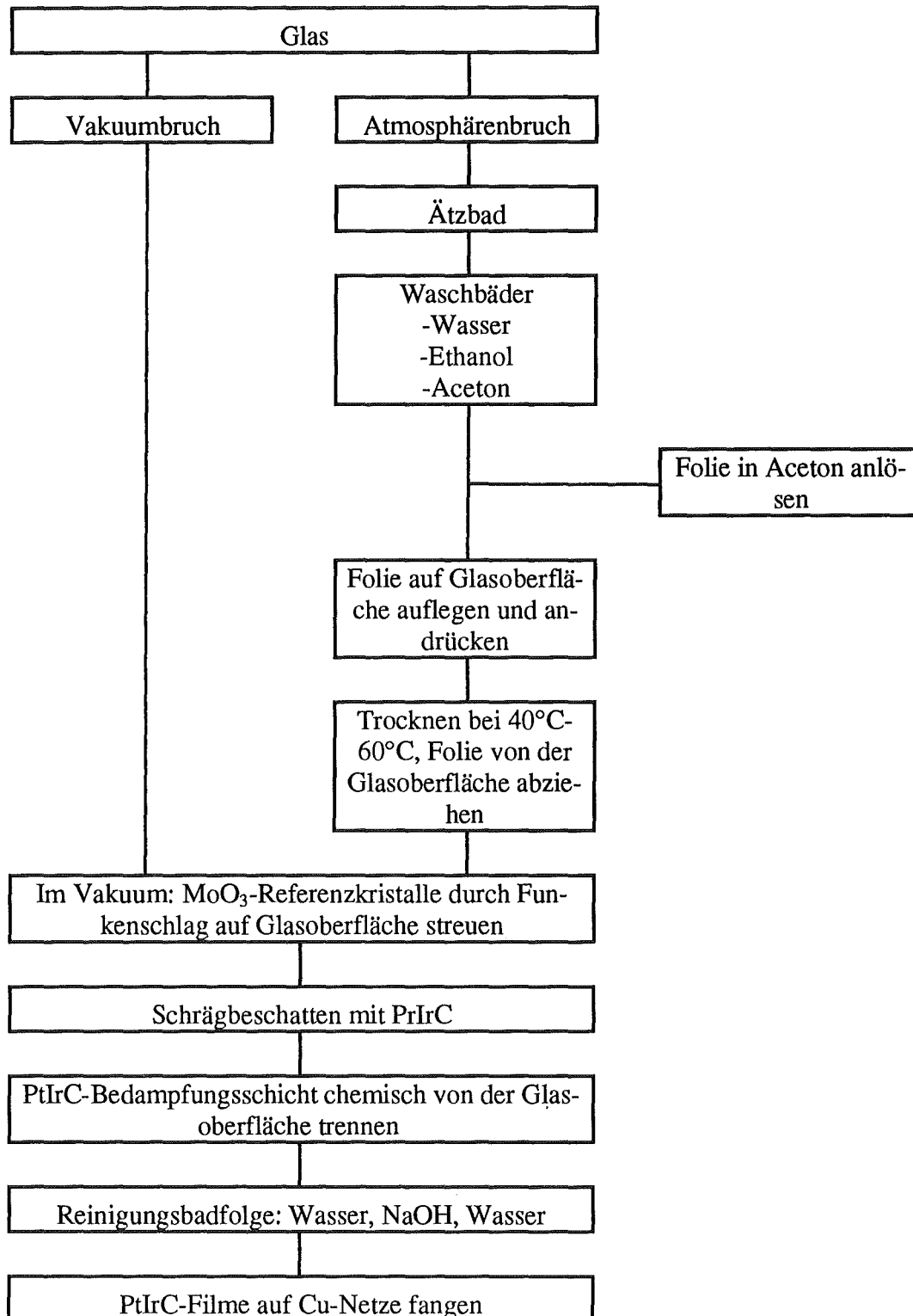


Abb. 21: Schritte der Abdruckpräparation (nach HORN, persönl. Mitt.; modifiziert).

Zur Abdruckpräparation muß die Glasprobe erst gesägt werden, so daß zwei parallele Flächen entstehen. Die geeignete Größe ist ein Glasquader mit den Außenmaßen  $2\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ . Für einen Atmosphären- und Vakuumbruch wird das vordere Drittel der Probe ca. 1mm tief eingesägt. Glasbruchflächen werden hier auf zwei unterschiedliche Weisen erzeugt und behandelt; Atmosphärenbruch geätzt und Vakuumbruch.

#### *Geätzter Atmosphärenbruch*

Das Glasstück wird an der eingesägten Stelle gebrochen. Die frische Bruchfläche wird sofort in das Ätzmittel (verdünnte HF-Lösung, verdünnte  $\text{HNO}_3$ -Lösung oder Mischungen aus beiden) getaucht. Der Ätzvorgang wird gestoppt, indem das Glasstück anschließend in zwei Wasserbädern (deionisiertes Wasser), in ein Ethanol- und in ein Acetonbad getaucht und bewegt wird. Zur Reinigung der Glasoberfläche und zum Schutz vor der Atmosphäre wird das Glasstück aus dem Acetonbad genommen, auf eine mit Aceton leicht angelöste Kunststoffolie gedrückt und bei ca.  $40^\circ\text{C}$  bis  $60^\circ\text{C}$  eine viertel Stunde getrocknet. Die Folie wird abgezogen, Verunreinigungen befinden sich jetzt an der Folie. Die Glasprobe wird sofort in der Bedampfungsanlage positioniert und die Evakuierung beginnt. Im Vakuum können dann über den Al-Draht  $\text{MoO}_3$ -Kristalle als Referenzkörper durch Funkenschlag auf die Glasoberfläche überspringen.

#### *Vakuumbruch*

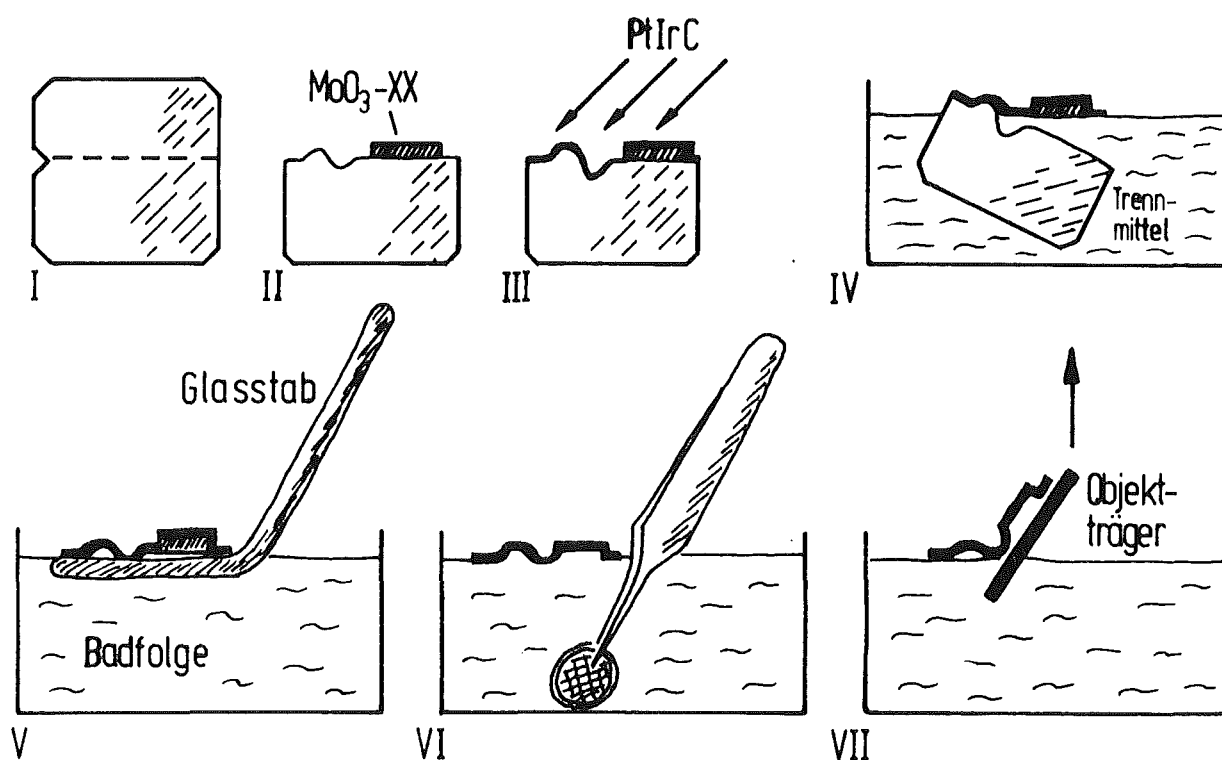
Die eingesägte Glasprobe wird in die Brechvorrichtung eingespannt, wie in Abbildung 20 gezeigt. Der Rezipient wird evakuiert. Nach Erreichen eines guten Vakuums (besser als  $1 \cdot 10^{-5}\text{mbar}$ ) wird der überstehende, eingesägte Teil der Probe mit dem Hebel abgebrochen. Die Glasoberfläche kann nun, wie schon beschrieben, mit  $\text{MoO}_3$ -Kristallen dekoriert werden.

#### *Bedampfung*

Zur Bedampfung wird Spektralkohle mit einem Durchmesser von ca. 5mm verwendet. Ein Ende der Kohle wird auf eine Länge von 7mm auf eine Dicke von 1.6mm abgedreht. An das abgedrehte zylindrische Ende schweißt man eine PtIr-Perle, indem ein PtIr-Draht (Pt80Ir20-Legierung,  $\varnothing 0.2\text{mm}$ ) in Wechselstromkontakt mit der Kohle gebracht wird (siehe Abb. 18). Die so vorbereiteten Spektralkohlestäbe werden in den Spezialverdampfer eingespannt. Im Hochvakuum wird die Kohle zunächst bei einer primären Gleichspannung von 50V (entspricht ca. 5.45V, sekundär) für eine Dauer von  $2 \cdot 4\text{s}$  bei vorgeklappter Blende ausgeheizt. Anschließend wird die Blende entfernt und ca. 4s bis 6s lang bei einer primären Spannung von 90V (entspricht ca. 7.37V, sekundär) bedampft. Die Entfernung Verdampfer - Probe betrug in allen Fällen ca. 8cm. Nach dem Bedampfen wird der Rezipient mit Stickstoffgas geflutet.

Die aufgedampfte PtIrC-Schicht konnte in den meisten Fällen mit verdünnter HF- oder HF/ $\text{HNO}_3$ -Lösung abgelöst werden. Wenn die Glasoberfläche eine sehr ausgeprägte Topologie zeigt, konnten manchmal nur kleine Stückchen der Schicht selbst mit konzentrierter HF-Lösung nur nach langen Verweilzeiten von der Probenfläche getrennt werden. Die Schichten lösen sich,

indem das Glasstück vorsichtig in das Bad mit dem Lösungsmittel eingetaucht wird (Abb. 22). Es darf dabei keine Flüssigkeit auf die Oberfläche der Bedampfungsschicht gelangen, sondern sie soll zwischen Glasbruchfläche und PtIrC-Film kriechen und ihn aufschwimmen lassen. Der abgelöste Film wird mit einem Glasstab herausgefischt und zum Spülen in ein Wasserbad gegeben. Aufschwimmen der Schicht in verdünnter NaOH-Lösung (0.3n bis 1n) ist notwendig, wenn MoO<sub>3</sub>-Kristalle auf die Glasoberfläche gestreut wurden. Sie haften jetzt an der PtIrC-Schicht und werden durch NaOH-Lösung herausgelöst. Die Schicht wird nun noch einmal auf eine Wasseroberfläche übertragen und mit Cu-Netzchen aufgefangen. Die Verwendung von feinmaschigen Cu-Netzchen (400Mesh) empfiehlt sich, da bei zu groben Maschen die Schichten während des Eintrocknens zum größten Teil zerplatzen. Die Abdrücke sind nun so zubereitet, daß sie im Transmissionselektronenmikroskop untersucht werden können.



**Abb. 22:** Glasbruch (I), MoO<sub>3</sub>-Kristalle aufstreuen (II), Bedampfen (III), Ablösen der aufgedampften Schichten (IV), Reinigen der Schicht und Herauslösen der MoO<sub>3</sub>-Kristalle in NaOH-Lösung (V). Auffangen der Schichten auf Cu-Netze (VI, VII); (nach HORN, persönl. Mitt., modifiziert).

#### *Erläuterungen zur Bildinterpretation*

Zur Interpretation der MoO<sub>3</sub>-Referenzabdrücke ist folgendes zu beachten: Die Kristalle sollen beim Dekorieren möglichst parallel zur Probenoberfläche zum Liegen kommen, sonst kann es zu Fehlinterpretationen der Abdrücke kommen. Wird der Abdruck eines parallel liegenden MoO<sub>3</sub>-Kristalls im TEM betrachtet, so hat er die gleiche Helligkeit beim Durchstrahlen mit Elektronen wie die umgebende Probe. Lag der Kristall aber irgendwie schräg auf der Bruchfläche, dann er-

scheint der Abdruck dunkler, da der  $\text{MoO}_3$ -Abdruck und Teile des Probenabdruckes übereinanderliegen und gemeinsam durchstrahlt werden. Es entsteht also ein sich überlagerndes Bild von der  $\text{MoO}_3$ -Oberfläche und der Probenoberfläche. Die  $\text{MoO}_3$ -Kristalle scheinen dann den Abdruck des Gefüges der Probe mit Eigenstruktur der PtIrC-Schicht und zusätzlich noch einmal die Eigenstruktur im Abdruck der  $\text{MoO}_3$ -Fläche zu besitzen (Abb. 23). Solche Bilder sind dann als Referenzabdrücke unbrauchbar. Selbstverständlich hängt das resultierende Bild auch von der Lage der schräg dekorierten  $\text{MoO}_3$ -Kristalle zur Bedampfungsrichtung ab.

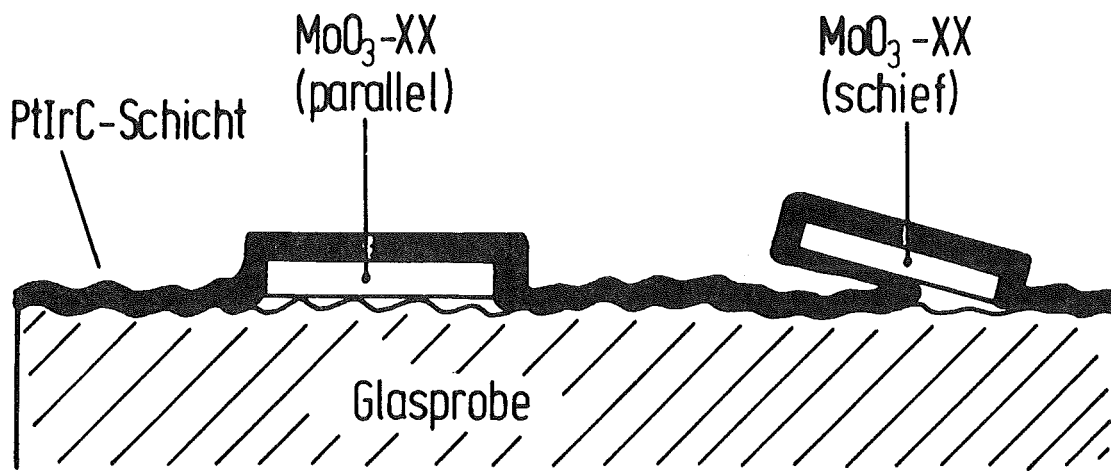


Abb. 23: Parallel und schräg zur Bruchfläche liegende  $\text{MoO}_3$ -Kristalle. Schematisch ist die PtIrC-Bedampfungsschicht eingezeichnet, hier mit senkrechter Bedampfungsrichtung.

Der Toplogiekontrast im TEM entsteht, indem unterschiedliche dicke Stellen des PtIrC-Films durchstrahlt werden. PtIrC-Ablagerungen unterschiedlicher Dicke bilden sich während der Schrägbedampfung einer morphologisch ausgeprägten Fläche. Die Verteilung von PtIrC bei Erhebungen und Vertiefungen ist abhängig von dem Ausmaß der Erhebungen und vom Bedampfungswinkel. Bei konstantem Bedampfungswinkel und -abstand ergeben sich unterschiedliche Dickenverteilungen für niedrige und hohe Erhebungen und Vertiefungen (Abb. 24). Für Erhebungen gibt es ab einer bestimmten Grenzhöhe (festgelegt hauptsächlich durch den Bedampfungswinkel, aber auch durch die Form der Erhebung) einen der Verdampfungsquelle abgewandten Schattenraum, der außerhalb des Objektes liegt, indem sich kein oder nur wenig Material ablagern kann (Abb. 24a). Dieser Schatten wird mit abnehmender Höhe des Objektes immer kleiner, bis er verschwindet. Das Bild zeigt jetzt nur noch graduelle Unterschiede im Kontrast, da die Dicke kontinuierlich abnimmt (Abb. 24b). Für sehr tiefe Objekte gibt es eine der Verdampfungsquelle zugewandte scharf abgegrenzte Schattenfläche innerhalb des Objektes (Abb. 24c). Dieser scharfe Schatten geht in eine kontinuierliche Abstufung über, wenn das Objekt weniger tief ist.



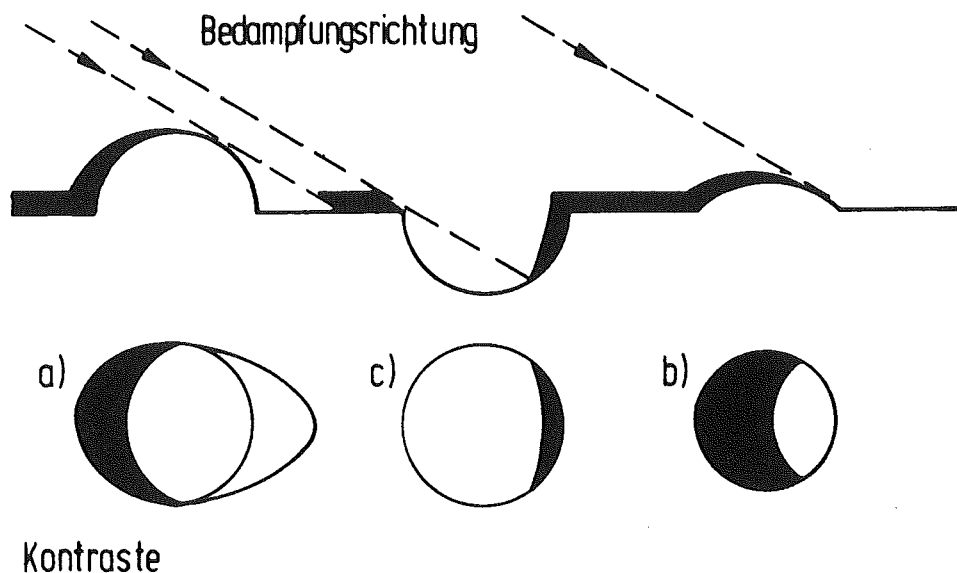


Abb. 24a,b,c: Verteilung der Schichtdicken bei Schrägbeschattung unterschiedlich hoher und tiefer bogenförmiger Objekte.

Komplizierter ist die Kontrastentstehung für übereinanderliegende kugelförmige Objekte, wie sie zum Beispiel bei intensiven Ätzungen entstehen können. Zur Vereinfachung sind die Schaubilder für senkrechte Bedampfung gezeichnet. Die Mitte in Abbildung 25a ist genauso hell wie die Umgebung, da die PtIr-Schicht nur einmal durchstrahlt wird (1). Am Rand des Abdruckes wird die Schicht zwei- bis dreimal durchstrahlt (2). Es entsteht ein dunkler Ring. Erscheint der Kugelabdruck in einer Ansammlung von Kugeln gleich hell wie die Umgebung, so lag die Kugel auf anderen Kugeln (Abb. 25b).

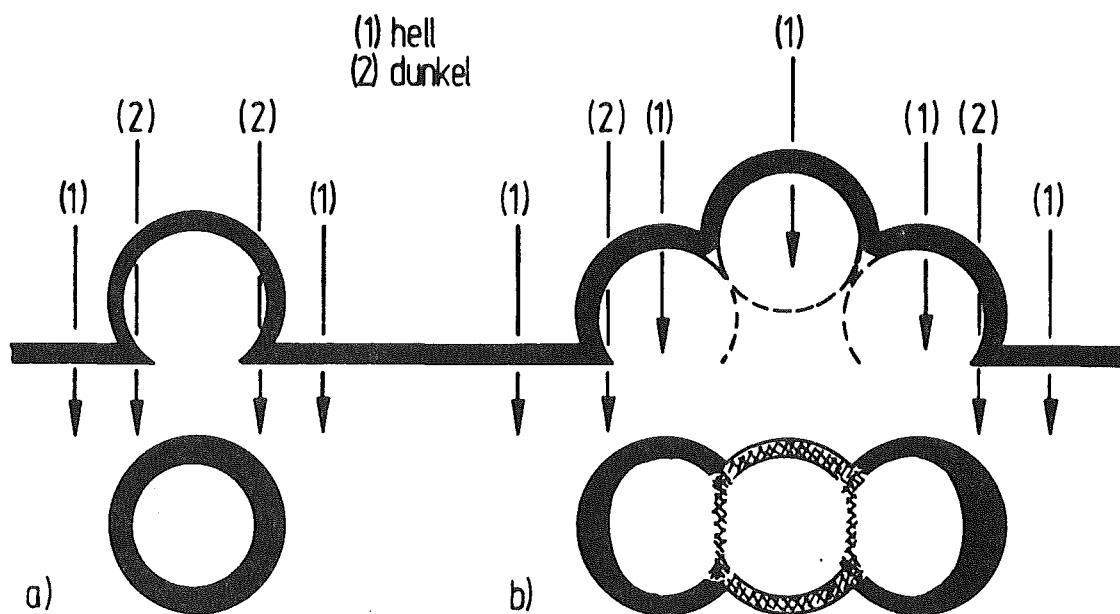


Abb. 25a, b: a) Abdruck und Kontrast (dunkler Ring) im TEM-Bild eines stark herausgeätzten Tröpfchens. b) Abdruck und TEM-Kontrastbild dreier dicht zusammenliegenden stark herausgeätzten Tröpfchen.

Im Vakuumbruchabdruckbild sieht man häufig Bruchversetzungen (auch "Bruchfahnen" genannt). Bruchlinien, die links und rechts neben den Tröpfchen vorbeilaufen, treffen sich nicht immer auf der gleichen Höhe. Diese Bruchlinien werden als Bruchversetzungen hinter den Tröpfchen sichtbar (Abb. 26).



Abb. 26: Bruchversetzungen hinter Tröpfchen-Entmischungen.

Vergleicht man Oberflächenabdruckbilder eines ungeätzten entmischten Glases (Vakuumbruch) mit einer geätzten Fläche, so kann man aus der Intensität der nach der Ätzung eventuell noch vorhandenen Bruchversetzungen Aussagen darüber machen, wie stark die Matrix im Vergleich zu den Entmischungskörpern angegriffen wurde. Die Tröpfchen können im Gegensatz zur ungeätzten Probe vollständig aufgelöst sein. In der Matrix aber ist die Bruchversetzung in ihrer Intensität nur wenig schwächer geworden. Das spricht für eine gegenüber dem Ätzmittel relativ unempfindliche Matrix und läßt eventuell Rückschlüsse auf die Chemie der Matrix und der Entmischungskörper zu.

An einem TEM-Negativ einer Vakuumbruchfläche eines tröpfchenförmig entmischten  $\text{LiBSiO}_4$ -Glases wurden für eine Vertiefung (Tröpfchen beim Vakuumbruch herausgebrochen) und für eine Erhebung (Tröpfchen stehengeblieben) mit einem Photometer die Intensitätsverteilung entlang eines Schnittes aufgezeichnet (Abb. 27a,b). Für qualitative Betrachtungen sind die Intensitätskurven um  $180^\circ$  gedreht worden. Hohe Intensitäten sind nun im Positiv dunkle Bereiche, d.h. große Schichtdicken, und niedrige Intensitäten sind helle Bereiche, also dünne Schichten. Für eine Vertiefung ergibt sich bei Schrägbeschattung ein scharfer Abruch der Seite, die dem Verdampfer zugewandt ist (Abb. 27a). In diesen Schattenraum gelangen kaum PtIrC-Partikel. Der scharfe Abruch in der Schichtdicke wird allmählich verschwinden, je flacher die Vertiefung ist. Die Größe des Schattenraums ist nicht nur eine Funktion der Tiefe, sondern auch des Bedampfungswinkels.

Der Bedampfungsquelle zugewandte, gekrümmte Flächen haben eine größere Schichtdicke als ebene bedampfte Flächen, da sie erstens steiler zur Quelle stehen, die Partikelzahl pro Fläche erhöht sich dadurch, und zweitens ist der Weg der Elektronen durch eine gekrümmte Schicht länger als durch eine ebene Schicht. Sie werden stärker gestreut, die TEM-Negative weniger geschwärzt und die Positive dadurch heller. Für eine Erhebung fängt die Intensitätskurve mit einem steilen

Anstieg an, da der dem Verdampfer zugewandte Teil der Erhebung eine höhere Schichtdicke erlangt und die Weglänge der Elektronen bei der elektronenmikroskopischen Betrachtung am Beginn des Hügels sehr groß ist (Abb. 27b). Auf der abgewandten Seite fällt die Intensitätskurve ab. Je nach der Größe des Schattenraumes (Funktion der Höhe der Erhebung und des Bedampfungswinkels) wird hier auch eine mehr oder weniger ausgeprägte Stufe in der Intensitätskurve zu sehen sein. In diesem Fall ist die Stufe nur angedeutet.

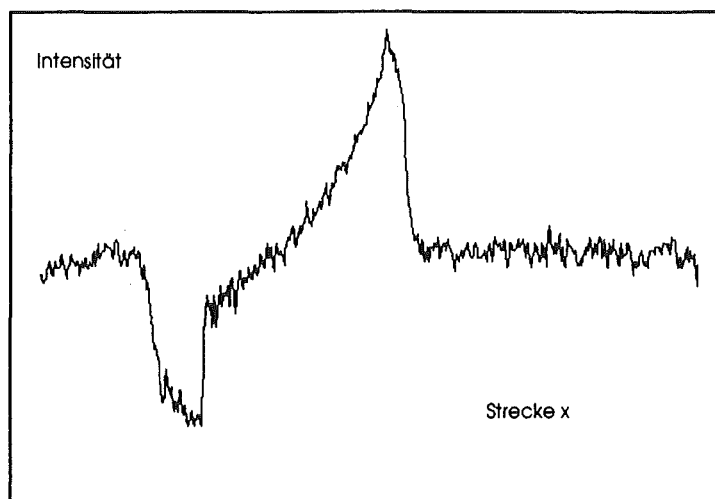


Abb. 27a: Photometrisch aufgezeichneter Intensitätsverlauf einer Vertiefung im PtIrC-Abdruck-Bild eines tröpfchenförmig entmischten  $\text{LiBSiO}_4$ -Glases (Vakuumbruch, Abb. 59). Auffallend ist ein starker Sprung in der Intensität beim Überqueren des Schattenraumes einer tiefen Kuhle.

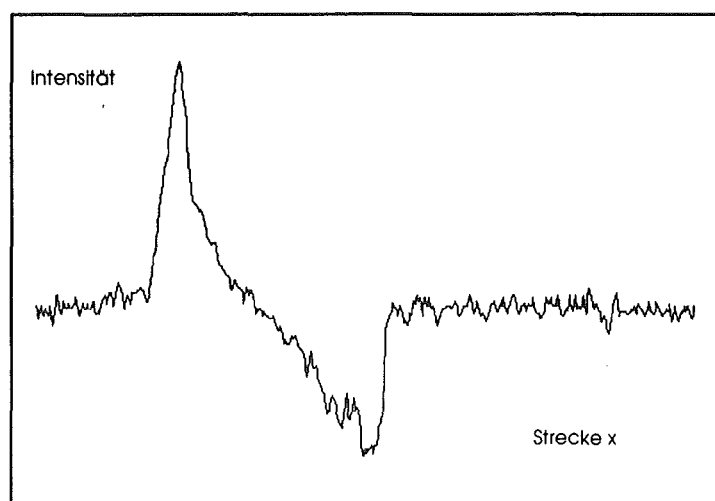


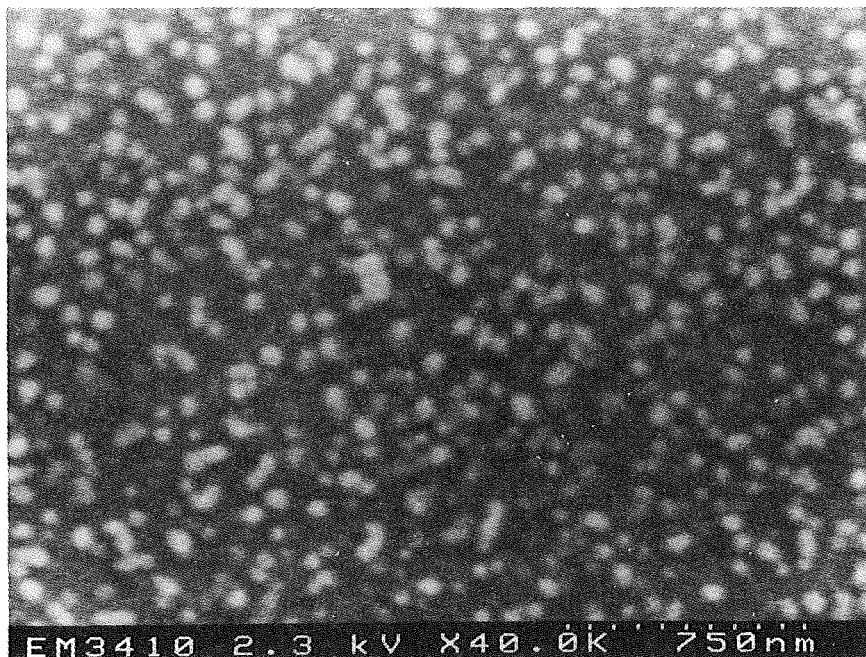
Abb. 27b: wie in a), nur Intensitätsverlauf durch den Schnitt einer Erhebung. Der Kurvenverlauf ist entgegengesetzt. Eine starke Stufe in der Intensität, bedingt durch den Schattenraum ist hier nicht zu erkennen.

### 3.3.1.3. Rasterelektronenmikroskop mit Feldemissionskathode

Gläser können direkt mit dem Transmissionselektronenmikroskop abgebildet werden. Ihre Bilder müssen aber unter Beachtung der möglichen Artefakte interpretiert werden. Die direkte Beobachtung von Glasoberflächen ist neben lichtmikroskopischen Techniken nur mit rasterelektronenmikroskopischen Methoden möglich. Für die Lichtmikroskopie liegt die Auflösungsgrenze schon im  $\mu\text{m}$ -Bereich. Entmischungen, die in der Größenordnung kleiner 100nm sind, können mit einem herkömmlichen Rasterelektronenmikroskop mit Wolfram-Kathode nicht mehr abgebildet werden.

Mit einem LVSEM (Low Voltage Scanning Electron Microscope) mit Feldemissions-Kathode von Hitachi (S4000) werden Entmischungsstrukturen, die im Bereich um 50nm und kleiner liegen, sichtbar. Abbildung 28 zeigt ein bei 640°C, 1h getempertes  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas, dessen Oberfläche 10s in 2.5%iger HF-Lösung geätzt worden ist. Man erkennt die tröpfchenförmigen Entmischungen in diesem Glas. Die Untersuchungen an dem LVSEM mit Feldemissionskathode wurden freundlicherweise von Herrn Diplom-Physiker Manfred KÄSSENS durchgeführt (Abteilung Elektronenmikroskopie der Physik, WWU Münster). Theoretisch sind Abbildungen mit noch besserer Auflösung möglich. Bei meinen Gläsern handelt es sich aber um Isolatoren, so daß zum Beispiel durch Aufladungen Unschärfen erzeugt werden und das Auflösungsvermögen erheblich einschränken. Die LVSEM kann aber dennoch als eine wirkungsvolle Methode betrachtet werden, mit der ohne größeren Aufwand Entmischungsstrukturen im Bereich kleiner 50nm an Glasoberflächen direkt abgebildet werden können.

Die Anwendung der AF-Mikroskopie (Atomic Force Microscopy) auch auf die Oberflächenabbildung fein entmischter Gläser ist vielversprechend. Versuche dazu sind in Vorbereitung, nachdem ein entsprechendes Gerätesystem beschafft werden konnte.



**Abb. 28:** LVSEM (Low Voltage Scanning Electron Microscope)-Abbildung eines  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glases, getempert bei 640°C, 1h, 10s in 2.5%iger HF-Lösung geätzt. Tröpfchenförmige Entmischungen kleiner 50nm Größe werden sichtbar.

### 3.3.2. Die Homogenitätsmessung an Gläsern auf der Basis des Christiansen-Filters: Shelyubskii-Methode

Metastabil entmischte Gläser sind als inhomogene Strukturen aufzufassen. Die Bestimmung solcher Inhomogenitäten kann auch mit lichtoptischen Methoden durchgeführt werden.

Die Messung des Entmischungsgrades ist mit der sogenannten "Christiansen-" oder "Shelyubskii-Methode" möglich. Aussagen über Entmischungsgefüge können hier nicht erhalten werden, da es sich nicht um eine Abbildungsmethode handelt. Die Homogenitätsmessung an Gläsern auf der Basis des Christiansen-Filters (CHRISTIANSEN, 1884) wurde zuerst von SHELJUBSKII (1960) angewendet und beschrieben. Die erste Theorie zu dem Christiansen-Experiment stammt von STRUTT (später LORD RAYLEIGH, 1899) und wurde von RAMAN (1949) auf wellenoptischer Basis weiter ausgebaut. HENSE (1987a) gibt im ersten Teil einen ausführlichen Überblick über die fundamentalen Prinzipien und die Anwendungen des Christiansen-Filters als Monochromator und Polarisator. Im zweiten Teil beschreibt HENSE (1987b) die Anwendung der Christiansen-Filter-Methode für die Bestimmung der Homogenität in Gläsern.

1884 wurde von Christiansen, einem dänischen Physiker, ein Filter entwickelt, das aus zwei Phasen besteht. Die eine Phase ist in der anderen verteilt. In den ersten Experimenten wurde eine Suspension von einem Glasgrieß in organischer Flüssigkeit hergestellt. Ein solches System ist nur für einen schmalen Wellenlängenbereich optisch homogen. Licht davon abweichender Wellenlänge wird wegen der Brechzahldifferenz zwischen Glas und Flüssigkeit gestreut. Das System verhält sich für kleine Korngrößen (10-30µm) optisch homogen, fast das gesamte Lichtspektrum wird durchgelassen. Der gemeinsame Brechungsindex errechnet sich zu:

$$n = q_1 n_1 + q_2 n_2 \quad (20)$$

$q_1$  ist die Volumenfraktion des Pulvers und  $q_2$  die der Flüssigkeit.  $n_1$  ist der Brechungsindex des Glases und  $n_2$  der der Flüssigkeit. Für grobe Körner (0.12-0.6mm) erscheint das System farbig und es kann als Bandpaß-Filter verwendet werden. Die Position des Filters ist leider nicht konstant, da der Brechungsindex der Flüssigkeit stark temperaturabhängig ist. Fest/fest-Systeme zeigen diesen Nachteil nicht.

Die Theorie der Christiansen-Filter-Methode betrachtet zunächst nur Filter mit homogenen Phasen. Ist die verteilte Phase inhomogen, so muß die Theorie erweitert werden. Die Bestimmung der Homogenität von Gläsern mit dem Christiansen-Filter ist eine Methode, die nicht von seinem Erfinder vorausgesehen wurde.

Alle Theorien gründen auf der wellenoptischen Tatsache, daß bei Wellen, die durch ein Teilchengemenge mit einer sehr geringen Brechzahldifferenz gehen, Interferenzeffekte nicht mehr vernachlässigt werden können.

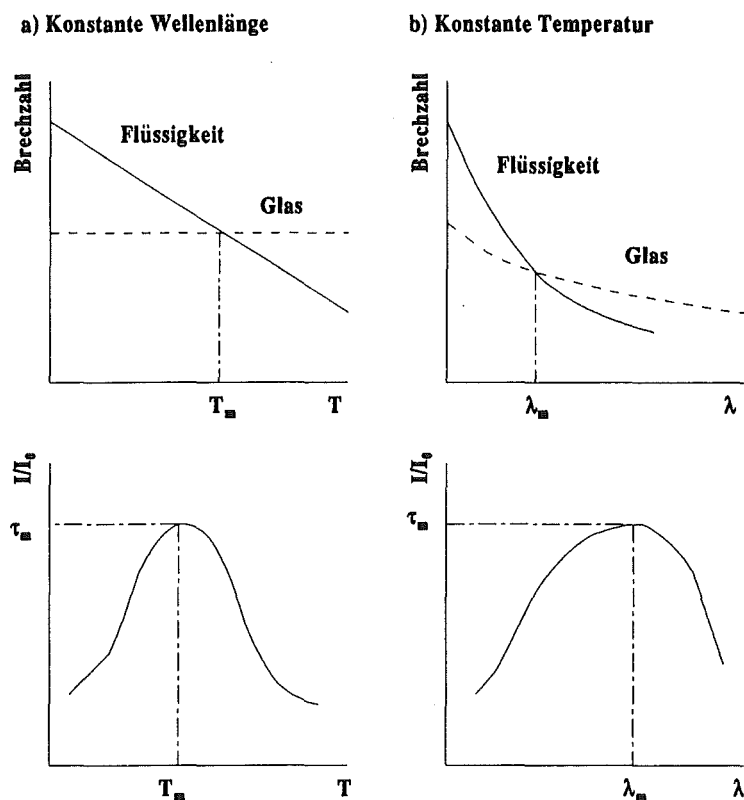
### 3.3.2.1. Theoretische Behandlung

Die allgemeine theoretische Behandlung dieses Filters ist sehr kompliziert und noch nicht befriedigend gelöst. Sie besteht darin eine Lösung der Maxwell'schen Gleichungen zu finden, wenn elektromagnetische Wellen durch ein zeitlich konstantes, aber räumlich zufällig schwankendes Medium gehen (HILBIG, 1970). Die Theorien wurden entwickelt, um die Transmission eines Christiansen-Filters zu berechnen, dessen disperse Phase inhomogen ist. SHELYUBSKII (1960) hat die Methode zur Charakterisierung von Glas-Inhomogenitäten zuerst angewendet und auch die erste mathematische Beschreibung dazu geliefert. Die Durchlässigkeit des Filters mit einem inhomogenen dispersen Glas wird als Funktion der Varianz der Brechungsindizes dieser Phase dargestellt. Shelyubskii nahm eine Normalverteilung der Brechungsindizes an. HILBIG (1970) entwickelte einen allgemeineren Ansatz, in dem keine Voraussetzung über die Form der Brechzahlverteilungsdichte notwendig war. Das zugrundeliegende Problem dieser Ableitungen ist das Sortieren der unterschiedlichen in der Glasprobe enthaltenen Brechungsindizes in einzelne Schichten, die dann separat als Christiansen-Filter behandelt und summiert werden. IMAGAWA (1973) stellte eine Gleichung für ein Christiansen-Filter mit einer zufällig verteilten inhomogenen dispersen Phase auf. HILBIG et al. (1968) und HILBIG (1970) sind die einzigen Autoren, die die Absorptionskoeffizienten für die Flüssigkeit und die disperse Phase durch Einführung von komplexen Brechungsindizes bei der Aufstellung der Filtergleichungen berücksichtigt haben. Ihre Theorie ist am Ende des Tabellenanhangs dargestellt.

Neben diesen wellenoptischen Ansätzen gibt es Versuche auf der Basis der geometrischen Optik durch Computerberechnungen mit Monte-Carlo-Methoden solche Filter zu simulieren. VARSHNEYA et al. (1985) simulierten den Gang von 10000 Strahlen, die an Teilchen gebeugt und reflektiert werden, deren Brechungsindizes gaussverteilt sind. Sie bestimmten den Anteil der Strahlen, die bis zur Hälfte des cut-off-Winkels des Detektors von der horizontalen Einstrahlrichtung abweichen. Die Übereinstimmung von simulierten mit den experimentellen Transmissionspektren demonstriert die Bedeutung der geometrischen Optik, Streuanteile von Lichtstrahlung zu berechnen.

### 3.3.2.2. Messung von Glasinhomogenitäten nach der Shelyubskii-Methode

Wird ein Glasgrieß in eine mit Immersionsmittel gefüllte Küvette in den Strahlengang eines Photometers/Spektrometers gebracht, so kann die Transmission dieses Christiansen-Filters entweder als Funktion der Temperatur bei konstanter Wellenlänge oder als Funktion der Wellenlänge bei konstanter Temperatur gemessen werden. Bei Brechungsindexgleichheit von Glasgrieß und Immersionsflüssigkeit erhält man maximale Durchlässigkeit (Abb. 29a,b).



**Abb. 29a,b:** Zusammenhang zwischen Wellenlängendispersion und Transmission eines Christianen-Filters. a) für konstante Wellenlänge in Funktion der Temperatur, b) für konstante Temperatur in Funktion der Wellenlänge (nach BRAETSCH, 1986).

Der Peak als Funktion der Temperatur oder als Funktion der Wellenlänge ist umso breiter und niedriger, je größer die Brechzahlverteilung im Glas, das heißt, je inhomogener es ist.

Für den Aufbau des Meßplatzes stand ein UV/VIS-Spektrometer Lambda 16 von Perkin Elmer zur Verfügung. Das Spektrometer ist mit einem totalreflektierenden Zweistrahlssystem mit holographischen Gittern ausgestattet (Version mit Einzelgitter-Monochromator). Der Meßplatz besteht zusätzlich noch aus einem Thermostatbad (HAAKE) mit rechnergestützter Temperaturregelung. Zur Aufnahme des Glasgrießes mit Immersionsmittel dienten doppelwandige, temperierbare Kieselglasküvetten mit senkrechten oder waagerechten Thermostutzen der Fa. Hellma. Eigentlich ist es sinnvoll, die Temperatur mit dem Sensor (Pt100) direkt in der Küvette zu regeln, um den Temperaturgradienten zwischen Thermostatbad und Küvette zu umgehen. Aber auf der anderen Seite ist der Reaktionsweg des ausgelagerten Widerstandselementes (Pt100) durch die große räumliche Entfernung vom Ursprungsort der Temperaturänderung zum Wirkungsort (Küvette) sehr lang. Die Aufzeichnung der Transmission in Funktion der Zeit bei konstanter Temperatur gibt einen in etwa sinusförmigen Verlauf. Die Amplitude und Periode ist umso größer, je weiter entfernt die Regelung vom Ursprungsort der Temperierung entfernt ist. Eine quasi kontinuierliche Regelung findet statt, wenn das Regel-Pt100-Element direkt im Temperierbad ist. Die Un-

terschiede zwischen beiden Regelungsmöglichkeiten werden später noch an einem Beispiel demonstriert.

In Abbildung 30 ist das Meßprinzip gezeigt: Licht, das wiederholt auf Medien mit unterschiedlichen Brechzahlen trifft wird gestreut, die Ausgangsintensität verringert sich von  $I_0$  auf  $I \ll I_0$ . Für den Fall identischer Brechzahlen (Flüssigkeit und Glas) verringert sich die Intensität lediglich durch Absorptionsverluste der durchstrahlten Komponenten ( $I_0 = I_A + I_T + (I_R)$  mit  $A$ =Absorption,  $T$ =Transmission und  $R$ =Reflexion). Der Reflexionsanteil soll hier vernachlässigt werden.

Um zu vermeiden, daß ein großer Teil des Streulichtes in den Detektor fällt, mußte ein Blenden-system konstruiert werden, das den ungewünschten Teil des Streulichtes ausblendet. Dazu wurden zwei Metallschneiden mit einer Schwalbenschwanzführung beweglich angeordnet, so daß die Spaltbreite variiert werden kann. Die Blende wurde zwischen Probe und Eintrittsfenster zum Photomultiplier installiert. Nach IMAGAWA (1973) darf der kritische Winkel  $\theta_C$  nicht größer als der Quotient aus Wellenlänge und zweifachem Teilchendurchmesser sein. Der kritische Winkel  $\theta_C$  ist der maximal erlaubte Winkel zum einfallenden Strahl. Austretende Lichtstrahlen innerhalb dieses Winkelbereichs dürfen vom Detektor registriert werden.

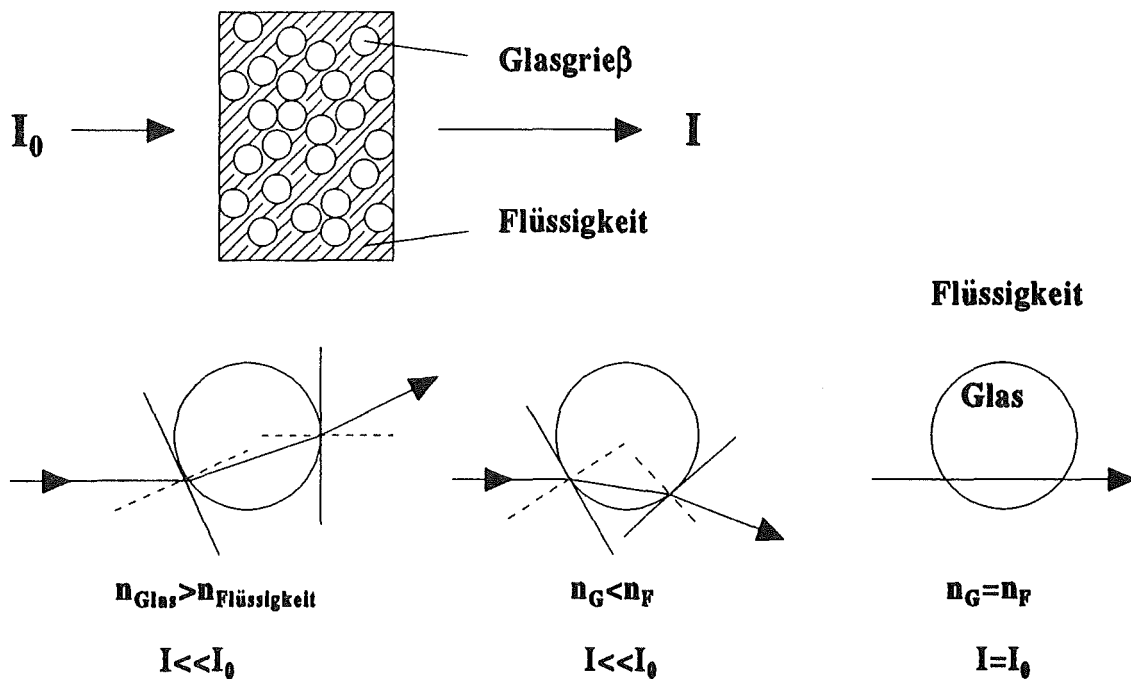


Abb. 30: Meßprinzip: Kuvette mit Immersionsflüssigkeit und Glasgrieß; drei Fälle des Lichtübergangs von der Flüssigkeit durch Glas und wieder in die Flüssigkeit:  $n_{\text{Glas}} > n_{\text{Flüssigkeit}}$ ,  $n_G < n_F$  und  $n_G = n_F$  (nach BRAETSCH, 1986).

BRAETSCH (1986) fand heraus, daß im Bereich der Kornfraktion von 0.25mm bis 0.6mm Durchmesser die maximale Transmission und der Homogenitätsfaktor (Standardabweichung der



Brechzahl des Glases, Funktion der Peakhalbwertsbreite und der maximalen Transmission) konstant ist. Als Siebfraktion eignet sich der Bereich zwischen 0.315mm bis 0.5mm. Um optimale Meßbedingungen zu finden, muß die Temperatur- und Wellenlängenabhängigkeit des Immersionsmittels (hier Chlorbenzol) bekannt sein. Die Temperaturabhängigkeit eines Immersionsmittels kann für Na<sub>D</sub>-Licht (587.3nm) sehr genau mit dem Abbe-Refraktometer bestimmt werden. Die Wellenlängenabhängigkeit kann in Form von  $n_F - n_C$  angegeben werden. Mit Hilfe der Gleichung von HARTMANN kann für  $n_F - n_C$  und  $n_D$  die Wellenlängenabhängigkeit für jede Temperatur linearisiert werden. Rückwärts kann dann auch die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex für jede Wellenlänge berechnet werden. Der Verlauf der Brechungsindizes in Funktion der Temperatur ist durch einen einfachen linearen Zusammenhang beschreibbar (Tab. 13 , Abb. 31).

$$n_{Fi} = a - bT \quad T/^{\circ}C \tag{21}$$

Tabelle 13: Konstanten der Temperaturdispersion der Brechungsindizes für Chlorbenzol für eine Auswahl von Wellenlängen im T-Bereich von 15°C bis 40°C		
Wellenlänge/nm	a	b/°C <sup>-1</sup> •10 <sup>-4</sup>
400	1.56781	5.74
450	1.55392	5.60
486.1	1.54691	5.52
500	1.54467	5.50
550	1.53806	5.43
589.3	1.53448	5.52
600	1.53310	5.38
650	1.52924	5.34
656.3	1.52881	5.33
700	1.52616	5.31

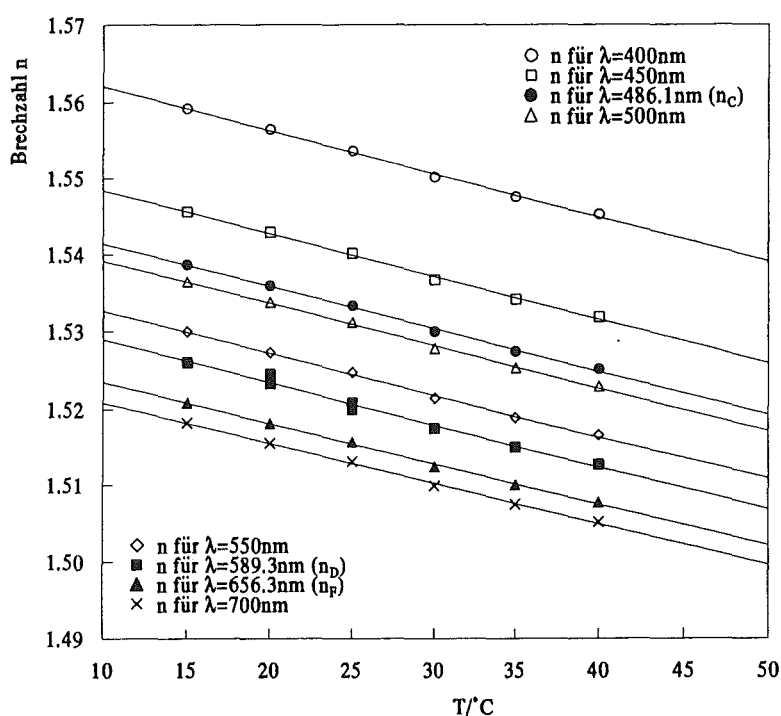


Abb. 31: Verlauf der Brechzahländerung von Chlorbenzol (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) in Funktion der Temperatur für eine Auswahl von Wellenlängen.

Die Shelyubskii-Methode wurde an zwei Glasproben der Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$  durchgeführt. Die eine Probe ist das direkt aus der Schmelze ( $1550^\circ\text{C}$ , 55min) durch Abkühlen in einer Fe-Form entstandene Glas (JG021092.2), die andere Probe ist durch Tempern dieses Materials bei  $640^\circ\text{C}$ , 1h erzeugt worden (JG140193.1).

Die Oberflächen der Glasproben sind abgeschliffen und poliert worden, um eventuelle Verunreinigungen oder Kristallisationen zu entfernen. Die Gläser wurden in einem Schlagmörser vorsichtig zerkleinert und die Siebfraction 0.315mm bis 0.5mm extrahiert, mehrmals in Aceton gewaschen und bei  $110^\circ\text{C}$  getrocknet. Das Glasgrieß wurde in die doppelwandigen, temperierbaren Kieselglasküvetten eingefüllt. Ein großes Problem ist, Luftblasen zu entfernen oder zu vermeiden. Bewährt hat sich die Methode, die Küvette zuerst halbvoll mit Immersionmittel zu füllen und das Glasgrieß langsam durch einen Trichter zulaufen zu lassen. Anschließend wird die Fest/flüssig-Mischung im Ultraschallbad verdichtet.

#### *Transmissionskurven in Funktion der Temperatur bei konstanter Wellenlänge*

Die Transmissionskurve der Fest/flüssig-Mischung des ungetemperten Glases wurde bei konstanter Wellenlänge für 550nm in Funktion der Temperatur aufgezeichnet. Zunächst wurde direkt in der Küvette mit einem externen Pt100-Fühler geregelt. In Abbildung 32 ist die Transmissionskurve für folgendes Temperaturprogramm aufgezeichnet worden:

20min Vorlaufzeit bei  $30^\circ\text{C}$ , 30min Aufheizen von  $30^\circ\text{C}$  bis  $45^\circ\text{C}$

20min Halten bei  $45^\circ\text{C}$ , 30min Abkühlen von  $45^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$ , 20min Halten bei  $30^\circ\text{C}$ .

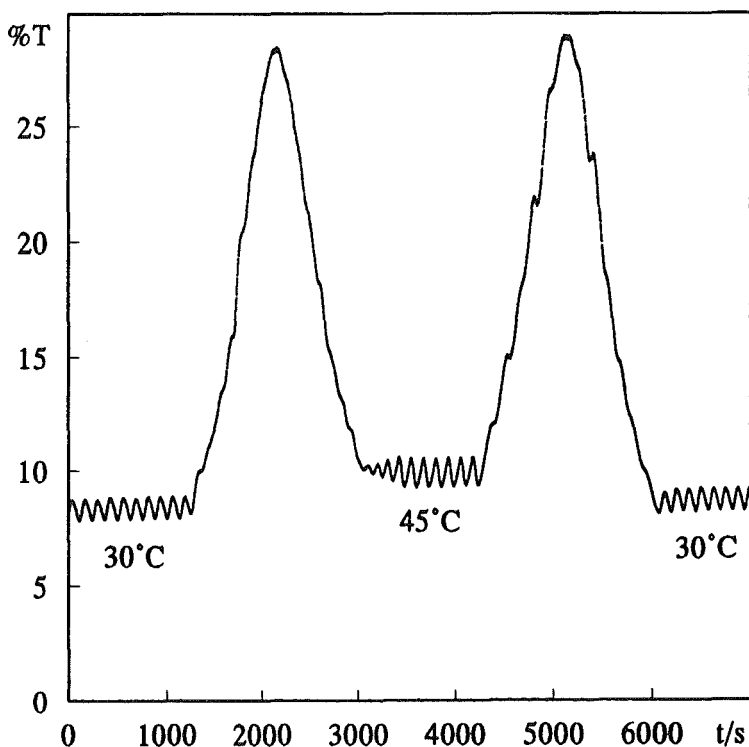


Abb. 32: Transmissionskurve von unbehandeltem  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas in Funktion der Temperatur:  $30^\circ\text{C}$  (20min),  $30^\circ\text{C}$ - $45^\circ\text{C}$  (30min,  $120\text{s}/^\circ\text{C}$ ),  $45^\circ\text{C}$  (20min),  $45^\circ\text{C}$ - $30^\circ\text{C}$  (30min,  $120\text{s}/^\circ\text{C}$ ),  $30^\circ\text{C}$  (20min). Unruhiger Kurvenverlauf durch externe T-Regelung in der Küvette.

Die Ordinate ist in Zeiteinheiten (s) skaliert. Beim Aufheizen und Abkühlen entsprechen 1800s  $15^{\circ}\text{C}$  ( $120\text{s}/^{\circ}\text{C}$ ). Die externe Regelung bewirkt ein sinusförmiges Schwingen der Transmission bei "konstanter" Temperatur. Diese sinusförmige Schwingungen überlagern auch die Meßkurve beim Aufheizen und Abkühlen, sie erscheint unruhig. Der Vorteil der externen Regelung ist, daß jedem Transmissionswert eine absolute Temperatur zugeordnet werden kann. Der Verlauf der Transmission sowohl bei konstanter Temperatur als auch beim Aufheizen und Abkühlen wird ruhiger und glatter, wenn die Temperatur im Thermostatbad geregelt wird (Abb. 33). Die Temperatur in der Küvette entspricht dann nicht mehr der Temperatur im Thermostatbad, da durch die Zuleitungen Wärme "verloren" geht. Die Bestimmung der mittleren Brechzahl wird problematisch, da die Temperatur nicht genau bekannt ist. Dieser Fehler überträgt sich auf die Ablesung im  $n$ - $\lambda$ -T-Eichdiagramm des Immersionsmittels.

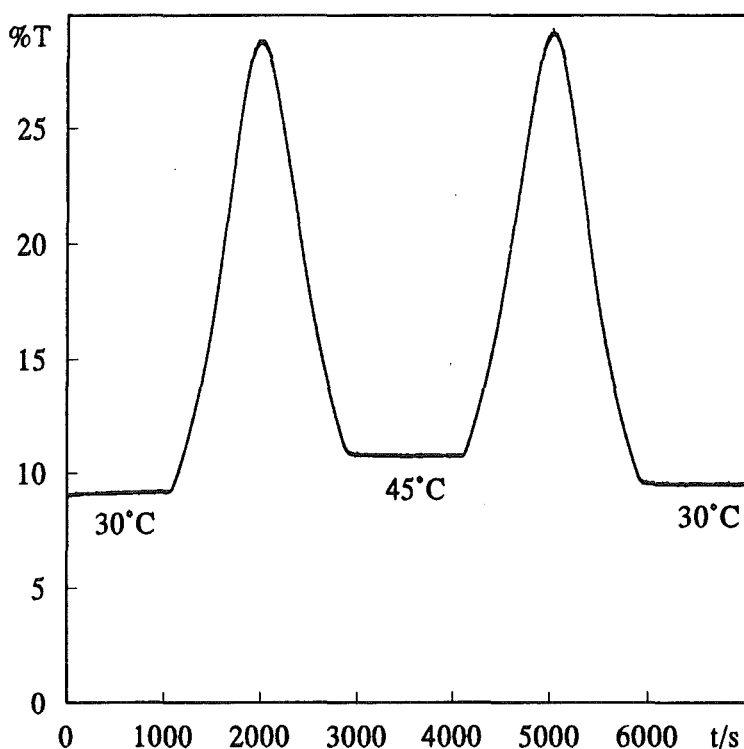


Abb. 33: Transmissionskurve von unbehandeltem  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas in Funktion der Temperatur:  $30^{\circ}\text{C}$  (20min),  $30^{\circ}\text{C}$ - $45^{\circ}\text{C}$  (30min,  $120\text{s}/^{\circ}\text{C}$ ),  $45^{\circ}\text{C}$  (20min),  $45^{\circ}\text{C}$ - $30^{\circ}\text{C}$  (30min,  $120\text{s}/^{\circ}\text{C}$ ),  $30^{\circ}\text{C}$  (20min). Ruhiger Kurvenverlauf durch interne T-Regelung im Thermostatbad.

Wird die Transmissionskurve unter den gleichen Bedingungen wie in Abbildung 33 für das bei  $640^{\circ}\text{C}$  getemperte  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas aufgezeichnet, so sieht man eine deutliche Verschiebung der maximalen Transmission zu einer höheren Temperatur (Abb. 34).

Um die Transmissionskurve des getemperten  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glasses einigermaßen vollständig aufzuzeichnen, wurde der Temperaturbereich verändert (Abb. 35).

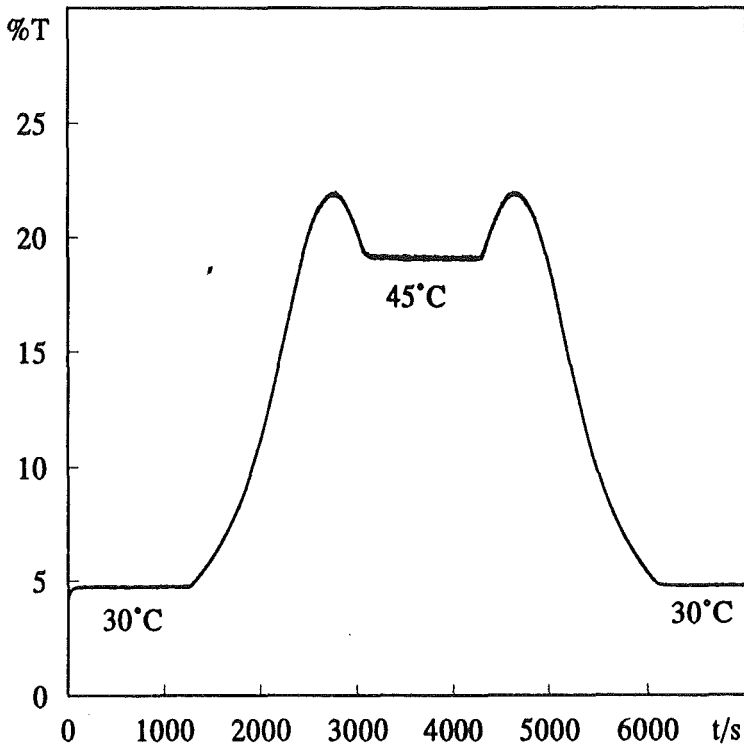


Abb. 34: Transmissionskurve von bei 640°C getempertem Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas in Funktion der Temperatur: 30°C (20min), 30°C-45°C (30min, 120s/°C), 45°C (20min), 45°C-30°C (30min, 120s/°C), 30°C (20min). Ruhiger Kurvenverlauf durch interne T-Regelung im Thermostatbad, aber Verschiebung der maximalen Transmission zu höherer Temperatur.

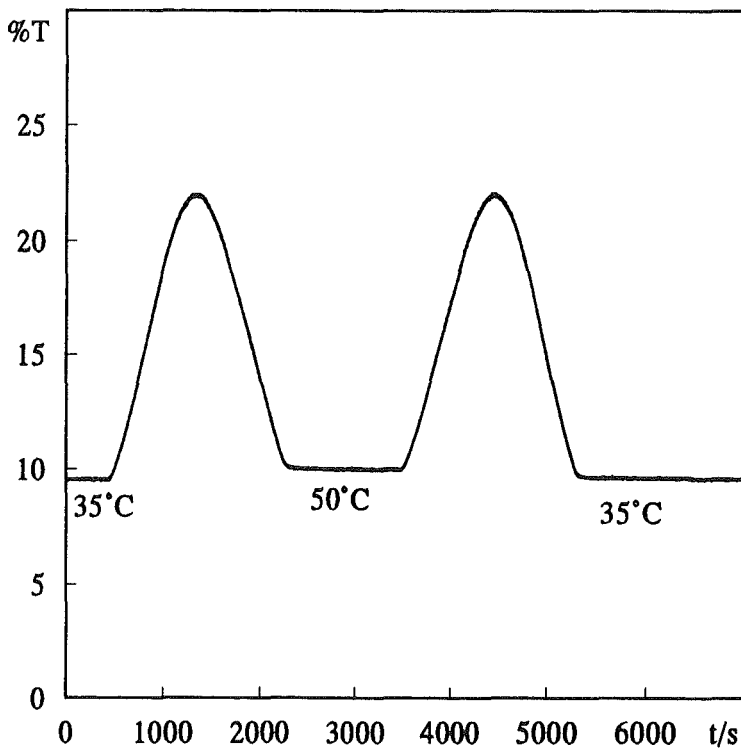


Abb. 35: Transmissionskurve von bei 640°C getempertem Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas mit geändertem Temperaturprogramm: 35°C (20min), 35°C-50°C (30min, 120s/°C), 50°C (20min), 50°C-35°C (35min, 120s/°C), 35°C (20min).

Man erkennt deutlich, daß die Halbwertsbreite der Transmissionskurve des getemperten Glases größer und die maximale Transmission kleiner ist als die des ungetemperten Glases. Zusätzlich ist die Temperatur der maximalen Transmission zu höheren Werten verschoben worden. Der mittlere Brechungsindex des getemperten Glases hat sich verkleinert.

### Transmissionskurven in Funktion der Wellenlänge bei unterschiedlichen aber konstanten Temperaturen

Homogenitätsbestimmungen an Gläsern über spektrale Transmission sind bisher kaum Gegenstand der Untersuchungen gewesen. HILBIG und GROLL (1982) konnten Inhomogenitäten mit diesem Verfahren berechnen. Ihre Werte weichen aber erheblich von denen mit der Shelyubskii-Methode ermittelten ab. Eine Ursache hierfür ist noch nicht bekannt. Eine mögliche Erklärung kann darin liegen, daß die Temperaturkonstanz nicht ausreichend genug ist, da Brechzahlen von Flüssigkeiten sehr empfindlich auf kleinste Temperaturänderungen reagieren (z.B. für Chlorbenzol  $5-6 \cdot 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ ). Auf jeden Fall können mit spektraler Transmission Unterschiede in den Inhomogenitäten von Gläsern sichtbar gemacht werden.

Gegenstand dieser Untersuchungen waren wieder die zwei  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glasproben, unbehandelt und bei  $640^{\circ}\text{C}$  getempert. Die spektrale Transmission von  $700\text{nm}$  bis  $400\text{nm}$  wurden für beide Glasproben bei  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $35^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $45^{\circ}\text{C}$  und  $50^{\circ}\text{C}$  aufgezeichnet (Abb. 36). Als Immersionsmittel diente wieder Chlorbenzol. In der Abbildung 36 ist die spektrale Transmissionskurve für das getemperte Glas bei  $30^{\circ}\text{C}$  nicht vorhanden, da das Maximum außerhalb des gewählten Meßbereiches liegt. Auch hier ist deutlich zu erkennen, daß die Kurven des getemperten Glases breiter sind und ihre maximale Transmission geringer ist als im unbehandelten Glas. Die Maxima der spektralen Transmissionskurven für gleiche Temperaturen haben sich für das getemperte Glas zu höheren Wellenlängen verschoben. Die wellenlängenabhängige mittlere Brechzahlkurve des getemperten Glases liegt deshalb zu kleineren Werten verschoben.

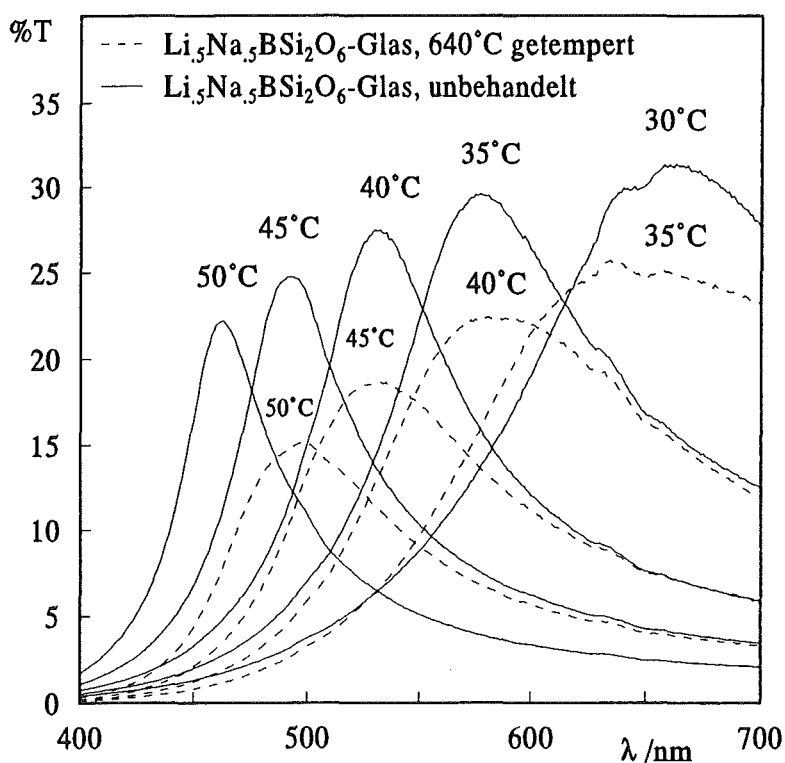


Abb. 36: Spektrale Transmissionskurven von zwei  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glasproben von  $700\text{nm}$  bis  $400\text{nm}$  für verschiedene Temperaturen: 1) unbehandelt, 2) bei  $640^{\circ}\text{C}$  getempert. Die Kurven des getemperten Glases sind breiter, flacher und zu höheren Wellenlängen verschoben. Dieses Glas ist inhomogener.

Die Halbwertsbreiten der temperaturabhängigen und spektralen Transmissionskurven für das bei 640°C getemperte  $\text{Li}_{,5}\text{Na}_{,5}\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas sind größer als die des ungetemperten Glases gleicher Zusammensetzung. Auch die maximale Transmission ist für das getemperte Glas in beiden Meßverfahren geringer. Das bedeutet eine Veränderung in der Brechzahlverteilung. Die metastabile Entmischung im getemperten Glas muß in zwei chemisch sehr unterschiedlichen Phasen resultieren, die sich mehr in ihren Brechungsindizes unterscheiden als die entmischten Phasen im unbehandelten Glas.

Die Shelyubskii-Methode zum Nachweis von Inhomogenitäten in Gläsern ist für die Modellgläser in dieser Arbeit nur bedingt anwendbar. Die meisten Modellgläser, in denen Entmischung nachgewiesen werden konnte, sind selbst durch rasche Abkühlung nicht als kompakte Körper zu erhalten, so daß die Binodaltemperatur des Solvus für diese Zusammensetzungen nicht durch T-abhängiges Tempern eines homogenen, unentmischten Startmaterials bestimmt werden kann. Temperversuche des schon entmischten Ausgangsglases führen bei höheren Temperaturen zu Kristallisation, die ebenfalls eine  $T_b$ -Bestimmung unmöglich machen. Dennoch lassen sich in geeigneten Temperaturbereichen qualitative Unterschiede in den Inhomogenitäten entmischter Gläser nachweisen.

### 3.4. Temperversuche an Gläsern der verschiedenen Systeme

Einige ausgewählte Gläser sind in Funktion von Temperatur und Zeit in abgedeckten Pt-Tiegeln getempert worden. Die Pt-Tiegel mit Inhalt wurden nach der Wärmebehandlung zu 2/3 ihrer Höhe in ein wasserdurchflossenes Becken gestellt oder im Preßluftstrom abgekühlt. Die Abkühlung dauerte weniger als 10min, abhängig vom Kontakt Glas - Tiegelwand. Versuchsbedingungen und makroskopische Beobachtungen sind auf den folgenden Seiten zusammengefaßt. Die Gläser wurden nach den Kriterien Tyndalleffekt, Kristallisation und Deformation grob charakterisiert. Die Zuordnung Tyndalleffekt/kein Tyndalleffekt geschieht phänomenologisch im weißen Licht. Bei Gläsern mit sehr feinen Entmischungsgefügen oder mit geringen Unterschieden im Lichtbrechungsverhalten der getrennten Phasen ist dieser Effekt im weißen Tageslicht nicht mehr nachweisbar. Der Tyndalleffekt ist ein kompliziertes Lichtstreuungsphänomen. Er ist abhängig von den Brechzahlunterschieden, von der Größe, Verteilung und Form der Phasen.

#### 3.4.1. Natriumborosilikatgläser

Temperversuche an  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläsern sind mit unterschiedlichem Startmaterial durchgeführt worden (Tab. 14). Ab  $650^\circ\text{C}$ - $700^\circ\text{C}$  (je nach Temperzeit) konnte Kristallisation an den Gläsern beobachtet werden. Sie beginnt an der Glasoberfläche und schreitet in das -innere fort. Der Durchdringungsgrad der Kristallisation hängt neben der Temperatur und Temperzeit auch von der Dicke des eingesetzten Glaskörpers ab. In keinem Fall konnten bei dieser Zusammensetzung durch Tempern makroskopisch sichtbare Phasentrennungen (Tyndalleffekt) erzeugt werden. Erst elektronenmikroskopische Untersuchungen belegen in einigen Fällen eine Phasentrennung.

Bei  $650^\circ\text{C}$ , 6d ist das Glas noch unverändert. Nach einer Temperzeit von mehr als 32d aber beginnt es vom Rand her zu kristallisieren.  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser, die bei und oberhalb  $700^\circ\text{C}$  getempert wurden, zeigen ebenfalls Kristallisationserscheinungen vom Rand her in das Glasinnere. Die Gläser beginnen sich zu deformieren, zu fließen.

Tabelle 14: Temperversuche an NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Gläsern.			
Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/°C	Zeit	Bemerkungen
JG251191.3 (JG110791.3)	300	302d	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG251191.2 (JG110791.1)	400	302d	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG251191.1 (JG100791.1)	500	161d	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG260193.1 (JG221292.1)	600	16h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG150492.3 (JG090791.1.1)	600	20d	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG260193.2 (JG221292.2)	650	16h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG170791.2 (JG050791.1.1)	650	24h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG150492.2 (JG120791.1)	700	20d	dicke kristalline Kruste, Glasinnere unverändert, klar, leichte Deformationen
JG140292.1.3 (JG050292.1)	750	2h	leichte Kristallisation am Rand, Glasinnere klar, leichte Deformationen
JG170791.1 (JG030791.1.2)	750	24h	dünne Kristallisationsschicht am Rand, Glasinnere klar, leichte Deformationen
JG140292.1.2 (JG050292.1)	800	2h	dünne Kristallisationsschicht am Rand, Glasinnere klar, Deformationen
JG150492.1 (JG050791.1.3)	800	20d	vollständig durchkristallisiert, trüb, starke Deformationen
JG140292.1.1 (JG050292.1)	850	2h	dünne kristalline Kruste, Glasinnere klar, starke Deformationen
JG230792.5 (B2549, Schott)	500	32d+4h	unverändert; klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG230792.4 (B2549, Schott)	550	32d+4h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG151292.1 (B2548, Schott)	600	6d	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG231292.1 (B2548, Schott)	600	10d+16h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG100692.5 (B2521, Schott)	650	6d	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG231292.2 (B2548, Schott)	650	10d+16h	klares Glas, dünne Kristallisationsschicht an der Oberfläche
JG230792.3 (B2549, Schott)	650	32d+4h	feine Kristallisationserscheinungen am Rand, Glasinnere unverändert, klar
JG100692.4 (B2521, Schott)	700	6d	kristalline Kruste am Rand, Glasinnere unverändert, klar
JG230792.2 (B2549, Schott)	700	32d+4h	dicke kristalline Kruste, milchig, weiß, trüb; Glasinnere unverändert, klar, leichte Deformation
JG100692.3 (B2521, Schott)	750	6d	kristalline Kruste am Rand, Glasinnere unverändert, klar, leichte Deformationen
JG230792.1 (B2549, Schott)	750	32d+4h	vollständig durchkristallisiert, trüb, Deformationserscheinungen
JG100692.2 (B2521, Schott)	800	6d	vollständig durchkristallisiert, trüb, stark gerundete Kanten
JG100692.1 (B2521, Schott)	850	6d	vollständig durchkristallisiert, trüb, zeigt Fließerscheinungen



NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- und NaBSiO<sub>4</sub>-Gläser liegen außerhalb der metastabilen Mischungslücke im System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. Es sind deshalb weder makroskopisch sichtbare (Tyndalleffekt) noch submikroskopische Entmischungen zu erwarten. Die Gläser bleiben nach dem Tempern zwischen 500°C und 700°C klar (Tabelle 15). NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas beginnt ab 650°C (128h) von der Oberfläche aus zu kristallisieren. Für NaBSiO<sub>4</sub>-Glas ist Oberflächenkristallisation im gleichen Temperaturintervall aber bei kürzeren Versuchszeiten (64h) nicht beobachtet worden.

Tabelle 15: Temperversuche an NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - und NaBSiO <sub>4</sub> -Gläsern			
Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/°C	Zeit	Bemerkungen
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Glas			
JG251192.1 (JG210891.5)	500	128h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG251192.2 (JG210891.5)	550	128h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG251192.3 (JG210891.5)	600	128h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG251192.4 (JG210891.5)	650	128h	unverändert, klares Glas, leichte Kristallisationserscheinungen am Rand, beginnende Deformation an Kanten
JG251192.5 (JG210891.5)	700	128h	Kristallisationserscheinungen am Rand, Glasinnere klar, Deformationen
NaBSiO <sub>4</sub> -Glas			
JG131192.1 (JG231092.4)	500	64h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG131192.2 (JG231092.4)	550	64h	unverändert, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen am Rand
JG131192.3 (JG231092.4)	600	64h	klares Glas, keine Kristallisation am Rand, leicht gerundete Kanten
JG131192.4 (JG231092.4)	650	64h	klares Glas, keine Kristallisation am Rand, Deformationen
JG131192.5 (JG231092.4)	700	64h	klares Glas, keine Kristallisationsschicht am Rand, Deformationen

### 3.4.2. Li-haltige Natriumborosilikatgläser

Gläser der Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$  entwickeln bei langsamer Abkühlung (vorgeheizte Edelstahlform) einen schwachen, bläulichen Tyndalleffekt. Sie sind entmisch. Auch bei schneller Abkühlung im Cu-Zylinder oder in einer Fe-Form ist ein sehr schwacher Tyndalleffekt zu beobachten. Temperversuche dieser Gläser verstärken bei und oberhalb  $600^\circ\text{C}$  diesen Effekt (Tabelle 16). Selbst bei  $800^\circ\text{C}$  und einer Temperzeit von nur 10min entwickelt das Glas einen starken Lichtstreuungseffekt. Das bedeutet, die Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$  liegt bei  $800^\circ\text{C}$  noch innerhalb der metastabilen Mischungslücke im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Isotherme Temperversuche bei  $600^\circ\text{C}$  führen schon nach 2h zu einer Verstärkung der Lichtstreuung, nach 16h ist eine Probe von ca. 1cm Durchmesser fast undurchsichtig. Leider wird der Tyndalleffekt zu höheren Temperaturen und längeren Temperzeiten durch Oberflächenkristallisation überlagert.

Tabelle 16: Temperversuche an  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Gläsern

Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/ $^\circ\text{C}$	Zeit	Bemerkungen
JG061192.1 (JG161092.1)	500	4d	keine Veränderung im Vergleich zum Ausgangsmaterial, leichter Tyndalleffekt des Ausgangsmaterials
JG061192.2 (JG161092.1)	550	4d	keine signifikante Veränderung, leichter Tyndalleffekt des Ausgangsmaterials
JG121192.6 (JG161092.1)	600	2h	Tyndalleffekt im Vergleich zum Ausgangsmaterial verstärkt
JG111192.1 (JG161092.1)	600	16h	starker Tyndalleffekt, von Oberflächenkristallisation überlagert
JG061192.3 (JG161092.1)	600	4d	dicke Schicht Oberflächenkristallisation, starker Tyndalleffekt, milchig weiß, in dicken Schichten undurchsichtig, in Splitterkanten durchscheinender Tyndalleffekt
JG260293.2 (JG161092.1)	650	1h	starker Tyndalleffekt, von Oberflächenkristallisation überlagert (vergleichbar wie $600^\circ\text{C}$ , 16h)
JG061192.4 (JG161092.1)	650	4d	gesamtes Glasstück milchig, weiß, trüb, undurchsichtig; auch in Splitterkanten kein Tyndalleffekt, vollständig durchkristallisiert
JG061192.5 (JG161092.1)	700	4d	gesamtes Glasstück milchig, weiß, trüb, auch in Splitterkanten kein Tyndalleffekt, vollständig durchkristallisiert
JG260293.3 (JG161092.1)	750	10min	starker Tyndalleffekt, eventuell leichte Oberflächenkristallisation
JG260293.4 (JG161092.1)	800	10min	starker Tyndalleffekt, leichte Oberflächenkristallisation, gerundete Kanten

$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Gläser sind nach dem Abkühlen der Schmelze ohne Tyndalleffekt. Auch in Temperversuchen bei 500°C und 550°C, jeweils 16h, entsteht aus kinetischen Gründen keine Phasentrennung oder keine Vergrößerung, daher auch kein Tyndalleffekt (Tabelle 17). Erst in Versuchen zwischen 600°C und 700°C ist Lichtstreuung im sichtbaren weißen Licht zu beobachten. Ein Temperversuch bei 750°C, 10min läßt das Glas klar bleiben. Das bedeutet, bei und oberhalb von 750°C ist wahrscheinlich die metastabile Mischungslücke für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas überschritten.

Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/°C	Zeit	Bemerkungen
JG121192.1 (021092.2)	500	16h	durchsichtiges, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen, kein Tyndalleffekt beobachtbar
JG121192.2 (JG021092.2)	550	16h	durchsichtiges, klares Glas, keine Kristallisationserscheinungen, kein Tyndalleffekt beobachtbar
JG121192.3 (JG021092.2)	600	16h	Tyndalleffekt sichtbar, dünne Kristallisationsschicht an der Oberfläche
JG281092.1 (JG021092.2)	610	7d	ca. 1mm starker kristallisierter Rand, im Innern Tyndalleffekt
JG040193.2 (JG021092.3) JG140193.1 (JG021092.2)	640	1h	Tyndalleffekt sichtbar, leichte Oberflächenkristallisation
JG301292.1 (JG021092.3)	640	2h	etwas stärkerer Tyndalleffekt, leicht gerundete Kanten
JG040193.3 (JG021092.3)	650	1h	Tyndalleffekt, dünne Oberflächenkristallisation, gerundete Kanten
JG040193.1 (JG021092.3)	650	2h	starker Tyndalleffekt, Oberflächenkristallisation, gerundete Kanten
JG121192.4 (JG021092.2)	650	16h	starker Tyndalleffekt, ca. 1mm dicke Kristallisationsschicht, stark deformiert
JG250293.7 (JG200193.4)	700	10min	Tyndalleffekt sichtbar, gerundete Kanten
JG250293.9 (JG200193.4)	700	12min	Tyndalleffekt sichtbar, gerundete Kanten
JG301292.2 (JG020192.3)	700	30min	Tyndalleffekt, dünne Oberflächenkristallisation, deformiert
JG301292.3 (JG021092.3)	700	2h	schwer zu beurteilen, Glasbruchstück zu klein, wahrscheinlich vollständig durchkristallisiert, deformiert
JG121192.5 (JG021092.2)	700	16h	dicker Kristallisationsrand, Glasinnere erscheint eher klar, deformiert
JG250293.8 (JG200193.4)	750	10min	durchsichtiges, klares Glas, Kanten stark gerundet

$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Gläser entwickeln beim Tempern im Intervall von 500°C bis 700°C (2h bis 16d) keinen im weißen Licht mit dem bloßen Auge nachweisbaren Tyndalleffekt. Sie bleiben durchsichtig, farblos und klar. Ab 550°C werden die Glasbruchstücke zunehmend deformiert. Kristallisationserscheinungen konnten in diesen Temperversuchen nicht beobachtet werden (Tab. 18).

Tabelle 18: Temperversuche an $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Gläsern			
Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/°C	Zeit	Bemerkungen
JG181192.1 (JG290992.1)	500	16h	durchsichtiges, klares Glas
JG191192.1 (JG290992.1)	500	64h	durchsichtiges, klares Glas
JG211092.1 (JG021092.1)	500	16d	durchsichtiges, klares Glas
JG181192.2 (JG290992.1)	550	16h	durchsichtiges, klares Glas, leicht gerundete Kanten
JG191192.2 (JG290992.2)	550	64h	durchsichtiges, klares Glas, leicht gerundete Kanten
JG201092.1 (JG021092.1)	600	3h	durchsichtiges, klares Glas, stark gerundet
JG181192.3 (JG290992.1)	600	16h	durchsichtiges, klares Glas, stark gerundet
JG191192.3 (JG290992.1)	600	64h	durchsichtiges, klares Glas, stark gerundet
JG181192.4 (JG290992.1)	650	16h	durchsichtiges, klares Glas, deformiert
JG191192.4 (JG290992.1)	650	64h	durchsichtiges, klares Glas, deformiert
JG201092.2 (JG021092.1)	700	3h	durchsichtiges, klares Glas, deformiert
JG181192.5 (JG290992.1)	700	16h	durchsichtiges, klares Glas, deformiert
JG191192.5 (JG290992.1)	700	64h	durchsichtiges, klares Glas, deformiert

### 3.4.3. Lithiumborosilikatgläser

Temperversuche an den Lithiumborosilikatgläsern der Zusammensetzung  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiBSiO}_4$  sind nicht durchgeführt worden, da diese Gläser schon beim Abkühlen aus der Schmelze stark entmischen. Sie sind milchig, weiß, trüb, in dicken Schichten undurchsichtig. Splitterkanten haben einen bläulichen Tyndalleffekt.

### 3.4.4. Al-haltige Lithiumborosilikatgläser

Die Ausgangsgläser der drei Zusammensetzungen  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$  sind makroskopisch klar. Ersetzt man die Hälfte des Bors durch Aluminium, so wird die Entmischungsneigung im Vergleich zu den Lithiumborosilikatgläsern massiv zurückgedrängt.

In diesem System wurden nur wenige Temperversuche an den Zusammensetzungen  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$  und  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$  durchgeführt (Tab. 19). Anhand dieser Versuche lassen sich daher noch keine Schlüsse über mögliche Phasentrennungerscheinungen machen. Makroskopische Manifestation von Entmischungen in Form eines Tyndalleffektes konnte nicht beobachtet werden.

Tabelle 19: Temperversuche an  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$ - und  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ -Gläsern

Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/°C	Zeit	Bemerkungen
$\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$ - Glas			
JG250293.4 (JG170892.1)	650	30min	durchsichtiges, klares Glas, eventuell an Oberfläche leichte Neigung zur Kristallisation
JG250293.6 (JG170892.1)	650	2h	leichte Kristallisation an der Oberfläche, Glas wirkt dadurch trüb, eventuell Tyndalleffekt (?)
$\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ - Glas			
JG250293.1 (JG041192.1)	650	1h	ca. 1mm starker kristallisierter Rand, Glasinnere klar
JG250293.2 (JG041192.1)	700	1h	vollständig durchkristallisiert, deformiert

### 3.4.5. Alkaliborogermanatgläser

Gläser im System  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  sind klar und durchsichtig. Sie bleiben auch nach Temperversuchen klar, neigen aber schon bei niedrigen Temperaturen ( $450^\circ\text{C}$ ) zu Oberflächenkristallisationen (Tab. 20). Aus den Temporexperimenten dieser Gläser lassen sich wegen der Abwesenheit von Lichtstreuungseffekten keine Rückschlüsse auf Entmischungen ziehen. Vom  $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ -Glas sind bei  $600^\circ\text{C}$  und bei  $700^\circ\text{C}$  gezielt Kristallisationsexperimente durchgeführt worden, um die entstehenden Phasen zu identifizieren. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in dieser Arbeit nicht dargestellt.

Tabelle 20: Temperversuche an $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ -, $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ -, und $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$ -Gläsern			
Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/ $^\circ\text{C}$	Zeit	Bemerkungen
<b><math>\text{NaBGe}_3\text{O}_8</math>-Glas</b>			
JG231092.1 (KfK, Pe)	600	12d+2h	leichte Oberflächenkristallisation, Glasinnere klar
JG161092.4 (KfK, Pe)	700	3d	dünnes Glasstück, kristallisiert mit teilweisen amorphen Bereichen
JG231092.2 (KfK, Pe)	700	12d+2h	dünnes Glasstück, kristallisiert mit teilweisen amorphen Bereichen
JG060493.1 (JG231092.2, 700 $^\circ\text{C}$ ,12d2h)	400	20h	bei $400^\circ\text{C}$ wiederholt eingesetzte Probe ( $700^\circ\text{C}$ , 12d2h), Ziel, amorphe Bereiche ebenfalls zu kristallisieren
<b><math>\text{LiBGe}_3\text{O}_8</math>-Glas</b>			
JG250293.3 (JG130892.1)	600	30min	leichte Oberflächenkristallisation, Glasinnere klar, deformiert
JG250293.5 (JG130892.1)	600	1h	stärkere Oberflächenkristallisation, Glasinnere klar, deformiert
<b><math>\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4</math>-Glas</b>			
JG280792.1 (JG240792.2)	450	23d+22h	leichte Oberflächenkristallisation, Glasinnere klar, nicht deformiert

### 3.4.6. Mol-Gläser

Die Mol-Gläser sind aus den oxidischen Komponenten  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  zusammengesetzt. Sie unterscheiden sich hauptsächlich im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt. Die Mol-Gläser wurden zwischen  $600^\circ\text{C}$  und  $850^\circ\text{C}$  getempert (Tab. 21).

Tabelle 21: Temperversuche an MolAl10-, MolAl20- und MolAl25-Gläsern			
Probennummer (Startmaterial)	Temperatur/ $^\circ\text{C}$	Zeit	Bemerkungen
MolAl10-Glas			
JG190193.1	600	2h	keine makroskopischen Veränderungen, klar
JG050392.2	600	18d	klares Glas, deformiert
JG200193.3	700	2h	klares Glas, deformiert
JG080393.1	700	21h	leichte Trübung an der Oberfläche, Glasinnere klar, deformiert
JG050392.1	700	18d	kristalline Schicht an der Oberfläche, Glasinnere klar, deformiert
MolAl20-Glas			
JG200193.1	$600^\circ\text{C}$	2h	klares Glas, gerundete Kanten, größere Stücke sind stark durchgebogen
JG190193.2	650	2h	klares Glas, deformiert/geflossen
JG080393.2	750	21h	eventuell leichte Oberflächenkristallisation, Glasinnere klar, geflossen
JG280492.1	750	17d+16h	dünne Oberflächenkristallisation, Glasinnere klar, geflossen
MolAl25			
JG200193.2	650	2h	klares Glas, stark gerundete Kanten, größere Stücke sind stark durchgebogen
JG190193.3	700	2h	leichte Trübung auf der Oberfläche, Glasinnere klar, geflossen
JG280492.1	850	17d+16h	leichte Trübung auf der Oberfläche, Glasinnere klar, geflossen

### 3.4.7. Zusammenfassung Temperversuche

Gläser, die beim Abkühlen aus der Schmelze ein Lichtstreuverhalten zeigen, sind mit aller Wahrscheinlichkeit entmisch. Lichtstreuung, verursacht durch homogen im Glas verteilte kristalline Körper, kann hier ausgeschlossen werden, da Kristallisation in diesen Proben ausschließlich an der Oberfläche beginnt und sich mit zunehmender Temperzeit in das Glasinnere fortsetzt. Ist ein Tyndalleffekt im weißen Licht nicht erkennbar, kann das Glas dennoch entmisch sein (siehe elektronenmikroskopische Gefügebetrachtungen). Aussagen über submikroskopische Glasgefüge sind

anhand makroskopischer Beobachtungen nur bedingt möglich und bedürfen einer Überprüfung mit elektronenoptischen Methoden.

Natriumborosilikatgläser der gewählten Zusammensetzungen bleiben auch nach unterschiedlichen Temperversuchen klar (unberücksichtigt der Oberflächenkristallisation). In Li-haltigen Natriumborosilikatgläsern der Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$  und  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$  konnten durch Tempern Gläser mit einem bläulichen Lichtstreuverhalten unterschiedlicher Intensität erzeugt werden.  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Gläser dagegen blieben klar. Lithiumborosilikatgläser der gewählten Zusammensetzungen entmischen schon während des Abkühlens aus der Schmelze mit einem sehr starken Lichtstreuungseffekt. Teilweiser Ersatz von Bor durch Aluminium unterdrückt diesen Effekt. Die Gläser sind nach dem Abkühlen klar. Auch in Temperversuchen können keine sichtbaren Trübungseffekte durch Lichtstreuung erzeugt werden. Ähnlich verhalten sich die Lithiumgermanatgläser. Der vollständige Ersatz von Si durch Ge hebt den Tyndalleffekt auf. Für die Natriumborogermanatgläser und für das  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$ -Glas wurden im Vergleich zu den entsprechenden silikatischen Gläsern keine Lichtstreuungseffekte erwartet. Dieses Verhalten konnte bestätigt werden.



### 3.5. Elektronenmikroskopische Gefügebetrachtungen an Glasbruchflächen

#### 3.5.1. System $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Gläser der Zusammensetzung  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{NaBSiO}_4$  liegen außerhalb der metastabilen Mischungslücke des  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems. Im elektronenmikroskopischen Abdruckbild können deshalb keine ausgeprägten Gefüge beobachtet werden.  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas fällt gerade unter die  $550^\circ\text{C}$  Isotherme (abgeschätzt nach HALLER et. al., 1970). Die Transformationstemperatur  $T_G$  liegt für  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas bei ca.  $560^\circ\text{C}$  (aus DTA-Messung) und bei ca.  $590^\circ\text{C}$  (aus dilatometrischen Messungen). Dadurch ist bei  $550^\circ\text{C}$  die Viskosität größer als  $10^{13}$ poise. Ein Glas dieser Zusammensetzung wird wahrscheinlich nicht entmischen. Mit elektronenmikroskopischen Abdruckverfahren konnten jedoch nach Temperversuchen in einigen  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläsern Gefügeveränderungen festgestellt werden. Durch Verdampfungsverluste ( $\text{NaBO}_2$ ) verschiebt sich die Zusammensetzung im ternären System zur  $\text{SiO}_2$ -reichen Ecke und gerät unter bedeutend höhere Isothermen des Entmischungsdomes ( $600^\circ\text{C}$  bis  $650^\circ\text{C}$ ). Die Isothermen verlaufen hier sehr dicht, das heißt, die Entmischungsfläche steigt steil an. Der Phasentrennungsbereich beginnt oberhalb der Transformationstemperatur und Entmischungen werden kinetisch möglich.  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas, getempert bei  $650^\circ\text{C}$ , 24h (JG170791.2) zeigt im elektronenmikroskopischen Gefügebild einer in 2.5%iger HF-Lösung und einer in  $1\text{N HNO}_3$ -Lösung geätzten Glasbruchfläche nur eine geringe "Rauhigkeit" im Vergleich zur  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruckfläche (Abb. 37, Abb. 38). Wahrscheinlich ist dieses Glas noch nicht entmischt; bei  $650^\circ\text{C}$  liegt es demnach oberhalb der metastabilen Mischungslücke.  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas, getempert bei  $600^\circ\text{C}$ , 20d (JG150492.3), zeigt dagegen im elektronenmikroskopischen Abdruckbild deutlich tröpfchenförmige Entmischungen. Tröpfchendurchmesser liegen zwischen 25nm und 35nm. Zum Vergleich ist eine "elektronenoptisch glatte" Referenzfläche abgebildet (Abb. 39). Die Glasbruchfläche wurde mit einem HF/ $\text{HNO}_3$  Gemisch angeätzt. Im Abdruck sind die tröpfchenförmigen Entmischungen erhaben, da die Schatten der Tröpfchen auf derselben Seite wie die Schatten des  $\text{MoO}_3$ -Abdruckes liegen. Der Kontrast des Referenzabdruckes stellt immer eine Erhöhung dar, weil die  $\text{MoO}_3$ -Kristalle auf die Glasoberfläche gestreut wurden. Der Schatten und die helle Seite der Tröpfchen scheinen außerhalb des Umrisses zu liegen; zusätzliche Hinweise auf einen Kontrast für Erhöhungen. Temperversuche von  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas bei  $500^\circ\text{C}$ , 161d, das unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurde, führen zu einem feineren tröpfchenförmigen Gefüge (Abb. 40). Die Tröpfchen haben einen Durchmesser um 20nm. Eine Entmischung dieser Zusammensetzung bei  $500^\circ\text{C}$  erscheint zunächst eigentlich nicht möglich, da diese Temperatur deutlich unterhalb der Transformationstemperatur liegt. Der Versuch zeigt aber, daß sich in langen Temperzeiten (161d) auch bei geringeren Beweglichkeiten der Komponenten Glasgefüge verändern können. Im  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas konnten in keinem Fall Strukturelemente gebildet werden, die im weißen Tageslicht einen makroskopisch sichtbaren Streueffekt hervorrufen.

Im  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (B2548), hergestellt von der Fa. Schott, gibt es im ungetemperten Material keine auffälligen Gefügemerkmale. Die Vakuumglasbruchfläche ist geringfügig rauher als die

MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruckfläche (Abb. 41). Auch nach Temperversuchen sind keine eindeutigen Entmischungsgefüge mit dem TEM nachweisbar. Die PtIrC-Abdrücke zeigen zwar Unterschiede zur Referenzabdruckfläche von MoO<sub>3</sub>-Kristallen (NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas: 650°C, 6d getempert, Atmosphärenbruch, 10s geätzt mit HF/HNO<sub>3</sub>-Gemisch, Abb. 42; 600°C, 256h, Vakuumbruch, Abb. 43). Beide unterscheiden sich aber nicht wesentlich vom ungetemperten Ausgangsmaterial. Die Ätzung einer getemperten Atmosphäreglasbruchfläche (Abb. 41) offenbart auch keinen detaillierteren Einblick in die Gefügestruktur als die Vakuumbruchfläche des ungetemperten Ausgangsmaterials (Abb. 41).

Auch mit zunehmender Temperzeit und höheren Temperaturen bis 650°C lassen sich keine mit dem TEM nachweisbaren signifikanten Gefügeveränderungen erzeugen. Diese Gläser haben keinen so hohen Natrium- und Bor-Verlust wie NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas aus eigener Herstellung. Ihr darstellender Punkt im ternären Diagramm fällt deshalb erst bei niedrigen Temperaturen unter den metastabilen Entmischungssolvus. Wegen der hohen Viskosität (niedrige Transformationstemperatur) sind Phasentrennungserscheinungen hier kinetisch gehemmt.

Zusätzlich zu den Natriumborosilikatgläsern der Zusammensetzung NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und NaBSiO<sub>4</sub> wurden die Gefüge von vier Natriumborosilikatgläsern aus Jena (Otto-Schott Institut für Glaschemie) untersucht, deren Zusammensetzungen in den Bereich der metastabilen Mischungslücke fallen. Das SiO<sub>2</sub>-reichste Glas dieser Serie (6.5mol% Na<sub>2</sub>O, 33.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 60mol% SiO<sub>2</sub>) zeigt im Abdruck einer Vakuumbruchfläche Felder, die teilweise durch einen Bogen begrenzt sind (Abb. 44). An den Bögen setzen sich lineare Elemente fort: Bruchfahnen. Sie entstehen während des Brechens von Glas. Im Vakuumbruch-Abdruckbild eines SiO<sub>2</sub>-ärmeren Glases mit einem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>-Verhältnis von 1:1 (3mol% Na<sub>2</sub>O, 48.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 48.5mol% SiO<sub>2</sub>) erkennt man ungefähr kreisförmige Entmischungen mit ihren Bruchfahnen in einer Matrix (Abb. 45). Das Besondere an diesem Gefügebild ist eine zusätzliche Bildung von Tröpfchen in den größeren kreisförmigen Entmischungsbezirken. Es handelt sich hier um eine Sekundärentmischung. Auch die Matrix scheint ebenfalls in tröpfchenförmige Formen entmischt zu sein. Da die Abkühlungsgeschichte dieses Glases unbekannt ist, kann nicht genau rekonstruiert werden, wie dieses Gefüge entstanden ist. Prinzipiell können Mehrfachentmischungen durch wiederholtes Tempern bei unterschiedlichen Temperaturen unterhalb der metastabilen Mischungslücke erzeugt werden. Ein wesentlich feineres tröpfchenförmiges Entmischungsgefüge ist im Glas der Zusammensetzung 15mol% Na<sub>2</sub>O, 42.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42.5mol% SiO<sub>2</sub> entstanden. Der Vergleich eines Vakuumbruchflächenabdruckes mit einem geätzten Atmosphärenbruch, 10s in 2.5%iger HF-Lösung, zeigt deutlich, daß die Matrix ebenfalls in feine Tröpfchen entmischt ist (Abb. 46 und 47). Die Phasentrennung in der Matrix ist wahrscheinlich ebenfalls eine sekundäre Entmischung. Thermodynamisch sind Phasentrennungen in drei Phasen hier nicht zu begründen, es muß daher ein kinetischer Effekt vorliegen. Natriumborosilikatglas der Zusammensetzung 12.5mol% Na<sub>2</sub>O, 62.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25mol% SiO<sub>2</sub> ist ebenfalls tröpfchenförmig entmischt. Ätzversuche an zwei Atmosphärenbruchflächen, 10s in 2.5%iger HF-Lösung und 30s in 1nHNO<sub>3</sub>-Lösung führen in beiden Fällen zu Abdrücken mit einer erhabenen Tropfenphase (Abb. 48 und 49). Die Matrix wird also in beiden Fäl-

len bevorzugt weggelöst. Erhabene Tropfen erkennt man daran, daß der helle Schatten außerhalb der Begrenzung der Tropfen ist.

Im PtIrC-Abdruck einer ungeätzten Atmosphärenbruchfläche von einem Natriumborosilikat-Gel ( $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ ), das bei  $120^\circ\text{C}$  getrocknet wurde, kann man eine stark zerfurchte Oberfläche beobachten (Abb. 50). Bei  $120^\circ\text{C}$  ist das Gel noch nicht verdichtet. Seine Struktur muß daher von Hohlräumen und/oder Kanälen geprägt sein. Dieser Abdruck stammt von einer ungeätzten Bruchfläche. Die Vertiefungen können daher ehemalige Kanäle und Hohlräume der Gelstruktur darstellen. Das Gel hat demnach eine große innere Oberfläche mit eventuell sogar fraktalem Charakter.

Abbildungen der TEM-Aufnahmen von Natriumborosilikatglasgefügen:

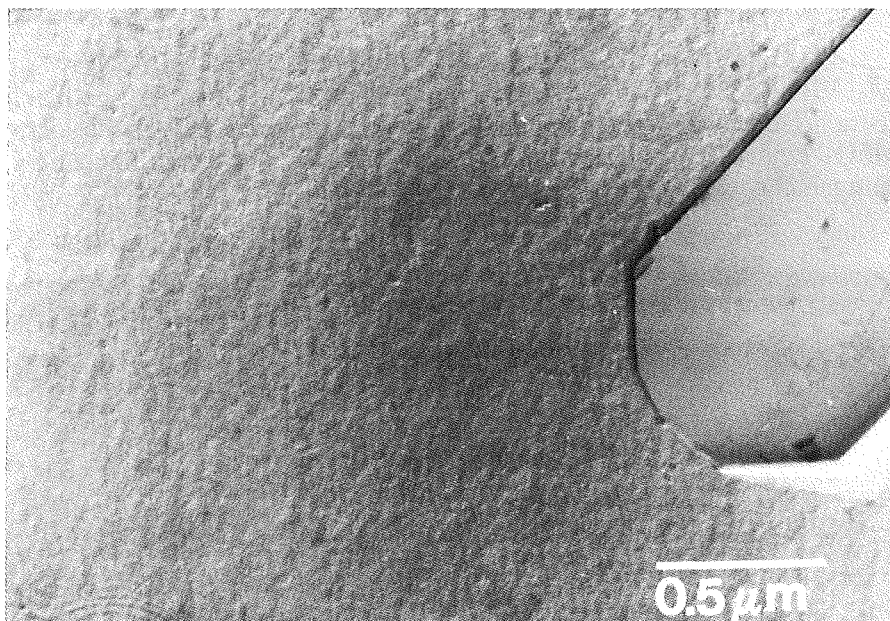
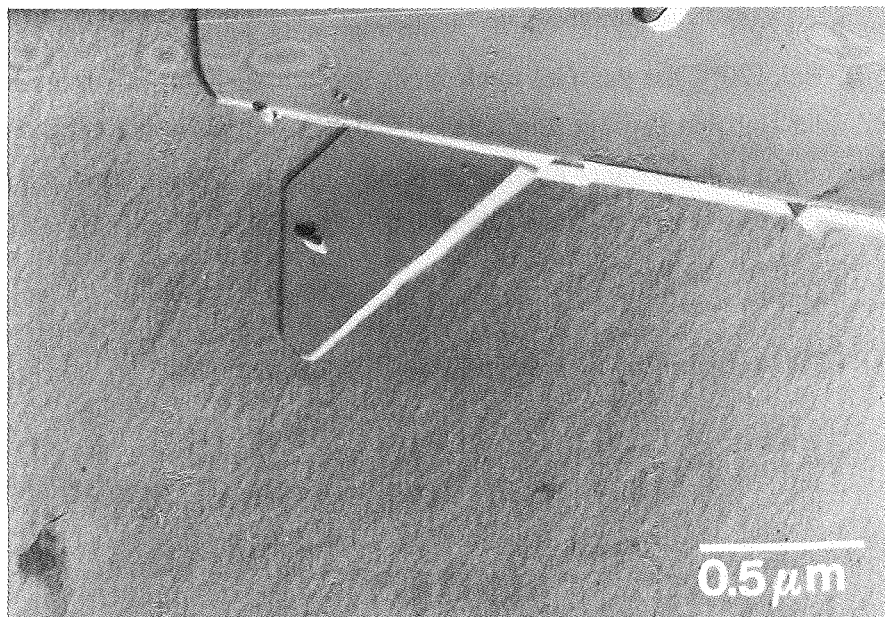
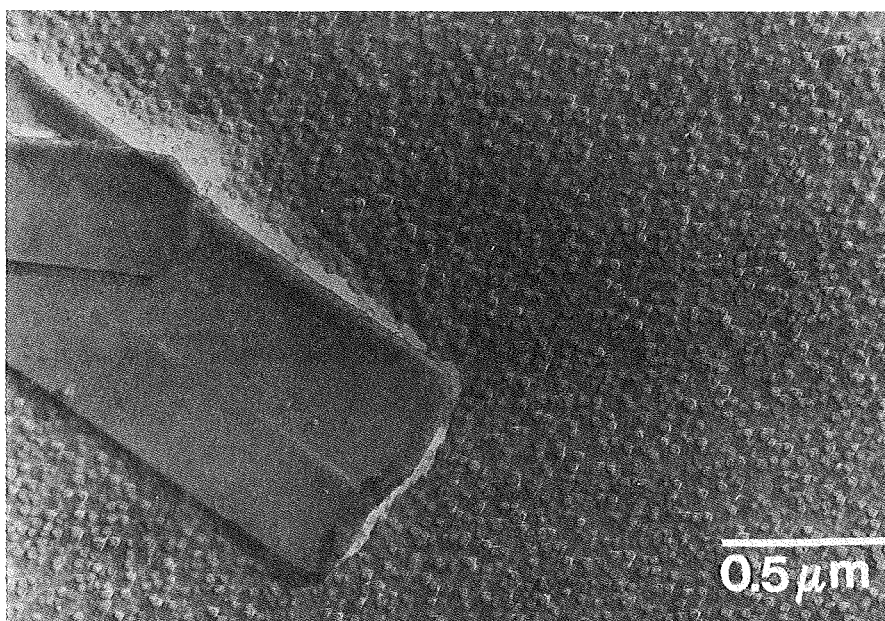


Abb. 37:  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas ( $650^\circ\text{C}$ , 24h), Atmosphärenbruch geätzt (2.5%ige HF-Lsg., 10s), PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: geringe "Rauhigkeit" im Vergleich zum elektronenmikroskopisch glatten Referenzabdruck einer  $\text{MoO}_3$ -Kristallfläche. Dieses Glas liegt oberhalb der metastabilen Mischungslücke.



**Abb. 38:**  $\text{Na}_3\text{Si}_3\text{O}_8$ -Glas ( $650^\circ\text{C}$ , 24h), Atmosphärenbruch geätzt (1nHNO<sub>3</sub>-Lsg., 30s), PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Es ist ebenfalls nur eine geringe "Rauhigkeit" zu beobachten wie bei der HF-geätzten Bruchfläche. Im Vergleich dazu ein elektronenmikroskopisch glatter Referenzabdruck einer MoO<sub>3</sub>-Kristallfläche. Dieses Glas liegt ebenfalls wahrscheinlich oberhalb der metastabilen Mischungslücke.



**Abb. 39:**  $\text{Na}_3\text{Si}_3\text{O}_8$ -Glas ( $600^\circ\text{C}$ , 20d), Atmosphärenbruch geätzt (10s in 5%iger HF-Lsg./20%iger HNO<sub>3</sub>-Lsg./H<sub>2</sub>O [1:1:2]), PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: tröpfchenförmige Entmischungen mit einem Durchmesser von maximal 35nm. Im Vergleich dazu "elektronenoptisch" glatter Referenzabdruck einer MoO<sub>3</sub>-Kristallfläche.

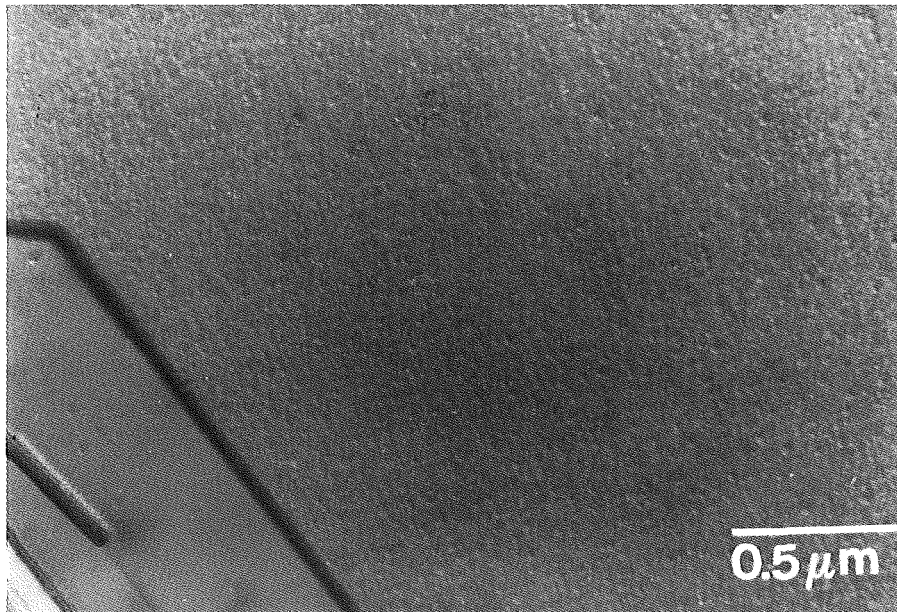


Abb. 40: NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (500°C, 161d), Atmosphärenbruch geätzt (10s in 5%iger HF-Lsg./20%iger HNO<sub>3</sub>-Lsg./H<sub>2</sub>O [1:1:2]), PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: tröpfchenförmige Entmischungen mit einem Durchmesser von maximal 20nm. Im Vergleich dazu "elektronenoptisch" glatter Referenzabdruck einer MoO<sub>3</sub>-Kristallfläche.

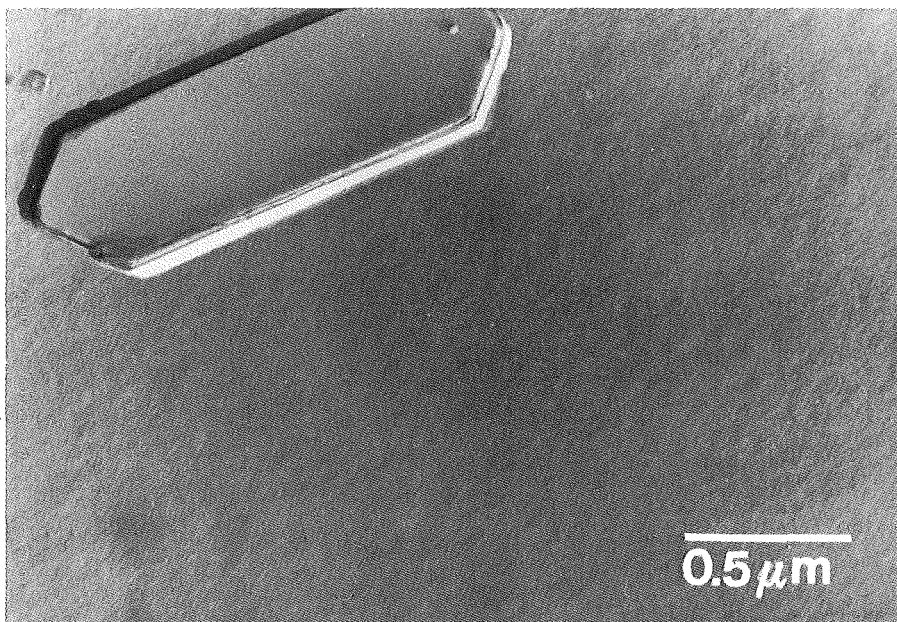
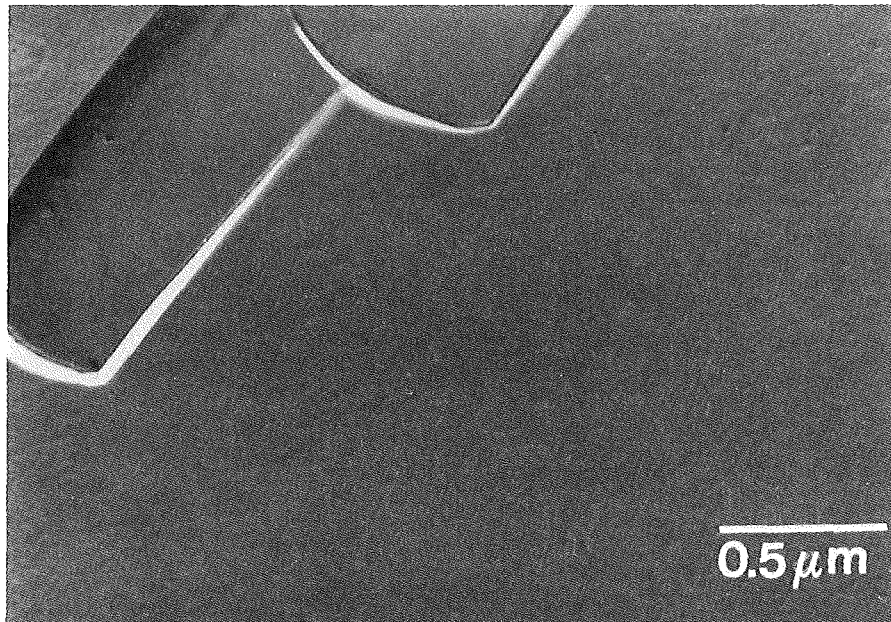
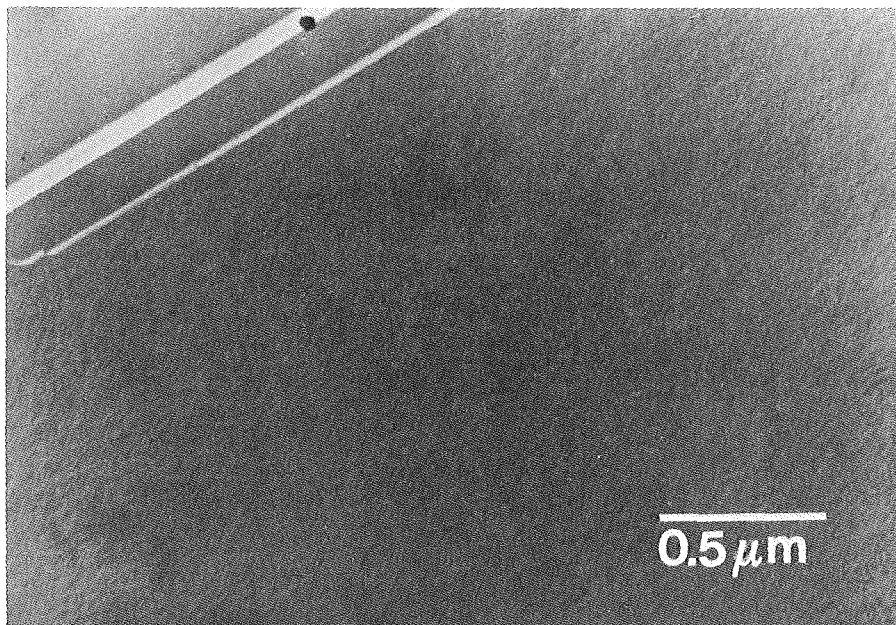


Abb. 41: NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (B2548 von Schott), PtIrC-Abdruck eines Vakuumbruches, TEM-Hellfeld: ungetempertes Ausgangsmaterial, keine wesentlichen Gefügemerkmale im Vergleich zur MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruckfläche.





**Abb. 42:** NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (B2548 von Schott: JG221292.2, 650°C, 6d), PtIrC-Abdruck eines Atmosphärenbruches (10s geätzt in 5%iger HF-Lsg./20%iger HNO<sub>3</sub>-Lsg./H<sub>2</sub>O [1:1:2]), TEM-Hellfeld: Trotz Ätzung keine weiteren Details im Gefüge sichtbar im Vergleich zum ungetemperten Material und zur MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruckfläche.



**Abb. 43:** NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (B2548 von Schott: JG151292.1, 600°C, 6d), PtIrC-Abdruck eines Vakuumbruches, TEM-Hellfeld: Auch hier ist ein Unterschied zwischen Glasbruchfläche und MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruckfläche zu erkennen. Das Gefüge unterscheidet sich aber nicht signifikant im Vergleich zum ungetemperten Startmaterial. Es ist kein eindeutiges Entmischungsgefüge vorhanden.

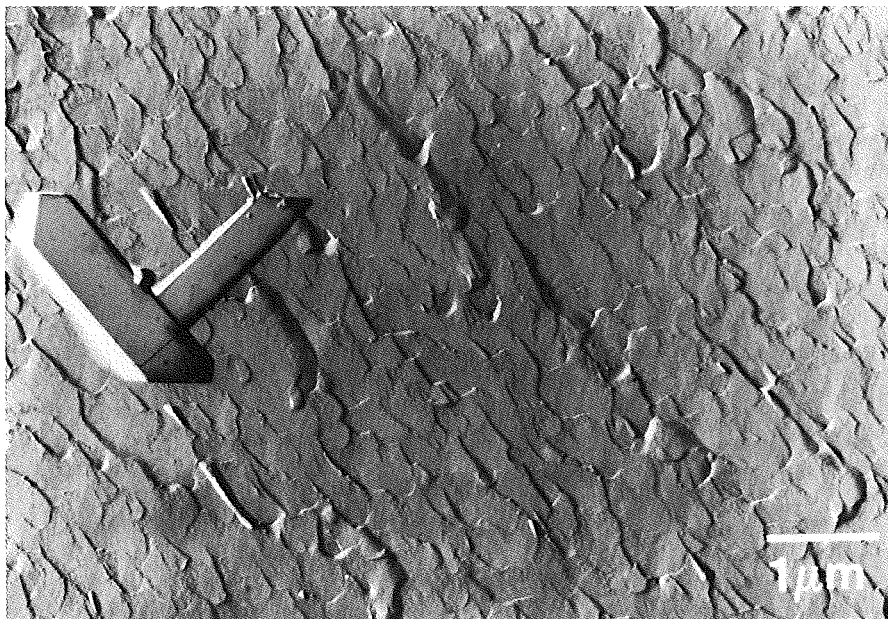


Abb. 44: Natriumborosilikatglas aus Jena (6.5mol% Na<sub>2</sub>O, 33.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 60mol% SiO<sub>2</sub>), PtIrC-Abdruck einer Vakuumbruchfläche: TEM-Hellfeld: Teilweise bogenförmig begrenzte Felder mit in einer Vorzugsrichtung angeordneten Bruchfahnen. MoO<sub>3</sub>-Abdruck als Referenzfläche.

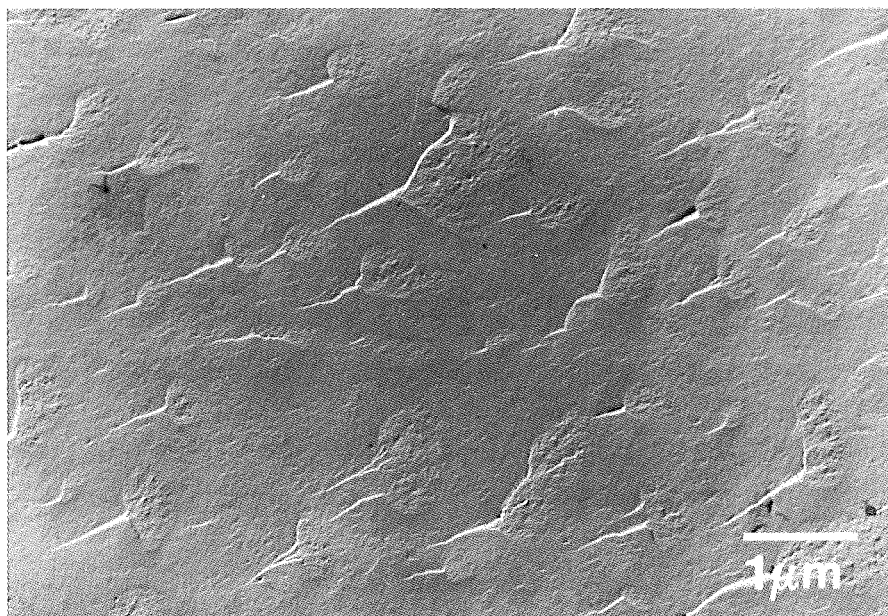


Abb. 45: Natriumborosilikatglas aus Jena (3mol% Na<sub>2</sub>O, 48.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 48.5mol% SiO<sub>2</sub>), PtIrC-Abdruck einer Vakuumbruchfläche: TEM-Hellfeld: Runde Ausscheidungen mit Bruchfahnen. Im Inneren der Ausscheidungen sekundäre tröpfchenförmige Entmischung. Auch die Matrix scheint sekundär entmischt zu sein.

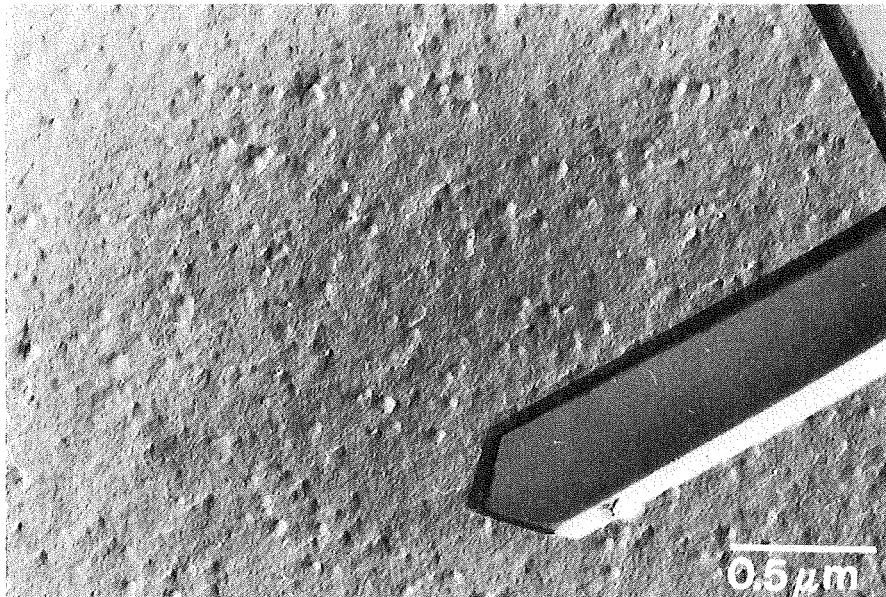


Abb. 46: Natriumborosilikatglas aus Jena (15mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 42.5mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 42.5mol%  $\text{SiO}_2$ ), PtIrC-Abdruck einer Vakuumbruchfläche, TEM-Hellfeld: Tröpfchenförmige Entmischung und  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruckfläche.

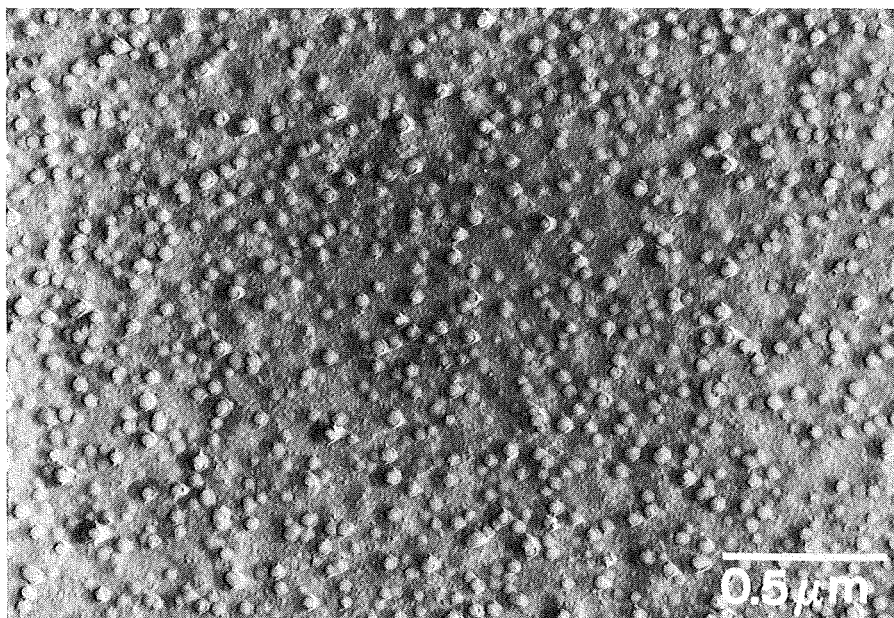


Abb. 47: Natriumborosilikatglas aus Jena (15mol%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 42.5mol%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 42.5mol%  $\text{SiO}_2$ ), PtIrC-Abdruck einer geätzten Atmosphärenbruchfläche (10s in 2.5%iger HF-Lsg.), TEM-Hellfeld: Durch den Ätzvorgang sind die Tröpfchen stärker hervorgehoben. In der Matrix ist eine feine sekundäre Entmischung erkennbar.



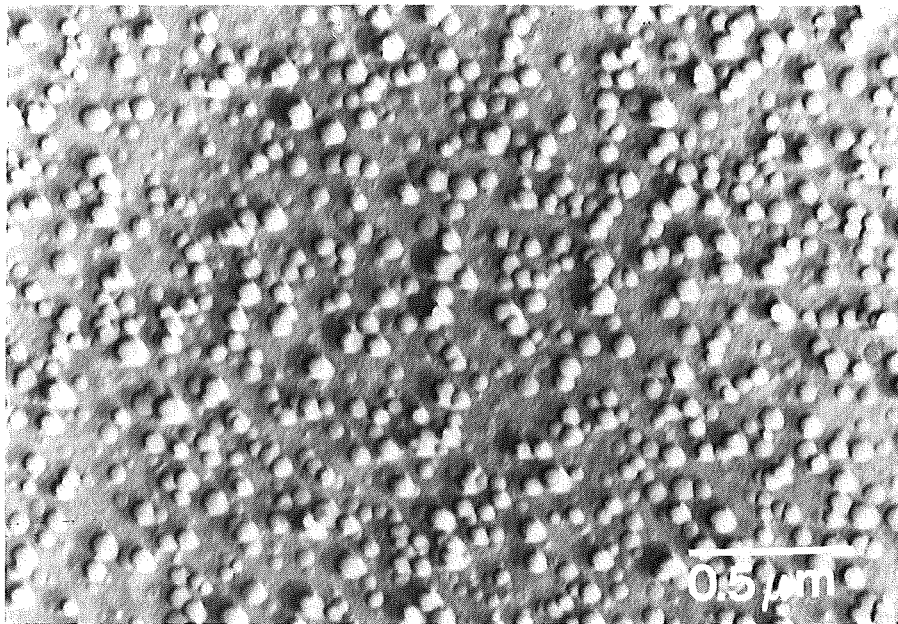


Abb. 48: Natriumborosilikatglas aus Jena (12.5mol% Na<sub>2</sub>O, 62.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25mol% SiO<sub>2</sub>), PtIrC-Abdruck einer geätzten Atmosphärenbruchfläche (10s in 2.5%iger HF-Lsg.), TEM-Hellfeld: Die Tröpfchen sind erhaben, das bedeutet, die Matrix wird bevorzugt von HF angegriffen.

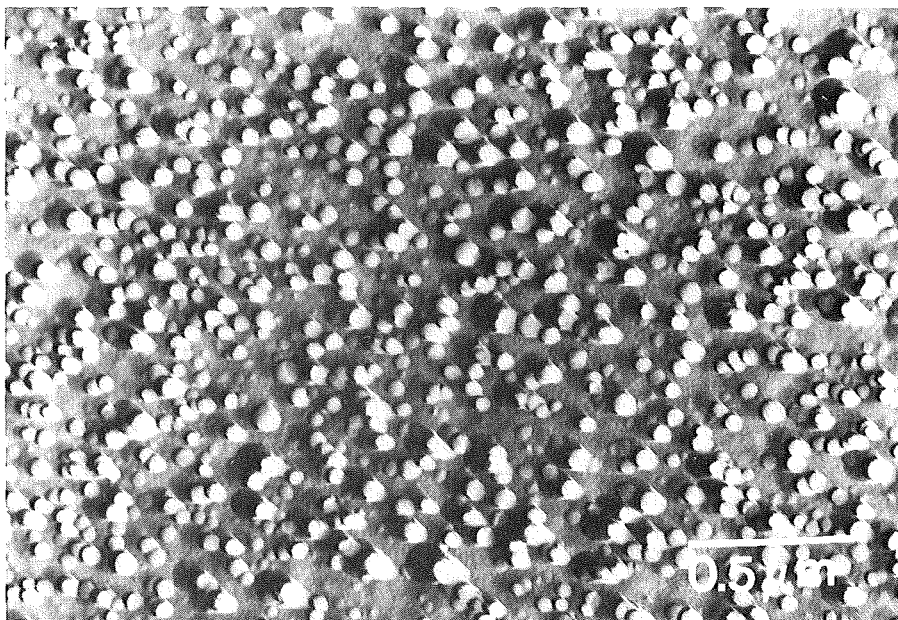


Abb. 49: Natriumborosilikatglas aus Jena (12.5mol% Na<sub>2</sub>O, 62.5mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 25mol% SiO<sub>2</sub>), PtIrC-Abdruck einer geätzten Atmosphärenbruchfläche (30s in 1nHNO<sub>3</sub>-Lsg.), TEM-Hellfeld: Die Tröpfchen sind ebenfalls erhaben, das bedeutet, die Matrix wird auch bevorzugt von HNO<sub>3</sub> angegriffen.

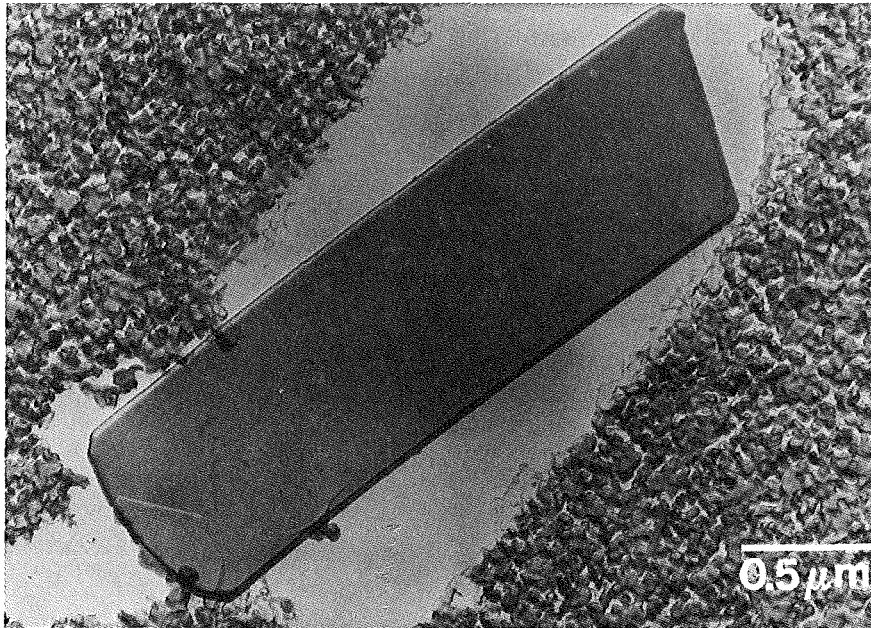


Abb. 50: NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gel (120°C getrocknet), Atmosphärenbruch ungeätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Struktur mit vielen Kanälen und Hohlräumen. Im Vergleich dazu "elektronenoptisch glatter" Referenzabdruck einer MoO<sub>3</sub>-Kristallfläche.

### 3.5.2. System $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG270891.3), das bei  $1550^\circ\text{C}$  für 1h erschmolzen und in einer  $600^\circ\text{C}$  warmen Edelstahlform abgekühlt wurde, zeigt im elektronenmikroskopischen Abdruckbild grobe tröpfchenförmige Entmischungen (Abb. 51). Makroskopisch sieht man im weißen Licht an diesem Glas einen leichten blauen Tyndalleffekt. Durch Ätzen der Glasbruchfläche (Atmosphärenbruch) mit einem  $\text{HF/HNO}_3$ -Gemisch sieht man nachher im Abdruck, daß viele Tröpfchen miteinander verbunden sind. Zwei Entstehungsmechanismen kommen für ein solches Gefügebild in Frage. Die Zusammensetzung des homogenen  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glases liegt in etwa der Hälfte der Konode. Das heißt, die entsprechenden entmischten Phasen liegen zu gleichen Volumen- oder Gewichtsanteilen vor (bei annähernd gleicher Dichte). Es können sich Durchdringungsgefüge ausbilden. Der zweite Mechanismus beruht auf einem initialen Tröpfchenstadium, das sich im Laufe der Zeit durch Diffusion vergrößert. Die Tröpfchen vereinigen sich zu größeren Gebilden. Da der Verlauf der Konoden in der metastabilen Mischungslücke des Systems  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  nicht bekannt ist, kann das Gefüge nicht eindeutig einem der beiden Mechanismen zugeordnet werden.

Die Herstellung von  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas gelingt als klarer, durchsichtiger Körper ohne erkennbaren Tyndalleffekt. Doch im elektronenmikroskopischen Abdruckbild sieht man ein feines tröpfchenförmiges Entmischungsgefüge im unbehandelten Glas (Abb. 52). In Temperversuchen unterhalb  $700^\circ\text{C}$  zeigen sich die Entmischungen durch starke Lichtstreuereffekte.

$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas (JG030692.2) zeigt im weißen Licht keinen sichtbaren Tyndalleffekt. Auch durch unterschiedliche Temperversuche kann kein makroskopisch sichtbarer Hinweis auf eine Phasentrennung beobachtet werden. Dennoch ist das ungetemperte  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas nach dem Abkühlen in einer Fe-Form fein entmischt (Abb. 53). Der Tröpfchendurchmesser beträgt maximal 25nm.

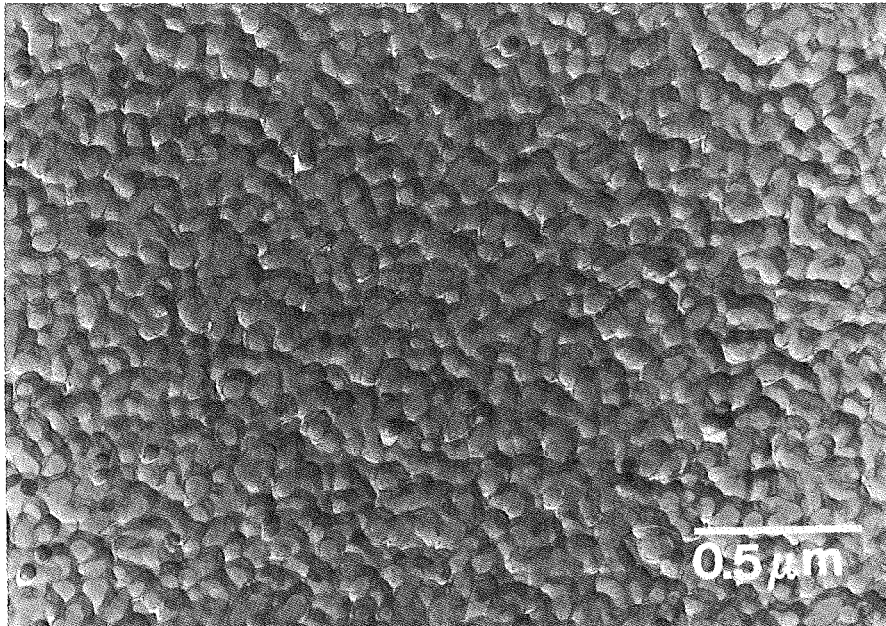


Abb. 51:  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG270891.3: 1550°C, 1h; abgekühlt in 600°C warmer Edelstahlform), Atmosphärenbruch geätzt in einem HF/HNO<sub>3</sub>-Gemisch, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Grobe tröpfchenförmige Entmischungen in einer Matrix. Einige dieser Tröpfchen sind untereinander verbunden.

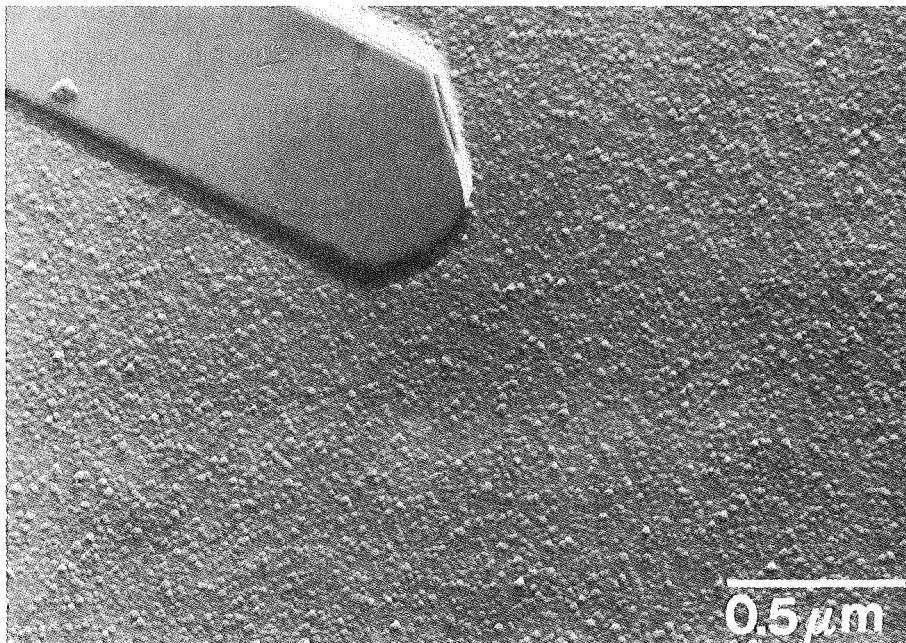


Abb. 52:  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas (JG021092.3: 1550°C, 70min; Fe-Form), PtIrC-Abdruck eines Atmosphärenbruches (10s geätzt in 2.5%iger HF-Lsg.), TEM-Hellfeld: Feine tröpfchenförmige Entmischungen im makroskopisch klaren Glas, Durchmesser maximal ca. 30nm. MoO<sub>3</sub>-Referenzoberflächenabdruck.

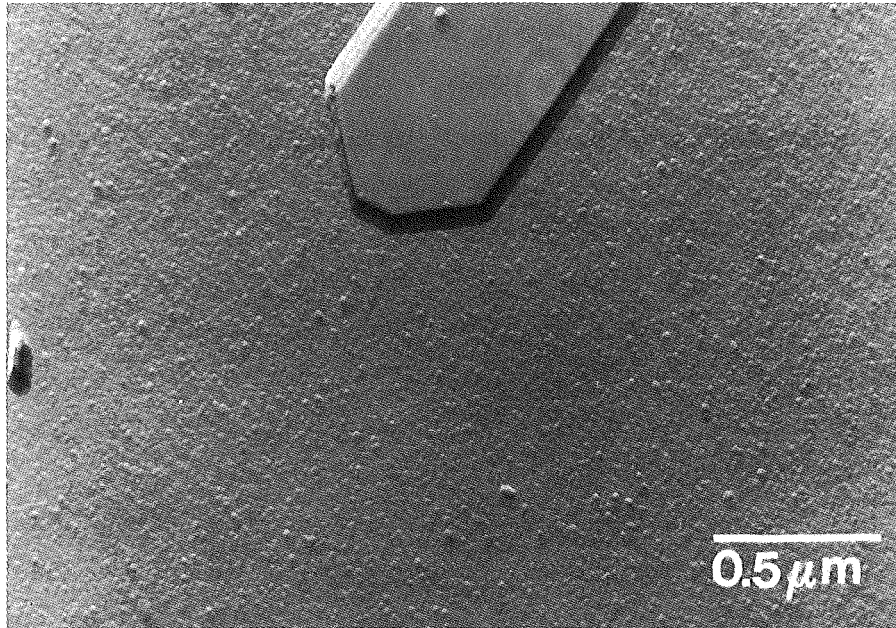


Abb. 53:  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas (JG030692.2: 1300°C, 30min; Fe-Form), PtIrC-Abdruck eines Atmosphärenbruches (10s geätzt in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg. [1:1]), TEM-Hellfeld: Feine tröpfchenförmige Entmischungen im makroskopisch klaren Glas, Durchmesser maximal 25nm.  $\text{MoO}_3$ -Referenzoberflächenabdruck.



### 3.5.3. System $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$

Lithiumborosilikatgläser der gewählten Zusammensetzungen  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiBSiO}_4$  entmischen schon während des Abkühlens. Es ist praktisch unmöglich, kompakte unentmischte Glaskörper zu erhalten. Sehr schnelles Abkühlen zwischen zwei Metallplatten liefert teilweise klare, aber dünne Schichten. Die Replikatechnik ist dann nicht mehr anzuwenden, da die Gläser zu dünn sind. In dicken Schichten sind die Gläser weiß und undurchsichtig, in dünneren Schichten haben sie im weißen Licht einen bläulichen Streueffekt.

$\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser (JG040892.1) zeigen im Abdruckbild eines Vakuumbruches Durchdringungsstrukturen (Abb. 54). Dieses Gefüge kann auch in direkter Untersuchung des Glases im Streupräparat nachgewiesen werden (Abb. 55). Allerdings ist hier größte Vorsicht bei der Interpretation geboten, da sich diese Gläser sehr schnell unter Einwirkung des Elektronenstrahls verändern. In Abbildung 56 sind solche Strahlenschäden im  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas zu sehen.

Das Gefüge des  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glases (JG040892.3) besteht zum Teil aus einer isolierten Tropfenphase und miteinander verbundenen Tropfen in einer Matrix (PtIrC-Abdruck eines geätzten Atmosphärenbruches, Abb. 57).

$\text{LiBSiO}_4$ -Gläser (JG231092.5) dagegen zeigen im Vakuumbruch-Abdruckbild ausschließlich eine isolierte Tröpfchenphase. Sehr schön sind die Bruchfahnen zu erkennen (Abb. 58). Bei höherer Vergrößerung erkennt man, daß die Matrix etwas "rauher" als der  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck ist (Abb. 59). Der Unterschied zur Referenzabdruckfläche ist aber so gering, daß es sich hier mit großer Wahrscheinlichkeit nicht um eine sekundäre Entmischung in der Matrix handelt. Diese "Rauhigkeit" ist auch innerhalb der Tröpfchenphase enthalten. Sie kann deshalb in diesem Falle als gradueller Unterschied zwischen  $\text{MoO}_3$ -Oberfläche und Glasoberfläche interpretiert werden. In Abbildung 59 ist der Unterschied zwischen positivem und negativem Tröpfchenabdruck zu erkennen. Dort, wo der helle Schatten außerhalb des Tröpfchens liegt, handelt es sich um eine Erhebung (Positivabdruck) und dort, wo der helle Schatten innerhalb liegt, um eine Vertiefung (Negativabdruck).

Zusätzlich wurde von derselben Probe, aber an einer anderen Stelle (die Methode ist leider nicht zerstörungsfrei), ein Abdruck eines geätzten Atmosphärenbruches hergestellt. Auch hier bestätigt sich die isolierte Tröpfchenphase in einer Matrix (Abb. 60). Die Matrix ist durch 2.5%ige HF-Lösung stärker angegriffen worden als die Tropfenphase. Der Durchmesser der Tropfen ist in dieser Aufnahme größer als in Abb. 59. Wahrscheinlich ist ungleichmäßige Abkühlung die Ursache: Gläser kühlen im Randbereich schneller ab als im Glasinneren. Auch können die Randbereiche nach schneller Abkühlung von außen durch die Wärme im Inneren erneut aufgeheizt werden. Eine Detailaufnahme des Abdruckes einer geätzten Oberfläche zeigt in der Matrix zweischalige Formen mit dreieckigen oder viereckigen gerundeten Umrissen, die im Vakuumbruch-Abdruckbild nicht zu sehen waren (Abb. 61). Es handelt es sich hier um Bildungen einer kristallinen Phase, die im Röntgendiagramm noch nicht nachweisbar ist, aber später im  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektrum zu erkennen ist. Diese kristallinen Phasen sind im Vakuumbruch-Abdruckbild wahrscheinlich deshalb

nicht zu sehen, weil sie fest mit ihrer Umgebung verbunden sind und beim Bruch durchscheren anstelle herauszubrechen. Ein geätzter Atmosphärenbruch führt dann wegen unterschiedlicher Lösungskinetik zur Aufdeckung dieser kristallinen Bereiche.

Zusätzlich wurde noch ein Lithiumborosilikatglas aus den USA (ESM-Glas, JG021092.4) transmissionselektronenmikroskopisch untersucht. Das Gefüge einer Vakuumbruchfläche zeigt tröpfchenförmige Erhebungen und Vertiefungen (Abb. 62). Von der Zusammensetzung her ist es etwas  $\text{SiO}_2$ -reicher und etwas  $\text{Li}_2\text{O}$ -ärmer als das  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas.

Im binären System  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  sind einige Gläser im Zusammensetzungsbereich der metastabilen Mischungslücke hergestellt worden.  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ -Glas (24mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 76mol%  $\text{SiO}_2$ , JG250892.1) zeigt im Abdruckbild eines Vakuumbruches Negativabdrücke der Tröpfchenphase (Abb. 63). Die hellen Schatten sind alle auf der gegenüberliegenden Seite, wie der helle Schatten des  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruckes. Erstaunlich ist, daß alle Tropfen als Vertiefungen abgebildet werden. Bei einem Bruch bleibt normalerweise ein Teil der Tropfen stehen, ein Teil schert durch und ein Teil bricht mit heraus. Der maximale Tropfendurchmesser liegt bei ca. 90nm. Der Vergleich mit einem Abdruck eines geätzten Atmosphärenbruches (in 2.5%iger HF-Lösung geätzt) bestätigt das Entmischungsgefüge einer isolierten Tröpfchenphase. Allerdings sind die Tropfen hier erhaben (Abb. 64).

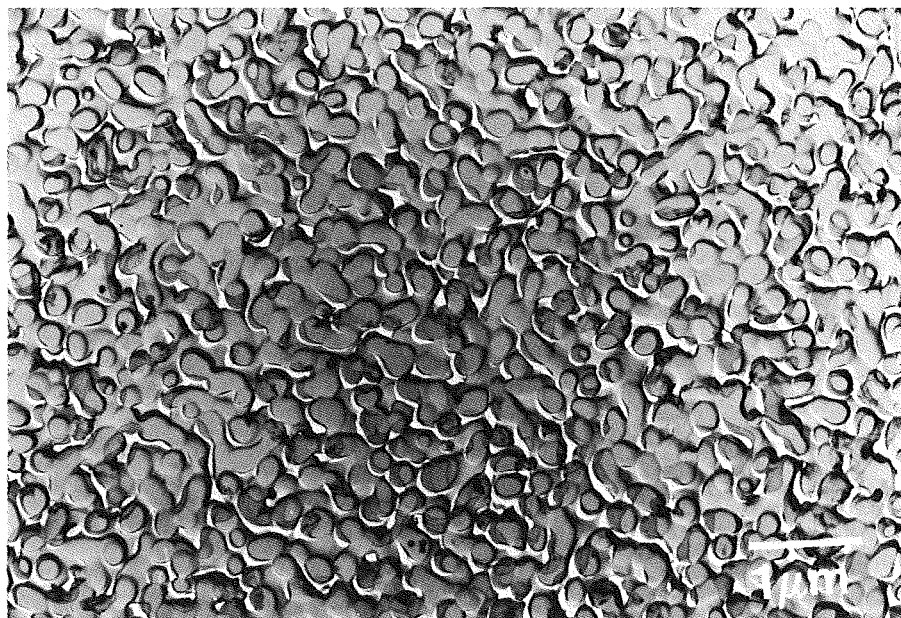


Abb. 54:  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG040892.1: 1500°C, 30min; 1550°C, 30min; in Fe-Form abgekühlt), Vakuumbruch, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld; Durchdringungsgefüge der beiden entmischten Phasen.

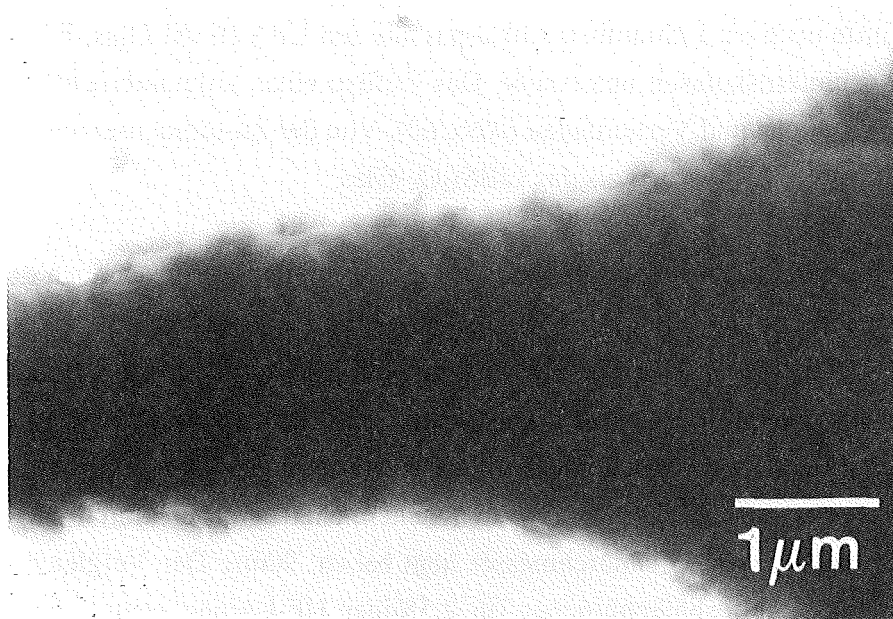


Abb. 55:  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG040892.1:  $1500^\circ\text{C}$ ; 30min;  $1550^\circ\text{C}$ , 30min; in Fe-Form abgekühlt), Streupräparat, TEM-Hellfeld: Entmischungsgefüge erkennbar. Das Bild ist aber eine Überlagerung mehrerer Phasen, da das Präparat an den meisten Stellen dicker ist als die Größe der entmischten Phasen.

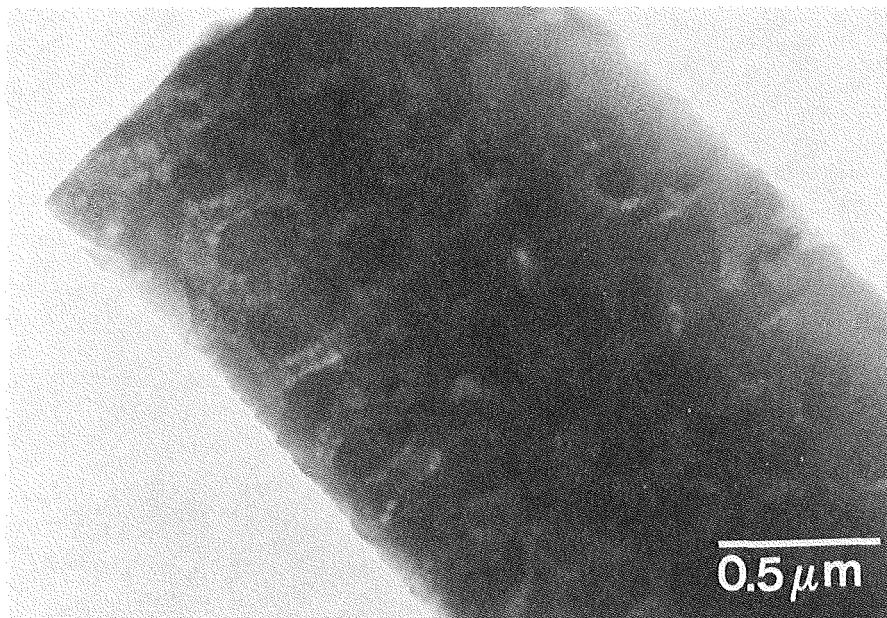


Abb. 56:  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG040892.1:  $1500^\circ\text{C}$ , 30min;  $1550^\circ\text{C}$ , 30min; in Fe-Form abgekühlt), Streupräparat, TEM-Hellfeld: Entmischungsgefüge erkennbar. Aber sekundäre Veränderungen als Strahlenschäden durch Elektronenbeschuss.



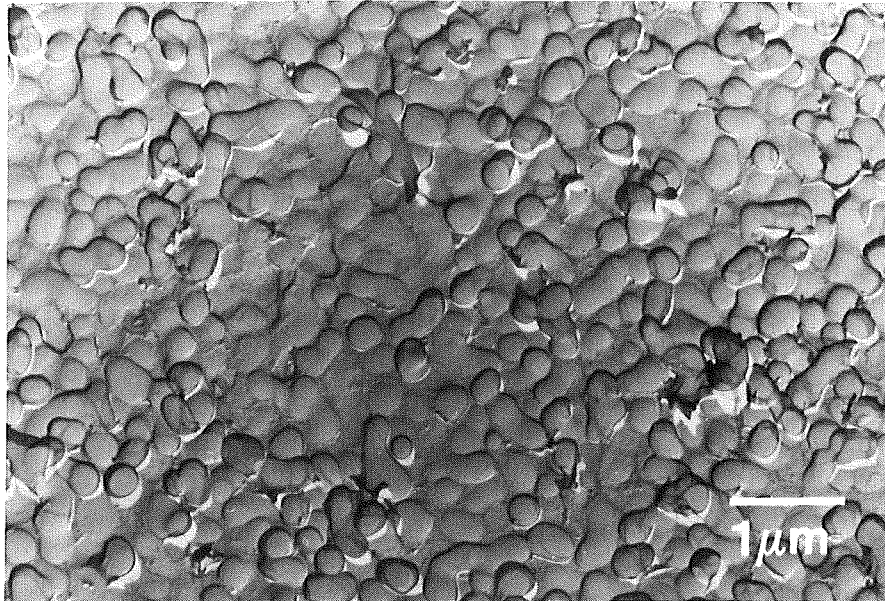


Abb. 57:  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas (JG040892.3:  $1550^\circ\text{C}$ , 30min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch, 20s in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg. (1:1) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Isolierte Tröpfchenphase und miteinander verbundene Tröpfchen in einer Matrix bilden das Entmischungsgefüge.

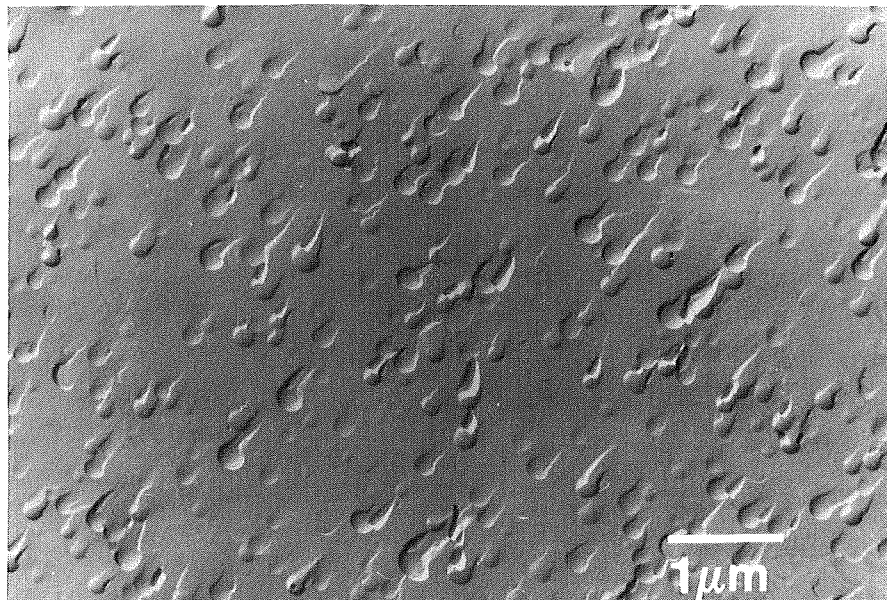
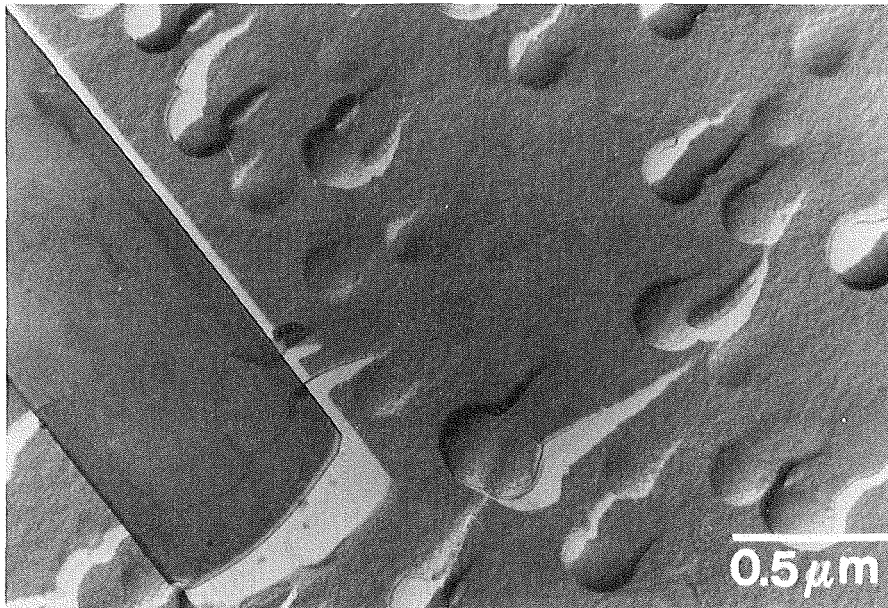
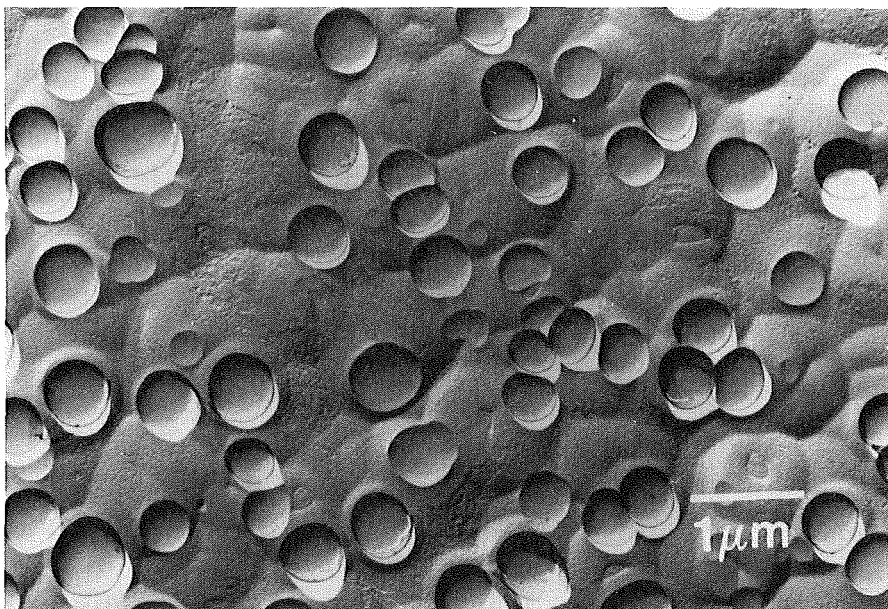


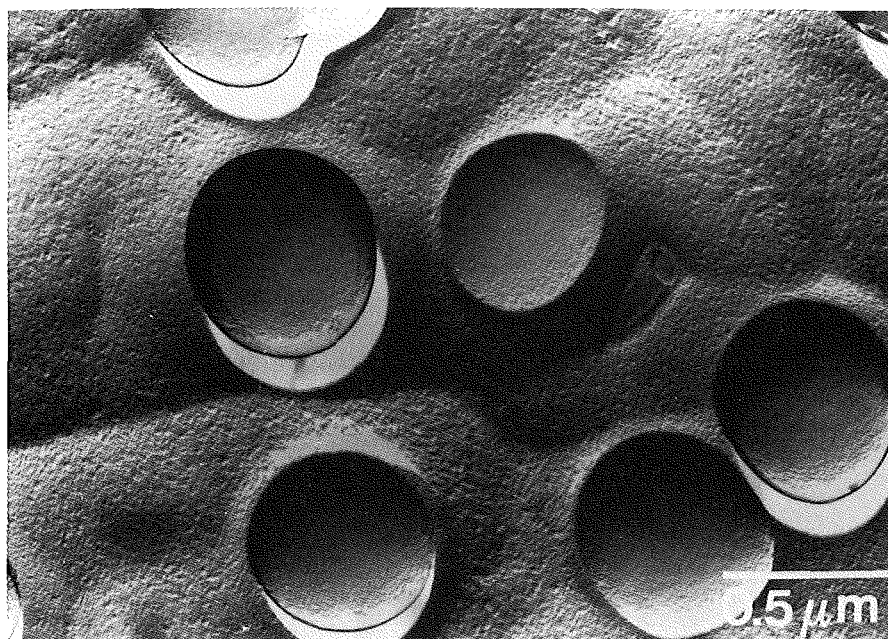
Abb. 58:  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas (JG231092.5:  $1301^\circ\text{C}$ , 70min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch ungeätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Isolierte Tröpfchenphase mit Bruchfahnen in einer Matrix.



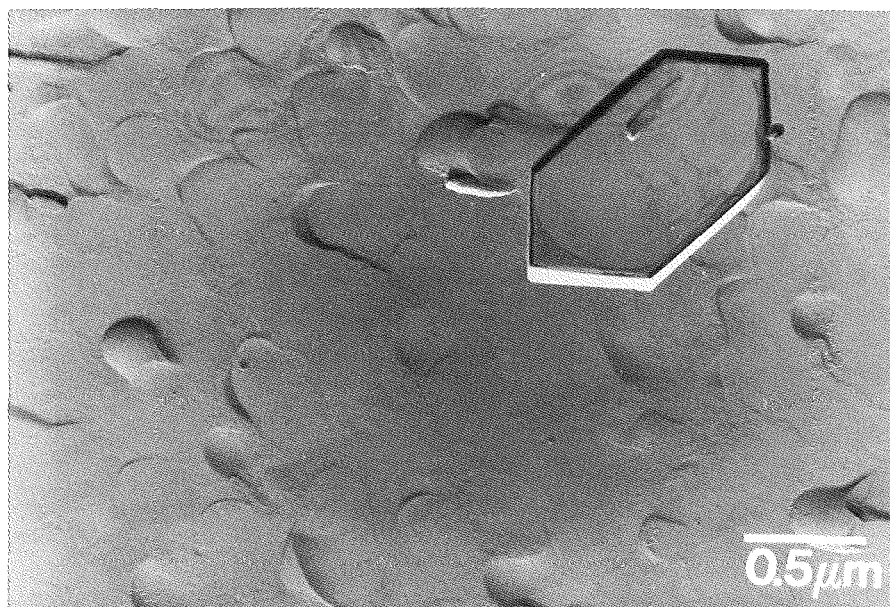
**Abb. 59:** LiBSiO<sub>4</sub>-Glas (JG231092.5: 1301°C, 70min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch ungeätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld, Detailaufnahme: Negativ- (heller Schatten innerhalb der entmischten Phase) und Positivabdrücke (heller Schatten außerhalb der entmischten Phase). Matrix und Tröpfchenphase haben eine "Rauhigkeit" im Vergleich zur MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruckfläche.



**Abb. 60:** LiBSiO<sub>4</sub>-Glas (JG231092.5: 1301°C, 70min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch (10s in 2.5%iger HF-Lsg. geätzt), PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Tröpfchenphase ist widerstandsfähiger gegenüber HF-Angriff als die Matrix.

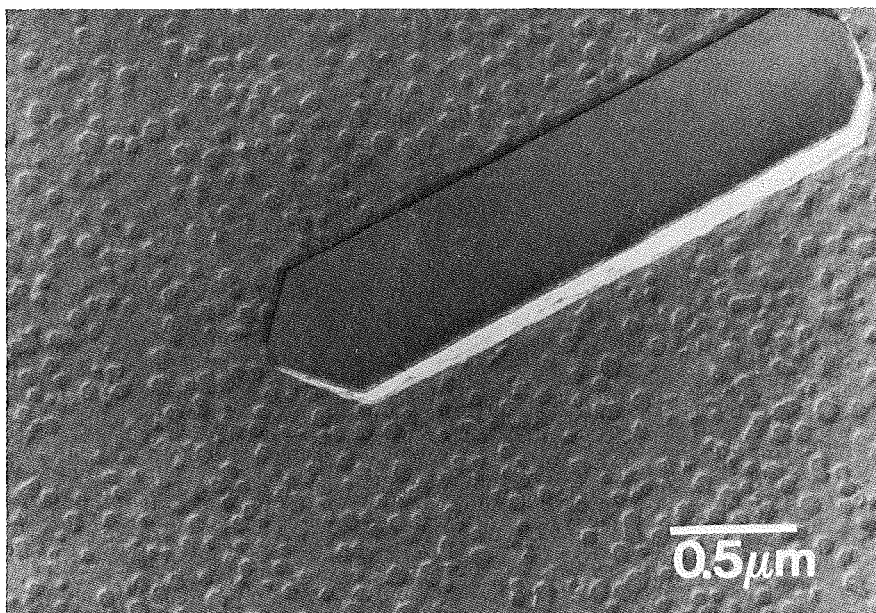


**Abb. 61:**  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas (JG231092.5: 1301°C, 70min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch (10s in 2.5%iger HF-Lsg. geätzt), PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld, Detailaufnahme: Tröpfchenphase ist widerstandsfähiger gegenüber HF-Angriff als die Matrix. In der Matrix ist ein zweischaliger dreieckiger Umriss mit gerundeten Ecken zu erkennen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine kristalline  $\text{SiO}_2$ -Phase in der Glasmatrix.

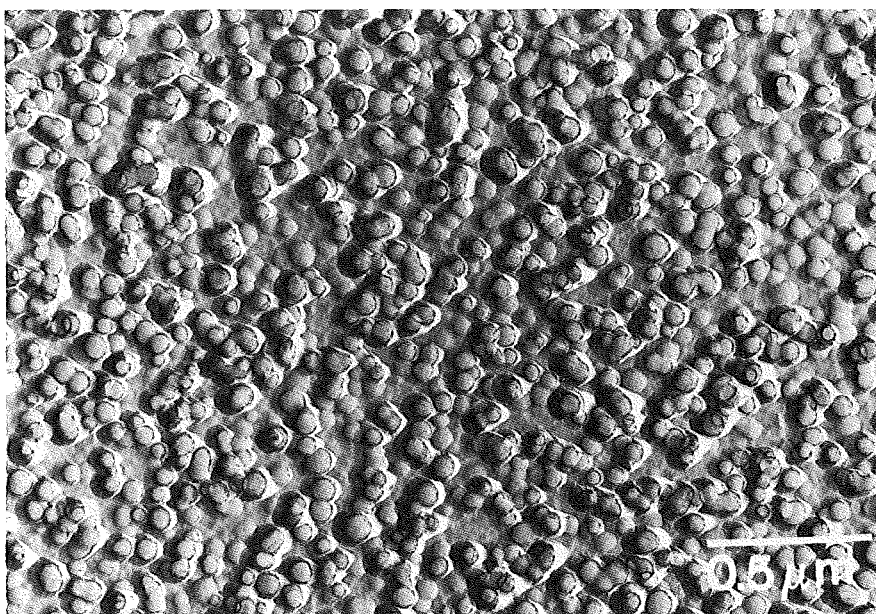


**Abb. 62:** Lithiumborosilikatglas (ESM-Glas aus den USA, JG021092.4), Vakuumbruch, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Tröpfchenförmige Erhebungen und Vertiefungen. Im Vergleich eine  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruckfläche.





**Abb. 63:** Lithiumsilikatglas (JG250892.1: 24mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 76mol%  $\text{SiO}_2$ ; 1400°C, 40min; 1560°C, 30min; in Fe-Form abgekühlt), Vakuumbruch, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Isolierte, tropfenförmige Entmischungen stellen sich als Vertiefungen im Vakuumbruch dar. Ihre hellen Schatten liegen auf der gegenüberliegenden Seite im Vergleich zum  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck.



**Abb. 64:** Lithiumsilikatglas (JG250892.1: 24mol%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 76mol%  $\text{SiO}_2$ ; 1400°C, 40min; 1560°C, 30min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch, 10s in 2.5%iger HF-Lsg. geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Isolierte, tropfenförmige Entmischungen werden auch im Abdruckbild einer geätzten Atmosphärenbruchfläche bestätigt. Die Matrixphase wurde leichter von HF-Lösung angegriffen als die Tropfenphase.

### 3.5.4. System $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ und $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$

Lithiumborosilikatgläser der bekannten Zusammensetzungen, in denen die Hälfte des B durch Al ersetzt wurde ( $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ ), liegen nach dem Abkühlen als klares, durchsichtiges Glas vor, im Gegensatz zu den trüben Al-freien Gliedern. Aber in elektronenmikroskopischen Abdruckbildern sind im  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$ -Glas feine tröpfchenförmige Entmischungen mit großen Abständen erkennbar (Abb. 65).  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ -Glas (JG041192.1) zeigt im Abdruckbild eines Vakuumbruches keine signifikanten Unterschiede zur  $\text{MoO}_3$ -Referenzfläche (Abb. 66). Wird die Glasoberfläche eines solchen Glases (JG130892.2) geätzt, so kann man im entsprechenden PtIrC-Abdruck feine tröpfchenförmige Entmischungen als Erhebungen beobachten (Abb. 67). Diese Detailaufnahme eines  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ -Glasabdruckes läßt Tröpfchen mit einem maximalen Durchmesser von 15nm erkennen.

Der vollständige Ersatz von Si durch Ge im  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas unterdrückt ebenfalls die Entmischungsneigung. Makroskopisch hat das  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (JG130892.1) keinen sichtbaren Lichtstreuungseffekt im weißen Licht. Im elektronenmikroskopischen Abdruckbild eines geätzten Atmosphärenbruches jedoch beobachtet man feine tröpfchenförmige Entmischungen, vergleichbar wie im  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ -Glas (Abb. 68).

Auch das  $\text{LiBGe}_2\text{O}_6$ -Glas entmischt sehr fein in Tröpfchen (Abb. 69). Entmischungen in Lithiumborogermanatgläsern gehören neben denen im  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ -Glas zu den feinsten Entmischungen, die ich während meiner Untersuchungen beobachten konnte.

Sehr feine tröpfchenförmige Entmischungen können auch erzeugt werden, wenn sehr viele unterschiedliche oxidische Komponenten zur Herstellung eines Glases verwendet werden ( $\text{Li}_{,5}\text{Na}_{,5}\text{B}_{,33}\text{Al}_{,33}\text{Ga}_{,33}\text{Si}_{1,5}\text{Ge}_{1,5}\text{O}_8$ ). In Abbildung 70 ist der Abdruck eines Gefüges einer solchen angeätzten Atmosphärenbruchfläche zu sehen.

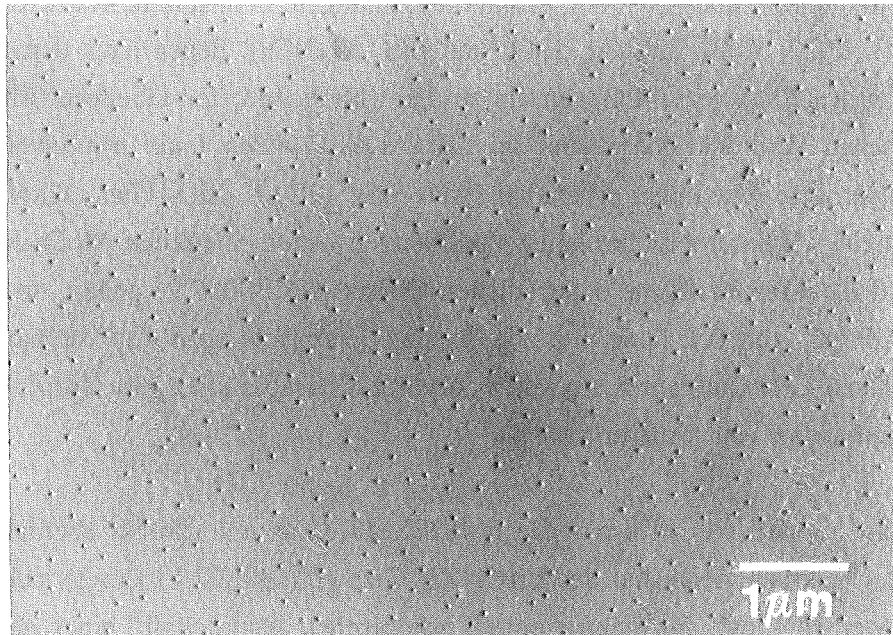


Abb. 65:  $\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{Si}_3\text{O}_8$ -Glas (JG170892.1:  $1560^\circ\text{C}$  40min;  $1560^\circ\text{C}$ - $1699^\circ\text{C}$  30min;  $1610^\circ\text{C}$  30min; in  $\text{H}_2\text{O}$  abgeschreckt), Atmosphärenbruch 10s in 2.5%iger HF-Lösung geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Feine tröpfchenförmige Entmischungen mit großen Abständen.

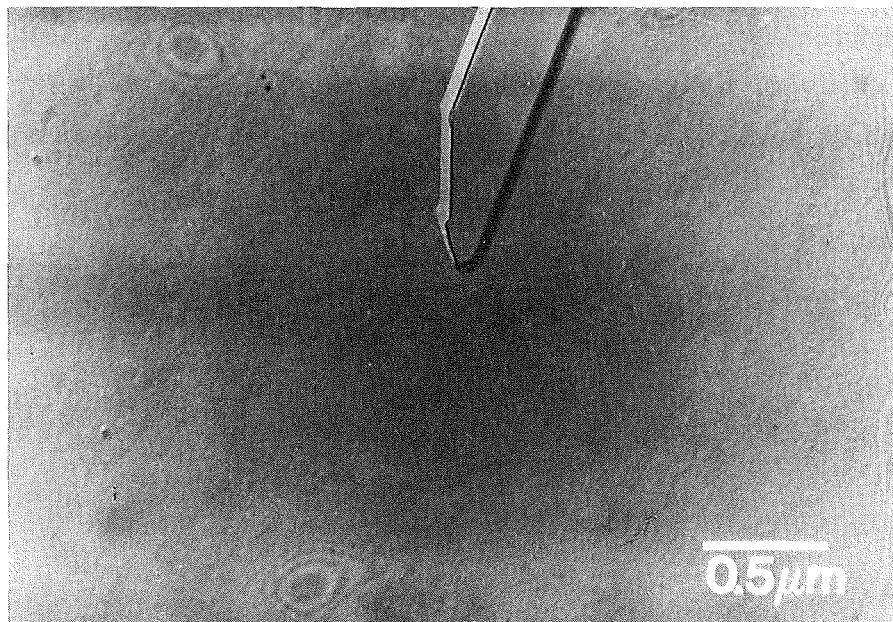
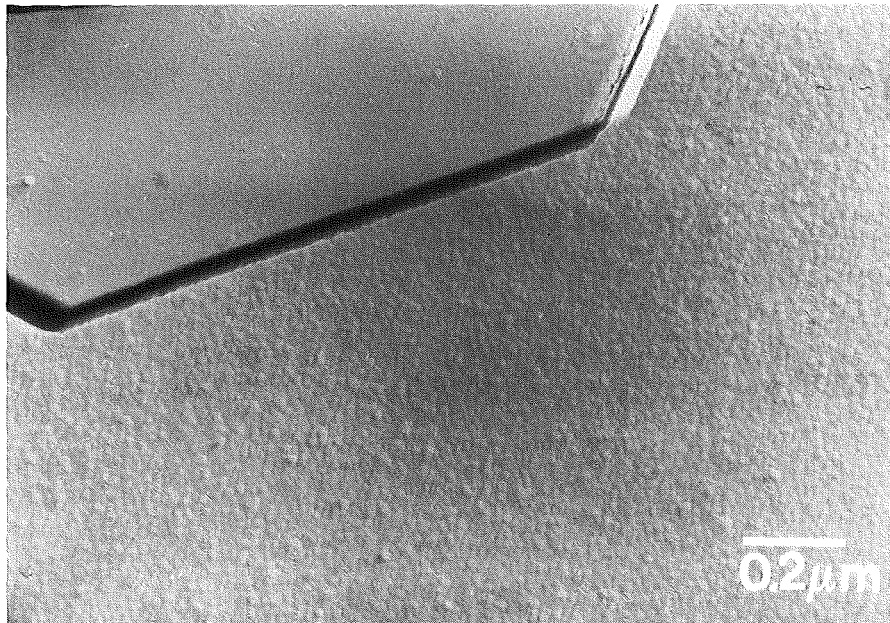
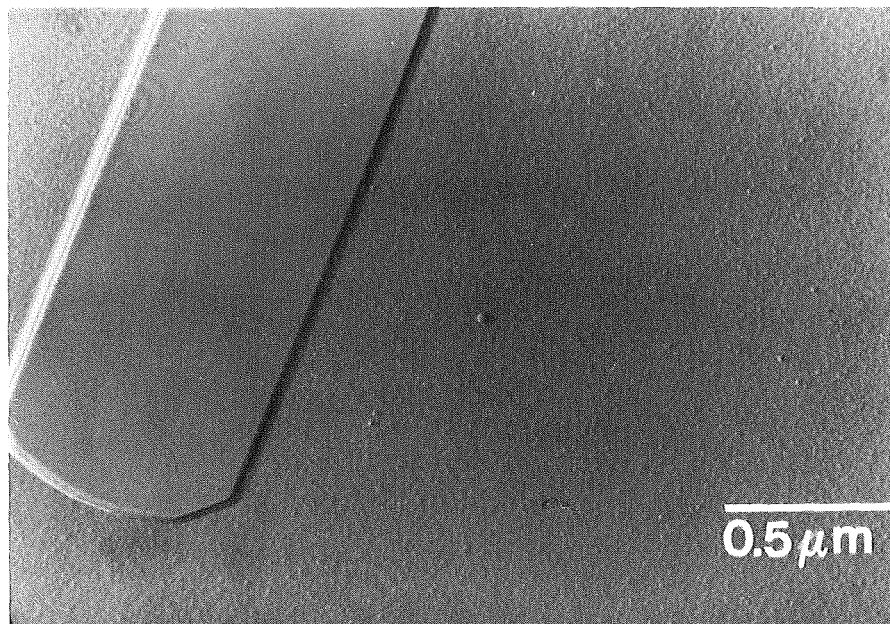


Abb. 66:  $\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{SiO}_4$ -Glas (JG041192.1:  $1560^\circ\text{C}$ , 40min; in Fe-Form abgekühlt), Vakuumbruch, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Keine signifikanten Unterschiede zwischen Glasoberflächenabdruck und  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck.



**Abb. 67:**  $\text{LiB}_{.5}\text{Al}_5\text{SiO}_4$ -Glas (JG130892.2: 1560°C, 40min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch, 20s in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg. (1:1) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Der maximale Tropfendurchmesser der Entmischungen in diesem  $\text{LiB}_{.5}\text{Al}_5\text{SiO}_4$ -Glas kann aus dieser Detailaufnahme abgelesen werden. Er beträgt ca. 15nm.



**Abb. 68:**  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (JG130892.1: 1007°C, 45min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch, 20s in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg. (1:1) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Der vollständige Ersatz von Si durch Ge im  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas führt zu einem makroskopisch klaren Glas, das elektronenmikroskopisch aber dennoch feine tröpfchenförmige Entmischungen zeigt. Im Vergleich dazu eine  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruckfläche.



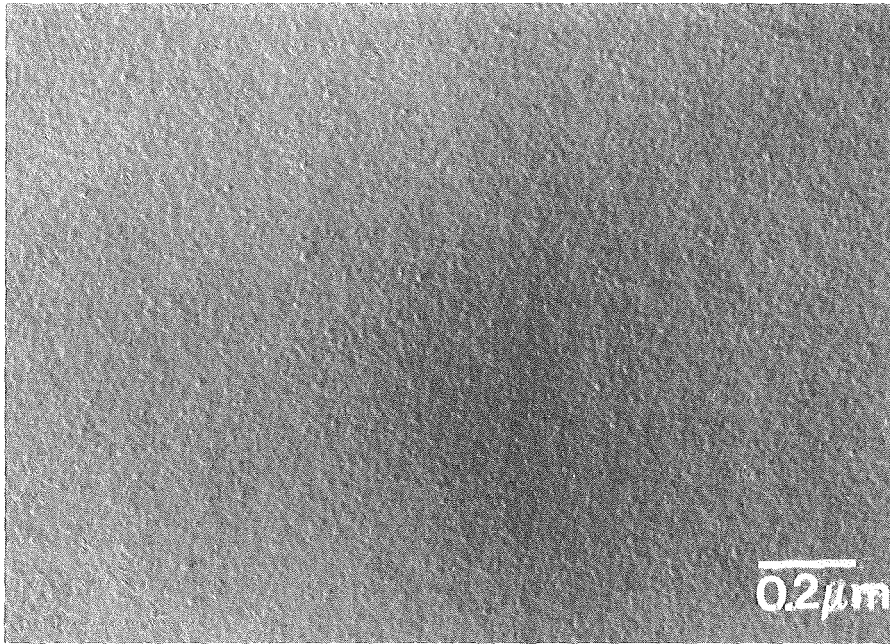


Abb. 69:  $\text{LiBGe}_2\text{O}_6$ -Glas (JG100892.2:  $1000^\circ\text{C}$ , 40min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch, 20s in 2.5%iger HF-Lsg. geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Auch der vollständige Ersatz von Si im  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas durch Ge führt zu einem makroskopisch klaren Glas, das elektronenmikroskopisch aber dennoch feine tröpfchenförmige Entmischungen zeigt.

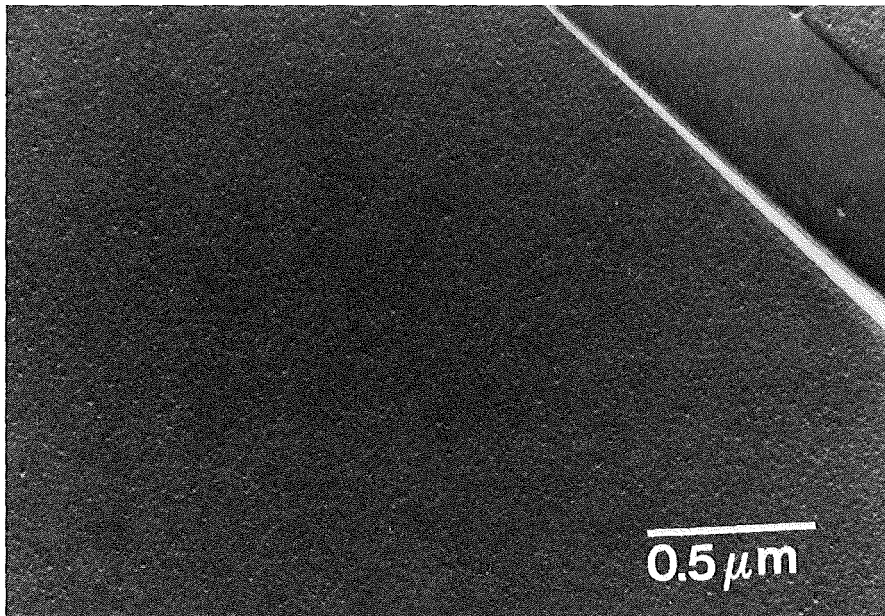


Abb. 70: Vielkomponentenglas ( $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{B}_{33}\text{Al}_{33}\text{Ga}_{33}\text{Si}_{1.5}\text{Ge}_{1.5}\text{O}_8$ -Glas: JG270792.1,  $1000^\circ\text{C}$ - $1550^\circ\text{C}$ , 30min;  $1550^\circ\text{C}$ , 10min; in Fe-Form abgekühlt), Atmosphärenbruch, 20s in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg. (1:1) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Auch im Vielkomponentenglas werden sehr feine Entmischungsstrukturen beobachtet. Im Vergleich dazu eine  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruckfläche.



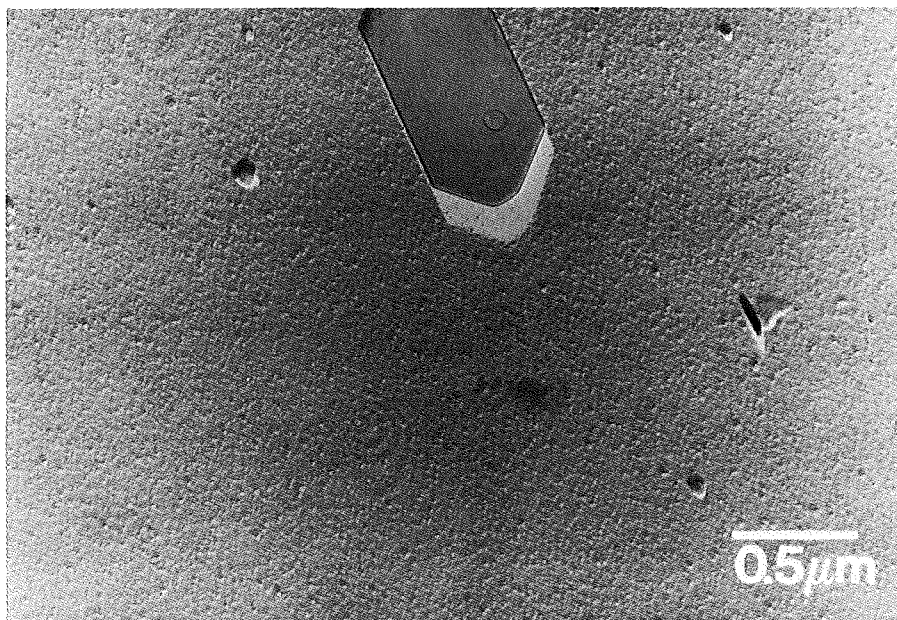
### 3.5.5. Mol-Gläser

Die Mol-Gläser haben unterschiedliche Gehalte an Aluminium (MolAl10: 10Gew%, MolAl20: 20Gew% und MolAl25: 25Gew%). Sie liegen zwischen der 650°C und der 750°C Isothermen der metastabilen Mischungslücke des Systems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und außerhalb der 550°C Isothermen der metastabilen Mischungslücke im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Diese Gläser enthalten aber noch CaO und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , so daß mit diesen einfachen Systemen das Entmischungsverhalten nicht zu beschreiben ist.

Alle drei Mol-Gläser sind makroskopisch klar und durchsichtig. MolAl10-Glas ist im ungetemperten Zustand in feine Tröpfchen entmischt (Abb. 71). Auch nach dem Tempern bei 600°C verändert sich das Gefüge nicht wesentlich (Abb. 72). Das elektronenmikroskopische Abdruckbild eines MolAl20-Glases (ungeätzter Atmosphärenbruch) zeigt ebenfalls feine tröpfchenförmige Entmischungen (Abb. 73).

Der PtIrC-Abdruck einer Vakuumbruchfläche des MolAl25-Glases unterscheidet sich im Vergleich zur  $\text{MoO}_3$ -Referenzfläche kaum (Abb. 74). Ätzen eines Atmosphärenbruches führt zu einer leichten Veränderung des Abdruckbildes verglichen mit der Referenzfläche (Abb. 75). Aus dem elektronenmikroskopischen Bild kann aber nicht eindeutig bestätigt werden, ob dieses Glas tatsächlich phasentrennt ist, da die Größe der Gefügeelemente nahe der Auflösungsgrenze dieser Abbildungsmethode liegt.

MolAl10- und MolAl20-Glas sind entmischt. Für MolAl25-Glas kann diese Frage nicht eindeutig beantwortet werden.



**Abb. 71:** MolAl10-Glas (10Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Atmosphärenbruch, 10s in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg./ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1:2) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Feine tröpfchenförmige Entmischungen. Im Vergleich dazu der  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck.

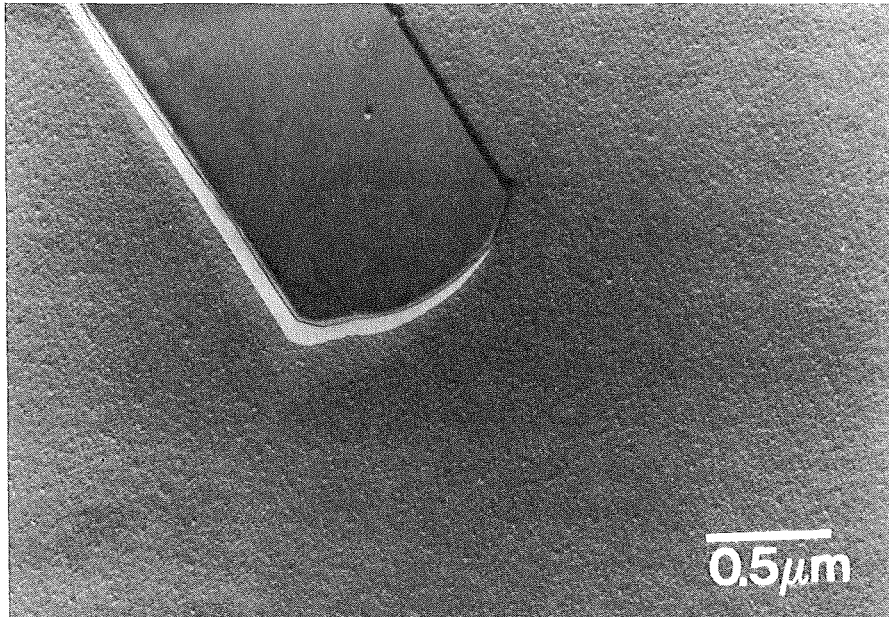


Abb. 72: MolAl10-Glas (10Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); bei  $600^\circ\text{C}$ , 2h getempert (JG190193.1); Atmosphärenbruch; 10s in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg./ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1:2) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Feine tröpfchenförmige Entmischungen wie im ungetemperten Ausgangsglas. Im Vergleich dazu der  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck.

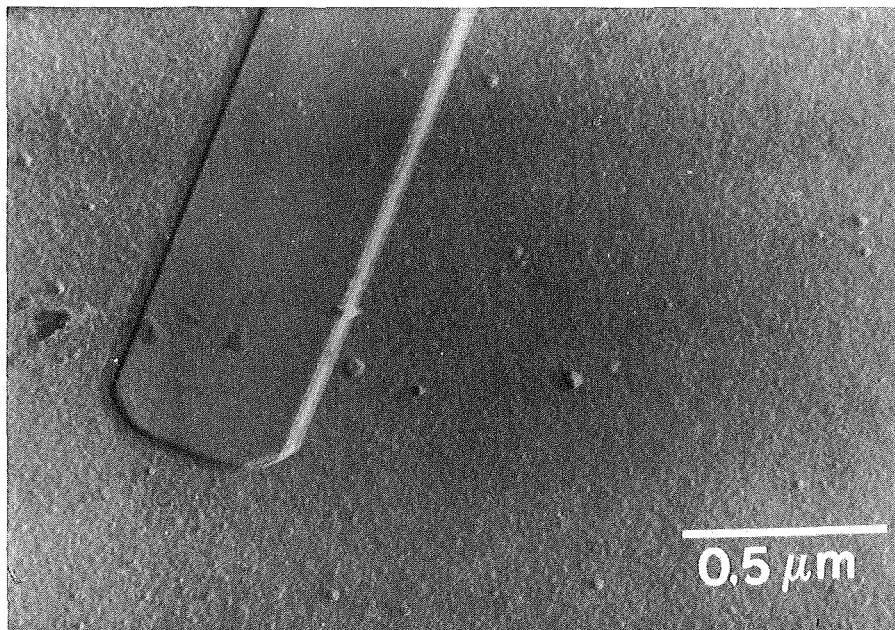


Abb. 73: MolAl20-Glas (20Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Atmosphärenbruch, ungeätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Feine tröpfchenförmige Entmischungen. Im Vergleich dazu der  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck.

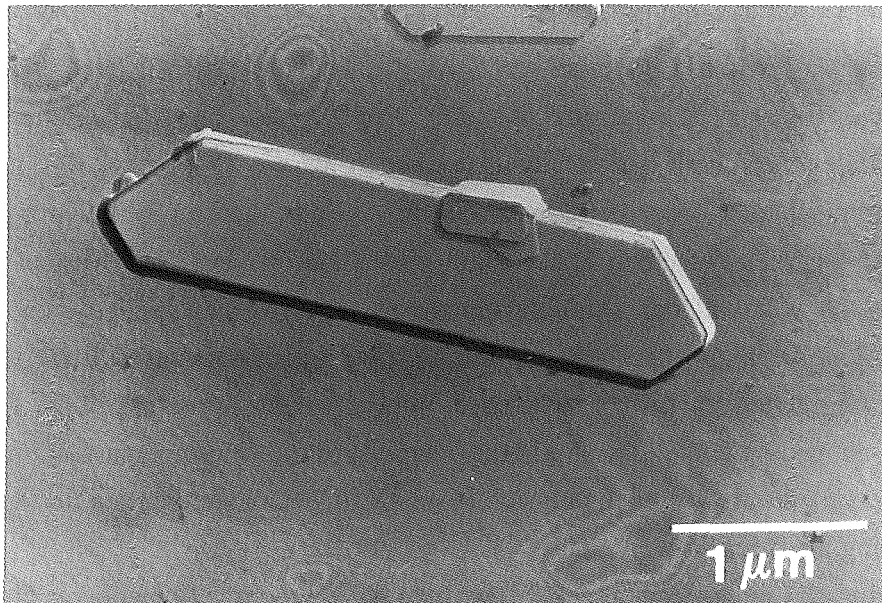


Abb. 74: MolAl25-Glas (25Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Atmosphärenbruch, ungeätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Keine signifikanten Unterschiede zwischen Glasoberfläche und  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck zu erkennen.

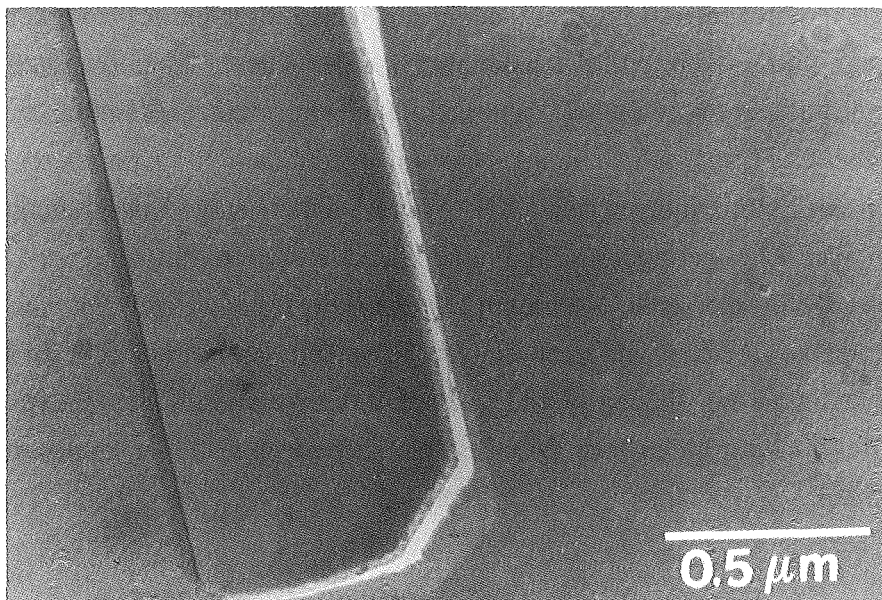


Abb. 75: MolAl25-Glas (25Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Atmosphärenbruch, 10s in 5%iger HF-Lsg./20%iger  $\text{HNO}_3$ -Lsg./ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1:2) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Im geätzten Abdruckbild sind die Unterschiede zwischen Glasoberfläche und  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruck deutlicher als im ungeätzten Atmosphärenbruch. Die Frage der Entmischung ist aber nicht eindeutig zu beantworten, da die Strukturen nahe der Auflösungsgrenze dieser Methode liegen.

### 3.5.6. KfK-Gläser

Das Grundglas SM58FR zur Verfestigung von hochradioaktivem Abfall zeigt schon während des Abkühlens Lichtstreuungseffekte, ein Hinweis auf Phasentrennung. Im indirekten transmissionselektronenmikroskopischen Bild einer geätzten Atmosphärenbruchfläche des SM58FR-Glases (Abkühlzeit ca. 1min) sieht man eine isolierte Tropfenphase (Abb. 76). Die Matrix ist vom HF/HNO<sub>3</sub>-haltigen Ätzmittel stärker angelöst worden als die Tröpfchen. Der maximale Durchmesser der entmischten Körper beträgt ca. 60nm. Auch in direkter Betrachtung eines ionengedünnten Glaspräparates derselben Probe kann dieses Gefüge bestätigt werden (Abb. 77). Das SM58FR-Glas ist während des Dünnungsprozesses mit Ar-Ionen nicht durch Strahlenschäden verändert worden. Auch die anschließende Betrachtung im Elektronenstrahl führt bei nicht zu langen Beobachtungszeiten zu keinen sichtbaren Veränderungen im Glasgefüge. Direkte Untersuchungen an ionengedünnten Gläsern im Elektronenmikroskop sind nur sinnvoll im Zusammenhang mit der Abdruckmethode. Die eventuell sichtbaren Gefügeelemente können nur dann als eindeutig primäre Bildung interpretiert werden.

SM58FR-Glas, das in ca. 3min abgekühlt worden ist, zeigt ein vergleichbares Gefügebild isolierter Tröpfchen in einer Matrix (Abb. 78). Der Tropfendurchmesser beträgt hier aber maximal 80nm, bedingt durch die etwas langsamere Abkühlung.

Die entmischten Tröpfchen im SM58FR-Glas, das 4h bei 600°C getempert und anschließend während 17h auf Raumtemperatur abgekühlt wurde, sind wesentlich größer; bis zu 150nm Durchmesser (Abb. 79). Dieses Glas ist makroskopisch in dicken Schichten undurchsichtig.

Feine isolierte Tröpfchen sind im Abdruckbild des Glases SON68FR1 zu erkennen, das 6d bei 615°C getempert wurde (Abb. 80). Auch die Matrix dieses Glases scheint zusätzlich aus einer feineren tröpfchenförmigen Phase zu bestehen, vermutlich ein sekundärer Entmischungseffekt durch den Temperprozeß. TEM-Untersuchungen am ionengedünnten Präparat dieses Glases ergeben keinen Hinweis auf Entmischungen (Abb. 81). Wahrscheinlich ist die Ausdehnung der entmischten Phasen um ein Vielfaches geringer als die Präparatdicke und es kommt zu einer Überlagerung der Kontraste vieler Gefügeelemente. Nach dem Dünnungsprozeß sind zunächst keine Strahlenschäden im Glaspräparat zu erkennen. Nach einigen Sekunden der Betrachtung im Elektronenstrahl jedoch beobachtet man die Bildung von kristallinen Artefakten (Abb. 81). Dieses Glas ist extrem instabil beim Beschuß mit Elektronen. Direkte Untersuchungen sind hier sinnlos und führen zu falschen Ergebnissen.



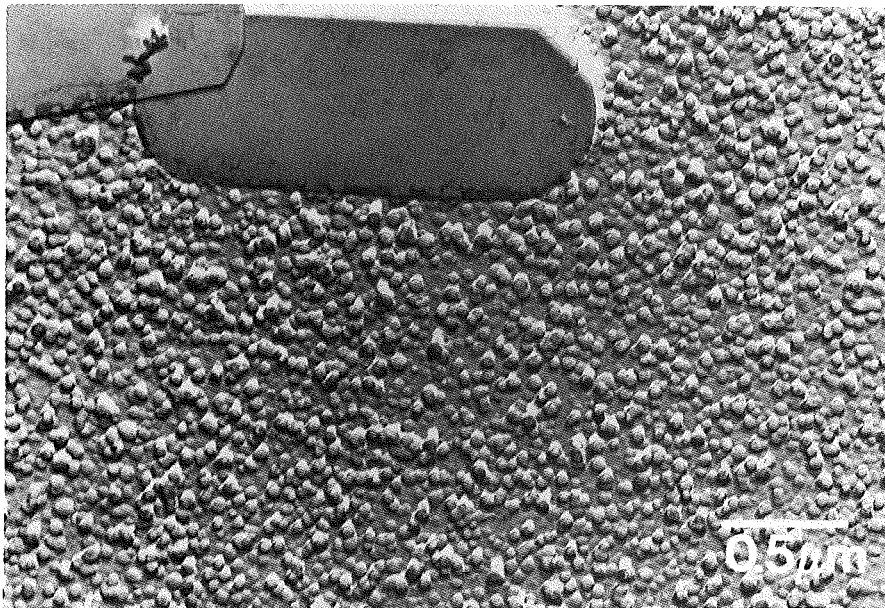


Abb. 76: SM58-Glasfritte (Abkühlzeit ca. 1min), Atmosphärenbruch, 10s in 5%iger HF-Lsg./20%iger HNO<sub>3</sub>-Lsg./H<sub>2</sub>O (1:1:2) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Tröpfchenförmige Entmischungen, maximaler Durchmesser ca. 60nm. Im Vergleich dazu der MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruck.

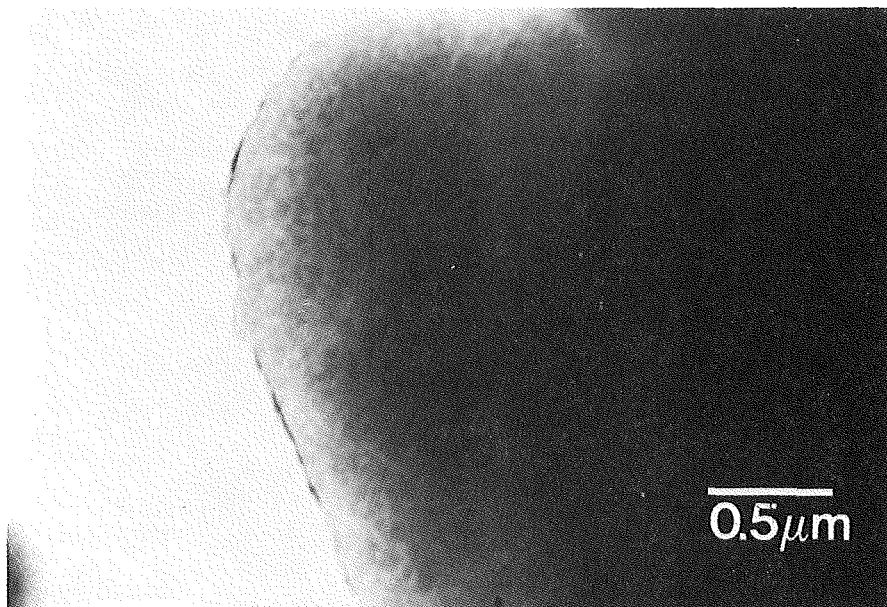


Abb. 77: SM58-Glasfritte (Abkühlzeit ca. 1min), ionengedünntes Präparat, TEM-Hellfeld: Es sind tröpfchenförmige Entmischungen zu erkennen, keine sichtbaren Strahlenschäden.

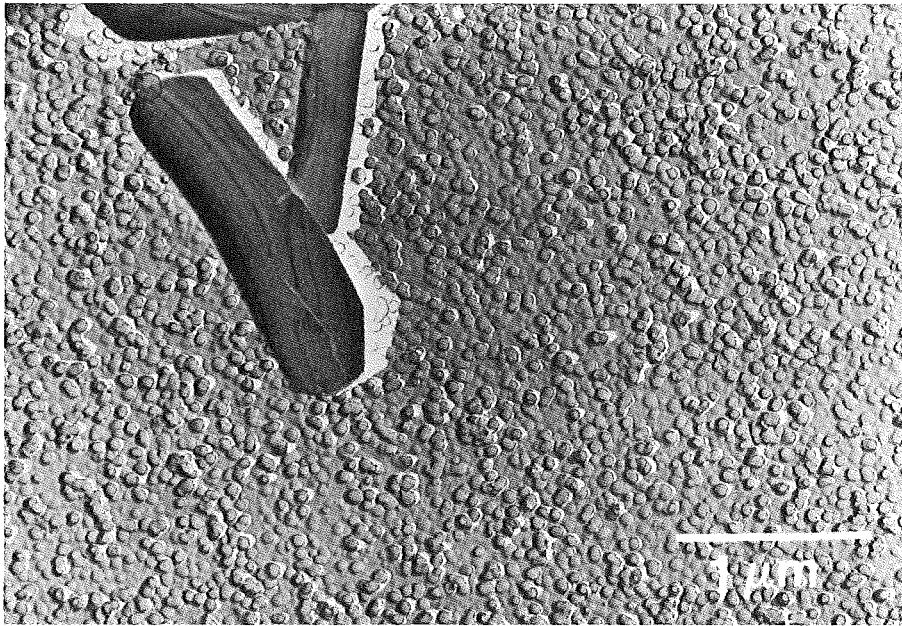


Abb. 78: SM58-Glasfritte (Abkühlzeit ca. 3min), Atmosphärenbruch, 10s in 5%iger HF-Lsg./20%iger HNO<sub>3</sub>-Lsg./H<sub>2</sub>O (1:1:2) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Tröpfchenförmige Entmischungen, maximaler Durchmesser ca. 80nm. Im Vergleich dazu der MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruck.

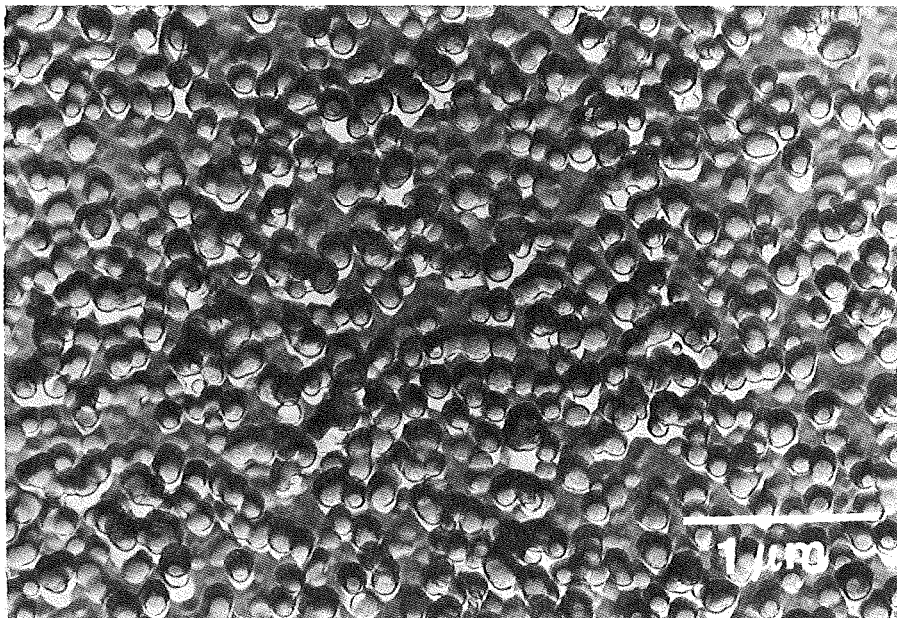


Abb. 79: SM58-Glasfritte (4h bei 600°C getempert, Abkühlzeit ca. 17h), Atmosphärenbruch, 20s in 5%iger HF-Lsg./20%iger HNO<sub>3</sub>-Lsg./H<sub>2</sub>O (1:1:2) geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Große tröpfchenförmige Entmischungen, maximaler Durchmesser ca. 150nm.

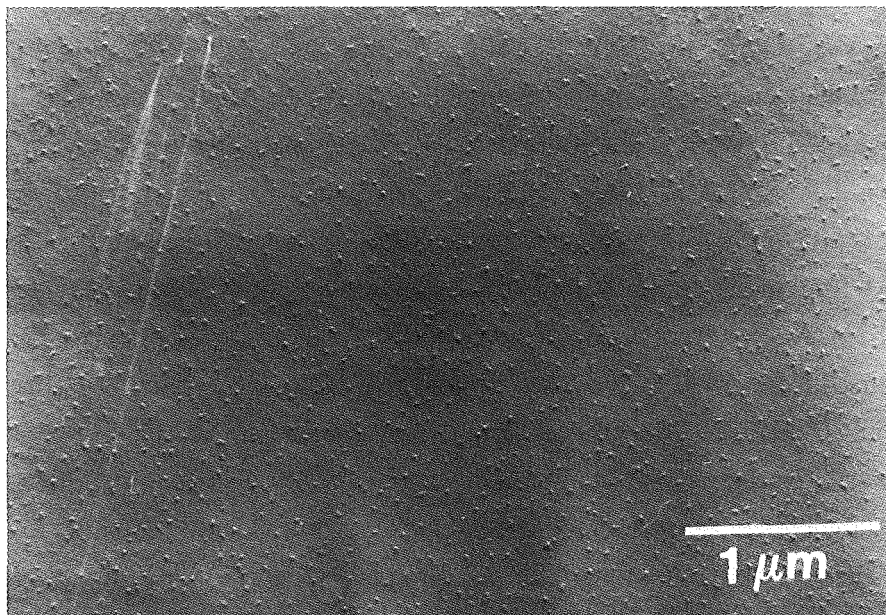


Abb. 80: SON68-Glasfritte (6d bei 615°C getempert), Atmosphärenbruch, 5s in 5%iger HF-Lsg./20%iger HNO<sub>3</sub>-Lsg./H<sub>2</sub>O (1:1:2)geätzt, PtIrC-Abdruck, TEM-Hellfeld: Tröpfchenförmige Entmischungen und feine, wahrscheinlich sekundär entmischte Gefügeelemente in der Matrix.

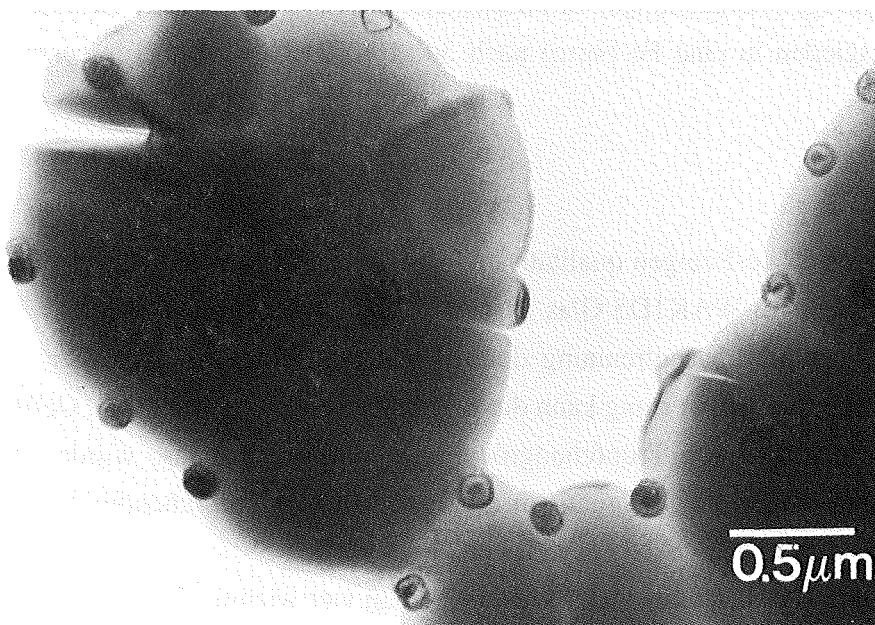


Abb. 81: SON68-Glasfritte (6d bei 615°C getempert), ionengedünntes Präparat, TEM-Hellfeld: Es sind keine tröpfchenförmigen Entmischungen zu erkennen, Kontrastüberlagerung zu vieler Gefügeelemente (?), Strahlenschäden beim Betrachten des Präparates unter dem Elektronenstrahl.

### 3.6. Kinetik der Entmischung in der WAK1D5-Glasfritte bei 550°C

#### *Experimente*

WAK1D5 zur Verglasung von HAW ist ein zur Entmischung neigendes Li-haltiges Natriumborosilikatglas mit vier weiteren oxidischen Komponenten (CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und TiO<sub>2</sub>, siehe Tabelle 8). Kompakte Glaskörper wurden durch Wiederaufschmelzen von WAK1D5-Glaskügelchen (Durchmesser ca. 1.5mm) bei 1210°C-1250°C nach 1h Schmelzzeit hergestellt. Die Abkühlzeit bis unterhalb T<sub>g</sub> (ca. 505°C) betrug weniger als eine Minute. Dennoch konnte im Elektronenmikroskop mit der Abdruckmethode ein feines, tröpfchenförmiges Entmischungsgefüge nachgewiesen werden (Abb. 82a). Nach Temperversuchen bei 600°C (Dauer: 1d, 2d) kristallisierte das Glas an seiner Oberfläche, im Innern aber war es klar geblieben. Das Entmischungsgefüge dieser Gläser beweist, daß 600°C oberhalb der Binodaltemperatur für die WAK1D5-Glaszusammensetzung liegt, da hier keine Gefügeveränderungen im Vergleich zum Startmaterial beobachtet wurden (Abb. 82b). Zeitabhängige Temperversuche bei 550°C sind für kinetische Untersuchungen geeignet, da erstens diese Temperatur unterhalb der Binodaltemperatur im Entmischungsbereich und zweitens deutlich oberhalb T<sub>g</sub>, also im Bereich hinreichend geringer Viskosität liegt, so daß Gefügeveränderungen in einer Zeitskala von Tagen bis Wochen stattfinden. In noch laufenden Langzeittemperversuchen soll die Gefügeentwicklung unterhalb von T<sub>g</sub> bei 500°C untersucht werden. Die Möglichkeit von Gefügeveränderungen unterhalb T<sub>g</sub> konnte schon in dem NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Modellglas nachgewiesen werden.

Zur Beschreibung der Entmischungskinetik im WAK1D5-Glas bei 550°C wurden elektronenmikroskopische Gefügeuntersuchungen am Startmaterial (1210°C-1250°C, 1h Schmelzzeit, Abkühlung durch Ausgießen in eine Fe-Form) nach 3d, 10d, 21d und 42d Temperzeit herangezogen (Abb. 82a,c-f).

#### *Auswertung*

Die Abbildungen 82a,c-f zeigen qualitativ mit steigender Temperzeit bei 550°C eine Vergrößerung der Tröpfchen. Im WAK1D5-Glas ist nach 42d Temperzeit das Tropfenwachstum so weit fortgeschritten, daß die Phasentrennung durch Lichtstreuungseffekte im Tageslicht erkennbar wird. Durch eine quantitative Auswertung kann die zeitabhängige Entwicklung des Gefüges beschrieben werden. Die Verteilungen der Tröpfchengrößen der entmischten Phase wurden durch Abmessen der Durchmesser aus den TEM-Negativen erhalten. Mittlere Tröpfchendurchmesser können mit den Gleichungen von FULLMANN (1953) berechnet werden.

UHLMANN und KOHLBECK (1976) unterscheiden vier wichtige Prozesse bei der Phasentrennung in Gläsern: Keimbildung und Wachstum, Kornvergrößerung, Spinodale Entmischung und Koaleszenz. Ob die Phasentrennung durch Keimbildung und Wachstum oder durch spinodale Entmischung initiiert wurde, das resultierende Gefüge ist offensichtlich zu fein, um für eine wesentliche Reduzierung der freien Energie des Systems zu sorgen. Zur Minimierung der freien Energie müssen deshalb die inneren Oberflächen durch Gefügevergrößerung abgebaut werden, zum Bei-



spiel durch Wachstum von großen Tropfen auf Kosten von kleinen. Die Theorie der Vergrößerung "Ostwald-Reifung" wurde intensiv von GREENWOOD (1956), LIFSHITZ und SLYOZOV (1961) und WAGNER (1961) weiterentwickelt. Ein indirekter Beweis für Ostwald-Reifung ist durch die Ausbildung eines konstanten Verteilungsprofils nach dem initialen Stadium gegeben. BARONNET (1982) und WAGNER (1961) unterscheiden zwischen quasistationären Verteilungskurven bei diffusionsbestimmtem Übergang und solchen bei reaktionsbestimmtem Stoffübergang (erster und zweiter Ordnung).

In Abbildung 83 ist der mittlere Teilchendurchmesser in Funktion der  $(\text{Zeit})^{1/3}$  aufgetragen. Diffusionsbestimmtes Wachstum läßt sich durch eine lineare Korrelation von Teilchendurchmesser und  $(\text{Zeit})^{1/3}$  beschreiben. Die nicht besonders gute Korrelation von  $r^2=0,902$  ist in diesem Fall wahrscheinlich bedingt durch die nur geringfügigen Änderungen in der mittleren Tropfengröße in Funktion der Zeit (von initial 10nm bis 36nm nach 42d). Die mittlere Tröpfchengröße im Ausgangsglas beträgt ca. 10nm. Unter der Annahme, daß bei dieser Probe das initiale spinodale Stadium oder die Keimbildung gerade erst abgeschlossen ist, wurde diesem Wert die Zeit  $t=0$  zugeordnet. JAMES und McMILLAN (1970) beobachteten die Entmischungskinetik in phosphathaltigen Lithiumsilikatgläsern, ebenfalls bei 550°C. In wesentlich kürzeren Versuchszeiten erreichten sie eine erheblich ausgeprägtere Kornvergrößerung und besser passende lineare Regressionen.

Die Korngrößenverteilungen in bei 550°C zeitabhängig getemperten WAK1D5-Glas geben Auskunft darüber, daß die Gefügevergrößerung durch Volumendiffusion kontrolliert wird. In Abbildung 84a-e sind experimentell bestimmte Histogramme mit den theoretischen Verteilungsfunktionen

$$\varphi^2 h(\varphi) \text{ mit } \int_0^{\infty} \varphi^2 h(\varphi) d\varphi, (\varphi=x_i/x_m) \quad (22)$$

für diffusionsbestimmten Übergang verglichen. Charakteristisch für diese Verteilung ist das Maximum bei  $\varphi=1,135$  und ein scharfer Abbruch der Funktion bei  $\varphi=1,5$ .

Zur besseren Übereinstimmung wurde als Abszisse der experimentellen Verteilungen ebenfalls das Verhältnis aus Tropfendurchmesserklasse und mittlerem Tropfendurchmesser gewählt ( $x_i/x_m$ ). Die Histogramme wurden in eine Verteilungsfunktion  $G(x)$  überführt

$$\text{mit } \int_0^{\infty} G(x) dx = 1. \quad (23)$$

Durch Multiplikation von  $G(x)$  mit  $9x_m/4$  wird die Ordinate der experimentellen Verteilung der Theorie angeglichen (ARDELL und NICHOLSON, 1966).

Eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ist nach einer Temperzeit von 42d zu sehen (Abb. 84e). Es fällt auf, daß die experimentelle Verteilung nicht bei  $\varphi=1,5$  abrupt abbricht, sondern noch bis ca  $\varphi=1,7$  weitergeht. Das Maximum dieser Verteilung liegt bei  $\varphi=1,06$  zu etwas kleineren Korngrößen als in der Theorie ( $\varphi=1,135$ ). JAMES und McMILLAN (1970) fanden dieses Verhalten ebenfalls. Auch in den kürzer getemperten Gläsern sind solche Abweichungen vorhanden. Hier koinzidieren die experimentellen und theoretischen Verteilungen

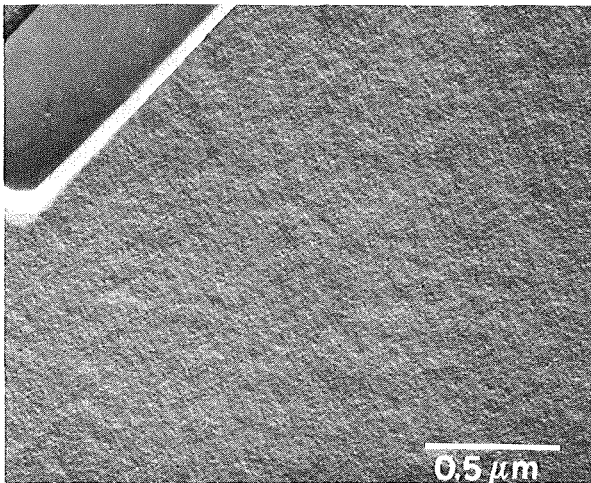
nicht in einem so hohen Maße wie im Glas mit dem größten Gefüge. Ihre Maxima liegen zwischen  $\varphi=0.89$  und  $\varphi=1.09$ . Auch McCURRIE und DOUGLAS (1967) beobachteten solche Abweichungen.

Dennoch kann zusammenfassend gesagt werden, daß das Teilchenwachstum nach diffusionskontrollierter Ostwaldreifung stattfindet. Die Kornverteilung im Ausgangsglas zeigt, daß auch hier bereits das initiale Stadium beendet sein muß, so daß eine Aufklärung des Mechanismus zu Beginn der Phasentrennung (spinodale Entmischung oder Keimbildung und Wachstum) deshalb nicht möglich ist.

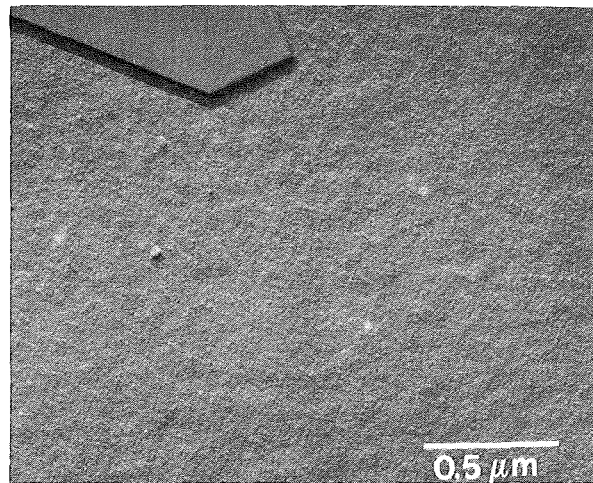
**Abb. 82:** TEM-Hellfeldaufnahmen von WAK1D5-Glas (PtIrC-Abdrücke, Gläser 10s in 2.5%iger HF-Lösung geätzt).

- a) Glas aus der Schmelze (1210°C-1250°C) in Fe-Form abgekühlt. Es sind im Vergleich zu einer MoO<sub>3</sub>-Referenzabdruckfläche bereits feine tröpfchenförmige Entmischungen zu sehen.
  - b) 1d bei 600°C getempert. Keine wesentliche Änderung im Entmischungsgefüge.
  - c) 3d bei 550°C getempert.
  - d) 10d bei 550°C getempert.
  - e) 21d bei 550°C getempert.
  - f) 42d bei 550°C getempert.
- Von c) bis f) ist eine Zunahme der Tropfengröße zu beobachten.

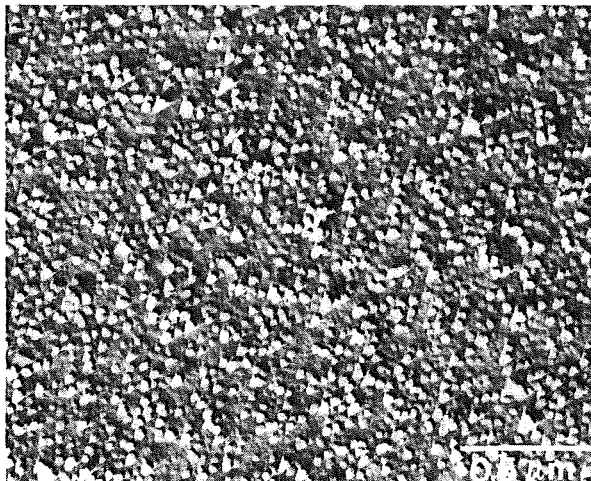
a)



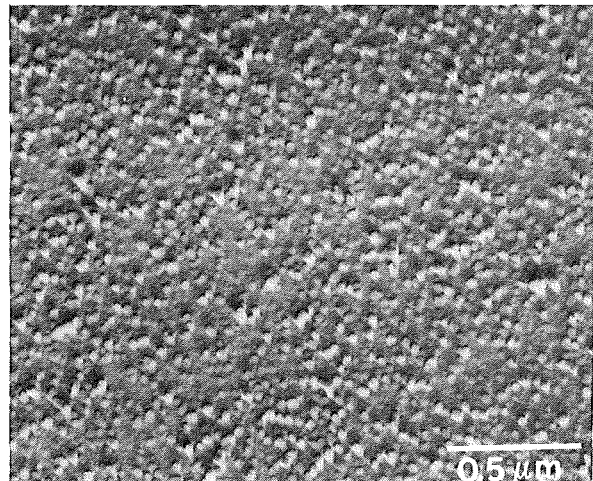
b)



c)



d)



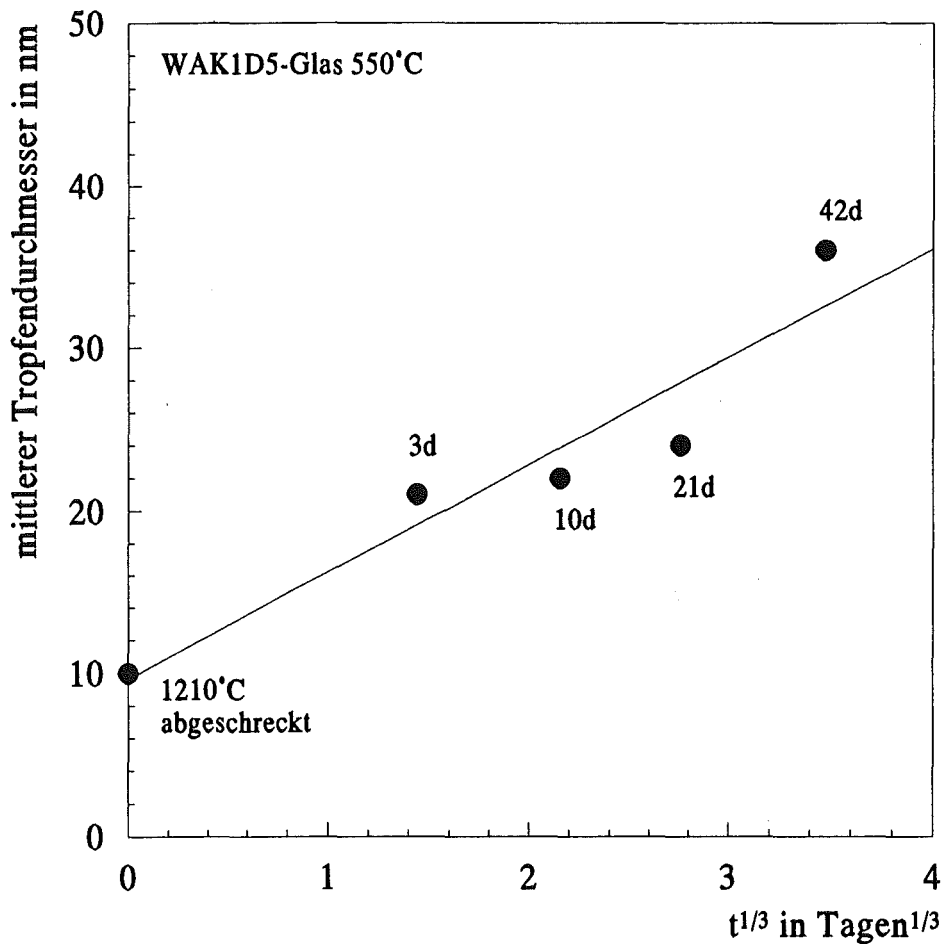
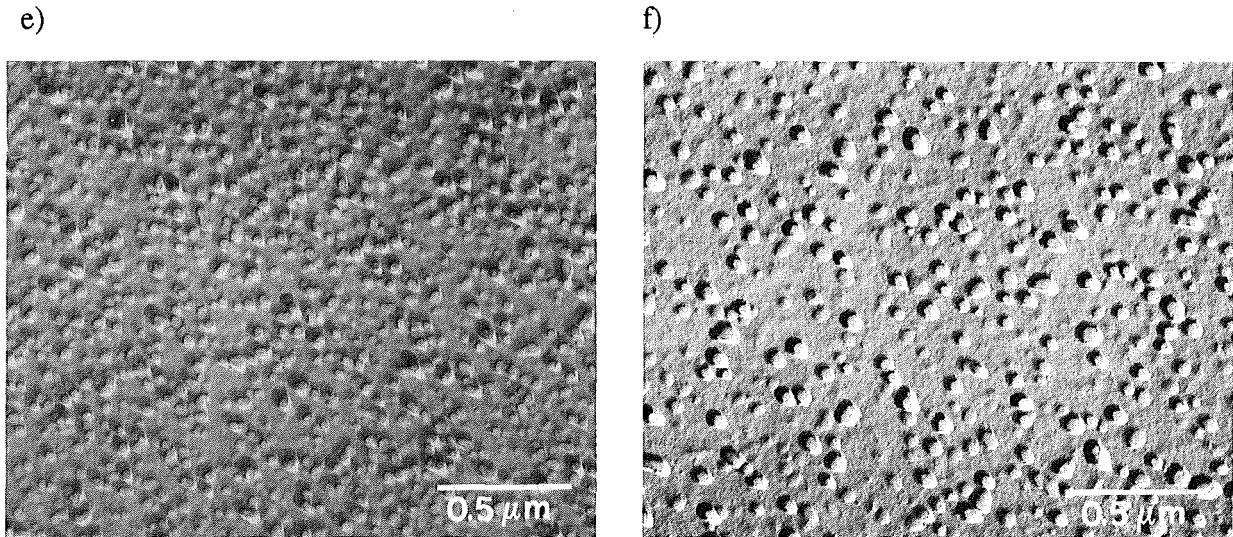


Abb. 83: Mittlere Teilchendurchmesser in Funktion von  $(\text{Zeit})^{1/3}$  für entmischtes WAK1D5-Glas. Für diffusionsbestimmte Ostwald-Reifung wird eine lineare Beziehung erwartet. Die nicht besonders gute Korrelation von  $r^2=0.902$  ist in diesem Fall wahrscheinlich bedingt durch die nur geringfügigen Änderungen in der mittleren Tropfengröße in Funktion der Zeit (von initial 10nm bis 36nm nach 42d).

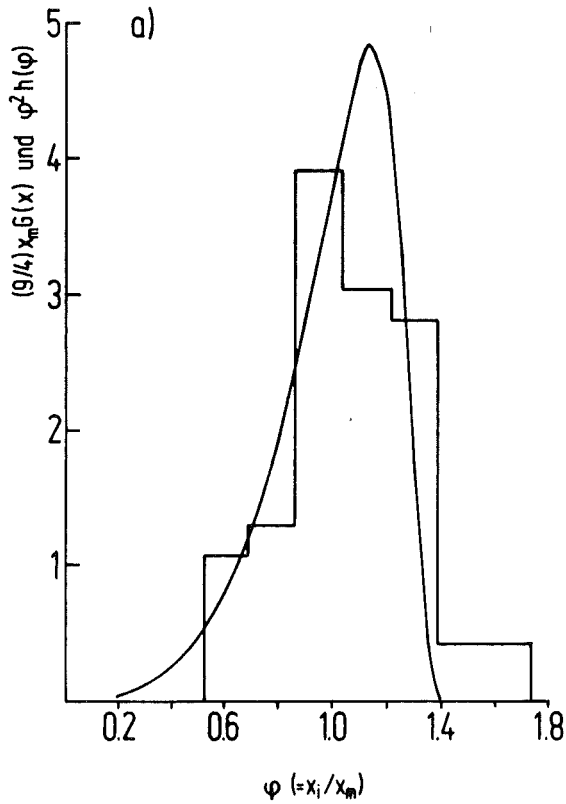


Abb. 84a-e: Experimentell bestimmte Teilchengrößenverteilungen in WAK1D5-Glas, dargestellt als  $(9/4)x_m G(x)$  im Vergleich mit der theoretischen Funktion  $\phi^2 h(\phi)$ . Zur Übereinstimmung ist die experimentelle Verteilung in Funktion des reduzierten Durchmessers  $x_i/x_m$  ( $=\phi$ ) aufgetragen.

a) Glas aus der Schmelze ( $1210^\circ\text{C}$ - $1250^\circ\text{C}$ ) in Fe-Form abgekühlt.

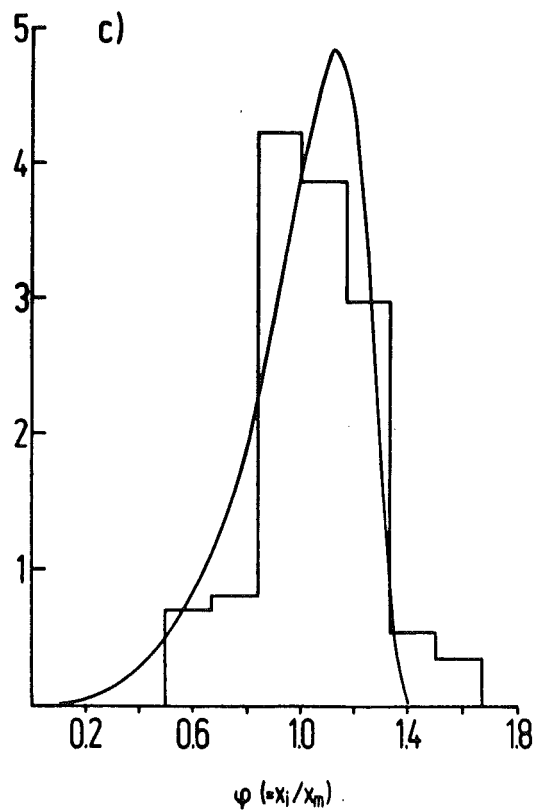
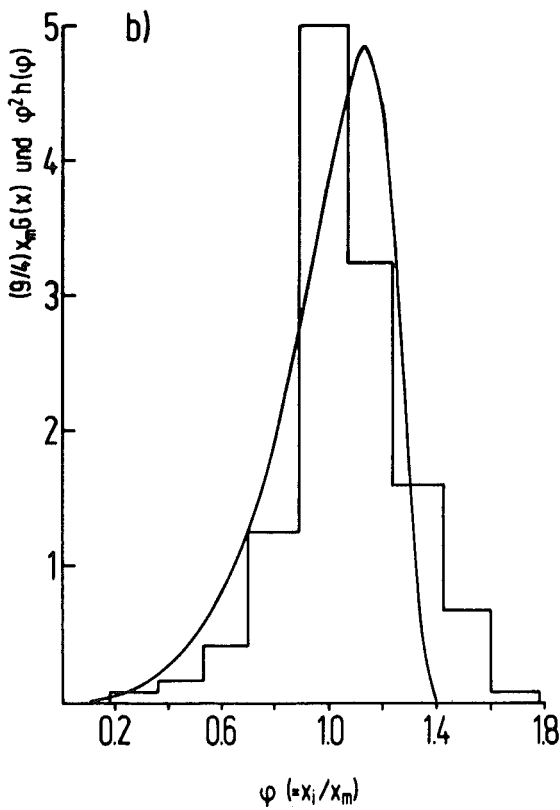
b) 3d bei  $550^\circ\text{C}$  getempert.

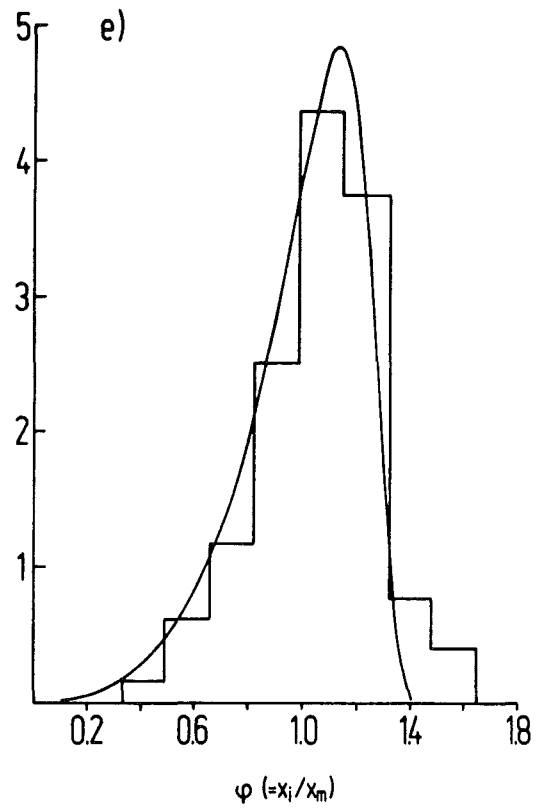
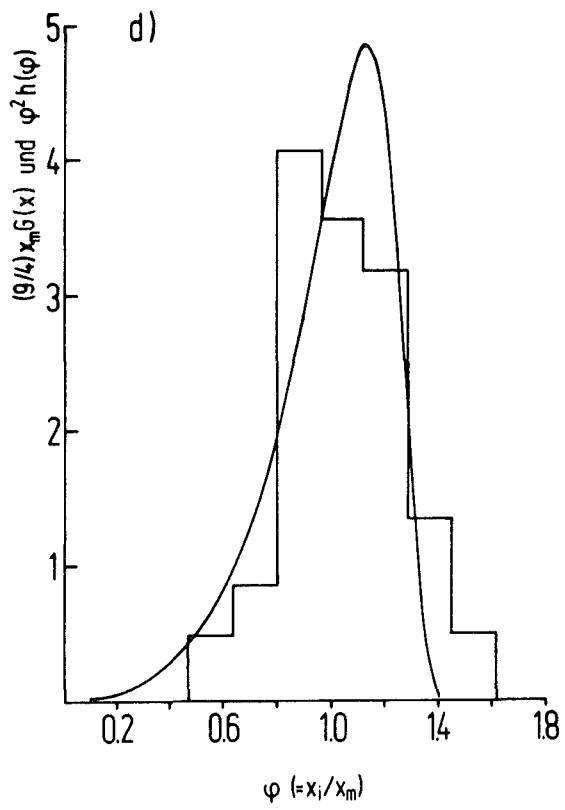
c) 10d bei  $550^\circ\text{C}$  getempert.

d) 21d bei  $550^\circ\text{C}$  getempert.

e) 42d bei  $550^\circ\text{C}$  getempert.

Die Teilchengrößenverteilungen stimmen gut mit den theoretischen Verteilungen überein, obwohl die Größenverteilungen bei den kürzeren Temperzeiten etwas schwanken. Systematische Verbreiterungen der rechten Flanken zu größeren Partikeldurchmessern und Verschiebungen des Maximums der experimentellen Verteilungsfunktion zu kleineren Partikeldurchmessern wurden auch von JAMES und McMILLAN (1970) beobachtet und beschrieben.





### 3.7. Dichtebestimmung an Gläsern

#### 3.7.1. Aufbau einer Dichtegradientensäule

Die Anwendung von Dichtebestimmungsmethoden, für die große Glasbruchstücke benötigt werden, wie z.B. die Pyknometermethode scheidet hier aus, da fast alle Gläser blasenhaltig sind. Die Dichte würde damit immer zu gering bestimmt.

Für die Dichtebestimmung mit einer Gradientensäule werden nur sehr kleine Probenkörper benötigt, die aus den meisten Gläsern blasenfrei gewählt werden können. Im Dichtegradientenverfahren verwendet man eine Schwereflüssigkeit, deren Dichte in einer Glassäule von oben nach unten zunimmt (RICHARDS und BERGER, 1962; MULLER, 1977). Ein Dichtegradient kann entweder durch Anlegen eines Temperaturgradienten an eine mit homogener Flüssigkeit gefüllte Säule erzeugt werden (PELSMAKERS und AMELINCKX, 1961; MORET, 1961) oder durch Mischen zweier Schwereflüssigkeiten mit unterschiedlicher Dichte (JONES, 1961a,b). Durch Diffusion stellen sich unterschiedliche Mischungsverhältnisse ein, d.h. unterschiedliche Dichten in Funktion der Säulentiefe. Ein Festkörper kommt in einer Dichtegradientensäule zur Ruhe, wenn er in einen Bereich gelangt, der seiner Dichte entspricht. Die Dichte in der Flüssigkeit an dieser Stelle kann auf drei Arten bestimmt werden: (1) Mit einer Mohr-Westphalschen Waage (RICHARDS und THOMPSON, 1962), (2) mit einem Refraktometer (MIDGELEY, 1952; BLOSS, 1961) oder (3) mit Eichkörpern genau bekannter Dichte (MORET, 1961; PELSMAKERS und AMELINCKX, 1961; BEEVERS, 1962).

Zur Bereitung einer Dichtegradientensäule nach dem Verfahren der zwei Flüssigkeiten wird in ein einseitig zugeschmolzenes, ca. 150cm langes Laborglasrohr mit einem Innendurchmesser von ca. 4mm zuerst eine Flüssigkeit mit einer hohen Dichte bis zur Mitte eingefüllt und darauf eine Flüssigkeit mit einer geringen Dichte geschichtet. Der Durchmesser des Laborglases sollte aus zwei Gründen nicht zu groß gewählt werden: Flüssigkeiten mit einer hohen Dichte sind sehr teuer und die Grenzschicht zwischen beiden Flüssigkeiten sollte möglichst klein gehalten werden, damit das einmal eingestellte Diffusionsprofil über einen langen Zeitraum erhalten bleibt. Die Flüssigkeiten sollten gut mischbar und möglichst ungiftig sein, eine geringe Oberflächenspannung haben, damit eine gute Benetzung der Proben gewährleistet wird, einen niedrigen Dampfdruck haben und chemisch inert gegenüber dem Probenmaterial sein. Die Dichte der leichteren Flüssigkeit muß kleiner und die der schwereren Flüssigkeit größer als die Probendichte sein, damit der gewünschte Untersuchungsbereich abgedeckt werden kann. Verwendet wurden Dimethyljodid mit einer Dichte von ungefähr  $3.30\text{gcm}^{-3}$  und Mono-Brom-Naphtalin mit einer Dichte von ungefähr  $1.48\text{gcm}^{-3}$ . Beide Flüssigkeiten werden in der beschriebenen Weise übereinandergeschichtet. Nach Zugabe des leichtesten und schwersten Eichkörpers ( $\text{SiO}_2$ -Glas,  $d=2.2\text{gcm}^{-3}$  und  $\text{KF}_6$ ,  $d=2.67\text{gcm}^{-3}$ ) wird die Säule so oft um  $180^\circ$  gedreht oder schräggestellt, bis sich ein brauchbarer Dichtegradient einstellt. Die Säule wird mit optischen Gläsern geeicht. Optische Gläser eignen sich hervorragend als Dichtestandards, da sie frei von Einschlüssen und Spannungen und über

große Ausdehnungen chemisch homogen sind. Die Dichte verschiedener optischer Gläser kann zunächst sehr genau mit der Pyknometermethode bestimmt werden. Die meisten optischen Gläser haben sehr hohe Lichtbrechungswerte und damit auch sehr hohe Dichten. Die Dichten der  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser zum Beispiel liegen im Bereich um  $2.4\text{gcm}^{-3}$ . In diesem Dichtebereich gibt es nicht sehr viele optische Gläser. Für einige Gläser und Minerale von  $2.2\text{gcm}^{-3}$  bis  $2.67\text{gcm}^{-3}$  sind die genauen Werte pyknometrisch bestimmt worden (LANGENHORST, persönl. Mitt.). Als zusätzliche Eichkörper wurden die Minerale Quarz ( $2.64\text{gcm}^{-3}$ ) und Gips ( $2.31\text{gcm}^{-3}$ ) verwendet. Als Eichkörper mit der geringsten Dichte bietet sich  $\text{SiO}_2$ -Glas an. Die anderen Eichkörper sind optische Gläser der Firma Schott. Die Gläser sind mir freundlicherweise von verschiedenen Firmen im Raum Wetzlar, die optische Geräte herstellen, zur Verfügung gestellt worden. Ein Teil der Gläser stammt direkt von Schott. Ich möchte den Firmen SCHOTT, LEICA GmbH, HUND, HENSOLDT, SEIBERT O. und SEIBERT A. dafür danken. Die Dichtewerte der verwendeten optischen Standardgläser, Minerale und  $\text{SiO}_2$ -Glas sind in Tabelle 22 enthalten.

Die  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser haben Dichten, die zwischen  $2.39\text{gcm}^{-3}$  und  $2.44\text{gcm}^{-3}$  liegen. In diesem Bereich aber gibt es leider keine optischen Gläser der Fa. SCHOTT und auch keine geeigneten Minerale. Eventuell kann das B-haltige Mineral Colemanit ( $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) als Standard verwendet werden. Colemanit ist ein Mineral, von dem große kompakte, makroskopisch einschlußfreie Kristallaggregate existieren und leicht zu beschaffen sind. Die röntgenographische Bestimmung der Dichte von Colemanit ergibt einen Wert von  $2.4216\text{gcm}^{-3}$ . Diese Dichte ist unter der Voraussetzung bestimmt worden, daß der Colemanit rein ist, das heißt nur die in der chemischen Formel angegebenen Elemente enthält und die Stöchiometrie stimmt. Ein Test in der Dichtegradientensäule ergab für ein Colemanitbruchstück eine Dichte zwischen dem optischen Eichglas PK1 und FK5, also zwischen  $d=2.44\text{gcm}^{-3}$  und  $d=2.45\text{gcm}^{-3}$ . Er ist deshalb als Eichpunkt unterhalb von  $2.44\text{gcm}^{-3}$  unbrauchbar.

Tabelle 22: Eichkörper und deren Dichten.		
Eichkörper	Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$ Angaben von Schott, Literatur	Dichte/ $\text{gcm}^{-3}$ pyknometrisch be- stimmt
$\text{SiO}_2$ -Glas	2.20	2.2046
FK3 (Schott)	2.27	2.2766
Gips	2.31	2.3096
BK3 (Schott)	2.37	2.3678
BK10 (Schott)	2.39	2.3919
PK1 (Schott)	2.44	2.4443
FK5 (Schott)	2.45	2.4494
BK1 (Schott)	2.46	2.4613
K3 (Schott)	2.54	2.5474
BK8 (Schott)	2.57	2.5595
PK3 (Schott)	2.59	2.5833
K4 (Schott)	2.62	2.6211
Quarz	2.64	2.6484
KF6 (Schott)	2.67	2.6677

Kleine Bruchstücke der Eichkörper werden in die Dichtegradientensäule gegeben. Ihre Position kann mit einem Maßstab bestimmt werden. Eine Ausgleichskurve (Polygonzug oder Polynome unterschiedlichen Grades) erlauben die Interpolation von Dichtewerten zwischen den Eichkörpern. Für die verwendete Säule erwies sich ein Polynom 6. Grades als brauchbar. Die Abweichungen der durch Ausgleichsrechnung ermittelten von den gemessenen Dichten für die Standards lag in der vierten Nachkommastelle (Abb. 85).

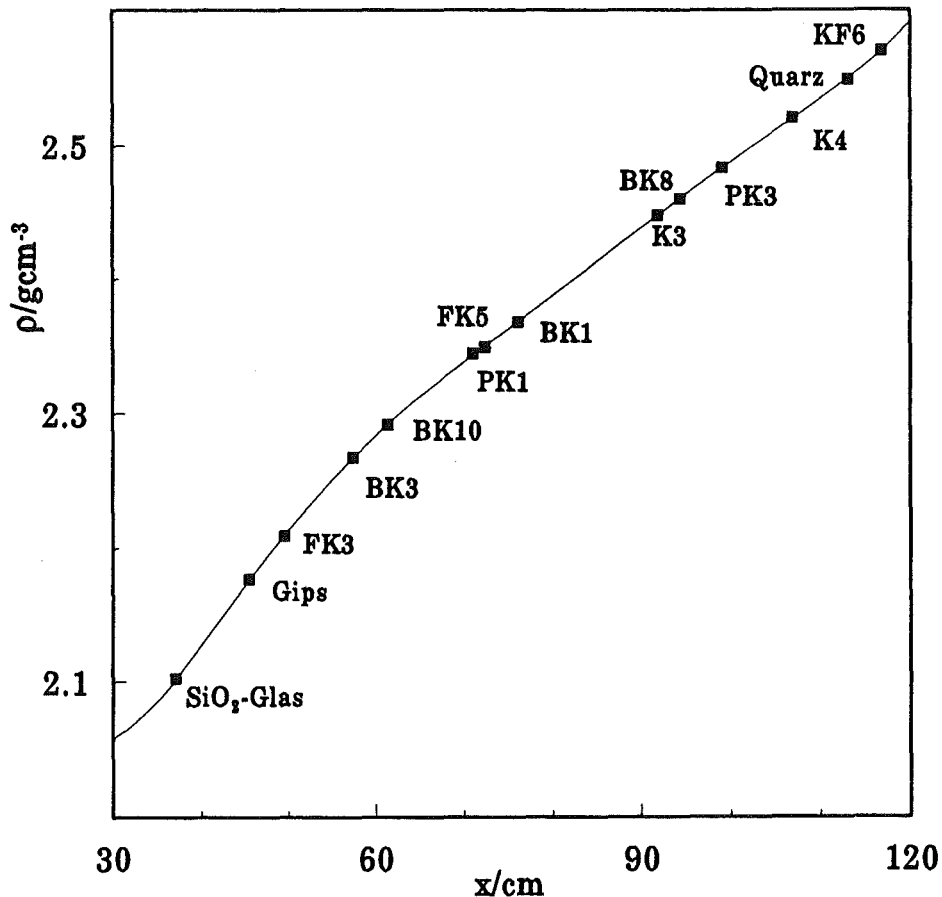


Abb. 85: Dichteverlauf in Funktion der Säulentiefe der variablen Mischung aus Monobromnaphthalin und Methylenjodid. Die Lage der Standards kann durch ein Ausgleichspolynom 6. Grades recht gut angepaßt werden.

### 3.7.2. Dichten der silikatischen Glasproben

Die Ergebnisse der Dichtemessungen an Natriumborosilikatgläsern sind in Tabelle 15 (Anhang), die Messungen an Li-haltigen Natrium-, Lithium-, Al-haltigen Lithium-Borosilikatgläsern und an den Gläsern aus Mol in Tabelle 16 (Anhang) zusammengefaßt. Die Dichten der Germanatgläser wurden nicht bestimmt, da solche hohen Werte mit Methylenjodid nicht erreicht werden können.



Die Dichten der Gläser in den Modellsystemen  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  nehmen mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ab (Abb. 86). Für die gewählten Zusammensetzungen  $(\text{Li, Na}):(\text{B, Al}):(\text{Si})=1:1:3$ ,  $1:1:2$ ,  $1:1:1$  haben die Natriumborosilikatgläser die höchsten Dichten (betrachtet für konstantes B/Si-Verhältnis), danach folgen in abnehmender Reihenfolge die Li-haltigen Natriumborosilikat-, die Al-haltigen Lithiumborosilikat- und die Lithiumborosilikat-Gläser. Die Kurven scheinen in etwa parallel zu verlaufen. Für die Natriumborosilikat- und die Lithiumborosilikat-Gläser knicken die Kurven etwas in Richtung des Dichtewertes für  $\text{SiO}_2$ -Glas ab. Für die stark entmischten Lithiumborosilikatgläser ergaben Dichtemessungen von trüben Glasbruchstücken (stark entmischt) und klaren, sehr schnell abgekühlten Bereichen (nicht oder schwach entmischt) keine signifikanten Unterschiede. Die Differenzen liegen im Fehlerbereich dieser Methode, bei  $\pm 0.0005 \text{ gcm}^{-3}$  bis  $\pm 0.0010 \text{ gcm}^{-3}$ . Zusätzlich sind in Abbildung 86 Literaturdaten für Natrium- und Lithiumborosilikatgläser ( $\text{A}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1$ ;  $\text{A}=\text{Li, Na}$ ) aus BANSAL und DOREMUS (1986) eingetragen. Natriumborosilikatgläser dieser Arbeit verringern ihren Dichteanstieg kontinuierlicher mit sinkendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im Vergleich zu den Daten aus der Literatur. Die Dichten der Lithiumborosilikatgläser in dieser Arbeit liegen um ca.  $0.05 \text{ gcm}^{-3}$  unterhalb der Literaturwerte. Literaturdaten sind zu niedrigeren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten vorhanden und durchlaufen bei ca. 50mol%  $\text{SiO}_2$  ein scharfes Maximum.

Die Dichten der Modellgläser im System  $(\text{Li,Na})_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n(\text{SiO}_2)$ , mit  $n=2, 4, 6$  in Funktion des Li/Na-Verhältnisses aufgetragen, ergeben drei ungefähr parallel verlaufende Kurven, die mit steigendem Li-Gehalt fallen (Abb. 87). Für die obere Kurve ist  $n=2$ , für die mittlere  $n=4$  und für die untere  $n=6$ .

Dichtemessungen an den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Mol-Gläsern ergaben eine Abnahme der Dichten mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt (Abb.88). In den Mol-Gläsern nehmen mit steigendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt die  $\text{SiO}_2$ -Anteile ab, so daß eigentlich eine Dichtezunahme zu erwarten ist. Aber die Abnahme des  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehaltes bewirkt, wie wir gesehen haben, bei Alkaliborosilikatgläsern eine Verringerung der Dichte, im Einklang mit dem bei den Mol-Gläsern beobachteten Trend. Auch der Einfluß des  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf die Dichte kann nur abgeschätzt werden. In den Al-haltigen Lithiumborosilikatgläsern ist die Dichte bis hinunter zu einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 50mol%, das bedeutet höhere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte, größer als die der reinen Lithiumborosilikatgläser. Diese Beobachtung steht im Widerspruch zu den Dichten der Mol-Gläser. Allerdings ist in den Al-haltigen Lithiumborosilikatgläsern das  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis für alle Zusammensetzungen konstant, so daß die Auswirkungen von unterschiedlichen Mengen dieser Komponenten hier keine Rolle spielen. Aluminium in oktaedrischer Koordination ist unwahrscheinlich, da  $\rho$  steigen müßte, wenn man annimmt, daß sich mit zunehmendem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt auch die Ausbeuten an Al-Oktaedern erhöhen.

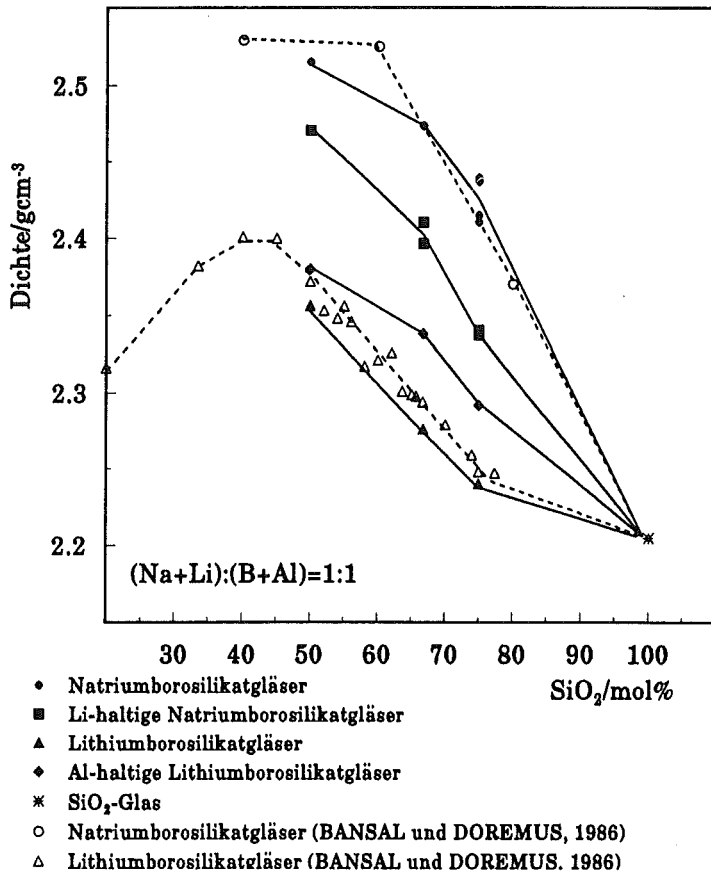


Abb. 86: Dichten der Gläser im Modellsystem  $(Li,Na)_2O \cdot B_2O_3, (Al_2O_3) \cdot n(SiO_2)$ , mit  $n=2, 4, 6$  und von reinem SiO<sub>2</sub>-Glas in Funktion des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes. Mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt sinken die Dichten. Natriumborosilikatgläser haben die höchsten Werte für konstantes B/Si-Verhältnis, danach folgen Li-haltige Natriumborosilikat-, Al-haltige Lithiumborosilikat- und Lithiumborosilikatgläser. Zusätzlich sind noch Literaturdaten einiger Natrium- und Lithiumborosilikatgläser mit einem A<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis von 1 eingetragen (BANSAL und DOREMUS, 1986).

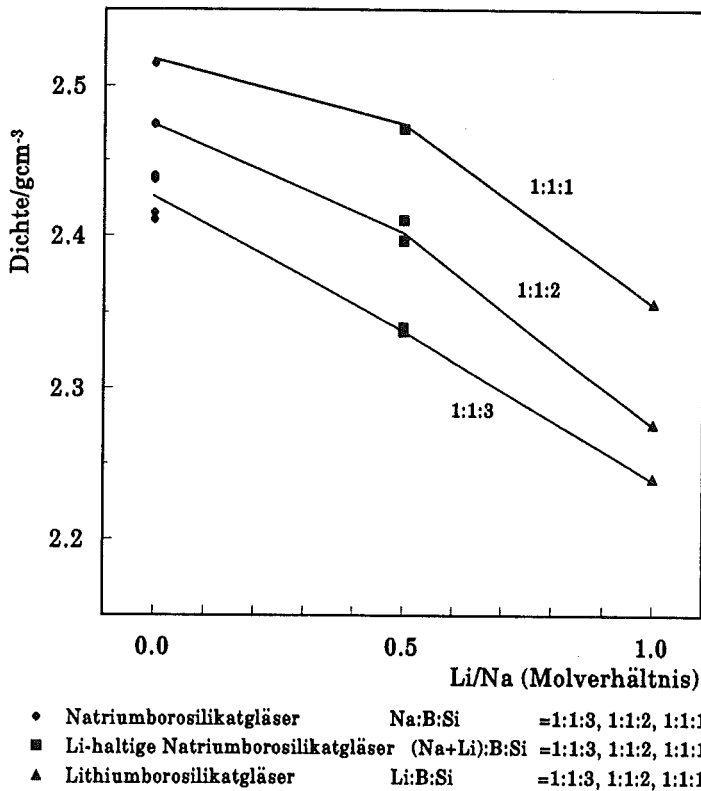


Abb. 87: Dichten der Gläser im Modellsystem  $(Li,Na)_2O \cdot B_2O_3 \cdot n(SiO_2)$ , mit  $n=2, 4, 6$  in Funktion des Li/Na-Verhältnisses ergeben drei ungefähr parallel verlaufende Kurven, die mit steigendem Li-Gehalt fallen. Für die obere Kurve ist  $n=2$ , für die mittlere  $n=4$  und für die untere  $n=6$ .

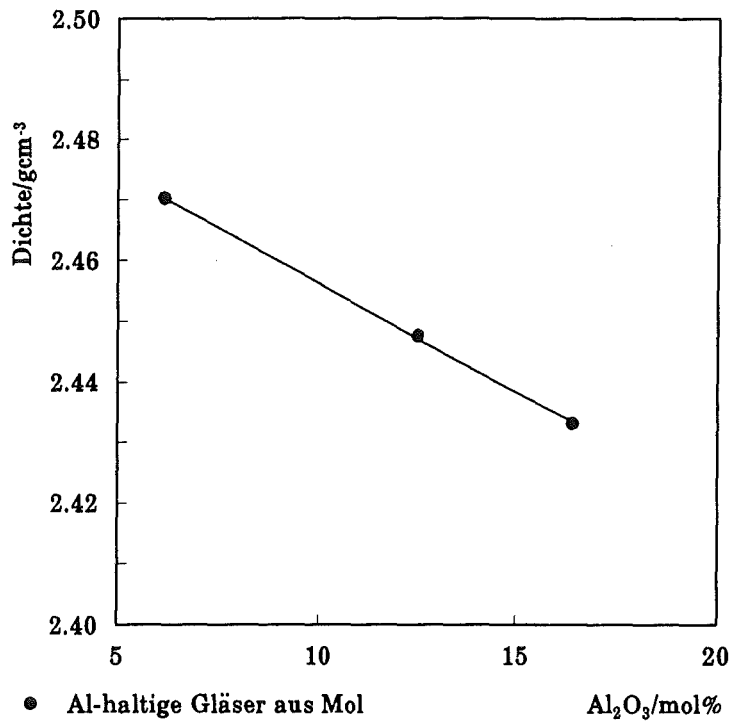


Abb. 88: Dichtemessungen an den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-haltigen Mol-Gläsern zeigen eine Abnahme mit steigendem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt.

### 3.8. Bestimmung von Brechungsindizes mit dem Spindeltisch nach der $\lambda/T$ -Methode

#### 3.8.1. Die Spindeltischmethode

Die Bestimmung von Brechungsindizes an Glasproben wird vor Beginn der Homogenitätsuntersuchung nach der Shelyubskii-Methode notwendig, um ein geeignetes Immersionsmittel für das Christiansen-Filter zu finden.

Brechungsindizes und Dispersionskurven von Gläsern können sehr präzise mit dem Mikrorefraktometer-Spindeltisch von MEDENBACH (1985) gemessen werden. Zwei auf einer drehbaren Basisplatte montierte Spindeln dienen zur Aufnahme der Glasprobe und des Refraktometerkristalls. (Objekt- und Refraktometerspindel). Als notwendiges Zubehör dienen Farbverlaufsfiler, ein Spezialobjektiv mit Blendenrevolver, eine heiz- und kühlbare Immersionszelle und drei Refraktometerkristalle ( $\text{NaNO}_3$ , Calcit und Smithonit), um die verschiedenen Brechzahlbereiche abzudecken. Zur Justierung des Spindeltisches in die exakte EW-Stellung werden Anhydritspaltstücke und ein Nakamuraokular verwendet.

Mit  $\lambda$ -T-Variation wird Brechungsindexgleichheit zwischen Immersionsöl und Objekt in den Meßpositionen eingestellt (EMMONS, 1929). In eine heiz- und kühlbare Immersionszelle ( $15^\circ\text{C}$  -  $50^\circ\text{C}$ ) wird ein Immersionsöl mit ungefähr dem gleichen Brechungsindex wie das Glas eingefüllt. Ein kleines Glasbruchstück ( $50$ - $100\mu\text{m}$ ) wird auf einen Glasfaden mit Nagellack aufgekittet und in einen Goniometerkopf an der Objektspindel festgeschraubt. Das Glasstück wird zentriert und in die Immersionszelle eingeführt. Die Temperatur wird auf einen beliebigen Wert am günstigsten zwischen  $20^\circ\text{C}$  und  $35^\circ\text{C}$  konstant eingestellt. Mit einem Farbverlaufsfiler kann die Wellenlänge zwischen  $480\text{nm}$  -  $650\text{nm}$  verändert werden bis Kanten des Glases unsichtbar werden. Wird der Farbverlaufsfiler aus dem Strahlengang entfernt, haben die Kanten des Objektes dieselbe Farbe, die mit dem Farbfilter eingestellt wurde. Diese Methode ist auch unter dem Namen Doppelblendenmethode oder "dispersion staining" bekannt (SAYLOR, 1935; WILCOX, 1983; MEDENBACH, 1985). Nun stimmen Brechungsindex der Flüssigkeit mit der des Glases für eine bestimmte Wellenlänge überein. Die Wellenlänge wird notiert. Ein orientiert aufgesetzter und zu einer Kegelspitze geschliffener Calcit-Refraktometerkristall wird zusätzlich in die Immersionzelle bei derselben Temperatur eingeführt und zusammen mit dem Objekt betrachtet (FEKLIČEV und FORINSKY, 1965, 1973). Der Refraktometerkristall wird um die Spindelachse gedreht, bis er unsichtbar wird. Der Calcit hat in dieser Durchstrahlrichtung für die eingestellte Wellenlänge denselben Brechungsindex wie das Immersionsöl. Aus den Winkelstellungen der Spindelachse kann der tabellierte Brechungsindex des Calcitkristalls bestimmt werden. Dieser Wert ist dann gleich dem Brechungsindex der Flüssigkeit und gleich dem Brechungsindex des Glasbruchstückes. Durch Variation der Temperatur erhält man weitere (Wellenlänge, Brechungsindex)-Paare. Mit drei bis fünf solcher Paare lassen sich die Dispersionskurven von Glasbruchstücken bestimmen.

Damit ist man in der Lage, für jede gewünschte Wellenlängen im sichtbaren Licht den zugehörigen Brechungsindex sehr genau anzugeben.

Es gibt drei bekannte unterschiedliche Verfahren die Dispersionskurven zu linearisieren:

### 1) Verfahren nach Cauchy (aus BLOSS, 1961; BURRI, 1950)

$$n = A + B\lambda^{-2} + C\lambda^{-4} + \dots \quad (24)$$

n	Brechungsindex
$\lambda$	Wellenlänge
A,B,C	Konstanten

Durch Abbruch nach dem zweiten Term erhält man eine der Geradengleichung  $y=a_0 + a_1x$  vergleichbare Formel mit

$$a_0 = A, a_1 = B, y = n, x = \lambda^{-2}.$$

### 2) Verfahren nach Hartmann (aus BURRI, 1950)

$$n = a_0 + a_1 \cdot \left[ \frac{1}{(\lambda - a_2)^\alpha} \right] \quad (25)$$

n	Brechungsindex
$\lambda$	Wellenlänge
$a_0, a_1, a_2, \alpha$	Konstanten

Die Hochzahl  $\alpha$  kann 1 gesetzt werden; die Erfahrung zeigt, daß der Wert für  $a_2$  ungefähr 200 ist. Man erhält folgende Formel, die einer Geradengleichung mit dem Abschnitt  $a_0$  und der Steigung  $a_1$  entspricht:

$$n = a_0 + a_1 \left[ \frac{1}{(\lambda - 200)} \right] \quad (26)$$

$$y = n, x = 1/(\lambda - 200)$$

### 3) Verfahren nach Sellmeier (LOUISNATHAN et al., 1978)

$$n^2 = 1 + \frac{A\lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)} \quad (27)$$

n	Brechungsindex
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_0$	Absorptionskante im ultravioletten Licht
A	Konstante

Durch entsprechende Umformung erhält man auch hier eine Geradengleichung der Form  $y=a_0+a_1x$

$$\frac{1}{(n^2 - 1)} = A^{-1} + (-\lambda_0^2 A^{-1})\lambda^{-2}, \text{ mit} \quad (28)$$

$$y=1/(n^2-1), x=\lambda^{-2}, a_0=A^{-1}, a_1 = -\lambda_0^2 A^{-1}$$

### 3.8.2. Brechungsindizes einiger Modellgläser und HAW-Grundgläser

Eine Linearisierung der Dispersionskurven ist bei dem hier angewendeten Meßverfahren zur Bestimmung von  $n_D$  notwendig und wurde nach den drei beschriebenen Verfahren (Cauchy, Hartmann und Sellmeier) durchgeführt. Vergleiche der Brechungsindizes für drei wichtige Fraunhofer-Linien (C: 656.3nm, D: 589.3nm, F: 486.1nm), die aus den drei unterschiedlichen Berechnungsmethoden erhalten wurden, zeigen gute Übereinstimmungen. Die Brechungsindizes einer Meßserie unterscheiden sich für unterschiedliche Berechnungsverfahren meistens nur in der fünften Stelle nach dem Komma. Bei höheren Wellenlängen gibt es manchmal Abweichungen bis zu 2 in der vierten Nachkommastelle, da die Messungen bei höheren Wellenlängen ungenauer sind als die bei niedrigeren und deshalb die Anpassung an lineare Beziehungen Unterschiede zeigen. Die drei Berechnungsverfahren sind jedoch als gleichwertig zu betrachten.

Tabelle 17 (Anhang) enthält die Ergebnisse der Lichtbrechungsmessungen mit dem Spindeltisch an  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläsern für unterschiedliche Wellenlängen. In Tabelle 18 (Anhang) sind die Wertepaare für ein  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ - und ein  $\text{NaBSiO}_4$ -Glas aufgeführt.

Die Linearisierung der Dispersionskurven wurde nach den drei beschriebenen Verfahren (Cauchy, Hartmann und Sellmeier) durchgeführt. Die Ausgleichsgeraden, Korrelationskoeffizienten und die für drei Fraunhofer-Linien berechneten Lichtbrechungswerte für die Natriumborosilikatgläser sind in Tabelle 19 (Anhang) dargestellt.

Die Meßwerte für die Wellenlängenabhängigkeit der Brechungsindizes in den Li-haltigen Natriumborosilikatgläsern sind in Tabelle 20 und 21 (Anhang) dargestellt. Die Daten für die Ausgleichsgeraden der Wellenlängendispersion in  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ - und  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas stehen in Tabelle 22 (Anhang), die für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas in Tabelle 23 (Anhang).

Der Verlauf der Brechungsindizes in Funktion der Wellenlänge für Natriumborosilikatgläser zeigt analog zu den Dichtewerten für das  $\text{SiO}_2$ -ärmste Glas dieser Modellserie,  $\text{NaBSiO}_4$ , die höchsten Lichtbrechungswerte, gefolgt vom Glas der Zusammensetzung  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$  und  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  (Abb. 89). Die gleiche Abfolge findet sich auch bei den Li-haltigen Natriumborosilikatgläsern wieder (Abb. 90). Vergleicht man die Natriumborosilikat- und die Li-haltigen Natriumborosilikatgläser untereinander in Funktion des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes, so sieht man einen nahezu identischen Verlauf der Brechungsindizes  $n_D$  (Na-D-Licht) für die beiden  $\text{SiO}_2$ -reichen Zusammensetzungen (Abb. 91). Für die  $\text{SiO}_2$ -arme Zusammensetzung knickt der Brechungsindex  $n_D$  für das  $\text{NaBSiO}_4$ -Glas stark ab und hat einen wesentlich kleineren Wert als das entsprechende  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas. Zusätzlich sind in dieses Diagramm noch Literaturdaten für Natriumborosilikatgläser mit  $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1$  eingetragen (BANSAL und DOREMUS, 1986). Meine Meßdaten folgen recht gut ihrem Verlauf, zwei Meßpunkte liegen aber etwas unterhalb von den Literaturwerten. Die Brechungsindizes,  $n_D$  für die Li-haltigen Natriumborosilikatgläser liegen zwischen den Kurven für Natriumborosilikat- und Lithiumborosilikatgläser, die sich in etwa bei 60mol%  $\text{SiO}_2$  schneiden. Meßwerte der Lithiumborosilikatgläser stammen ebenfalls aus BANSAL und DOREMUS (1986). Lithiumborosilikatgläser dieser Arbeit sind alle stark entmischt. Deshalb wurden die Brechungs-

indizes nicht bestimmt. Angaben über den Zustand der Gläser aus der Literatur konnten leider nicht gefunden werden. Diese Gläser knicken erst bei geringeren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten ( $<40\text{mol}\%$ ) in ihrem Anstieg der Brechungsindizes ab als Natriumborosilikatgläser. Für die Li-haltigen Natriumborosilikatgläser sind keine Proben mit niedrigen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten (kleiner  $50\text{mol}\%$ ) hergestellt worden, trotzdem deutet sich auch hier ein Abflachen des Brechungsindexanstiegs an, der zwischen den beiden Grenzkurven liegt. Die Korrelation von Brechungsindex  $n_D$  und Dichte dieser Gläser gibt für beide Serien (Li-freie und Li-haltige Gläser) eine recht gute lineare Beziehung. Beide Geraden laufen aber nicht exakt parallel (Abb. 92). Die Steigung der Geraden wird mit zunehmendem Li-Gehalt steiler (Lithiumborosilikatgläser: BANSAL und DOREMUS, 1986). Für geringen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt ( $<40\text{mol}\%$ ) weicht die Beziehung zwischen Dichte und  $n_D$  stark von der Linearität ab. Verbindet man in diesem Diagramm die Wertepaare für konstanten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt aber unterschiedlichen Li/Na-Verhältnissen, so erhält man eine Schar von drei Kurven, die mit sinkendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zum Natriumborosilikatglas hin abknicken (Abb. 92, gestrichelte Linie).

Ebenfalls bestimmt wurden die Wellenlängen-Dispersionen der Brechungsindizes an zwei HAW-Glasfritten, VG98/12.2 und SWA752FR. Da die Ergebnisse hier nicht zur weiteren Interpretation verwendet werden, finden sie sich in den Tabellen 24, 25 und 26 (Anhang). Daran angeschlossen ist die graphische Darstellung dieser Ergebnisse.

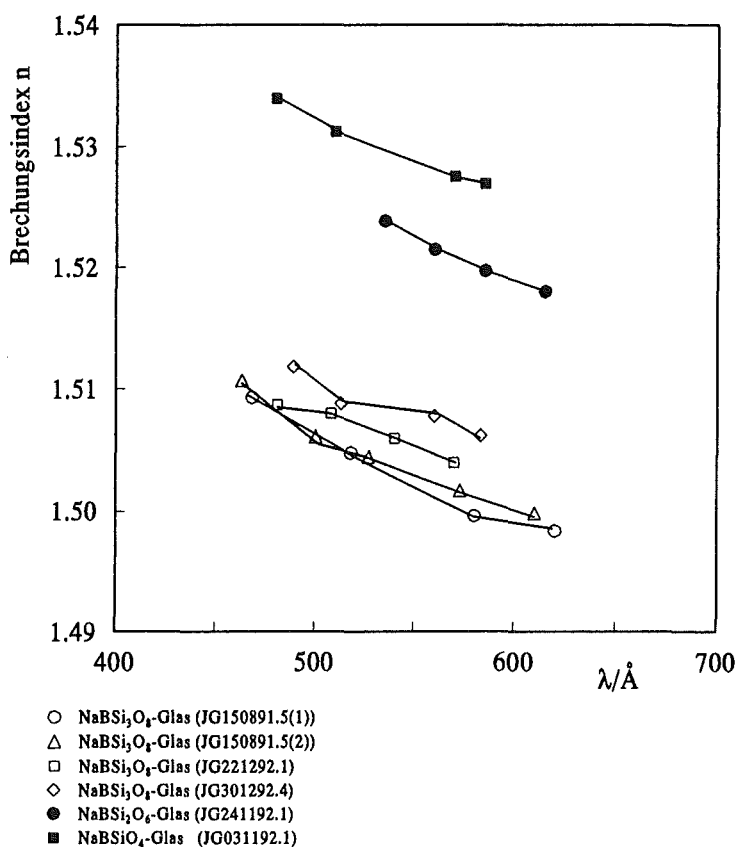


Abb. 89: Dispersionskurven der Brechungsindizes für die Natriumborosilikatgläser mit den Na:B:Si-Verhältnissen von 1:1:1, 1:1:2 und 1:1:3. Die Dispersionskurven sind mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu niedrigeren Brechungsindizes verschoben.

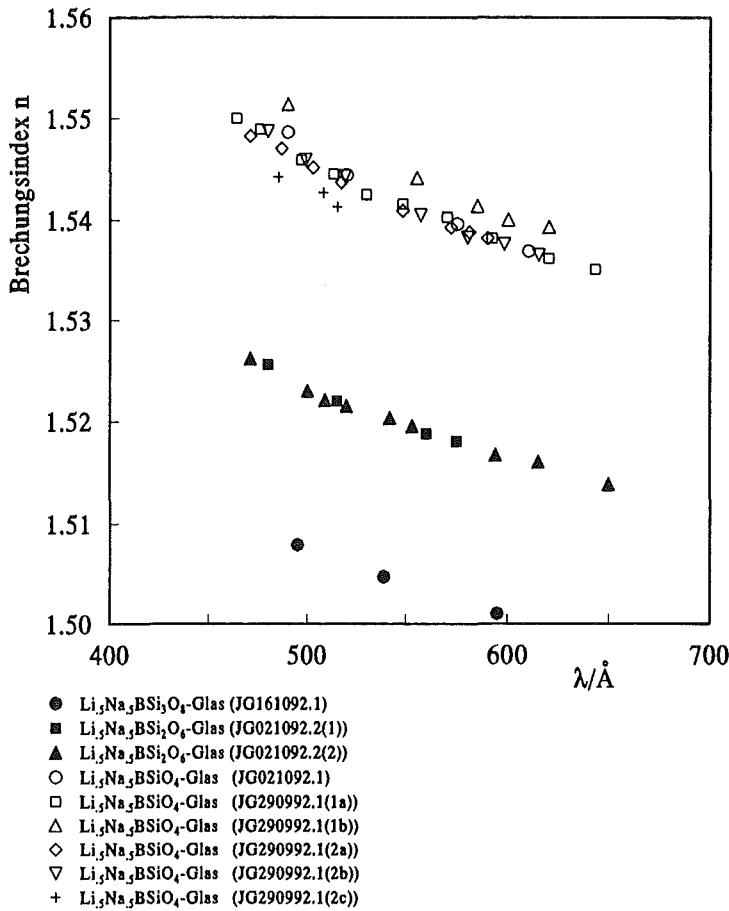


Abb. 90; Dispersionskurven der Brechungsindizes für die Li-haltigen Natriumborosilikatgläser mit den (Li+Na):B:Si-Verhältnissen von 1:1:1, 1:1:2 und 1:1:3. Die Dispersionskurven sind mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu niedrigeren Brechungsindizes verschoben.

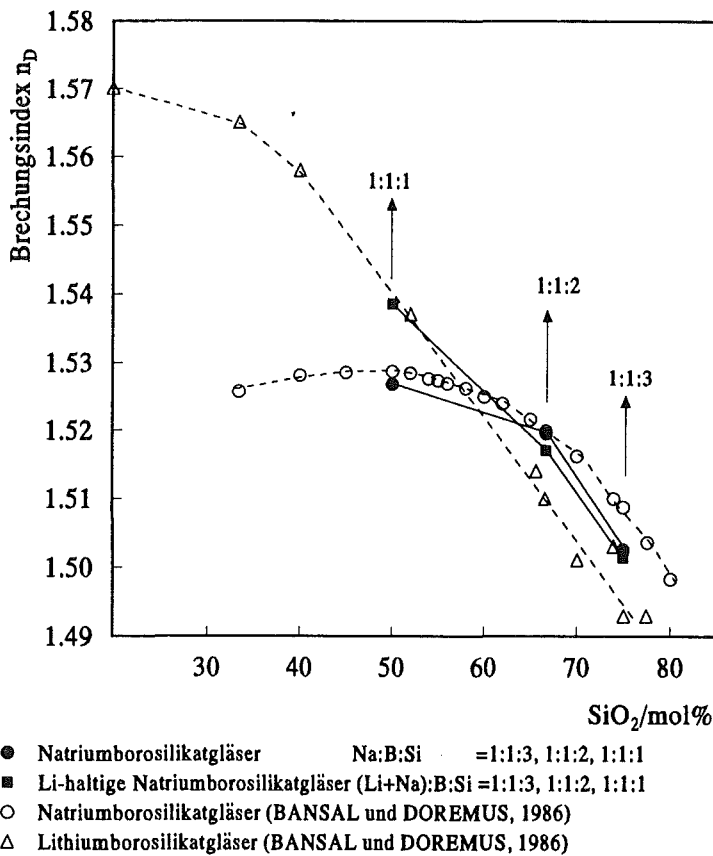
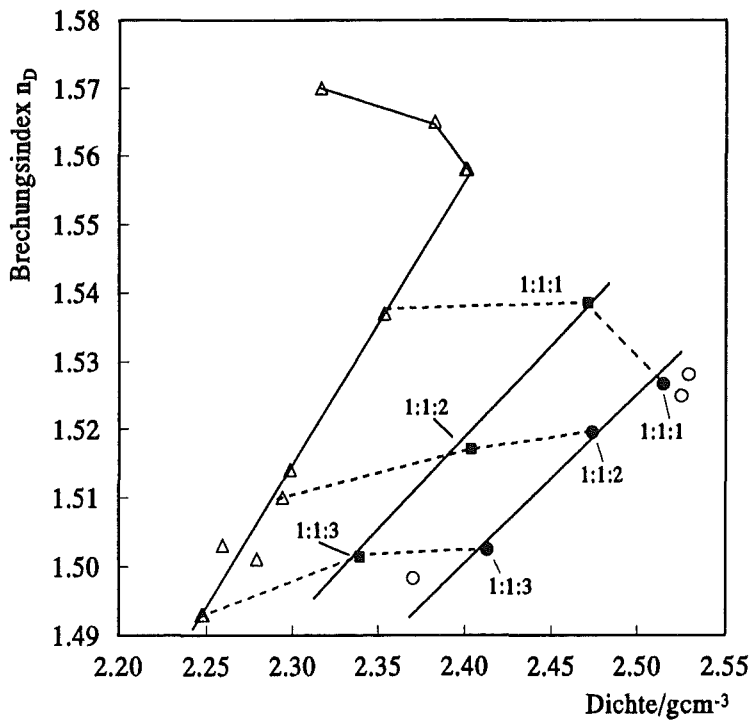


Abb.91: Die Brechungsindizes  $n_D$  für Natriumborosilikat- und Li-haltige Natriumborosilikatgläser verlaufen für die  $\text{SiO}_2$ -reichen Zusammensetzungen in etwa identisch. Für das  $\text{NaBSiO}_4$ -Glas knickt der  $n_D$ -Wert ab und liegt bei einem kleineren Wert. Literaturdaten für Natriumborosilikatgläser zeigen einen vergleichbaren Verlauf (BANSAL und DOREMUS, 1986). Lithiumborosilikatgläser (BANSAL und DOREMUS, 1986) flachen erst bei  $\text{SiO}_2$ -Gehalten  $<40\text{mol}\%$  ab. Werte für Li-haltige Natriumborosilikatgläser (diese Arbeit) liegen im Trend zwischen den beiden Grenzkurven.





- Natriumborosilikatgläser Na:B:Si =1:1:3, 1:1:2, 1:1:1
- Li-haltige Natriumborosilikatgläser (Li+Na):B:Si =1:1:3, 1:1:2, 1:1:1
- Natriumborosilikatgläser (BANSAL und DOREMUS, 1986)
- △ Lithiumborosilikatgläser (BANSAL und DOREMUS, 1986)

Abb. 92: Die Korrelation von Dichte und Brechungsindex  $n_D$  ist für Natriumborosilikat- und Li-haltige Natriumborosilikatgläser im untersuchten Zusammensetzungsbereich und für Lithiumborosilikatgläser (BANSAL und DOREMUS, 1986) bis ca. 40mol%  $SiO_2$  linear. Die Steigung dieser Geraden wird mit zunehmendem  $Li_2O/Na_2O$ -Verhältnis steiler. Verbindungslinien mit konstantem  $SiO_2$ -Gehalt knicken für die Gläser mit  $A_2O:B_2O_3:SiO_2=1:1:1$  zum  $NaBSiO_4$ -Glas hin ab.

### 3.9. NMR-Untersuchungen an Gläsern

#### 3.9.1. Grundlagen der NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanz-Spektroskopie beruht auf der Messung von Energieunterschieden zwischen erlaubten Spinzuständen von Atomkernen.

- Kerne mit ungeraden Massenzahlen haben Spinquantenzahlen der Form  $I=n/2$  mit  $n$ =ganzzahlig.
- Kerne mit geraden Massenzahlen, aber ungeraden Ordnungszahlen haben ganzzahlige Spinquantenzahlen.
- Kerne mit geraden Massen- und Ordnungszahlen besitzen die Spinquantenzahl  $I=0$ .
- Alle Kerne mit einer Spinquantenzahl verschieden von Null haben ein magnetisches Moment.

Durch Anlegen eines starken äußeren Magnetfeldes  $H_0$  erfolgt eine Aufspaltung der zuvor entarteten  $2I+1$  Energieniveaus, die mit Werten von  $-I$  bis  $+I$  bezeichnet werden. Für  $I < 1$  verhält sich ein Kern wie ein magnetischer Dipol, für  $I > 1$  spricht man von einem magnetischen Multipol. Mit steigendem Magnetfeld  $H_0$  wächst auch die Energiedifferenz zwischen den Spinzuständen. Senkrecht zum angelegten Magnetfeld wird eine hochfrequente elektromagnetische Welle eingestrahlt. Bei Variation ihrer Frequenz kommt es zur Resonanz, wenn die Energiedifferenz der Spinzustände gleich der Energie des eingestrahlten Signales  $h\nu$  ist. Alle isolierten Kerne desselben Isotops haben im gleichen statischen Magnetfeld  $H_0$  dieselbe Resonanzfrequenz. Unterschiede in der lokalen elektronischen Umgebung dieser Isotope verursachen Verschiebungen in den Resonanzfrequenzen. Elektronen in der nahen Umgebung haben eine abschirmende Wirkung auf das Magnetfeld. Die NMR-Spektroskopie wird damit zu einer empfindlichen Sonde für die chemische Umgebung eines Isotopen-Kerns, der ein magnetisches Moment besitzt. Der relative Unterschied der Resonanzfrequenz einer Probe zu einer Standardresonanzfrequenz wird chemische Verschiebung genannt. Sie wird in parts per million (ppm) angegeben und für den Standard Null gesetzt.

$$\delta = \frac{\nu_{\text{sample}} - \nu_{\text{standard}}}{\nu_{\text{standard}}} \times 10^6 \quad (29)$$

Wenn das Magnetfeld durch eine andere elektronische Umgebung stärker abgeschirmt wird als im Standard, sinkt die Resonanzfrequenz und es resultiert eine negative chemische Verschiebung, umgekehrt resultiert eine positive Verschiebung.

Die Hochfrequenz erzeugt eine zunehmende Zahl von angeregten Kernen. Relaxationszeiten für Silikate liegen im Bereich von Mikrosekunden bis einige tausend Sekunden. Geringe Mengen paramagnetischer Verunreinigungen (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ) verringern die Relaxationszeit des Si erheblich und erzeugen unerwünschte Linienverbreiterungen nur in hohen Konzentrationen.

Zunächst konnte die hochauflösende NMR-Spektroskopie nur mit Erfolg bei Flüssigkeiten angewendet werden. In Festkörpern oder anderen hochviskosen Systemen ist die schnelle, zufällige

Bewegung - charakteristisch für Flüssigkeiten - stark eingeschränkt. Es herrschen Wechselwirkungen zwischen den Atomen. Die Kernspinresonanz-Spektroskopie zeigt starke Verbreiterung der Linien. Dadurch werden Unterschiede in der Resonanzfrequenz für verschiedene strukturelle Umgebungen verdeckt. Diverse Techniken wurden entwickelt, die den Flüssigkeiten vergleichbare spektrale Auflösungen liefern:

- Magic-angle sample spinning (MAS)
- Breitbandentkopplung
- Mehrpulssequenzen
- Kreuzpolarisation (engl.: CP)
- Doppelrotations-Technik

Mit Hilfe der Kreuzpolarisations-Technik konnte die Empfindlichkeit für Elemente, die eine geringe Häufigkeit haben (wie z.B.  $^{29}\text{Si}$ ), erheblich gesteigert werden. Mit diesen Verbesserungen in der Meßtechnik können in kristallinen und amorphen Festkörpern die Art der Baugruppen (Koordinationszahlen) und deren Nachbarschaftsverhältnisse geklärt werden.  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR,  $^{29}\text{Si}$ -MAS- und die  $^{29}\text{Si}$ -CP-MAS-NMR haben heute eine große Bedeutung bei der Aufklärung von amorphen und kristallinen silikatischen Strukturen.

#### *$^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen*

Der Kernspin  $I=1/2$  läßt für  $^{29}\text{Si}$  schmale Resonanzlinien erwarten. Seine natürliche Häufigkeit ist mit 4,7% leider recht gering. Als Referenzsubstanz für vierfach koordiniertes Si dient Tetramethylsilan (TMS). Die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}$  überstreicht einen Bereich von -60ppm bis -120ppm. Die Grundeinheit der Silikate ist der  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder. Er kann über die Sauerstoffatome zu weiteren Polyedern verknüpft sein. Als Nomenklatur in reinen Silikaten hat sich  $Q^0$  (isolierte  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder) bis  $Q^4$  durchgesetzt ( $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder über alle vier Sauerstoffatome mit anderen  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraedern verknüpft). Diese Baugruppen können in reinen Silikatnetzwerken durch recht gute Resonanzlinientrennung erkannt werden. Der Zusatz eines oder mehrerer Netzwurkbildner (wie z.B. B, Al, Ge, ...) erhöht die mögliche Anzahl der Kombinationen mit unterschiedlichen Nachbarn. Die Art und Anzahl der nicht Si-Kationen wird in folgender Schreibweise berücksichtigt:

$$Q^n(mX) \quad X = B, Al, Ge, \dots \quad (30)$$

$n$  ist der Verknüpfungsgrad des Si (0, 1, 2, 3, 4) und  $m$  die Anzahl der Kationen, die über Sauerstoffbrücken verbunden sind.

In silikatischen Gläsern verbreitern sich die Resonanzlinien deutlich durch eine Verteilung der Bindungswinkel und -abstände. Aber aus  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen können mit relativ geringem Meßaufwand vielfältige Informationen gewonnen werden.

### Durchführung der $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Untersuchungen

Der  $^{11}\text{B}$ -Kern ist wegen seiner Häufigkeit und seinen kurzen Relaxationszeiten gut für NMR-Untersuchungen geeignet. Bor ist in den meisten Verbindungen trigonal-planar ( $\text{BO}_3$ ) oder tetraedrisch ( $\text{BO}_4$ ) koordiniert. Das NMR-Verhalten des  $^{11}\text{B}$ -Kerns ist ähnlich dem des  $^{27}\text{Al}$ .  $^{11}\text{B}$  hat einen Kernspin von  $3/2$ . Sein Quadrupolmoment ( $Q=4.1 \times 10^{-30} \text{m}^2$ ) führt zu einer starken Linienverbreiterung in Festkörpern mit unsymmetrischer Umgebung des B-Atoms.

Erste Untersuchungen der  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanz an Boratgläsern sind 1958 von SILVER und BRAY durchgeführt worden. In Borat- und Borosilikatgläsern gibt es Baueinheiten mit tetraedrischer und trigonaler B-Koordination. Das NMR-Spektrum ist dann eine Überlagerung des breiten Signals der  $\text{BO}_3$ -Einheiten und des Signals des tetraedrisch koordinierten Bors. Die Anteile des Bors mit tetraedrischer und trigonal-planarer Koordination können quantitativ bestimmt werden. Sie sind proportional zur Anzahl der Boratome mit der entsprechenden Koordination:

$$N_4 = \frac{F_4}{F_3 + F_4} \quad (31)$$

$F_n$  ist der Anteil der Fläche der unterschiedlich koordinierten B-Atome an der Fläche des Summenpeaks.  $N_4$  ist der relative Anteil des tetraedrisch koordinierten Bors bezogen auf den Gesamtborgehalt. VAN WÜLLEN (1993) zeigte, daß  $N_4$ -Bestimmungen aus  $^{11}\text{B}$ -MAS- und  $^{11}\text{B}$ -Breitlinien-NMR-Messungen weniger als 5% abwichen. Als Referenzsubstanz ( $\delta_{\text{iso}}=0.0 \text{ppm}$ ) dient  $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ . Die chemische Verschiebung des tetraedrisch koordinierten Bors variiert von +2ppm bis -2.5ppm für verschiedene borhaltige Minerale (VAN WÜLLEN, 1993).

Fein gemahlene Glaspulver wird in einen Behälter aus  $\text{ZrO}_2$  eingefüllt und rotiert mit ca. 11000Hz bei einer Magnetfeldstärke von 7 Tesla unter dem magischen Winkel. Die Hochfrequenzpulse werden für  $1 \mu\text{s}$  eingestrahlt. Die Repetitionszeit (Zeit zwischen zwei Pulsen) ist 5s. Sie sollte größer als die Relaxationszeit der angeregten Kerne sein. Die Abfolge Hochfrequenzpuls, Repetitionszeit wird bis zu einem guten Signal-Rausch-Verhältnis wiederholt. Für die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Messungen an Alkaliborosilikat- und Alkaliborogermanatgläsern mit einem B-Gehalt von 12.5mol% bis 33.3mol% reichen ca. 300-500 Abfolgen aus. Die Meßzeit für eine Probe liegt dann bei etwas über einer halben Stunde. Der freie Induktionsabfall wird fouriertransformiert und phasenkorrigiert.

$\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  und  $N_4$  können mit hinreichender Genauigkeit aus den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren berechnet werden. Sie eignen sich deshalb hervorragend zur Analyse von Glasstrukturen. Als obere Fehlergrenze der  $N_4$ -Werte kann 5% angenommen werden.  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  ist auf 0.17ppm genau bestimmbar.

### Durchführung der $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen

Die Proben rotierten für die  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen mit einer Frequenz von ca. 3500Hz. Die Relaxationszeit für den  $^{29}\text{Si}$ -Kern ist sehr viel länger als für den  $^{11}\text{B}$ -Kern. Aus diesem Grund wurden Repetitionszeiten für Mn-freie Proben von 100s und für Mn-haltige Proben

von 45s gewählt. Die Meßzeiten ohne Mangan in den Proben betragen zwischen 6h und 15h, das entspricht einer Wiederholungsrate von 200-500 einzelnen Messungen. Für Mn-haltige Gläser reichten 2h bis 5h aus (ca. 200 bis 400 Wiederholungen bei einer Repetitionszeit von 45s), um ein möglichst rauscharmes Spektrum aufzuzeichnen.

### 3.9.2. $^{11}\text{B}$ - und $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen an den Modellglassystemen

Diese NMR-Untersuchungen wurden mit den Absichten verfolgt, Baugruppenanteile zu ermitteln, Beziehungen zwischen Baugruppenanteilen, chemischen Verschiebungen und Glaszusammensetzungen aufzuzeigen und Hinweise auf die Auswirkung metastabiler Phasentrennungen in den NMR-Ergebnissen zu finden.

#### 3.9.2.1. $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen

Die Zusammensetzungen der Proben, die für die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Untersuchungen ausgewählt wurden, sind in Tabelle 23 aufgeführt. Zusätzlich wurden  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen an eigenen Natriumborosilikatgläsern, an Natriumborosiaktgläsern aus Jena, an einem phasengetrenten  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas und an ebenfalls entmischten Lithiumborosilikatgläsern durchgeführt. Manganoxid verringert die Relaxationszeit für den angeregten  $^{29}\text{Si}$ -Kern erheblich, konnte aber nur in einem Glas der Zusammensetzung  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$  mit eingeschmolzen werden, da  $^{29}\text{Si}$ -Untersuchungen zunächst nicht geplant waren. Die Ergebnisse der  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren der Alkali-boro-Silikatgläser und der -Germanatgläser sind in Tabelle 24 dargestellt. Aus der Lage des Signals der  $\text{BO}_4$ -Gruppen können in Bezug auf einen Eichstandard die chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  bestimmt werden. Der  $\text{BO}_4$ -Anteil (%N4) wurde aus den Flächenverhältnissen der  $\text{BO}_3$ - und  $\text{BO}_4$ -Resonanzen errechnet. Die relativen Anteile der netzwerkbildenden Polyeder erhält man aus folgenden Beziehungen (VAN WÜLLEN, 1993):

$$x(\text{BO}_4) = \frac{2 \cdot \text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3 \cdot N_4}{2 \cdot \text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3 + \text{mol}\% \text{SiO}_2} \quad (32)$$

$$x(\text{SiO}_4) = \frac{\text{mol}\% \text{SiO}_2}{2 \cdot \text{mol}\% \text{B}_2\text{O}_3 + \text{mol}\% \text{SiO}_2} \quad (33)$$

$$x(\text{BO}_3) = 1 - x(\text{SiO}_4) - x(\text{BO}_4) \quad (34)$$

Aus den relativen Anteilen der Polyeder lassen sich unterschiedliche Verhältnisse bilden und auf ihre Abhängigkeiten von der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  untersuchen (Tab. 27 Anhang).

Tabelle 23: Zusammensetzungen, Probennummern und Synthesebedingungen der Gläser für die  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen. Von einigen Gläsern wurden auch  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren aufgezeichnet (\* keine Angaben).

Zusammensetzung	Probennummer	T /°C	Zeit	Verlust/ Gew%	Bemerkungen
$\text{NaBSi}_3\text{O}_8$	B2548 (Schott)	*)	*)	*)	$\text{Na}_2\text{O}$ : 11.88Gew%, $\text{B}_2\text{O}_3$ : 13.09Gew%, $\text{SiO}_2$ : 75.03Gew% in Fe-Form abgekühlt (60g Ansatz)
	JG301292.4	1610	1h	2.98	
$\text{NaBSi}_2\text{O}_6$	JG241192.1	1500	1h	1.88	in Fe-Form abgekühlt (60g Ansatz)
$\text{NaBSiO}_4$	JG231092.4	1155	70min	0.91	in Fe-Form abgekühlt (60g Ansatz)
	JG031192.1	1155	70min	0.92	in Fe-Form abgekühlt (60g Ansatz)
$\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$	JG260593.3	1101	40min	1.23	in Fe-Form abgekühlt (68g Ansatz) enthält Mn-Oxide (0.02mol%)
12.5/62.5/25	Jena (J1)	*)	*)	*)	entmischt
15/42.5/42.5	Jena (J2)	*)	*)	*)	entmischt
3/48.5/48.5	Jena (J3)	*)	*)	*)	entmischt
6.5/33.5/60	Jena (J4)	*)	*)	*)	entmischt
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$	JG161092.1	1600	1h	1.23	in Fe-Form abgekühlt (60g Ansatz)
	JG021092.3	1550	70min	1.96	in Fe-Form abgekühlt (60g Ansatz)
	JG290992.1	1300	45min	0.71	in Fe-Form abgekühlt (50g Ansatz)
	JG021092.1	1300	60min	0.23	in Fe-Form abgekühlt (50g Ansatz)
$\text{LiBSi}_3\text{O}_8$	JG040892.1	1500,	30min,	1.36	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)
		1550	30min		
$\text{LiBSi}_2\text{O}_6$	JG040892.3	1550	30min	0.92	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)
$\text{LiBSiO}_4$	JG170692.1	1300	30min	0.14	auf Cu-Platte abgek. (12g Ansatz)
$\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{Si}_3\text{O}_8$	JG170892.1	1560,	30min	0.70	in $\text{H}_2\text{O}$ -Bad abgek. (12g Ansatz)
		1560-	30min		
		1610,	30min		
		1610	30min		
$\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{Si}_2\text{O}_6$	JG100892.1	1560	40min	0.55	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)
$\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{SiO}_4$	JG130892.2	1560	40min	1.01	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)
$\text{NaBGe}_3\text{O}_8$	JG231092.3	1010	40min	0.77	in Fe-Form abgekühlt (10g Ansatz)
$\text{NaBGe}_2\text{O}_6$	JG230493.2	1021	25min	1.16	in Fe-Form abgekühlt (10g Ansatz)
$\text{NaBGeO}_4$	JG230493.1	1021	30min	1.32	in Fe-Form abgekühlt (10g Ansatz)
$\text{NaBGeO}_4$	JG260593.1	1002	30min	1.06	in Fe-Form abgekühlt (10g Ansatz)
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$	JG240792.2	1000	30min	0.33	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)
$\text{LiBGe}_3\text{O}_8$	JG130892.1	1007	45min	0.07	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)
$\text{LiBGe}_2\text{O}_6$	JG100892.2	1000	40min	0.07	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)
$\text{LiBGeO}_4$	JG060892.1	1000	40min	0.06	in Fe-Form abgekühlt (12g Ansatz)

Tabelle 24: $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Messungen an Alkaliboro-Silikatgläsern und -Germanatgläsern.						
Zusammensetzung	Probennummer	$\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ /ppm	%N4	relativer Anteil der Polyeder		
				$x(\text{BO}_4)$	$x(\text{BO}_3)$	$x(\text{SiO}_4)$
$\text{NaBSi}_3\text{O}_8$	Schott, B2548	-1.98	84	0.21	0.04	0.75
	2. Auswertung	-2.04	85	0.21	0.04	0.75
$\text{NaBSi}_3\text{O}_8$	JG301292.4	-2.00	80	0.20	0.05	0.75
$\text{NaBSi}_2\text{O}_6$	JG241192.1	-1.78	78	0.26	0.07	0.67
$\text{NaBSiO}_4$	JG231092.4	-1.02	73	0.36	0.14	0.50
	JG031192.1	-1.02	70	0.35	0.15	0.50
$\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$	JG260593.3	-0.52	63	0.38	0.22	0.40
12.5/62.5/25	Jena (J1)	-0.03	24	0.20	0.63	0.17
15/42.5/42.5	Jena (J2)	-0.53	39	0.26	0.41	0.33
3/48.5/48.5	Jena (J3)	0.37	6	0.04	0.63	0.33
6.5/33.5/60	Jena (J4)	0.00	16	0.09	0.44	0.47
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$	JG161092.1	-1.50	69	0.17	0.08	0.75
	2. Messung	-1.50	66	0.17	0.08	0.75
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$	JG021092.3	-1.50	72	0.24	0.09	0.67
	2. Messung	-1.49	68	0.23	0.11	0.67
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$	JG290992.1	-1.02	69	0.35	0.15	0.50
	JG021092.1	-1.03	68	0.34	0.16	0.50
$\text{LiBSi}_3\text{O}_8$	JG040892.1	-0.78 (*)	52	0.13	0.12	0.75
	2. Messung	-0.75 (*)	50	0.125	0.125	0.75
$\text{LiBSi}_2\text{O}_6$	JG040892.3	-0.75 (*)	56	0.19	0.15	0.67
$\text{LiBSiO}_4$	JG170692.1	-0.67	63	0.32	0.18	0.50
				$x(\text{BO}_4)$	$x(\text{BO}_3)$	$x(\text{GeO}_4)$
$\text{NaBGe}_3\text{O}_8$	JG321092.3	1.06	64	0.16	0.09	0.75
$\text{NaBGe}_2\text{O}_6$	Jg230493.2	1.04	68	0.23	0.11	0.67
$\text{NaBGeO}_4$	JG230493.1	0.92	66	0.33	0.17	0.50
	JG260593.1	1.00	67	0.34	0.16	0.50
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$	JG240792.2	1.00	67	0.34	0.16	0.50
$\text{LiBGe}_3\text{O}_8$	JG130892.1	1.05	56	0.14	0.11	0.75
$\text{LiBGe}_2\text{O}_6$	JG100892.2	0.96	58	0.19	0.14	0.67
$\text{LiBGeO}_4$	JG060892.1	0.85	60	0.30	0.20	0.50
Fehler		$\pm 0.17$	$\pm 5$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$	$\pm 0.01$
(*) zwei unterschiedliche $\text{BO}_3$ -Umgebungen zu sehen						

In Abbildung 93 sind einige ausgewählte  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren dargestellt:

- 1)  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (B2548, Schott)
- 2)  $\text{NaBSiO}_4$ -Glas (JG031192.1)
- 3)  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ -Glas (JG260593.3)
- 4) Glas aus Jena (15  $\text{Na}_2\text{O}$ , 42.5  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 42.5  $\text{SiO}_2$ ; in mol%)
- 5)  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG161092.1)
- 6)  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG040892.1)

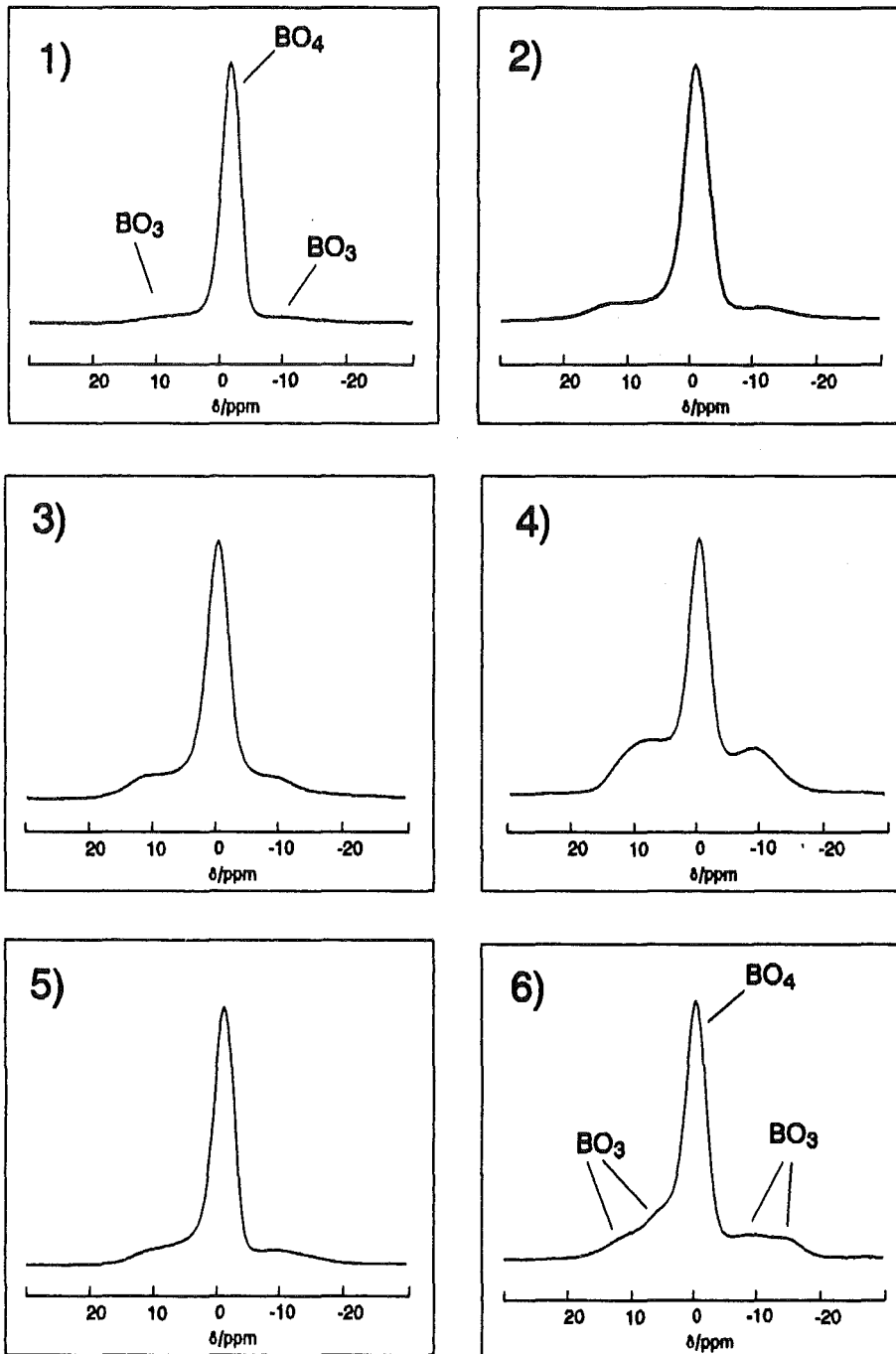


Abb. 93:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren



In Abbildung 94 sind einige ausgewählte  $^{11}\text{B}$ -MAS-Spektren dargestellt:

7)  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas (JG040892.3)

8)  $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (JG231092.3)

9)  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (JG130892.1)

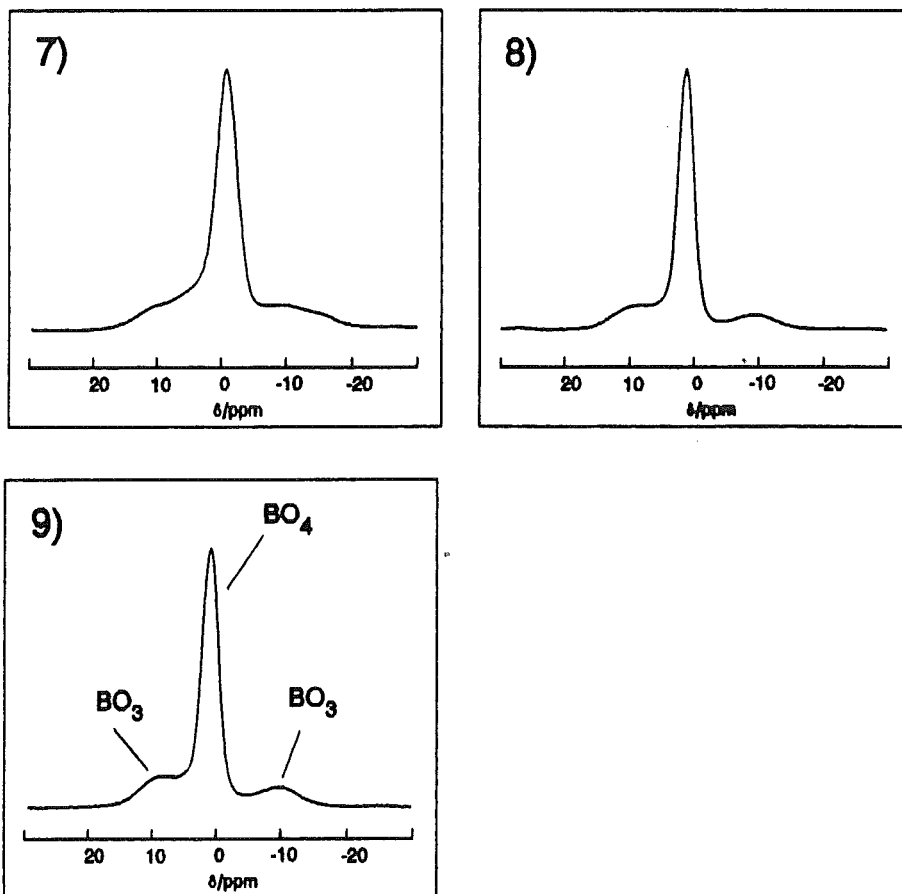


Abb. 94:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Spektren

*Auswahl der Literatur über NMR-Untersuchungen in den Systemen  $A_2O-SiO_2$ ,  $A_2O-B_2O_3$ ,  $A_2O-B_2O_3-SiO_2$*

$^{11}B$ -NMR-Untersuchungen in Lithiumboratgläsern sind unter anderem von YUN und BRAY (1981) und von FELLER et al. (1982) durchgeführt worden. ZHONG und BRAY (1989) bestimmten die N4-Ausbeuten in Alkaliboratgläsern in Funktion der Kationenart und der Zusammensetzung. Äußerst interessant ist die Korrelation der N4-Ausbeuten für gemischte Lithium-Alkaliboratgläser mit  $T_g$ , die in ihrer Arbeit für  $R=0.667$  bestimmt wurden ( $R = \text{mol\% Na}_2\text{O/mol\% B}_2\text{O}_3$ ). Der  $BO_4$ -Anteil sinkt in den Mischalkaliboratgläsern mit steigender Größe des zweiten Kations. Das Maximum der N4-Kurven verschiebt sich dabei zu niedrigeren R-Werten.

Untersuchungen zur  $^{29}Si$ -MAS-NMR an Alkalisilikatgläsern wurden zum Beispiel von EMERSON et al. (1989) und an Mischalkalisilikatgläsern von HATER et al. (1989) durchgeführt. Neuere Betrachtungen der Bindungsverhältnisse in Alkalisilikatgläsern, unter anderem aus NMR-Messungen, stammen von SPRENGER et al. (1987) und GURMAN (1990).

Die Systeme  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  und  $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$  wurden intensiv mit  $^{11}B$ -NMR-Spektroskopie von YUN und BRAY (1978), DELL et al. (1983) und von ZHONG et al. (1988) untersucht. Der glasbildende Bereich im System  $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$  wurde bis auf den  $SiO_2$ -reichen Teil abgedeckt. Im System  $Li_2O-B_2O_3-SiO_2$  wurden nur Gläser untersucht, die durch schnelle Abkühlung zwischen zwei Metallplatten (splat-cooling) transparent hergestellt werden konnten. Gläser mit Zusammensetzungen im  $SiO_2$ -reichen Gebiet dieses ternären Systems wurden ebenfalls ausgeklammert. YUN und BRAY (1978) entwickelten ein Modell für den N4-Gehalt in Funktion des R- und K-Wertes ( $R = \text{mol\% Na}_2\text{O/mol\% B}_2\text{O}_3$ ,  $K = \text{mol\% SiO}_2/\text{mol\% B}_2\text{O}_3$ ). Dieses Modell wurde in den folgenden Jahren mehrmals neu diskutiert und modifiziert (YUN et al., 1979; XIAO, 1981; DELL et al., 1983). Es beschreibt eine stufenweise Bildung und Rückwandlung von  $BO_4$ -Einheiten in Funktion der Zusammensetzung (R, K). Zum Beispiel verhalten sich die N4-Ausbeuten bis  $R=0.5$  in Natriumborosilikatgläsern wie in reinen Natriumboratgläsern. DELL et al. (1983) nahmen deshalb an, daß in den Natriumborosilikatgläsern für diese geringen R-Werte eine Trennung zwischen den silikatischen Baugruppen und den Borat-Einheiten existiert. Grundlegende  $^{11}B$ -MAS-NMR-Untersuchungen zur Entwicklung der Struktur in Alkoxid-Gelgläsern im Natriumborosilikat-System wurden von VAN WÜLLEN (1993) untersucht. Die Struktur seiner Gelgläser entspricht - im Gegensatz zu den Vorstellungen von DELL et al. (1983) über den strukturellen Aufbau der Schmelzgläser in diesem System - einem Modell der völligen Durchmischung der drei vorhandenen Polyeder ( $BO_3$ -,  $BO_4$ - und  $SiO_4$ -Einheiten). BUNKER et al. (1986, 1988) verglichen die  $BO_4$ -Ausbeuten von drei Natriumborosilikatgläsern ( $Na_2O/B_2O_3/SiO_2$ : 20/20/60, 10/30/60, 30/10/60, Angaben in mol%) vor und nach Auslaugungsversuchen unter verschiedenen pH-Bedingungen. Der  $BO_4$ -Anteil ist mit Raman und  $^{11}B$ -,  $^{29}Si$ -,  $^{17}O$ - und  $^{23}Na$ -Festkörper-NMR bestimmt worden. Der Mittelwert und die Standardabweichung des N4-Anteils aus den unterschiedlichen Methoden im 20/20/60-Grundglas beträgt  $80 \pm 15$ . BUNKER et al. (1990) lieferten strukturelle Erklärungen der drei Grundgläser anhand von Raman- und Festkörper-NMR-Untersuchungen an oben genannten Kernen. MILBERG et al. (1972) untersuchten die N4-Ausbeuten

von einigen Natriumborosilikatgläsern in Funktion ihrer thermischen Geschichte. Darunter befanden sich auch einige Gläser im Entmischungsbereich. ELMER et al. (1988) versuchten an einem Natriumborosilikatglas der Zusammensetzung 7mol% Na<sub>2</sub>O, 23mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 70mol% SiO<sub>2</sub> den Verlauf der Dichte in Funktion der thermischen Geschichte des Glases mit <sup>11</sup>B-NMR-Untersuchungen zu korrelieren und zu erklären. Sie stellten jedoch fest, daß der BO<sub>4</sub>-Anteil unabhängig gegenüber Tempern bei 555°C für schnell und langsam abgekühlte Gläser ist. Glas dieser Zusammensetzung liegt innerhalb der Mischungslücke. Eine plausible Erklärung für die Verringerung der Dichte im Phasentrennungsbereich im Vergleich zum homogenen Glas oberhalb der Binodaltemperatur wird nicht angegeben. Interessant ist allerdings der niedrige N<sub>4</sub>-Anteil eines Al-haltigen Glases mit gleichem Na:B:Si-Verhältnis wie das Basisglas. Die Na-Ionen werden für die AlO<sub>4</sub>-Tetraeder "verbraucht". Nur der Na-Überschuß kann zur Bildung von BO<sub>4</sub>-Gruppen verwendet werden. GEISINGER et al. (1988) untersuchten die Struktur von Gläsern in der Mischreihe NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> mit <sup>29</sup>Si-, <sup>27</sup>Al- und <sup>11</sup>B-NMR. Sie fanden dabei eine negative Korrelation des BO<sub>4</sub>-Gehaltes mit zunehmendem Al-Gehalt [ $B^{III}/(B^{III}+B^{IV})$  vs.  $B/(B+Al)$  und  $B^{III}/(B+Al)$  vs.  $B/(B+Al)$ ]. EL-DAMRAWI et al. (1992) stellten bei <sup>11</sup>B- und <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Untersuchungen fest, daß die Umgebungen der Si- und B-Atome in Natriumborosilikatgläsern mit R=0.2, K=0.2, 0.5, 1 abhängig von Wärmebehandlungen sind. Zwei dieser Gläser (K=0.5, 1.0) liegen definitiv im metastabilen Zweiphasenbereich dieses Systems.

In den folgenden Darstellungen ist die Lage der Meßpunkte eigener Gläser mit Literaturdaten verglichen. Abbildung 95a zeigt die N<sub>4</sub>-Ausbeuten im System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> in Funktion des Na<sub>2</sub>O:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnisses (R-Wert) und des SiO<sub>2</sub>:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnisses (K-Wert) nach YUN und BRAY (1978) und DELL et al. (1983). Eigene Datenpunkte mit R=1, die Lage der Gläser aus Jena und von BUNKER et al. (1986, 1988, 1990) wurden eingezeichnet. Es sind erhebliche Abweichungen der eigenen Werte, aber auch der Werte von BUNKER et al. (1986, 1988, 1990) für R=1 und R=3 zu den Meß- und Modellkurven vorhanden. N<sub>4</sub>-Werte der Gläser mit R<0.5 aus Jena passen sehr gut auf die Gerade N<sub>4</sub>=100R. Für die Gläser mit R=0.33, R=1 und R=3 von BUNKER et al. variieren die N<sub>4</sub>-Ausbeuten je nach Veröffentlichung und sogar innerhalb einer Veröffentlichung. Die eigenen Datenpunkte für R=1 (Li:B=1:1) im System Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> haben höhere N<sub>4</sub>-Anteile als die Werte von ZHONG et al. (1988) (Abb. 95b). Im Unterschied zu ZHONG et al. (1988) sind diese Gläser entmischt.

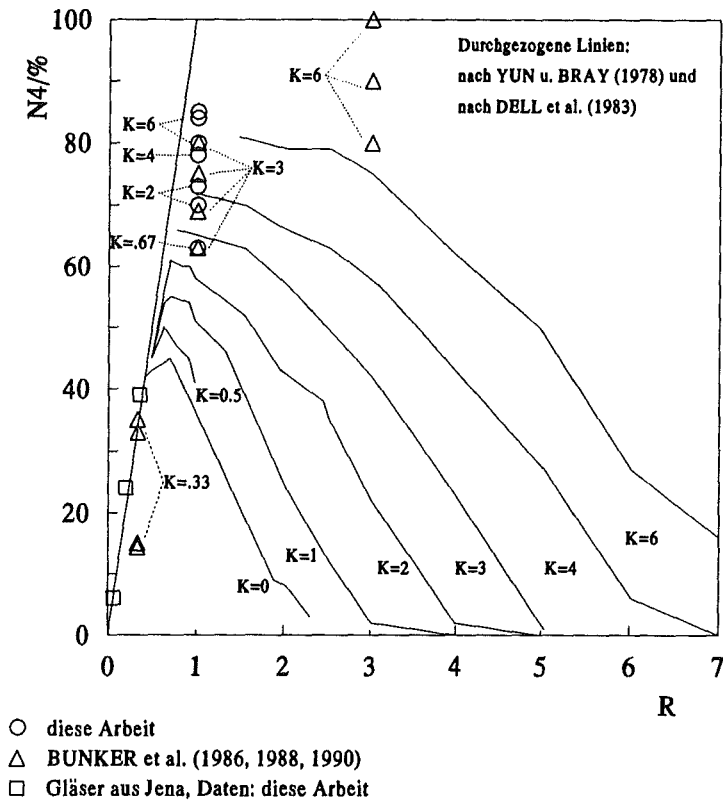


Abb. 95a: N4-Anteile von Gläsern im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  in Funktion des  $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses (R-Wert) und des  $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses (K-Wert) nach DELL et al. (1983):  $^{11}\text{B}$ -NMR. Offene Kreise sind  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Datenpunkte der Natriumborosilikat-Modellgläser und offene Quadrate sind Daten der entmischten Natriumborosilikatgläser aus Jena.

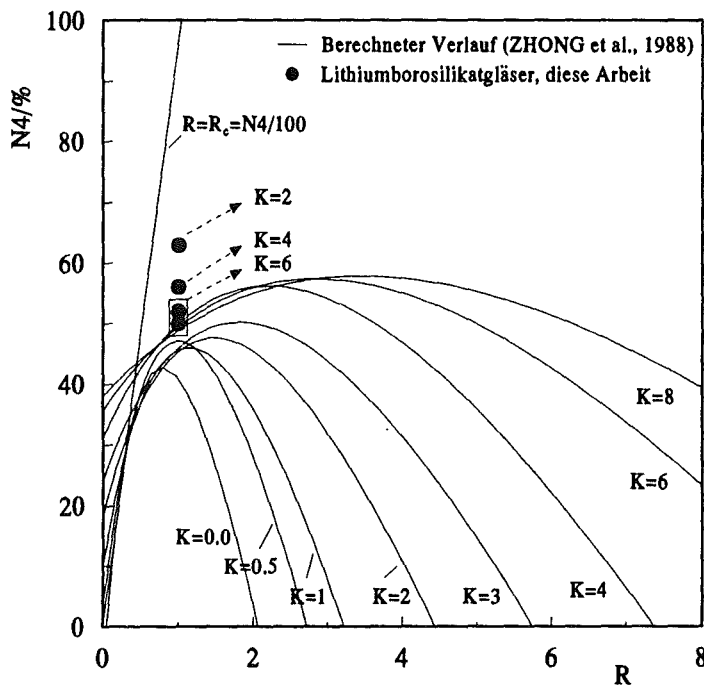


Abb. 95b: N4-Anteile von Gläsern im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  in Funktion des  $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses (R-Wert) und des  $\text{SiO}_2:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses (K-Wert) nach ZHONG et al. (1988). Kreise sind eigene Datenpunkte aus  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Messungen.

Untersuchungen in dieser Arbeit beschränkten sich auf Gläser mit konstantem Alkali/Bor-Verhältnis ( $R=1$ ). Zur Darstellung der N4-Ausbeuten in Funktion der chemischen Zusammensetzung sind deshalb der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt und das Li/Na-Molverhältnis geeignet. Es wird aber darauf hingewiesen, daß die allgemeingültige Aussagekraft der folgenden Diagramme eingeschränkt ist, da in fast jedem System nur Gläser mit drei unterschiedlichen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten ausgewählt wurden, mit Ausnahme im  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System (vier Zusammensetzungen mit unterschiedlichen  $\text{SiO}_2$ -Gehalten). Weiter ist in den folgenden Darstellungen zu beachten, daß alle Li-haltigen Natrium- und Lithium-Borosilikatgläser entmischt sind. Auch in den beiden  $\text{GeO}_2$ -reichen Lithiumborogermanatgläsern konnten metastabile Phasentrennungen nachgewiesen werden.  $\text{BO}_4^-$ ,  $\text{BO}_3^-$ -Anteile und Werte für die isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  in den entmischten Gläsern repräsentieren mit Sicherheit überwiegend die Phase mit dem größten B-Gehalt. Da die B-Gehalte in den  $\text{SiO}_2$ - bzw. in den  $\text{GeO}_2$ -reichen Phasen nicht bestimmbar sind, ist der Einfluß dieser  $\text{BO}_3^-$ - und  $\text{BO}_4^-$ -Polyeder und deren strukturelle Verknüpfung auf die NMR-Ergebnisse nur abschätzbar.

Diagramm 96 zeigt den relativen Anteil der  $\text{BO}_4^-$ -Gruppen in Funktion des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes. Eingearbeitet sind zusätzlich Datenpunkte für die Natriumborosilikatgläser mit  $R=1$  ( $\text{Na}:\text{B}=1:1$ ) von MILBERG et al. (1972), YUN und BRAY (1978), DELL et al. (1983), BUNKER et al. (1988) und EL-DAMRAWI et al. (1992). Die N4-Anteile für Gläser mit einem konstanten  $\text{Na}:\text{B}$ -Verhältnis von 1:1 steigen mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Die Daten von MILBERG et al. (1972) für abgeschreckte Gläser liegen ungefähr parallel aber niedriger als eigene Werte. N4-Anteile getemperter Gläser von MILBERG et al. (1972) verlaufen fast horizontal. Eine Erklärung für dieses Verhalten könnte sein, daß während des Temperns in diesen Gläsern B-reiche amorphe Phasen entstehen, die aufgrund ihrer veränderten Zusammensetzung im Vergleich zum homogenen Ausgangsglas andere N4-Anteile haben. Die Daten von YUN und BRAY (1978) und von DELL et al. (1983) zeigen auch einen Anstieg der relativen  $\text{BO}_4^-$ -Anteile mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt. Ihre Ausbeuten sind aber im Bereich zwischen 35mol% und 70mol%  $\text{SiO}_2$  erheblich niedriger als Ausbeuten in dieser Arbeit und von BUNKER et al. (1988). Als Ursache könnte eine Abhängigkeit des N4-Anteils von den Schmelz- und Abkühlbedingungen vermutet werden. MILBERG et al. (1972) haben an einigen direkt auf Raumtemperatur abgeschreckten und anschließend getemperten Gläsern die N4-Gehalte bestimmt. Sie konnten aber keine systematische Abweichung im N4-Anteil zwischen getemperten und abgeschreckten Gläsern finden.

$\text{BO}_4^-$ -Gehalte der lithiumhaltigen Natriumborosilikatgläser scheinen im untersuchten Bereich innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt zu sein, während für Lithiumborosilikatgläser der N4-Anteil mit zunehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt abnimmt. Die überwiegend klaren Li-haltigen Natrium- und die trüben Lithium-Borosilikatgläser sind entmischt (elektronenmikroskopisch nachgewiesen). Interpretationen in Bezug auf homogene Gläser dieser Zusammensetzungen sind nicht sinnvoll. Untersuchungen von ZHONG et al. (1988) ergeben allerdings für angeblich klare Lithiumborosilikatgläser keine Abhängigkeit vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt für  $\text{Li}:\text{B}=1:1$ . Die Datenpunkte von ZHONG et al. (1988) sind aus ihren Modellgleichungen berechnet worden.

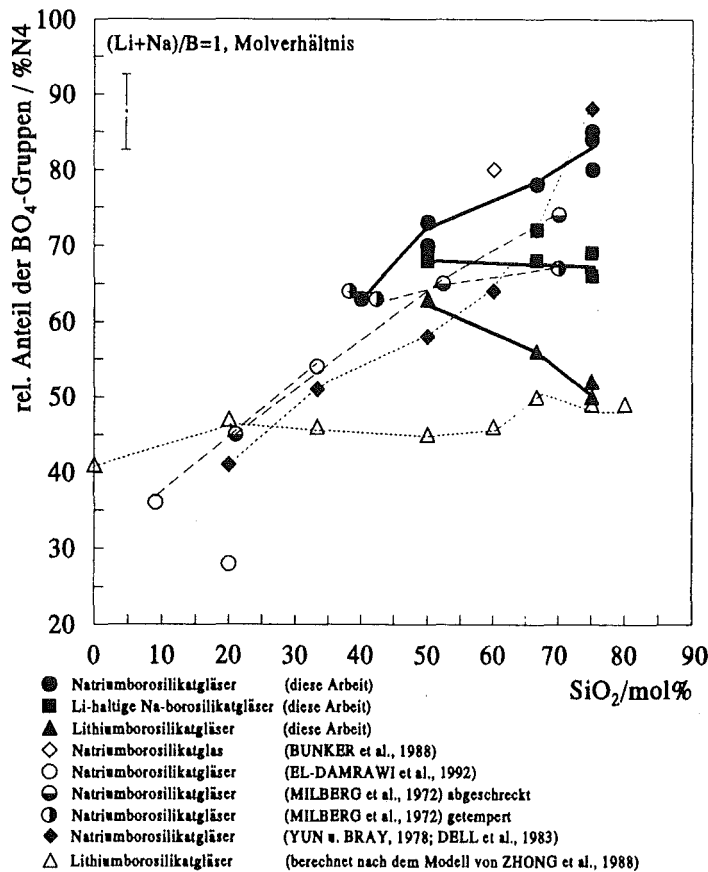


Abb. 96: Relativer Anteil der BO<sub>4</sub>-Gruppen (%N4) in Funktion des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes für Natriumborosilikat-, Li-haltige Natriumborosilikat- und Lithiumborosilikat-Gläser mit einem (Na+Li):B-Verhältnis von 1:1 (R=1). Vergleich der Daten dieser Arbeit mit Werten aus der Literatur.

Der relative Anteil der BO<sub>4</sub>-Gruppen verläuft für die Natrium- und die Lithiumborogermanat-Gläser mit einem R-Wert von 1 horizontal zur Achse des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes (Abb. 97). Der N4-Anteil für die Li-haltigen Gläser ist wie in den silikatischen Systemen niedriger als für die Na-Glieder. Der Datenpunkt eines Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BGeO<sub>4</sub>-Glases fällt mit dem entsprechenden Punkt des NaBGeO<sub>4</sub>-Glases zusammen. Die Unabhängigkeit der N4-Ausbeuten vom SiO<sub>2</sub>-Gehalt darf aber nicht auf den gesamten Glasbildungsbereich in den Alkaliborogermanatsystemen übertragen werden, da hier nur ein sehr kleiner Ausschnitt aus diesen Systemen gewählt wurde. Systematische Untersuchungen über die N4-Ausbeuten in Funktion von R (mol% Na<sub>2</sub>O/mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mol% Li<sub>2</sub>O/mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mol% (Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O)/mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und K (mol% GeO<sub>2</sub>/mol% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sind meines Wissens noch nicht durchgeführt worden und dringend notwendig.

In Abbildung 98 ist der relative Anteil der BO<sub>4</sub>-Gruppen in Funktion des Li/Na-Verhältnisses für die silikatischen Gläser aufgetragen. Es stellt eine Verknüpfung der N4,R-Diagramme für die Systeme Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> für drei Glaszusammensetzungen unter Hinzunahme von Gläsern mit intermediärem Li/Na-Verhältnis dar. Für die SiO<sub>2</sub>-reichsten Gläser [(Na+Li):B:Si=1:1:3] ist ein starker Abfall des N4-Gehaltes mit steigendem Li-Gehalt zu beobachten. Dieser Abfall verringert sich mit sinkendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt (1:1:2, 1:1:1). Der weitere Verlauf zu noch geringeren SiO<sub>2</sub>-Gehalten ist ungewiß, da keine Meßdaten aus diesen Bereichen vorliegen. Für Gläser der gewählten Zusammensetzung heißt das, der N4-Anteil ist nicht invariant gegenüber dem Li/Na-Verhältnis. Die Abhängigkeit der BO<sub>4</sub>-Ausbeuten variiert zusätzlich noch

mit dem SiO<sub>2</sub>-Gehalt dieser Gläser. Für Alkaligermanatgläser liegen die N4-Anteile so dicht beieinander, daß innerhalb der Fehlergrenzen keine Aussagen über eine eventuelle Abhängigkeit vom Li/Na-Verhältnis gemacht werden können (ohne Abb.).

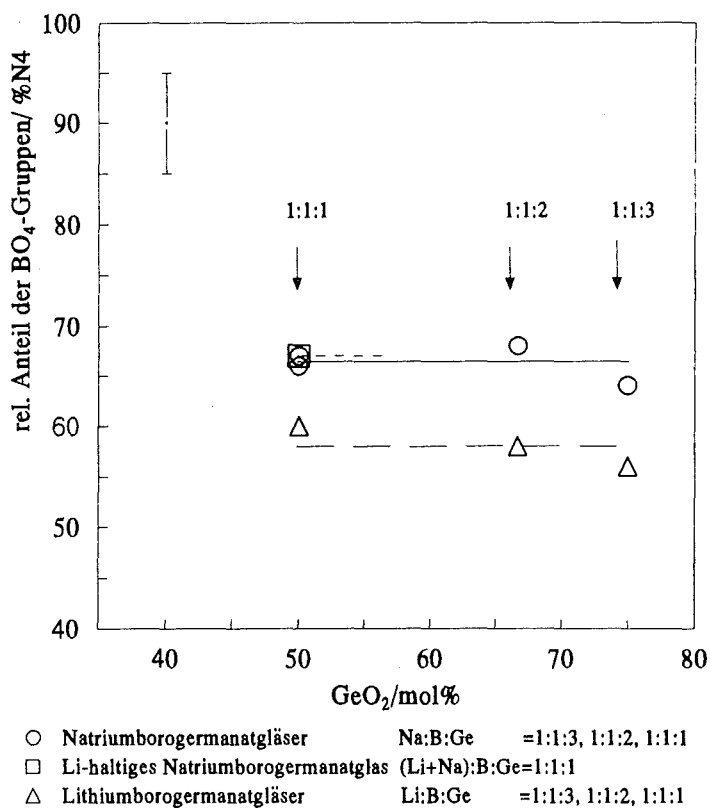


Abb. 97: Relativer Anteil der BO<sub>4</sub>-Gruppen (%N4) in Funktion des GeO<sub>2</sub>-Gehaltes für Natriumborogermanat-, Li-haltige Natriumborogermanat- und Lithiumborogermanatgläser mit einem Na/B-Verhältnis von 1:1 (R=1).

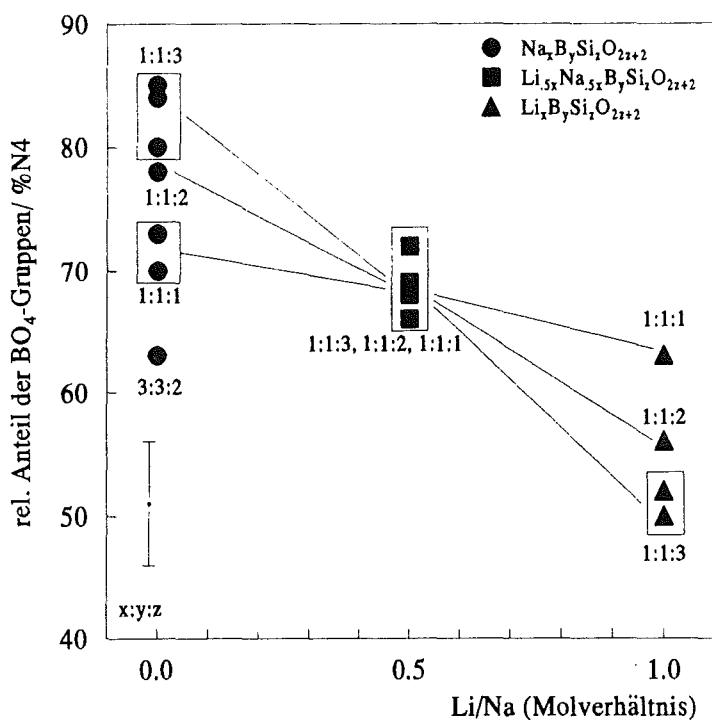


Abb. 98: Relativer Anteil der BO<sub>4</sub>-Gruppen für Alkaliborosilikatgläser in Funktion des Li/Na-Verhältnisses.

Bisher gibt es kaum  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen an Gläsern mit Bestimmung der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ . BUNKER et al. (1988) zum Beispiel haben für drei Natriumborosilikatgläser neben dem  $\text{N}_4$ -Anteil auch die chemische Verschiebung für  $\text{BO}_4$ -Polyeder ermittelt. GEISINGER et al. (1988) geben für ihre Gläser in der Reihe  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ - $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  ebenfalls  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Werte an. VAN WÜLLEN (1993) bestimmte  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  für Gelgläser im System  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  und fand eine homogene Durchmischung der drei vorhandenen netzwerkbildenden Polyeder ( $\text{BO}_3$ -,  $\text{BO}_4$ - und  $\text{SiO}_4$ -Einheiten). Er wies nach, daß die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  der Gelgläser eher eine Funktion des  $\text{BO}_3/(\text{BO}_4+\text{SiO}_4)$ -Verhältnisses ist als des  $\text{BO}_4/\text{SiO}_4$ -Verhältnisses. Es gelang eine sehr gute experimentelle Übereinstimmung der chemischen Verschiebung mit berechneten Werten auf der Grundlage eines homogenen Netzwerkes: "Jedes  $\text{SiO}_4$ - und  $\text{BO}_4$ -Polyeder in der nächsten Koordinationsphäre eines  $\text{BO}_4$ -Polyeders bewirkt eine chemische Verschiebung um 0.5ppm zu negativeren Werten und jedes  $\text{BO}_3$ -Polyeder eine Verschiebung um 0.5ppm zu positiveren Werten."  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  läßt sich also nach folgender Gleichung berechnen:

$$\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4) = -0.5 \cdot 4 \cdot [x(\text{BO}_4) + x(\text{SiO}_4) - x(\text{BO}_3)] \quad (35)$$

Die Berechnung von  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Werten für vier Natriumborosilikatgläser in dieser Arbeit nach obiger Formel und ihre Darstellung in Funktion des  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$ -Verhältnisses ergab eine signifikante Abweichung von den experimentellen Werten (Abb. 99). Entmischung kann in diesen Gläsern ausgeschlossen werden, da die  $\text{SiO}_2$ -armen Gläser deutlich außerhalb der metastabilen Mischungslücke liegen. Im  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas konnte in diesem Fall elektronenmikroskopisch ebenfalls keine Phasentrennung nachgewiesen werden. Das bedeutet, die Gläser sind homogen im nm-Bereich. Die Abweichung der experimentellen  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Werte von den Modellwerten einer homogenen Durchmischung kann nur so erklärt werden, daß diese Gläser strukturell inhomogen in Bereichen mittlerer Reichweite sind (ca.  $5\text{\AA}$ - $20\text{\AA}$ ).

In Abbildung 99 eignet sich das  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$ -Polederverhältniss besonders gut als Abszisse, weil sich iso- $x(\text{SiO}_4)$ -Linien als Geraden darstellen lassen. Wegen der Beziehung  $x(\text{BO}_4)+x(\text{BO}_3)+x(\text{SiO}_4)=1$  geht auch der Einfluß des  $x(\text{BO}_3)$  in diese Darstellung ein. Ungünstig sieht der Verlauf von iso- $x(\text{BO}_4)$ -Linien aus.

1) Horizontale Linie:  $x(\text{BO}_3)=\text{const.}=c$ ,  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$  beliebig

$$\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4) = -2 + 4c = \text{const.} \quad (36)$$

Für  $c=0$ , d.h. keine  $\text{BO}_3$ -Polyeder vorhanden, wird  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)=-2\text{ppm}$ .

2) Geraden mit negativen Steigungen:  $x(\text{SiO}_4)=\text{const.}=c$ , iso- $x(\text{SiO}_4)$ -Linien

$$\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4) = -4c \cdot \frac{x(\text{BO}_4)}{x(\text{SiO}_4) = c} - 4c + 2 \quad (37)$$

Gerade mit der Steigung  $-4c$  und dem Achsenabschnitt  $-4c+2$ .



3) Hyperbeln für  $x(\text{BO}_4)=\text{const.}=c$  (nicht in die Graphik eingezeichnet)

$$\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4) = -4c \cdot \left( 1 + \frac{1}{\frac{x(\text{BO}_4)=c}{x(\text{SiO}_4)}} \right) + 2 \quad (38)$$

Die gemessenen  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Werte der vier Natriumborosilikatgläser mit konstantem Na/B-Molverhältnis von 1 und unterschiedlichen B/Si-Molverhältnissen liegen in Funktion von  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$  auf einer Geraden mit positiver Steigung (Steigung: 2.238, Achsenabschnitt: -2.630, Korrelationskoeffizient: 0.9971). Das bedeutet, die  $\text{BO}_3$ -Ausbeuten sind innerhalb dieser Glasreihe nicht zufällig, sondern wachsen linear mit steigendem  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$ -Verhältnis an. Auch die Berechnung der isotropen chemischen Verschiebung aus den Polyedern für homogene Durchmischung liefert eine lineare Beziehung, aber mit geringerer Steigung (Steigung: 1.007, Achsenabschnitt: -2.111, Korrelationskoeffizient: 0.9832) (Tab. 25). Aus den experimentellen chemischen Verschiebungen und bekannten  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$ -Verhältnissen in den Gläsern erhält man durch Anpassung von iso- $x(\text{SiO}_4)$ -Linien unter der Annahme homogener Durchmischung formal Polyederverhältnisse, die von den experimentellen Werten abweichen. Gläser der Zusammensetzung  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  und  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$  weichen bei konstantem  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$ -Verhältnis zu geringeren  $x(\text{BO}_3)$ -Werten ab.  $x(\text{BO}_4)$  und  $x(\text{SiO}_4)$  erhöhen sich dabei jeweils um den gleichen Faktor. Für das  $\text{NaBSiO}_4$ - und das  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ -Glas steigen die  $x(\text{BO}_3)$ -Werte bei konstantem  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$ -Verhältnis an. Die  $x(\text{BO}_4)$ - und  $x(\text{SiO}_4)$ -Werte sinken dann gleichartig (Tab. 26).  $\text{BO}_4$ -Einheiten können deshalb nicht von den zahlenmäßig beobachteten Polyederanteilen  $x(\text{BO}_4)$ ,  $x(\text{BO}_3)$  und  $x(\text{SiO}_4)$  umgeben sein. Die wahren Nachbarschaftsverhältnisse sind vielmehr erheblich komplizierter. Unter der Annahme, daß im Glas mehrere chemisch unterscheidbare Bereiche vorhanden sind, aber nur ein Bereich, der den größten Anteils des Bors aufnimmt, können die formal berechneten Polyederanteile als Nachbarschaftsverhältnisse der in diesen Bereichen vorhandenen  $\text{BO}_4$ -Einheiten betrachtet werden. Wenn aber andere Bereiche nicht vernachlässigbare B-Gehalte enthalten, ist das  $\text{BO}_4$ -Signal als Mischsignal anzusehen und die berechneten Polyederverhältnisse haben nur den Charakter einer mittleren Größe. Auf jeden Fall deuten diese Ergebnisse auf eine im Å-Bereich inhomogene Glasstruktur hin, auch wenn eine quantitative Auswertung noch nicht möglich ist. Das Modell von DELL et al. (1983) eignet sich zur Beschreibung und Vorhersage von N4-Ausbeuten in Natriumborosilikatgläsern unterschiedlicher Zusammensetzung. Allerdings passen die Daten dieser Arbeit für die Gläser mit  $K=4, 2, 0.67$  nicht ganz so gut in die Modellkurven hinein (siehe Abb. 95a). Die N4-Gehalte liegen höher als die erwarteten. Es ist nun interessant zu erfahren, welche Werte für die isotropen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  nach dem Modell von DELL et al. (1983) in den Natriumborosilikatgläsern dieser Arbeit zu erwarten wären. Nach DELL et al. (1983) wird  $\text{Na}_2\text{O}$  in Natriumborosilikatgläsern bis  $R=0.5$  zur Bildung von  $\text{BO}_4$ -Einheiten in einem Borat-Netzwerk verwendet. Im Bereich von  $0.5 \leq R \leq 0.5 + K/16$  werden zusätzlich und teilweise auf Kosten der die  $\text{BO}_4$ -Anteile enthaltenen Diborateinheiten im Borat-

netzwerk Reedmergnerit-Gruppen angenommen (ein tetraedrisches B ist von vier Si-Tetraedern über Sauerstoffbrücken benachbart). Der Anteil der  $\text{BO}_4$ -Gruppen im B-Netzwerk und der Anteil der Reedmergnerit-Gruppen bleibt für  $0.5+K/16 \leq R \leq 0.5+K/4$  konstant. Es entstehen nicht-brückenbindende Sauerstoffe an den Reedmergnerit-Gruppen. Erst für  $0.5+K/4 \leq R \leq 2+K$  verringern sich die  $\text{BO}_4$ -Gruppen im Boratnetzwerk und im Silikatnetzwerk auf Kosten von Pyroboratgruppen (zwei  $\text{BO}_3$ -Einheiten mit je zwei NBOs, NBO=NichtBrückenbindender Sauerstoff). Die Anteile der umgewandelten  $\text{BO}_4$ -Einheiten werden durch die Größen  $m_1$  und  $m_2$  festgelegt (DELL et al. 1983). Nach diesem Modell liegen  $\text{BO}_4$ -Polyeder im silikatischen Netzwerk immer als Reedmergnerit-Einheiten vor, d.h. tetraedrisch koordiniertes B hat ohne Ausnahme vier Si über Sauerstoffbrücken als Nachbarn. Selbst bei R- und K-Werten, die Pyroborateinheiten im Silikatnetzwerk fordern, existieren dem Modell nach nur Reedmergnerit-Einheiten für tetraedrisch koordiniertes Bor. Das bedeutet, die chemische Verschiebung dieser  $\text{BO}_4$ -Gruppen beträgt konstant  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4) = -2$ . Die chemischen Verschiebungen im Borat-Netzwerk lassen sich nicht so einfach berechnen. Nach DELL et al. (1983) können zwar die Anteile an Diborat- und falls vorhanden an Pyroborat-Einheiten berechnet werden. Zwei Nachbarn der  $\text{BO}_4$ -Einheiten in den Diboratgruppen sind immer  $\text{BO}_3$ -Polyeder und ein Nachbar ist immer das jeweils andere  $\text{BO}_4$ -Polyeder in dieser Einheit. Der vierte Nachbar ist nicht festgelegt. Falls  $\text{BO}_4$  tatsächlich nur in Diborat-Einheiten vorliegt, schwanken die  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Werte zwischen 0.0ppm und +1ppm. Selbst bei völliger Durchmischung der Polyeder im Borat-Netzwerk liegen die chemischen Verschiebungen auf jeden Fall bei 0.0ppm oder im positiven Bereich, da N4 niemals größer als 50% sein kann. Aufgrund dieser Überlegungen müßten  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen an Gläsern, deren "silikatisches und Borat-Netzwerk" ausreichend  $\text{BO}_4$ -Einheiten enthalten, zwei  $\text{BO}_4$ -Resonanzspektren mit deutlich getrennten Peaks ergeben ( $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4) = -2$ ppm und  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4) \geq 0$ .0ppm). Ist dies nicht der Fall, so darf man annehmen, daß sich mit diesem Modell zwar die N4-Ausbeuten in Funktion der Glaszusammensetzung (R, K) berechnen lassen, aber das Strukturmodell nicht den Verhältnissen in der realen Glasstruktur entspricht.

Wesentlich komplizierter werden die Verhältnisse in entmischten Natriumborosilikatgläsern aus Jena. Die beobachteten und für homogene Durchmischung berechneten isotropen chemischen Verschiebungen  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  sind in Tabelle 25 eingetragen. Abbildung 100 zeigt  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  in Funktion des  $x(\text{BO}_4)/x(\text{SiO}_4)$ -Verhältnisses. Theoretische Berechnungen des  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Wertes ergeben für drei Gläser J(2) und J(3) formal einen etwas höheren  $\text{SiO}_4$ -Polyederanteil in der  $\text{BO}_4$ -Umgebung und für das Glas J(4) einen etwas niedrigeren  $\text{SiO}_4$ -Anteil als die beobachteten Werte. Glas J(1) hat theoretisch einen erheblich höheren  $\text{SiO}_4$ -Anteil, als der beobachtete. Eine plausible Erklärung für das Zustandekommen dieser  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Werte liegt noch nicht vor. Die Pauschalzusammensetzung innerhalb der metastabilen Mischungslücke verlangt aber, daß diese Gläser in eine  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reiche  $\text{SiO}_2$ -arme und eine  $\text{SiO}_2$ -reiche  $\text{B}_2\text{O}_3$ -arme Phase getrennt sind. Dennoch passen die N4-Anteile dieser entmischten Gläser in das Diagramm der Ausbeuten in Funktion von R und K für homogene Gläser nach DELL et al. (1983) sehr gut hinein (Tabelle 27). Das spricht für eine Trennung in eine  $\text{SiO}_2$ -Glasphase mit sehr geringem  $\text{Na}_2\text{O}$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Anteil und in eine  $\text{Na}_2\text{O}$ -

und  $B_2O_3$ -reiche Glasphase, deren  $Na_2O/B_2O_3$ -Molverhältnis ähnlich wie in der Pauschalzusammensetzung ist. N4-Ausbeuten homogener und entmischter Gläser gleichen sich deshalb. Bestätigt wird die Entmischung in eine Phase mit nahezu reinem  $SiO_4$ -Netzwerk ( $\delta_{sp}(Si) \approx -110\text{ppm}$ ) durch  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Messungen. Eine Erklärung der  $\delta_{iso}(BO_4)$ -Werte dieser Gläser ist deshalb so schwierig, weil die Gläser selbst aus zwei Glasphasen bestehen, die selbst mikrostrukturell heterogen aufgebaut sind und deren  $B_2O_3$ -Verteilungen in die einzelnen Glasphasen und innerhalb einer Phase in Bereiche unterschiedlicher Netzwerke nicht bekannt sind und nur vermutet werden können.

Dennoch können in Kombination mit den Informationen aus Gefügebetrachtungen und der Lage der Gläser innerhalb der metastabilen Mischungslücke das  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verhalten in nicht phasengegrenzten und in phasengegrenzten Gläsern teilweise interpretiert und verstanden werden.

Abbildung 101 zeigt die chemischen Verschiebungen  $\delta_{iso}(BO_4)$  für Borosilikat- und Borogermanat-Gläser mit unterschiedlichen Alkalien (Li, Na). Es ergeben sich für Gläser mit einem Alkali/Bor-Verhältnis von 1:1 recht gute lineare Beziehungen in Funktion des  $BO_4/TO_4$ -Gehaltes mit  $T=Si, Ge$ . Für die silikatischen Gläser gilt, daß mit abnehmendem  $BO_4/SiO_4$ -Verhältnis die chemische Verschiebung positiver wird. Der Trend zu positiveren  $\delta_{iso}(BO_4)$  wird mit zunehmendem  $Li_2O$ -Gehalt schwächer. Für die Lithiumborosilikatgläser verläuft er fast horizontal zur Achse des  $SiO_2$ -Gehaltes. Alle Germanatgläser haben eine positive chemische Verschiebung  $\delta_{iso}(BO_4)$ . Ihre chemische Verschiebung nimmt mit zunehmendem  $BO_4/GeO_4$ -Verhältnis sehr schwach ab (weniger als  $0.2\text{ppm}$  im untersuchten Bereich). Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen zwischen den Natrium- und den Lithiumboro-Germanatgläsern sind sehr gering und liegen innerhalb des Fehlers. Auf eine genaue Analyse der  $\delta_{iso}(BO_4)$ -Werte der Li-haltigen und der Germanat-Gläser soll hier verzichtet werden, da die Verhältnisse selbst in unentmischten und entmischten Natriumborosilikatgläsern sehr kompliziert sind. Nachdem ein heterogener mikrostruktureller Aufbau der Gläser wahrscheinlich ist, werden umfangreichere Versuche zur vollständigen Aufnahme der Strukturparameter notwendig, um das Modell der mikrostrukturell inhomogenen Glasstruktur klarer definieren zu können.

Die chemischen Verschiebungen  $\delta_{iso}(BO_4)$  in den Alkaliborosilikatgläsern dieser Arbeit sind umso positiver, je höher der Li-Anteil in den Gläsern ist (Abb. 102a). Dieses Verhalten läßt sich zum Teil damit erklären, daß zum Beispiel die Lithiumborosilikatgläser derart entmischt sein können (Entmischung elektronenmikroskopisch nachgewiesen), daß alle drei Gläser eine entmischte  $B_2O_3$ -reiche Phase mit ähnlichen  $BO_4$ -Nachbarschaften enthalten. Chemische Verschiebungen  $\delta_{iso}(BO_4)$  unterscheiden sich daher kaum. Für die Alkaliborogermanatgläser ist keine Abhängigkeit der isotropen chemischen Verschiebung vom Li/Na-Verhältnis erkennbar (Abb. 102b). Die isotrope chemische Verschiebung in Funktion der Alkalizusammensetzung für unterschiedliche B/Si- bzw. B/Ge-Verhältnisse und der Einfluß der Entmischung auf den  $\delta_{iso}(BO_4)$ -Wert ist bisher nicht verfolgt worden; dazu ist eine Ausdehnung auf andere Glaszusammensetzungen notwendig.

**Tabelle 25: Vergleich von beobachteten und berechneten isotropen chemischen Verschiebungen  $\delta_{iso}(BO_4)$  von eigenen Natriumborosilikatgläsern und ihre lineare Regression in Funktion des  $x(BO_4)/x(SiO_4)$ -Verhältnisses und von entmischten Natriumborosilikatgläsern aus Jena.**

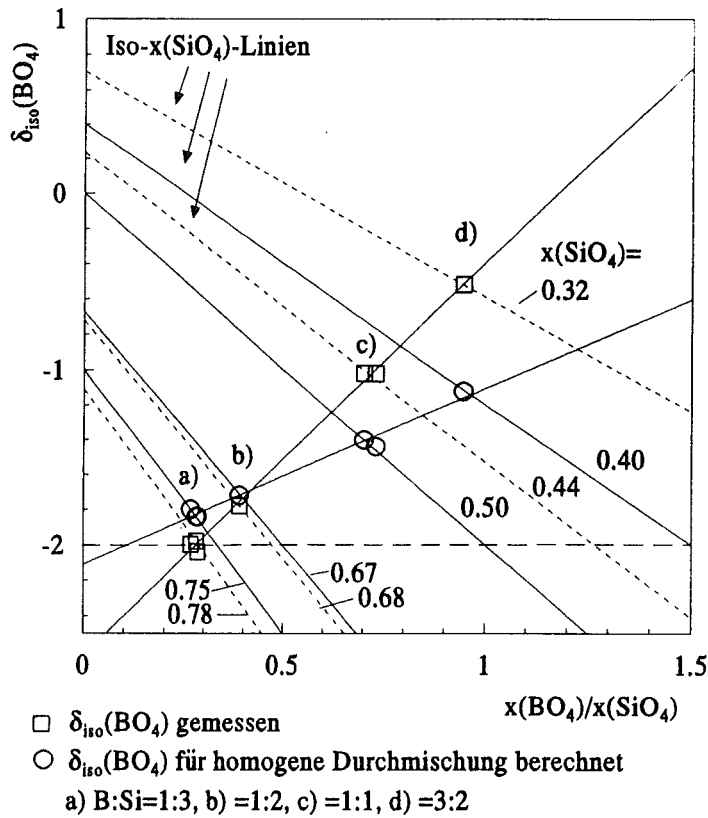
Glas	Probe	$\frac{x(BO_4)}{x(SiO_4)}$	$\delta_{iso}(BO_4)$ beobachtet <sup>1)</sup>	$\delta_{iso}(BO_4)$ berechnet <sup>2)</sup>
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Schott B2548	0.280	-1.98	-1.84
	2.Auswertung	0.289	-2.04	-1.84
	JG301292.4	0.267	-2.00	-1.80
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG241192.1	0.390	-1.78	-1.72
NaBSiO <sub>4</sub>	JG231092.4	0.730	-1.02	-1.44
	JG031192.1	0.700	-1.02	-1.40
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	JG260593.3	0.945	-0.52	-1.12
zu 1) Steigung: 2.238, Achsenabschnitt: -2.630, Korrelationskoeffizient: 0.9971				
zu 2) Steigung: 1.007, Achsenabschnitt: -2.111, Korrelationskoeffizient: 0.9832				
Glas	Probe	$\frac{x(BO_4)}{x(SiO_4)}$	$\delta_{iso}(BO_4)$ beobachtet	$\delta_{iso}(BO_4)$ berechnet
12.5/62.5/25	Jena (J1)	1.200	-0.03	0.52
15/42.5/42.5	Jena (J2)	0.780	-0.53	-0.36
3/48.5/48.5	Jena (J3)	0.120	0.37	0.52
6.5/33.5/60	Jena (J4)	0.178	0.00	-0.23

**Tabelle 26: Vergleich beobachteter Polyederanteile im Glas mit formal berechneten Polyederanteilen aus der gemessenen isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{iso}(BO_4)$ .**

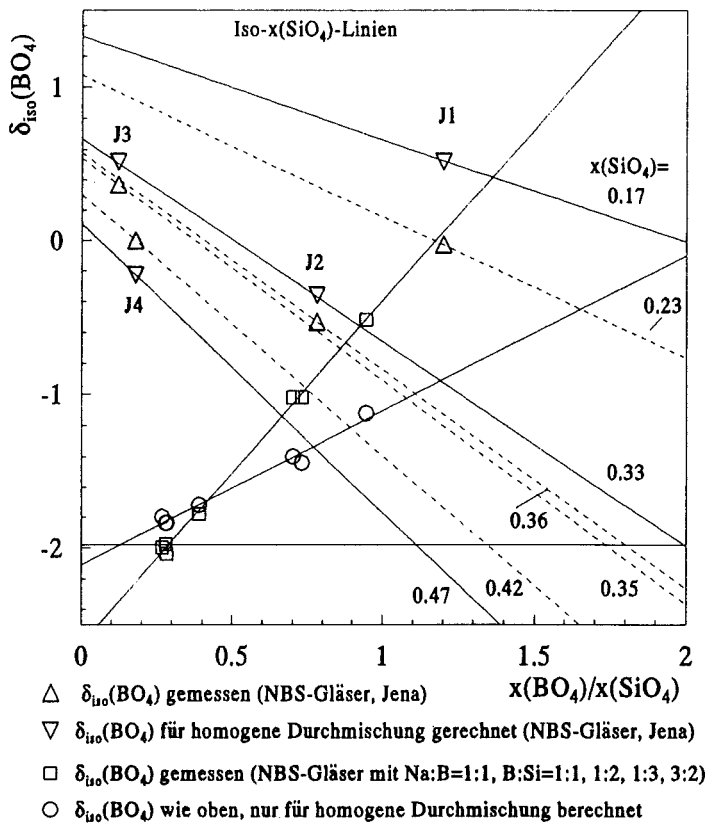
Glas	Probe	$\frac{x(BO_4)}{x(SiO_4)}$	x(BO <sub>4</sub> ) beob.	x(BO <sub>3</sub> ) beob.	x(SiO <sub>4</sub> ) beob.	x(BO <sub>4</sub> ) calc.	x(BO <sub>3</sub> ) calc.	x(SiO <sub>4</sub> ) calc.
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Schott B2548	0.280	0.21	0.04	0.75	0.22	0.00	0.78
	2.Auswertung	0.280	0.21	0.04	0.75	0.22	0.00	0.78
	JG301292.4	0.267	0.20	0.05	0.75	0.21	0.00	0.79
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG241192.1	0.390	0.26	0.07	0.67	0.26	0.06	0.68
NaBSiO <sub>4</sub>	JG231092.4	0.730	0.36	0.14	0.50	0.32	0.24	0.44
	JG031192.1	0.700	0.35	0.15	0.50	0.31	0.25	0.44
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	JG260593.3	0.945	0.38	0.22	0.40	0.31	0.37	0.32

**Tabelle 27: Vergleich beobachteter N4-Ausbeuten entmischter Natriumborosilikatgläser aus Jena mit für diese Pauschalzusammensetzung entsprechenden Werten nach DELL et al., 1983).**

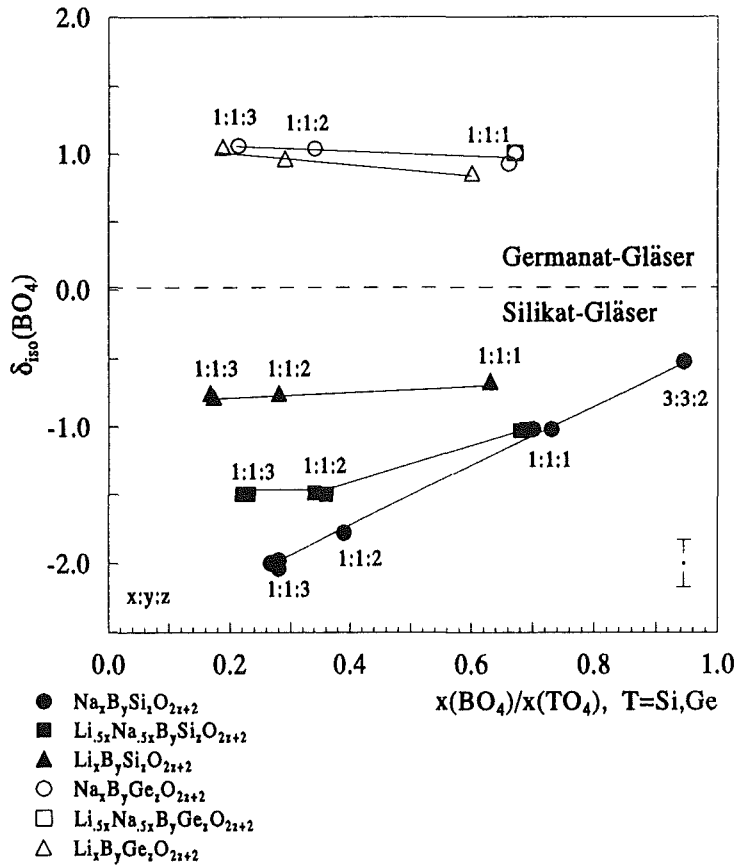
Glas	Probe	N4 (beobachtet)	N4 (nach DELL et al., 1983)
12.5/62.5/25	Jena (J1)	24	20
15/42.5/42.5	Jena (J2)	39	35
3/48.5/48.5	Jena (J3)	6	6
6.5/33.5/60	Jena (J4)	16	19



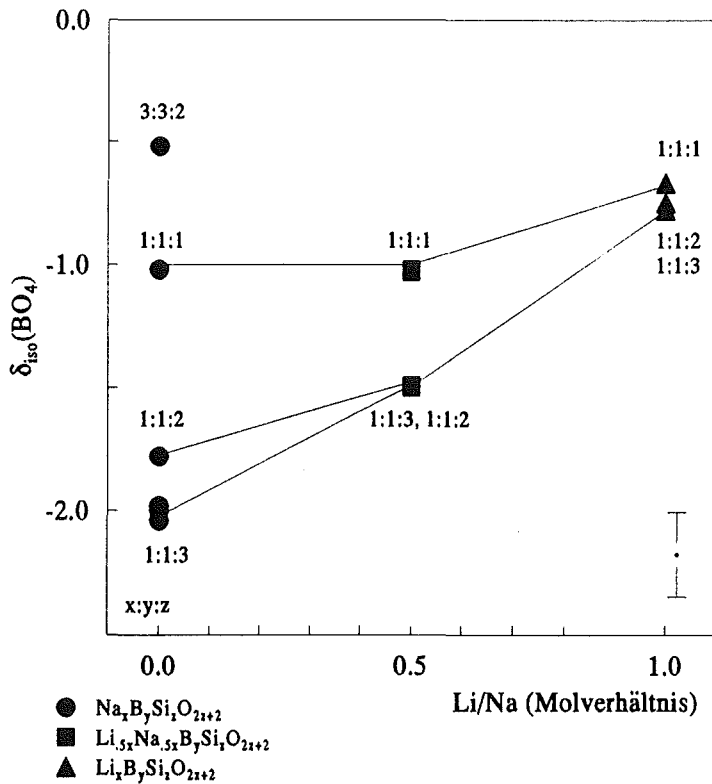
**Abb.99:** Isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso}(BO_4)$  in Funktion des  $x(BO_4)/x(SiO_4)$ -Verhältnisses für Natriumborosilikatgläser mit einem molaren Verhältnis von Na:B=1:1 und unterschiedlichen B:Si-Verhältnissen. Experimentell bestimmte chemische Verschiebungen weichen von der Geraden für homogene Durchmischung der Polyeder deutlich ab. Aus den iso- $x(SiO_4)$ -Linien kann die hypothetische Zusammensetzung für ein homogen durchmisches Glas abgelesen werden, die dem experimentellen  $\delta_{iso}(BO_4)$ -Wert entspricht.



**Abb.100:** Isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{iso}(BO_4)$  in Funktion des  $x(BO_4)/x(SiO_4)$ -Verhältnisses für vier entmischte Natriumborosilikatgläser aus Jena. Da sowohl die Phasentrennung als auch ein mikrostrukturell inhomogener Aufbau der einzelnen Gläser berücksichtigt werden muß, ist die isotrope chemische Verschiebung der  $BO_4$ -Einheiten nicht konkret interpretierbar in Bezug auf die Glasstrukturen. Zusätzlich eingezeichnet sind noch die Lagen der vier eigenen, unentmischten Natriumborosilikatgläser mit einem molaren Verhältnis von Na:B=1:1 und unterschiedlichen B:Si-Verhältnissen.



**Abb.101:** Isotrope chemische Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  in Funktion des  $\text{BO}_4/\text{TO}_4$ -Verhältnisses mit  $\text{T}=\text{Si, Ge}$ . Für alle Gläser ergeben sich annähernd lineare Beziehungen, aber mit unterschiedlichen Steigungen.



**Abb. 102a:**  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  für Alkali-borosilikatgläser in Funktion des  $\text{Li/Na}$ -Verhältnisses. Mit zunehmendem  $\text{Li}$ -Gehalt steigt die isotrope chemische Verschiebung der  $\text{BO}_4$ -Gruppen.

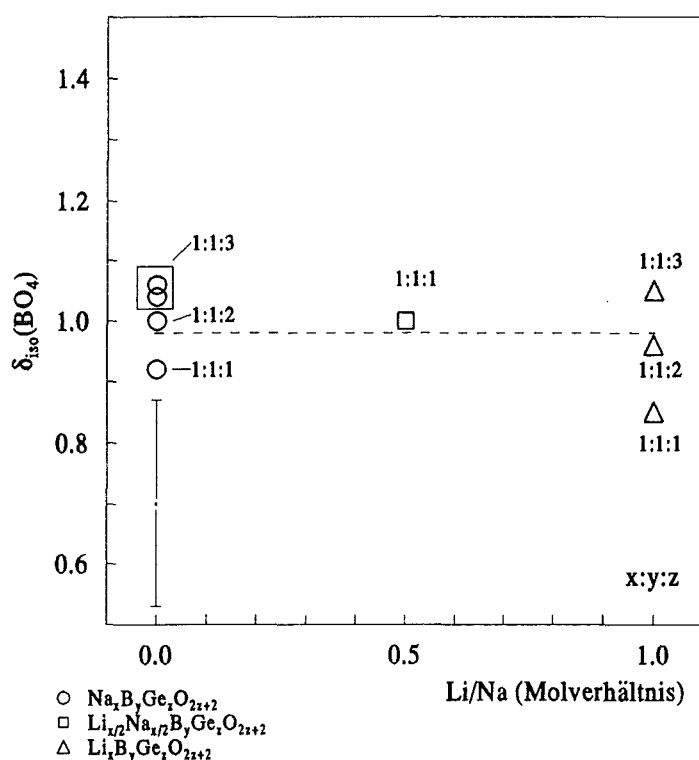


Abb. 102b:  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  für Alkaliborogermanatgläser in Funktion des Li/Na-Verhältnisses. Horizontaler Verlauf innerhalb der Fehlergrenzen.

### 3.9.2.2. $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Untersuchungen

Die Ergebnisse der  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Messungen sind in Tabelle 28 zusammengefasst. Die  $^{29}\text{Si}$ -Resonanzspektren der unentmischten  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -,  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ - und  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ -Gläser sind breit und enthalten Resonanzanteile unterschiedlicher Si-Umgebungen. Für das  $\text{NaBSiO}_4$ -Glas ist noch kein  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum gemessen worden. Die  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reichen Natriumborosilikatgläser aus Jena sind alle entmisch (elektronenmikroskopisch nachgewiesen). Im Si-NMR-Spektrum dieser entmischten Gläser ist aber nur ein Peak zu erkennen. Die Schwerpunktverschiebungen  $\delta_{\text{sp}}(\text{Si})$  liegen im Bereich von -110ppm bis -112ppm. Diese Werte liegen nahe den chemischen Verschiebungen für ein reines silikatisches Glasnetzwerk mit ausschließlich  $\text{Q}_4$ -Einheiten. Da diese Gläser entmisch sind, kann der Si-Resonanzpeak der  $\text{SiO}_2$ -reichen Phase zugeordnet werden. Wahrscheinlich ist die  $\text{SiO}_4$ -Umgebung in der  $\text{SiO}_2$ -armen Phase meßtechnisch unter diesen Bedingungen nicht zu erfassen, oder die  $\text{SiO}_4$ -Umgebung unterscheidet sich nicht wesentlich von der in der  $\text{SiO}_2$ -reichen Phase und verschwindet unter diesem starken Signal. Im ebenfalls entmischten  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -,  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ - und  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas konnten eindeutig zwei getrennte Si-Resonanzlinien aufgezeichnet werden. Scharfe aufgesetzte Peaks in den Spektren zu größerer negativer chemischer Verschiebung im Bereich um -110ppm bedeuten die Bildung einer kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Phase. In Abbildung 103 sind einige ausgewählte  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren dargestellt.

Tabelle 28: Chemische Verschiebung des Schwerpunktes der Si-Resonanzlinie für einige Natrium- und Lithium-Borosilikatgläser.

Zusammensetzung	Probennummer	$\delta_{sp}(\text{Si})/\text{ppm}$ (Flächenanteile bei getrennten Signalen)
$\text{NaBSi}_3\text{O}_8$	B2548 (Schott)	-102.2
$\text{NaBSi}_2\text{O}_6$	JG241192.1	-97.9
$\text{NaBSiO}_4$	JG031192.1	nicht gemessen
$\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$	JG260593.3	-88.7
15/42.5/42.5	Jena	-112.0
12.5/62.5/25	Jena	nicht gemessen
3/48.5/48.5	Jena	-111.0
6.5/33.5/60	Jena	-110.5
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$	JG161092.1	-91.5/-109.0 (30%/70%)
$\text{LiBSi}_3\text{O}_8$	JG040892.1	-99.0/-110.0 (38%/62%)
$\text{LiBSi}_2\text{O}_6$	JG040892.3	-89.1/-110.1 -89.9/-111.0 (50%/50%)
$\text{LiBSiO}_4$	JG170692.1	-86.3/-110.0(?)

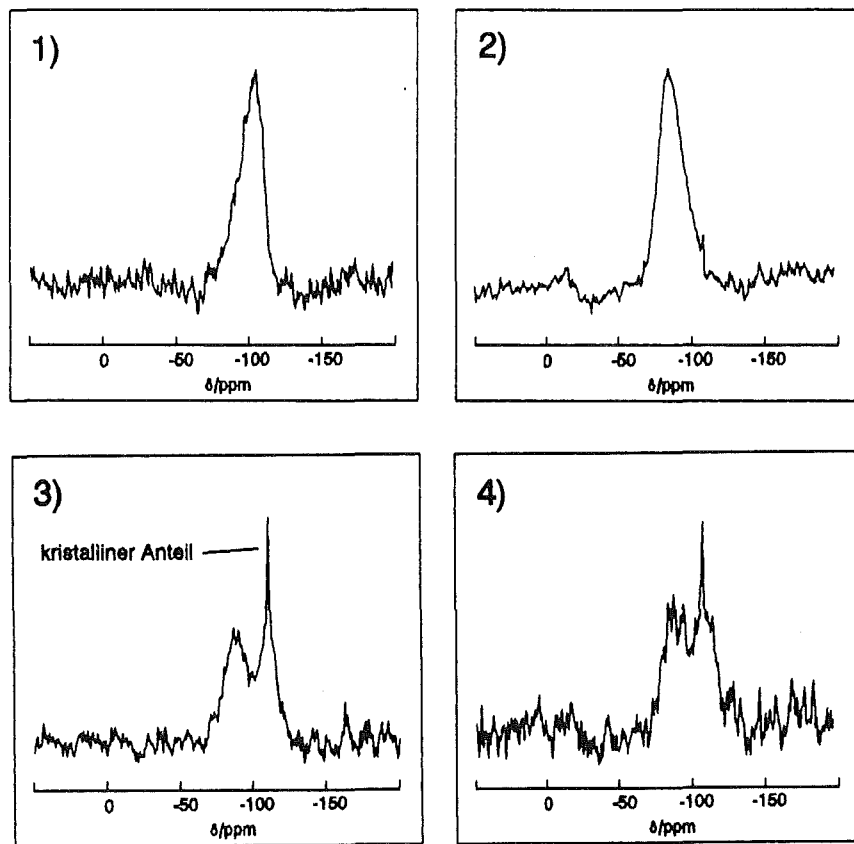


Abb. 103:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektren.

1)  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (B2548, Schott)

3)  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (JG040892.1)

2)  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ -Glas (JG260593.3, Mn-haltig)

4)  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas (JG040892.3)



### 3.10. WAXS-Untersuchungen an Gläsern

#### 3.10.1. Grundlagen

Im amorphen Zustand fehlt die Elementarzelle und ihre periodische Wiederholung; die Bragg'sche Gleichung gilt streng genommen nicht mehr. Das gesamte streuende Volumen wirkt wie eine einzige Elementarzelle. Deshalb erzeugen Wechselwirkungen von gerichteten Röntgenstrahlen mit makroskopischen isotropen Körpern wie Gasen, Flüssigkeiten und Gläsern gestreute Strahlung, deren Intensität nicht von der Orientierung dieser Körper zum einfallenden Strahl abhängt. Die Intensitätsfunktion  $I(s)$  enthält die Strukturinformation. Sie wird in Funktion des Streuvektors  $\vec{s}$  aufgezeichnet und hat für amorphe Körper folgende Gestalt (STEGER et al., 1992):

$$I(s) = \sum_{n=1}^N f_n(s)^2 + \sum_i \sum_j f_i(s) f_j(s) \sum_{r_{\min}}^{r_{\max}} R_{ij}(r) \frac{\sin(sr)}{sr} \quad (39)$$

$\frac{\sin(sr)}{sr} = \overline{\cos(\vec{s} \cdot \vec{u})}$  ist die Mittelung über alle isotropen Orientierungen der Moleküle.

Die radiale Abstandsfunktion  $R_{ij}(r)$  für amorphe Stoffe hängt im Vergleich zu kristallinen Körpern nicht von den Abstandsvektoren  $\vec{u}$ , sondern nur von den Abstandsbeträgen  $r$  ab. Die Intensitätsfunktion  $I(s)$  setzt sich für Flüssigkeiten und amorphe Festkörper aus einem Anteil der Atomstreuamplituden der Atome selbst und einem intra- und intermolekularen Streuanteil zusammen ( $f(s)$ : Atomstreuamplituden).

Aus den verschiedenen Streuvektorbereichen  $|\vec{s}|$  können unterschiedliche Informationen über die Strukturen amorpher Festkörper erhalten werden. Mit Röntgenweitwinkeluntersuchungen konnten zum Beispiel WARREN et al. (1936), WARREN (1937) und MOZZI und WARREN (1969, 1970) interatomare Abstände und Koordinationszahlen in  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gläsern aus radialen Verteilungsfunktionen bestimmen. Röntgenkleinwinkeluntersuchungen dagegen eignen sich zum Nachweis und zur Größenbestimmung von Inhomogenitäten in Gläsern im nm-Bereich, wie zum Beispiel Phasentrennungen. Diese Methode konnte leider bisher nicht angewendet werden, da sie nicht zur Verfügung stand.

Bisherige Untersuchungen von Strukturparametern mittlerer Reichweite an silikatischen Gelen sind von RUDAKOFF et al. (1985), MÜLLER et al. (1988), MÜLLER (1993, in Vorbereitung), MÜLLER (persönl. Mitt.) durchgeführt worden. Eine Ausdehnung der röntgenographischen Untersuchungen auf Alkaliborosilikat-, Al-haltige Alkaliborosilikat- und Alkaliborogermanat-Schmelzgläser erscheint interessant im Hinblick auf systematische Veränderungen solcher Strukturparameter in Funktion der chemischen Zusammensetzung. IWADATE et al. (1989) stellten fest, daß in der Anwendung weitverbreitete Mehrkomponenten-Borosilikatgläser, die auch zur Immobilisierung radioaktiver Abfälle verwendet werden, in ihrer Struktur bis heute nicht geklärt sind. Deshalb versuchten diese Autoren eine Röntgenstrukturanalyse eines Mehrkomponenten-Borosilikatglases.

Röntgenographische Untersuchungen im mittleren Streuvektorbereich  $|\vec{s}|$  an silikatischen Schmelzgläsern können nicht nur zur Auflösung atomarer Abstände und Koordinationszahlen, sondern auch zur Analyse von Polyedern und deren Verknüpfungen eingesetzt werden. Ihre Auswertung mit Ergebnissen anderer Methoden (z.B. NMR-Spektroskopie) lassen neue Einsichten in die Struktur dieser Gläser erhoffen. Es soll hier der Versuch gemacht werden, das erste scharfe Diffraktionsmaximum (FSDP: First Sharp Diffraction Peak) der Streufunktion durch Peakanpassungen zu entflechten. Leider gibt es bisher keine Angaben über die Anzahl von Einzelpeaks, die den FSDP aufbauen. Sicher ist die Anzahl der Peaks auch von der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Gläser abhängig. Daher sind Anpassungsversuche mit unterschiedlichen Peakzahlen notwendig.

### *Apparative Voraussetzungen*

Die Röntgenmessungen wurden an einem Pulverdiffraktometer mit sekundärem LiF-Monochromator der Freiburger Präzisionsmechanik (URD 6) in Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Zur Erzeugung der  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung ( $0.71069\text{\AA}$ ) diente eine Röntgenröhre mit der Bezeichnung Mo FF4i des Röhrenwerkes Rudolstadt. Die Proben wurden in einem Achatmörser pulverisiert, in kreisförmige Halter aus Eisen eingefüllt und die Oberfläche glatt gestrichen. Der Streubereich ist  $0.309 \leq s \leq 3.070$  mit einer Abtastweite  $\Delta s = 0.024$ . Daraus ergibt sich eine Auflösung von  $r_{\min} = 2.05\text{\AA}$  und eine maximale Reichweite von  $r_{\max} = 20.36\text{\AA}$ . Das Pulverdiffraktometer wird mit dem (311) Reflex von Aluminium kalibriert.

### *Strukturparameter mittlerer Reichweite*

Der FSDP der Streufunktion nichtkristalliner Proben kann Informationen über die Strukturordnung mittlerer Reichweite enthalten. Aus der kinematischen Streutheorie amorpher Strukturen wurden drei charakteristische Parameter für den FSDP abgeleitet (MÜLLER 1993, in Vorbereitung; MÜLLER, pers. Mitt.):

- $r$ : Mittlere Breite des typischen Polyeders der Strukturordnung mittlerer Reichweite (TPSMR: Typischer Polyeder der Strukturordnung Mittlerer Reichweite)
- $\Delta r/r$ : Fluktuationsbreite von  $r$ ; Sie beinhaltet die Strukturvielfalt der Polyedervariationen in der Strukturordnung mittlerer Reichweite.
- $l_c$ : Korrelationslänge der Strukturordnung mittlerer Reichweite

$$r = x_m \frac{\lambda}{\sin \theta}, \quad \frac{\Delta r}{r} = \frac{\Delta \theta}{\tan \theta}, \quad l_c = (M + 1)r \quad (40), (41), (42)$$

$x_m$ : Maximumsfunktion

$\lambda$ : Wellenlänge

$\theta$ : Beugungsmaximum des FSDP

$M$ : Korrelationskoeffizientenfunktion

$\Delta \theta$ : Halbmaximumsbreite des FSDP

Diese Strukturparameter sind gültig zur Beschreibung der Strukturordnung mittlerer Reichweite. Die Größe  $r$  beschreibt die mittlere Breite typischer Polyeder der Strukturordnung mittlerer Reichweite (TPSMR). Atome, Ionen, Koordinationspolyeder aber auch Moleküle bestimmen als Strukturelemente solche TPSMR. Ihre Größe ist abhängig von der chemischen Zusammensetzung, Temperatur und Druck. Diese Einflüsse bewirken Veränderungen in den Bindungseigenschaften;  $r$  und  $l_c$  sind deshalb nicht invariant gegenüber Bindungsabständen und -winkeln. Primäres Interesse besteht darin, Abhängigkeiten in Funktion der chemischen Zusammensetzung aufzuzeichnen, darzustellen und Erklärungen dafür zu finden.

Typische Polyederbreiten liegen für Silikat- und Germanat-Gläser zwischen  $4\text{\AA}$  und  $6\text{\AA}$ . Als Koordinationspolyeder im  $\text{SiO}_2$ -Glas kommen nur  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in Frage. Bei einer Dichte von  $2.2\text{gcm}^{-3}$  des  $\text{SiO}_2$ -Glases sind in einem Kugelvolumen mit einem Radius von  $5\text{\AA}$  (mittlere Breite der TPSMR im  $\text{SiO}_2$ -Glas) ca. 12  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder enthalten.

Der FSDP entspricht bei dem Winkel  $\theta_m$  in der Intensitätsfunktion dem häufigsten Abstand  $r_m$  in der Abstandsfunktion  $R(r_m)$  (STEGER et al., 1992). Diese Beziehung wird das Ehrenfest'sche Theorem genannt:

$$r_m = 0.615 \frac{\lambda}{\sin \theta_m} \quad (43)$$

Die mathematische Ableitung dieser Beziehung ist in SCHULTZ (1982) beschrieben. GUINIER et al. (1955) diskutierten das Ehrenfest'sche Theorem und gelangten mit einem Modell, in dem die Mittelpunkte der Partikel auf einem mehr oder weniger gestörten kubisch flächenzentrierten Gitter nach Hosemann liegen, für den (111)-Reflex (erstes Maximum) zu einer ähnlichen Beziehung:  $2r \sin(\theta) = 1.22\lambda$ .

Nach MÜLLER (persönl. Mitt.) verschiebt sich das erste Maximum der Funktion  $\sin(sr)/(sr)$  mit der Asymmetrie des ersten Diffraktionspeaks und mit der Korrelationslänge. Ist das erste Hauptmaximum der Intensitätsfunktion aufgespalten oder erkennbar, daß es aus mehreren Peaks besteht, darf die Theorie von MÜLLER (persönl. Mitt.) eigentlich nicht mehr angewendet werden. Die Röntgenaufnahmen der Gläser in dieser Arbeit zeigen, daß ihr FSDP nicht befriedigend durch Anpassung mit nur einem Peak darstellbar ist. Es empfiehlt sich für  $x_m$  den Wert 0.63 einzusetzen (MÜLLER, persönl. Mitt.). Die mittleren Breiten der TPSMR werden deshalb nach folgender Formel berechnet:

$$r = 0.63 \frac{\lambda}{\sin \theta} \quad (43)$$

### Auswerteverfahren

Eine Fourieranalyse der Röntgenstreu曲ven dieser Gläser wurde nicht angestrebt, so daß die Messungen aus Zeitgründen schon kurz nach dem FSDP abgebrochen wurden (Streubereich von  $0.309 \leq s \leq 3.070$ ). Deshalb konnte eine große Menge an Proben unterschiedlicher Zusammensetzungen und unterschiedlicher Herstellungsbedingungen gemessen werden.

Die Erzeugung von Röntgenphotonen ist ein stochastischer Prozeß. Der Fehler dieses Prozesses läßt sich durch  $\sigma(N) = \sqrt{\sigma}$  mit  $N = \text{Anzahl der Röntgenphotonen}$  berechnen (BISH und POST, 1989). Der  $2\sigma$ -Fehler ( $\approx 95\%$  Wahrscheinlichkeit) für eine Zählrate von 50cps und einer Zählzeit von 54.5s beträgt dann ca. 2cps (Germanatgläser) und für eine Zählrate von 400cps bei ebenfalls 54.5s Zählzeit ca. 5.4cps (Silikatgläser). Einige der silikatischen Gläser wurden nur mit 20s Zählzeit gemessen. Ihr  $2\sigma$ -Fehler beträgt dann bezogen auf 400cps ca. 8.9cps. Aber auch diese  $2\sigma$ -Werte sind hinreichend klein, um Schwankungen, verursacht durch die Zählstatistik, vom wirklichen Verlauf der Streu曲ven zu unterscheiden.

Bisher wurde der FSDP als ein einziger Peak betrachtet. Röntgenaufnahmen der Gläser dieser Arbeit zeigen aber, wie anfangs erwähnt, daß der FSDP komplizierter zusammengesetzt ist. Eine Auswertung durch Peakentflechtung erscheint notwendig. Die Auswertung wird durch folgende Probleme erschwert:

- 1) Für amorphe Strukturen gibt es keine definierten Peaks wie nach Bragg für kristalline Substanzen.
- 2) Die Anzahl der zu fittenden Peaks ist unbekannt.

Aus 1) und 2) folgt, daß die Form der Beugungs"reflexe" nicht bekannt ist. Für kristalline Substanzen können die genaue Lage und die Anzahl der Peaks aus der Struktur berechnet werden. Eine Anpassung mit einer Funktion, die der wahren Form des Peaks am besten entspricht, ist deshalb einfach anzuwenden. Da in amorphen Substanzen die Form der Beugungs"reflexe" nicht bekannt ist, muß eine Entflechtung des FSDP mit unterschiedlichen Funktionen und variierender Anzahl versucht werden. Als günstig erwiesen sich Anpassungen mit zwei bis drei asymmetrischen Split-P7-Funktionen. Der FSDP von Natriumgermanatgläsern ließ sich besser mit Gauß-Funktionen als mit Split-Funktionen entflechten.

- 3) Untergrund: Fluoreszenzstrahlung und ein Teil der Comptonstreuung wird durch den LiF-Sekundärmonochromator weggenommen. Comptonstreuung tritt im untersuchten Streubereich kaum auf. Ein durch den Probenhalter verursachter Untergrund ist ebenfalls gering und kann vernachlässigt werden. Eine korrekte Anpassung der Peaks, die auch wirklichkeitsnähere Flächenanteile liefern würde, sollte deshalb ohne Untergrundkorrektur erfolgen. Zum besseren Fit wurde aber an die Ausläufer des FSDP eine Untergrundlinie angepaßt und abgezogen. Dieser Untergrund ist nur eine rechnerische Größe, um Peakanpassungen ausschließlich auf den FSDP zu konzentrieren. Dadurch wird erreicht, daß der Fitalgorithmus besser greift.

Die Röntgenstreu曲ven wurden mit dem FIT Programm aus der Pulverdiffraktometersoftware von SIEMENS (Socabim) ausgewertet. Als geeignete Peakformen wurden die Gauß- und die Split-P7-Funktion mit gemeinsamen Exponenten gewählt. Der Nachteil der Split-P7-Funktion ist, daß sich die Anzahl der Fitparameter gegenüber symmetrischen Funktionen erhöht. Die Gauß-Funktion hat folgende Gestalt:

$$P_i(x) = h \exp(-bX^2) \quad (44)$$

$$h = h(i), b = b(i), p = p(i), X = x - p(i)$$

$i = 1, 2, \dots, n$  Anzahl der Peaks

Fitparameter sind die Maximumshöhe  $h(i)$ ,  $b(i)$  und die Lage des Maximums  $p(i)$ .

Durch den gemeinsamen Exponenten der Split-P7-Funktion verringert sich die Anzahl der Fitparameter gegenüber Split-P7-Funktionen mit getrennten Exponenten. Fitparameter sind neben den Exponenten  $s(i)$  und  $t(i)$  die Maximumshöhe  $h(i)$ , die Halbmaximumsbreite  $b(i)$  und die Lage des Maximums  $p(i)$ .

$$P_i(x) = \text{Cauchy}^{s(i)}, \text{ für } x < 0 \quad (45)$$

$$P_i(x) = \text{Cauchy}^{t(i)}, \text{ sonst} \quad (46)$$

$i = 1, 2, \dots, n$  Anzahl der Peaks  
 $s(i), t(i)$  gemeinsame Exponenten  
 mit

$$\text{Cauchy (Lorentz)} = \frac{h}{1+bX^2} \quad (47)$$

$$h = h(i), b = b(i), p = p(i), X = x - p(i)$$

Die Summenfunktion ergibt sich aus der Addition der gefitteten Peaks und des Untergrundes, der als gerade Linie angenommen wird:

$$f(x) = P_1(x) + P_2(x) + \dots + P_n(x) + bkg(x) \quad (48)$$

Für die Beurteilung der Güte des Fits stehen zwei Größen zur Verfügung:

$$\text{Normal. Mean Error (cps)} \quad \sqrt{\frac{\sum (I_{obs} - I_{calc})^2}{n}} \quad (49)$$

$$\text{Reliability} \quad \sqrt{\frac{\sum (I_{obs} - I_{calc})^2}{\sum I_{obs}^2}} * 100 \quad (50)$$

Die Peakanpassungen liefern auch die jeweiligen Flächenanteile der gefitteten Peaks. Diese Flächenanteile dürfen aber primär nicht als Volumenanteil der TPSMR gesehen werden, da für Mehr-

komponenten-Gläser sich auch die TPSMR in ihrer Zusammensetzung unterscheiden werden. Die Streuintensität hängt dann neben dem Volumenanteil auch noch von den verschiedenen Elektrodendichten ab.

Die komplizierte Zusammensetzung des FSDP und die unbekannte Peakform der Einzelpeaks führt zu großen Unsicherheiten in der Bestimmung der Fluktuationsbreite und der Korrelationslänge von TPSMR, so daß in dieser Arbeit zunächst darauf verzichtet wird.

### *Fehlerbetrachtungen*

- 1) Fehlerbestimmungen bedingt durch das Auswerteverfahren: Der absolute Fehler für  $r$ ,  $\Delta r$  (nicht zu verwechseln mit  $\Delta r/r$ : Fluktuationsbreite von  $r$ ), läßt sich nach folgender Formel berechnen:  $\Delta r = \cot(\theta) \cdot \Delta\theta \cdot r$ . Die Ungenauigkeit bei der Bestimmung von  $\Delta\theta$  durch die Fitprozedur wird mit  $0.02^\circ$  angenommen und wird hauptsächlich durch die Wahl des Untergrundabzuges und durch Variation in den Startparametern hervorgerufen. Mit  $\theta=5^\circ$ ,  $\Delta\theta=0.02^\circ$  und  $r \approx 5\text{\AA}$  errechnet sich ein Fehler von  $r=5.00 \pm 0.02\text{\AA}$ .
- 2) Die Reproduzierbarkeit der mittleren Breiten der TPSMR von Gläsern gleicher Zusammensetzung aber leicht unterschiedlicher Herstellungsbedingungen liegt maximal bei  $\pm 0.2\text{\AA}$ , in den meisten Fällen aber um eine Zehnerpotenz geringer. Die Strukturordnungen mittlerer Reichweite dieser Gläser können dann als gleich angesehen werden, wenn die Reproduzierbarkeit in der Größenordnung des auswertebedingten Fehlers liegt. Aber auch eine Abweichung von  $\pm 0.2\text{\AA}$  ist noch gering im Vergleich zu den Änderungen in den Breiten der TPSMR von Gläsern anderer chemischer Zusammensetzung.

### **3.10.2. Röntgenaufnahmen verschiedener Gläser und ihre Auswertung**

In Tabelle 29 sind die röntgenographischen Untersuchungen für das  $\text{Li}_{1.5}\text{Na}_{0.5}\text{BGeO}_4$ -Glas und die sechs Modellglasreihen  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  zusammengestellt. Tabelle 30 enthält die Gläser aus Mol und aus dem KfK, die röntgenographisch untersucht wurden. Es handelt sich um drei Li-, Na-, Ca- und Al-haltige Borosilikatgläser (MolA110, MolA120 und MolA125), die mit unterschiedlichen Aluminiumgehalten hergestellt wurden (10Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 20Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 25Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die übrigen Gläser sind ebenfalls Ca- und Mg-haltige Natrium- und Li-haltige Natrium-Borosilikatgläser mit allerdings nur geringen Gehalten an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{TiO}_2$ . Diese Gläser liegen als Grundgläser (Fritten) vor.

Tabelle 29: Zusammenstellung der Modellglassysteme mit ihren Synthesebedingungen für Röntgenuntersuchungen im mittleren Winkelbereich (*, Synthesebedingungen nicht bekannt).		
Zusammensetzung	Röntgennummer/Probennummer	Synthesebedingungen
SiO <sub>2</sub>	F012/Sup1 F014/Sup2 F013/He1 F015/He2	Suprasil-Glas Suprasil-Glas Herasil-Glas Herasil-Glas
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	F001/JG120791.1 F034/JG090791.1.1 F032/JG150492.3  F046/JG301292.4 F044/B2548	1600°C, 1h, H <sub>2</sub> O gekühlte Cu-Form 1600°C, 1h, H <sub>2</sub> O gekühlte Cu-Form Glas 600°C, 20d getempert aus JG090791.1.1 1610°C, 1h, in Fe-Form abgekühlt hergestellt bei Schott (Mainz)
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	F007/JG210891.3  F045/JG241192.1 F058/JG260592.2	1500°C, 30min, in 600°C vorgewärmter Stahlform abgekühlt 1500°C, 1h, in Fe-Form abgekühlt 1559°C, 40min, in Fe-Form abgek., +Mn- Oxide
NaBSiO <sub>4</sub>	F027/JG010692.2 F047/JG031192.1	1150°C, 1h, H <sub>2</sub> O gekühlte Cu-Form 1155°C, 70min, in Fe-Form abgekühlt
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	F056/JG260593.3	1101°C, 40min, in Fe-Form abgek., +Mn- Oxide
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> +NaBSiO <sub>4</sub>	F050/JG120791.1+JG010692.2	siehe entsprechende Probennr.
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	F057/JG061088.1	1450°C, 2h, geschlossenes Pt-Rohr, H <sub>2</sub> O abgekühlt
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	F005/JG071091.2 F048/JG161092.1	1550°C, 1h, H <sub>2</sub> O gekühlte Cu-Form 1600°C, 1h, in Fe-Form abgekühlt
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	F003/JG071091.4 F033/JG021092.2 F031/JG140193.1	1450°C, 1h, H <sub>2</sub> O gekühlte Cu-Form 1550°C, 55min, Fe-Form 640°C, 1h getempert aus JG021092.2
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSiO <sub>4</sub>	F029/JG040692.1 F049/JG021092.1	1300°C, 30min, H <sub>2</sub> O gekühlte Cu-Form 1300°C, 1h, Fe-Form
LiBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> LiBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> LiBSiO <sub>4</sub>	F030/JG040892.1 F035/JG040892.3 F028/JG160692.1	1500°C+1550°C, 30min+30min, Fe-Form 1550°C, 30min, Fe-Form 1300°C, 30min, H <sub>2</sub> O gekühlte Cu-Form
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub>	F042/JG170892.1 F039/JG100892.1 F041/JG130892.2	1610°C, 30min, Fe-Form 1560°C, 40min, Fe-Form 1560°C, 40min, Fe-Form
NaBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>  NaBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> NaBGeO <sub>4</sub>	F016/(Glas aus dem KfK) F026/(Glas aus dem KfK) F018/(Glas aus dem KfK) F017/(Glas aus dem KfK)	*) *) *) *)
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BGeO <sub>4</sub>	F036/JG240792.1	1000°C, 30min, Fe-Form
LiBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub> LiBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub> LiBGeO <sub>4</sub>	F037/JG130892.1 F040/JG100892.2 F038/JG060892.1	1007°C, 45min, Fe-Form 1000°C, 40min, Fe-Form 1000°C, 40min, Fe-Form
GeO <sub>2</sub> 4 Na <sub>2</sub> O 96 GeO <sub>2</sub> 9 Na <sub>2</sub> O 91 GeO <sub>2</sub> 15 Na <sub>2</sub> O 85 GeO <sub>2</sub> 25 Na <sub>2</sub> O 75 GeO <sub>2</sub>	F055/KfK F051/KfK F052/KfK F053/KfK F054/KfK	*) *) *) *) *)

Tabelle 30: Zusammenstellung der Gläser aus Mol und aus dem KfK für Röntgenuntersuchungen im mittleren Winkelbereich.		
Bezeichnung/ Probennummer	Röntgennr.	Zusammensetzung/Charakteristikum
MolAI10	F006	10Gew% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, CaO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
MolAI20	F002	20Gew% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, CaO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
MolAI25	F004	25Gew% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> O, Na <sub>2</sub> O, CaO, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub>
VG98/12.2	F025	18.6mol% Na <sub>2</sub> O, 13.2mol% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 55mol% SiO <sub>2</sub> , ± CaO, ± MgO, ± Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ± TiO <sub>2</sub>
SWA752FR	F023	6.1mol% Li <sub>2</sub> O, 6.9mol% Na <sub>2</sub> O, 21mol% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 58.3mol% SiO <sub>2</sub> , ± CaO, ± Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SM513FR	F024	9.3mol% Li <sub>2</sub> O, 6.2mol% Na <sub>2</sub> O, 12.5mol% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 57.7mol% SiO <sub>2</sub> , ± CaO, ± MgO, ± Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ± TiO <sub>2</sub>
WAK1D5	F022	3.5mol%Li <sub>2</sub> O, 7.1mol%Na <sub>2</sub> O, 5.3mol%CaO, 17.6mol%B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 60.0mol%SiO <sub>2</sub> , ±Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ±TiO <sub>2</sub>
NRI B-14	F043	26.44mol% Na <sub>2</sub> O, 1.51mol% K <sub>2</sub> O, 2.60mol% 2.60mol% CaO, 14.59mol% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 4.95mol% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 48.61mol% SiO <sub>2</sub> , ± MgO, ± Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ± TiO <sub>2</sub>
G74	F021	10.13mol Na <sub>2</sub> O, 14.36mol% CaO, 75.50mol% SiO <sub>2</sub>

### *Mittlere Breiten der TPSMR für silikatische Gläser in Funktion des T<sup>3+</sup>/T<sup>4+</sup>-Molverhältnisses*

Mittlere Breiten  $r$  der TPSMR können aus der Streufunktion mit Hilfe der Streutheorie bestimmt werden. Um eine mögliche Abhängigkeit der Breiten vom Chemismus zu prüfen, wurde  $r$  gegen das T<sup>3+</sup>/T<sup>4+</sup>-Molverhältnis aufgetragen (mit T<sup>3+</sup>=B, Al und T<sup>4+</sup>=Si, Ge). Durch dieses Verhältnis wird die Variation in der Zusammensetzung zwischen drei- und vierwertigen Ionen in den Modellgläsern beschrieben, da das Verhältnis der Alkalien zu Bor, bzw. Bor und Aluminium in diesen Gläsern konstant ist. Für die Alkaliborosilikatgläser dient SiO<sub>2</sub>-Glas und für die Alkaliborogermanatgläser GeO<sub>2</sub>-Glas als Referenz. Auswertungen der Gläser aus Mol und aus dem KfK werden erst im Kapitel Diskussion beschrieben, da hier die Wahl des T<sup>3+</sup>/T<sup>4+</sup>-Verhältnisses als Ordinate wegen der komplizierten chemischen Zusammensetzungen dieser Gläser nicht sinnvoll ist. Die Ergebnisse der Peakentflechtung mit ihren relativen Flächenanteilen sind im Anhang in Tabelle 28 dargestellt.

### *SiO<sub>2</sub>-Gläser*

SiO<sub>2</sub>-Gläser (Bezeichnung Suprasil: F012, F014 und Heraeus: F013, F015) wurden als Referenzmaterial verwendet. Ihre Intensitätsfunktionen sind in Abbildung 1 (Anhang: Röntgen) dargestellt. In der rechten Flanke des FSDP wird ein zweiter intensitätsschwächerer Peak vermutet. Er



kann rechnerisch angepaßt werden. Im FSDP der Intensitätsfunktionen von  $\text{SiO}_2$  bei WARREN et al. (1936) und WARREN (1937) ist dagegen keine Schulter in der rechten Flanke zu sehen. Erst in einer neueren Arbeit von MOZZI und WARREN (1969) kann sie dort vermutet werden, siehe auch bei GERBER und HIMMEL (1990).

### *NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gläser*

Abbildung 2 (Anhang: Röntgen) enthält die Intensitätsfunktionen des FSDP von fünf Natriumborosilikatgläsern der Zusammensetzung  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ , die aus verschiedenen Herstellungsserien stammen. Röntgendiagramme des FSDP ergeben vergleichbare Verläufe für Proben unterschiedlicher Ansätze und Schmelzmengen (F001, F034: 15g; F046: 60g; F044: >100g). Obwohl ein Glas nach 20 Tagen Temperzeit (F032) tröpfchenförmig entmischt ist (elektronenmikroskopisch nachgewiesen), weicht der Verlauf des FSDP nicht von dem ungetemperter Gläser ab. Das bedeutet in allen Fällen ist die Strukturordnung mittlerer Reichweite nicht unterscheidbar. Die Aufspaltung dieser fünf Kurven in zwei Gruppen mit unterschiedlicher Intensität hängt mit Justierarbeiten am Diffraktometer zwischen den Messungen zusammen. Die Auswertung mit dem FIT-Programm liefert deshalb sehr ähnliche Peaklagen. Anpassungen mit zwei Split-P7-Funktionen ergeben gute Übereinstimmungen mit den Meßkurven. Unterschiede im Streubereich kleiner s-Werte des  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glases F001 von den übrigen Gläsern gleicher Zusammensetzung sowohl unterschiedlicher (F032, F044, F046) als auch gleicher Herstellungsbedingungen (F034) konnten bislang nicht geklärt werden.

Auffallend in den Röntgendiagrammen der  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser mit großer Schmelzmenge (F046, F044), des  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Glases mit großer Schmelzmenge (F045), einiger Li-haltiger Natriumborosilikat-, Lithiumborosilikat-, Al-haltiger Lithiumborosilikat-Gläser, der Gläser aus Mol und einiger Gläser aus dem KfK ist ein unterschiedlich intensiv ausgeprägtes, scharfes Maximum in der rechten Flanke des FSDP. Eine Abschätzung der Lage dieser Peaks ergibt eine recht gute Übereinstimmung (Tabelle 29, Anhang). Der zugehörige d-Wert hat einen mittleren Wert von  $3.36 \pm 0.02 \text{ \AA}$  aus 19 Diagrammen. Er ist dem d-Wert des stärksten Quarz-Reflexes ähnlich. Es handelt sich hier, zumindest in den Gläsern aus eigener Herstellung, um nicht vollständig aufgeschmolzenen Quarz aus dem Ausgangsmaterial.

### *NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gläser*

In Abbildung 3 (Anhang: Röntgen) sind die Röntgendiagramme der  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Gläser dargestellt. Diagramm F045 (60g Ansatz) hat im Vergleich zu F007 (12g Ansatz) einen signifikanten Streuanteil im Bereich niedriger s-Werte. Da beide Gläser nicht entmischt sind, ist die Ursache dieses Kleinwinkelstreuanteils in Diagramm F045 noch nicht geklärt. Der weitere Kurvenverlauf ist fast identisch. Anpassungsversuche mit nur einem asymmetrischen Peak führen in den rechten und linken Flanken des ersten Diffraktionsmaximums zu positiven Residuen ( $I_{\text{obs}} - I_{\text{calc}}$ ). Die Anpassung wird zufriedenstellend, wenn zusätzlich in die rechte und linke Flanke jeweils ein Peak gefittet wird.

### *NaBSiO<sub>4</sub>-Gläser und Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Glas*

Die Röntgendiagramme der NaBSiO<sub>4</sub>-Gläser (12g Ansatz, F027; 60g Ansatz, F047) zeigen untereinander leichte Intensitätsunterschiede (Abb. 4, Anhang: Röntgen). Die Intensitätsfunktionen können mit mindestens zwei Peaks angepaßt werden. Meistens verbessert ein dritter Peak zu höheren 2 $\theta$ -Winkeln das Fitergebnis. Anpassungen für den FSDP des Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Glases (F056, Abb. 5, Anhang: Röntgen) wurden mit zwei Split-P7-Peaks erfolgreich durchgeführt.

### *Natriumborosilikatgläser zusammengefaßt*

Eine Zusammenstellung ausgewählter Röntgendiagramme im Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-System zeigt die Veränderung des FSDP in Funktion des B/Si-Molverhältnisses (Abb. 6, Anhang: Röntgen): obere Kurve: NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (F001), mittlere Kurven: NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas (F045) und NaBSiO<sub>4</sub>-Glas (F027), untere Kurve: Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Glas (F056)). In den Intensitätsfunktionen des FSDP von NaBSiO<sub>4</sub>- und Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Glas ist deutlich zu erkennen, daß mindestens zwei Peaks zur Anpassung notwendig sind.

In Abbildung 104 sind die mittleren Breiten der TPSMR für Natriumborosilikatgläser und für NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas in Funktion des (B,Al)/Si-Verhältnisses dargestellt. SiO<sub>2</sub>-Glas dient als Referenz. Es besteht nach den Fitergebnissen aus TPSMR mit zwei unterschiedlichen Breiten (ca. 5.26Å und ca. 3.5Å). Die Symbolgrößen entsprechen den Flächen unter den angepaßten Peaks. Die Gesamtfläche des FSDP wurde für jede Probe auf 1000 normiert. Größere TPSMR bilden den Hauptanteil in SiO<sub>2</sub>-Gläsern. Für Natriumborosilikatgläser gibt es zwei große und einen kleinen TPSMR. Die mittlere Breite des TPSMR mit dem größten Flächenanteil sinkt mit zunehmendem B/Si-Verhältnis. Die mittlere Breite der kleinen TPSMR verringert sich etwas mit steigendem B/Si-Verhältnis. Im Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>-Glas war für diesen Typ der TPSMR keine Peakannpassung möglich. Intensitätsfunktionen für NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>- und NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas verlaufen annähernd gleich (Abb. 7, Anhang: Röntgen). NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas besteht deshalb aus TPSMR mit ähnlichen mittleren Breiten wie NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas. Auch der FSDP von NaFeSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas zeigt eine ausgeprägte Schulter in seiner rechten Flanke, ein Hinweis auf unterschiedliche TPSMR in der Struktur (HENDERSON et al., 1984). Ein Abschätzung der zugehörigen Radien ergibt ca. 4.75Å und 3.32Å für zwei TPSMR. Im Vergleich dazu liegen die Breiten für das NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas bei 4.83Å und 3.45Å und für das NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas bei 4.82Å und 3.44Å.

Die Intensitätsfunktion einer Mischung (F050) aus NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>- (F001) und NaBSiO<sub>4</sub>-Glas (F027) im Gewichtsverhältnis 1:1 entspricht fast genau der Intensitätsfunktion des NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glases (F045) (Abb. 8, Anhang: Röntgen). Das heißt, NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas muß aus sehr ähnlichen Komponenten bestehen wie die beiden anderen Gläser. PORAI-KOSHITS (1958) stellte fest, daß sich das Röntgendiagramm von Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Glas gut aus den Summen der Intensitätsfunktionen von SiO<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Glas darstellen läßt. Abweichungen gibt es im Bereich kleiner Streuwinkel. HOFFMANN et al. (1966) führten den gleichen Versuch mit Neutronenbeugung durch, um Abweichungen zwischen gemessener Streukurve von Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Glas und additiv zusammengesetzten Intensitäten von SiO<sub>2</sub>- und Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Glas zu vermeiden, die von einer Streubereich bedingen

Formfaktorabhängigkeit herrühren könnten. Beide Autoren interpretierten diese Additivität als Nachweis für eine heterogene Glasstruktur. Auch das Streuexperiment mit Natriumborosilikatgläsern kann als Hinweis einer heterogenen Struktur im  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Glas gedeutet werden. Die gewählten additiven Bestandteile,  $\text{NaBSiO}_4$ - und  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas, sind selbst nicht homogen, sondern bestehen aus mindestens zwei sich strukturell unterscheidenden Komponenten, den TPSMR.

#### *Li-haltige Natriumborosilikatgläser*

Auch im System  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  wurden mehrere Messungen an Gläsern gleicher Zusammensetzung, aber aus unterschiedlichen Herstellungsserien durchgeführt. Der Intensitätsfunktionsverlauf des  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glases (F048: 60g-Ansatz) unterscheidet sich im Streubereich kleiner  $s$ -Werte von dem 12g-Ansatz (F005) durch einen höheren Streuanteil, während die Verläufe im übrigen Bereich vergleichbar sind (Abb. 9, Anhang: Röntgen). Gesamtintensitätsunterschiede der Kurven sind auf Justierarbeiten zwischen den Messungen zurückzuführen.

Für die drei untersuchten  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Gläser fällt nur die Intensitätsfunktion F003 (12g) durch eine geringere Kleinwinkelstreuung auf. F031 und F033 sind Röntgendiagramme von Gläsern mit großem Schmelzansatz (60g). Auch Unterschiede im Entmischungsgrad - Röntgendiagramm F031 stammt von einem stärker entmischten Glas als Diagramm F003 und F033 - wirken sich nicht auf den Intensitätsverlauf im untersuchten Streubereich aus (Abb. 10, Anhang: Röntgen).

Die Intensitätsfunktion eines  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glases (F029: 12g Ansatz) ist im Bereich kleiner Streuvektoren fast identisch mit der eines Glases eines größeren Ansatzes (F049: 50g). Im weiteren Verlauf ist die Intensität im Diagramm von F029 geringer als im Diagramm von F049 (Abb. 10, Anhang: Röntgen).

Der FSDP konnte für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ - und  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas erfolgreich durch zwei Split-P7-Funktionen und für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas durch drei Split-P7-Funktionen angepaßt werden (Abb. 105). TPSMR, die den intensivsten Peaks zugeordnet werden, sinken mit zunehmendem B/Si-Verhältnis in ihrer mittleren Breite. Kleine TPSMR verändern ihre Breiten über den Zusammensetzungsbereich nicht. Für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas erhält man zusätzlich noch einen intensiven Peak, der einem großen TPSMR entspricht.

#### *Lithiumborosilikatgläser*

Die FSDPs der Gläser im System  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  mit der Zusammensetzung  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$  und  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$  unterscheiden sich in ihrer Intensität, jedoch kaum in ihrer Kurvenform (Abb. 11, Anhang: Röntgen). Die Anpassung gelingt mit zwei Split-P7-Funktionen. Große TPSMR verändern für  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ - und  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas ihre Breite nicht in Funktion des B/Si-Verhältnisses, für  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas aber sinkt die Breite des entsprechenden TPSMR (Abb. 106). Der FSDP für  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas konnte nur dann befriedigend angepaßt werden, wenn zusätzlich ein Peak in die linke Flanke gerechnet wurde.

### *Al-haltige Lithiumborosilikatgläser*

Röntgenographische Untersuchungen im Modellglassystem  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  mit den Zusammensetzungen  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$ ,  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_2\text{O}_6$  und  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$  zeigen auch wieder eine Asymmetrie des FSDP (Abb. 12, Anhang: Röntgen). Große TPSMR verringern ihre Breite, und mittlere Breiten kleiner TPSMR steigen mit zunehmendem (B+Al)/Si-Verhältnis an (Abb 107).

In vielen Fällen wurde beobachtet, daß Gläser aus großen Schmelzansätzen einen höheren Kleinwinkelstreuanteil und einen intensiveren Quarz-Reflex aufweisen als Gläser gleicher Zusammensetzung aus einem kleineren Schmelzansatz. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Beobachtungen wird aber nicht vermutet, da manchmal auch Gläser, die keinen Quarz-Reflex in ihren Röntgendiagrammen erkennen lassen und nicht entmischt sind, erhöhte Kleinwinkelstreuung zeigen (z.B.  $\text{NaBSiO}_4$ -Gläser).

### *Mittlere Breiten der TPSMR für silikatische Gläser in Funktion des Li/Na-Molverhältnisses*

Die Veränderung der Intensitätsfunktionen für Alkaliborosilikatgläser in Funktion des Li/Na-Molverhältnisses ist für B/Si-Molverhältnisse von 1:3 in Abbildung 13 (Anhang: Röntgen), für B/Si=1:2 in Abbildung 14 (Anhang: Röntgen) und für B/Si=1:1 in Abbildung 15 (Anhang: Röntgen) dargestellt. Die Kurvenverläufe für Gläser der Zusammensetzung  $\text{ABSi}_3\text{O}_8$  (A=Li, Na) sind gleichartig. Mit abnehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt werden die Unterschiede signifikanter. Intensitätsfunktionen der Gläser mit B/Si=1:1 haben für die Zusammensetzung  $\text{NaBSiO}_4$  zwei getrennte Maxima. Diese Unterschiede verwischen mit zunehmendem Li/Na-Verhältnis. Die den gefitteten Funktionen entsprechenden mittleren Breiten der TPSMR wurden in Funktion des Li/Na-Verhältnisses für Natriumborosilikat-, Li-haltige Natriumborosilikat- und Lithiumborosilikat-Gläser aufgetragen (Abb. 108). Die mittleren Breiten der TPSMR sind für Natriumborosilikatgläser über einen größeren Zahlenbereich gespreizt als für Lithiumborosilikatgläser. Kleine TPSMR variieren kaum in Funktion des B/Si-Verhältnisses, ihre Breiten steigen aber leicht mit zunehmendem Li/Na-Wert an. Die Breiten von TPSMR mittlerer Größe steigen für alle B/Si-Werte (1:3, 1:2, 1:1) in Funktion von Li/Na an, während die Breiten großer TPSMR sinken.

Natrium bewirkt also eine größere Variation mittlerer Breiten von TPSMR als ein teilweiser und vollständiger Ersatz des Lithiums durch Natrium in diesen Alkaliborosilikatgläsern.

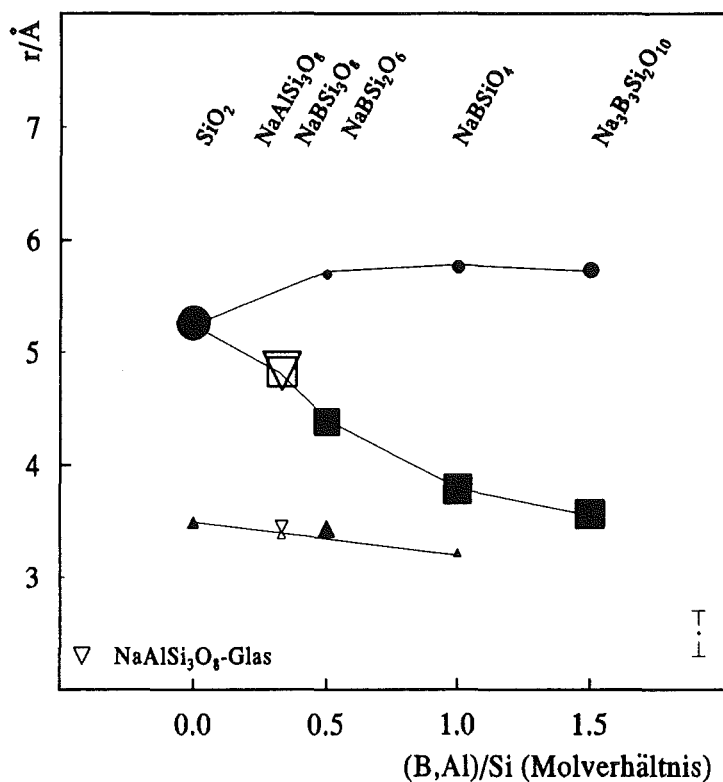


Abb. 104: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{\AA}$ ) für Natriumborosilikatgläser mit einem Na/B-Verhältnis von 1:1 und variierendem B/Si-Verhältnis von 1:3 nach 3:2. Große TPSMR zeigen von B:Si=1:3 nach 3:2 in ihrer Breite einen horizontalen Verlauf, mittlere TPSMR eine abnehmende und kleine TPSMR eine leicht abnehmende Tendenz. Zusätzlich sind die Breiten für ein  $NaAlSi_3O_8$ -Glas eingetragen.

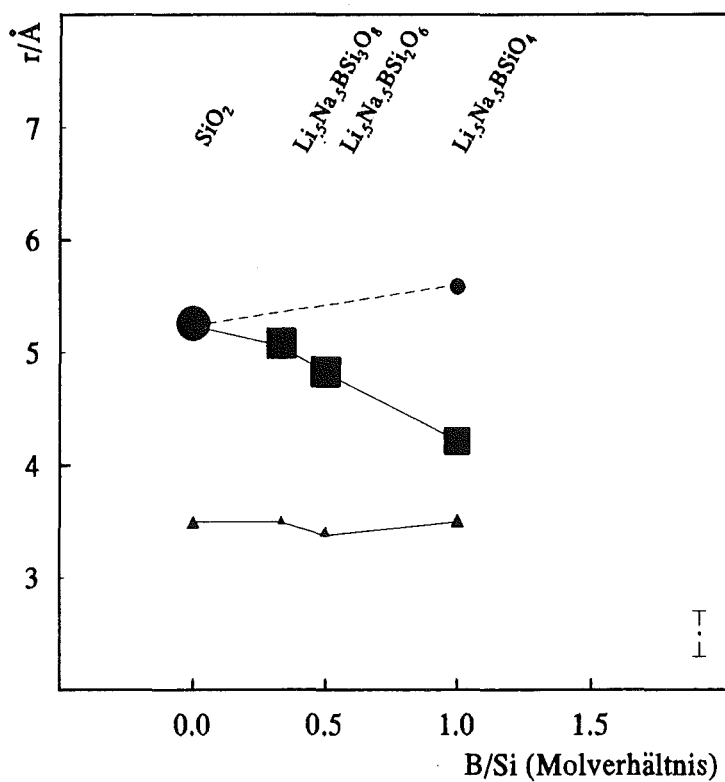


Abb. 105: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{\AA}$ ) für Li-haltige Natriumborosilikatgläser mit einem  $(Li+Na)/B$ -Verhältnis von 1:1 und variierendem B/Si-Verhältnis von 1:1 nach 1:3. Nur für  $Li_5Na_3BSiO_4$ -Glas konnte eine Funktion für einen großen TPSMR angepaßt werden. Mittlere TPSMR nehmen von B:Si=1:3 nach 1:1 in ihrer Größe ab. Kleine TPSMR verlaufen annähernd horizontal.

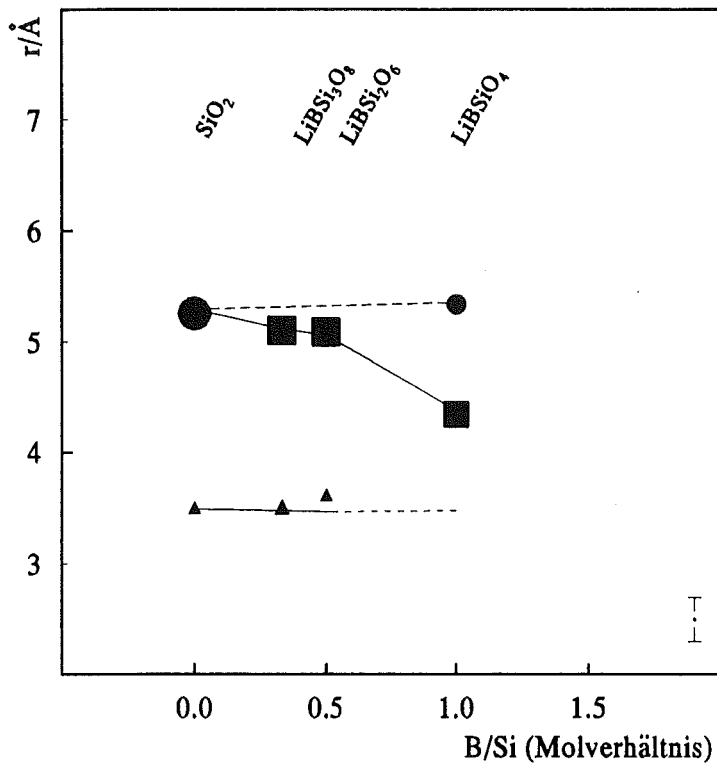


Abb. 106: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{\AA}$ ) für Lithiumborosilikatgläser mit einem Li/B-Verhältnis von 1:1 und variierendem B/Si-Verhältnis von 1:3 nach 1:1. Die Breiten mittlerer TPSMR sinken und die Breiten kleiner TPSMR steigen mit zunehmendem B/Si-Verhältnis an. Für  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas konnte kein kleiner, dafür aber zusätzlich ein großer TPSMR bestimmt werden.

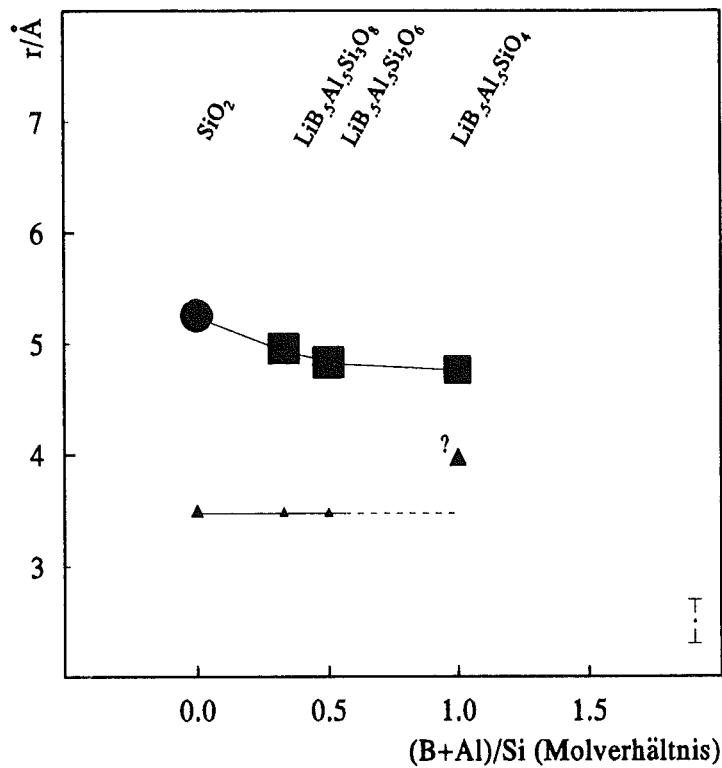
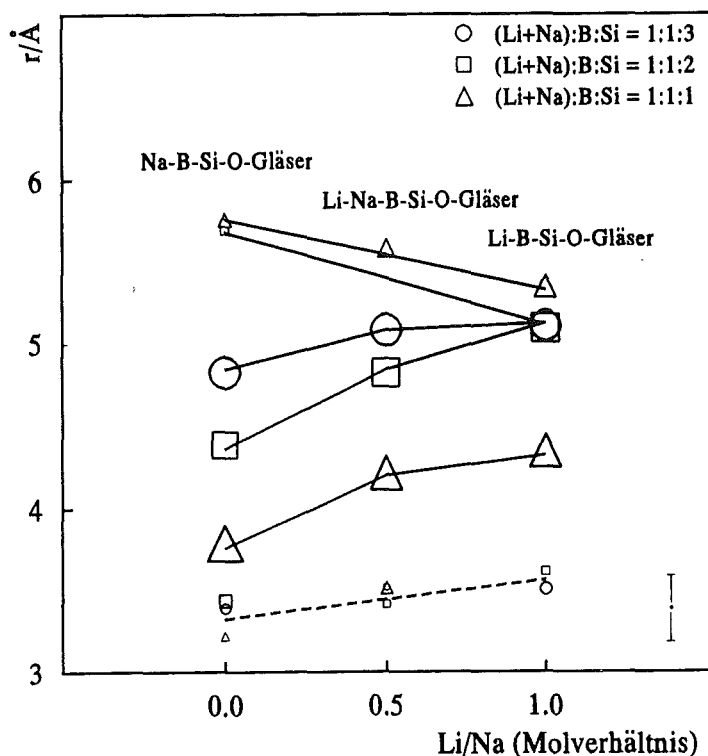


Abb. 107: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{\AA}$ ) für Al-haltige Lithiumborosilikatgläser mit einem Li/(B+Al)-Verhältnis von 1:1 und variierendem (B+Al)/Si-Verhältnis von 1:3 nach 1:1. Die Breiten großer TPSMR sinken und kleine TPSMR verlaufen horizontal mit zunehmendem (B+Al)/Si-Verhältnis mit Ausnahme des kleinen TPSMR für  $\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{SiO}_4$ -Glas.



**Abb. 108:** Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{Å}$ ) in Funktion des Li/Na-Verhältnisses. Breiten für Natriumborosilikatgläser sind über einen größeren Zahlenbereich gespreizt als für Lithiumborosilikatgläser.

### *Mittlere Breiten der TPSMR für Alkaliborogermanatgläser in Funktion des $T^{3+}/T^{4+}$ -Molverhältnisses*

*GeO<sub>2</sub>-Glas, Natriumborogermanatgläser und Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BGeO<sub>4</sub>-Glas*

Die Intensitätsfunktionen der Germanatgläser sind durch starke Absorption von Röntgenstrahlung intensitätsschwächer als die entsprechender silikatischer Gläser. Der FSDP enthält für GeO<sub>2</sub>-Glas im Gegensatz zu SiO<sub>2</sub>-Glas zwei getrennte Maxima (Abb. 16, Anhang: Röntgen). Der FSDP in Alkaliborogermanatgläsern ist für die Zusammensetzungen NaBGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (F018), NaBGeO<sub>4</sub> (F017) und Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BGeO<sub>4</sub> (F036) ebenfalls deutlich in zwei Maxima aufgespalten. NaBGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (F016, F026) ist durch einen sehr breiten FSDP ohne ausgeprägte Maxima gekennzeichnet (Abb. 17, Anhang: Röntgen). Seine rechten und linken Flanken enthalten jeweils noch einen Peak. Die Intensitätsfunktion des FSDP der NaBGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>- und NaBGe<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gläser lassen sich am besten

mit drei Peaks anpassen. Für das  $\text{NaBGeO}_4$ -Glas ergeben Anpassungen mit zwei Peaks die geringsten Abweichungen von der Meßkurve. Mittlere Breiten der TPSMR der Natriumborogermanatgläser, die aus den intensivitätsstärksten Peaks bestimmt wurden, sinken mit zunehmendem B/Ge-Verhältnis (Abb. 109). Mittlere Breiten kleiner TPSMR steigen mit zunehmendem B/Ge-Verhältnis leicht an. Große TPSMR verändern sich für die Natriumborogermanatgläser kaum. Die Existenz solcher großen TPSMR ist möglicherweise durch die Bor-Komponente in den Natriumborogermanatgläsern bedingt. Die Variation der mittleren Breiten ist für  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$ -Glas geringer als für  $\text{NaBGeO}_4$ -Glas.

#### *Lithiumborogermanatgläser*

Der FSDP von Lithiumborogermanatgläsern der Zusammensetzungen  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$  (F037),  $\text{LiBGe}_2\text{O}_6$  (F040) und  $\text{LiBGeO}_4$  (F038) besteht aus zwei Maxima (Abb. 18, Anhang: Röntgen). Die Anpassung eines dritten Peaks zu kleineren  $2\theta$ -Werten (größere TPSMR) verringert Abweichungen zur Meßkurve. TPSMR mittlerer Größe verlaufen horizontal, also unabhängig vom B/Ge-Verhältnis (Abb. 110). Die Breiten der großen und kleinen TPSMR steigen leicht an.

#### *Mittlere Breiten der TPSMR für Alkaliborogermanatgläser in Funktion des Li/Na-Molverhältnisses*

In Abbildung 19, 20 und 21 (Anhang: Röntgen) sind die Intensitätsfunktionen für Alkaliborogermanatgläser mit B:Ge = 1:3, 1:2 und 1:1 für verschiedene Li/Na-Molverhältnisse dargestellt. Die Intensitätsfunktionen der FSDP für  $\text{NaBGeO}_4$ - und  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$ -Gläser verlaufen ähnlich und unterscheiden sich deutlich vom FSDP des  $\text{LiBGeO}_4$ -Glases (Abb. 21, Anhang: Röntgen). Offensichtlich hat der Einbau von Na in  $\text{LiBGeO}_4$ -Glas eine größere Veränderung in der Röntgenstreuung zur Folge als der Einbau der gleichen Menge Li in das entsprechende Natriumborogermanatglas. Die Breiten der großen TPSMR sind unabhängig vom B/Ge-Verhältnis und sinken mit zunehmendem Li/Na-Molverhältnis, während die Breiten von TPSMR mittlerer Größe für Natriumborogermanatgläser stärker variieren als für Lithiumborogermanatgläser und in Funktion des Li/Na-Molverhältnisses ansteigen. Kleine TPSMR sind unabhängig vom B/Ge- und Li/Na-Molverhältnis (Abb. 111).

#### *Vergleich der Röntgenergebnisse von Natriumborosilikat- und Natriumborogermanat-Gläsern*

Der Verlauf mittlerer Breiten der TPSMR für Alkaliborosilikat- und Alkaliborogermanat-Gläser in Funktion des B/Si- bzw. des B/Ge-Molverhältnisses ist ähnlich. Die Breiten großer und mittlerer TPSMR liegen für die Germanatgläser weiter auseinander als für entsprechende silikatische Gläser (Abb. 112). In diesem Fall eignet sich das System  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  als Modell für die Natriumborosilikatgläser, da die Peakentflechtung des kompliziert aufgebauten FSDP wegen der größeren Aufspaltung in den Germanatsystemen einfacher durchzuführen ist.



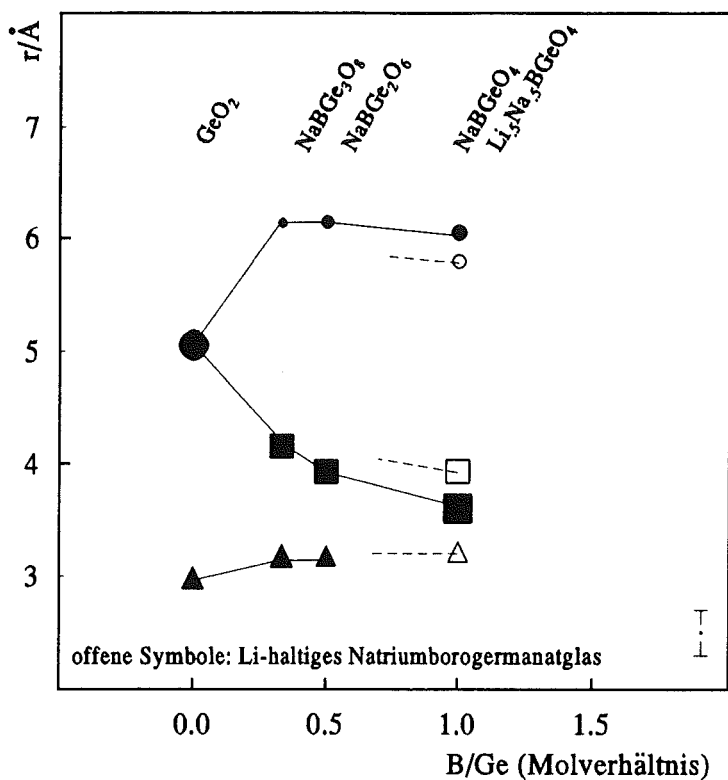


Abb. 109: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{Å}$ ) für Gläser im  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ -System, für  $\text{Li}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{BGeO}_4$ - und für  $\text{GeO}_2$ -Glas in Funktion des B/Ge-Molverhältnisses. Die Symbolgrößen entsprechen den Flächenanteilen der angepaßten Peaks.

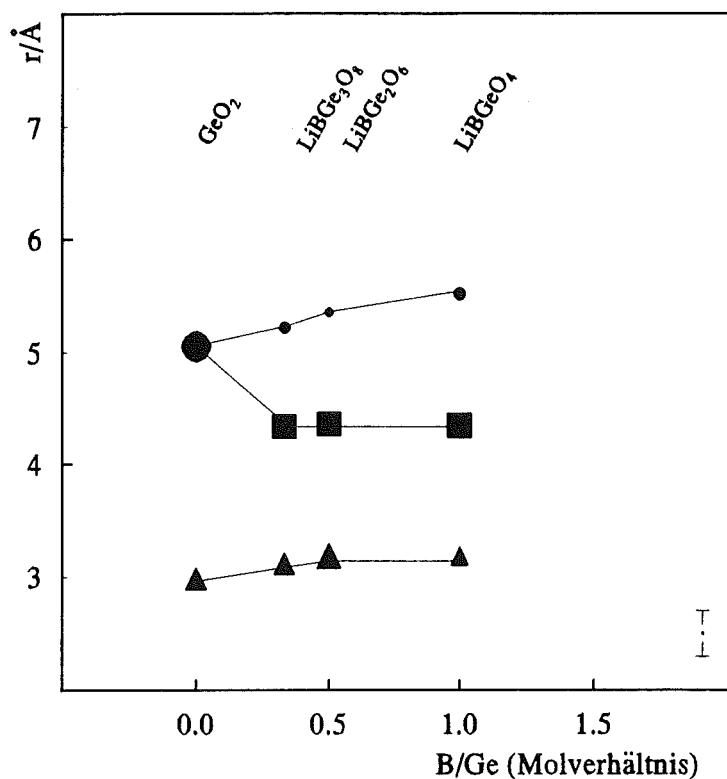


Abb. 110: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{Å}$ ) für Gläser im  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$  System und für  $\text{GeO}_2$ -Glas in Funktion des B/Ge-Verhältnisses. Die Symbolgrößen entsprechen den Flächenanteilen der angepaßten Peaks.

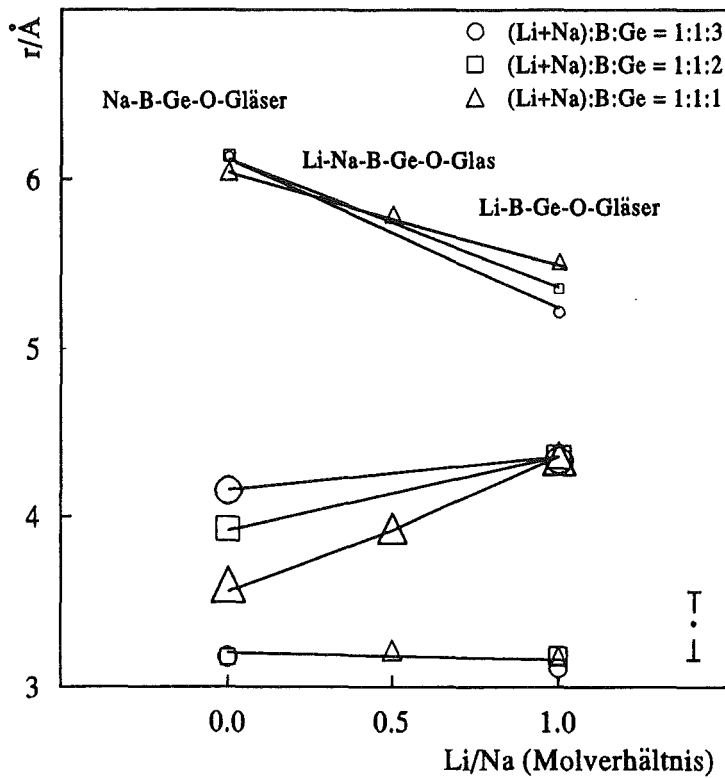


Abb. 111: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{Å}$ ) für die Alkaliborogermanatgläser in Funktion des Li/Na-Molverhältnisses. Die Breiten kleiner und großer TPSMR sind unabhängig vom Li/Na-Molverhältnis. Die Breiten von TPSMR mittlerer Größe variieren in Natriumborogermanatgläsern stark und sind identisch in ihrer Größe für Lithiumborogermanatgläser. Die Breiten großer TPSMR fallen, die von TPSMR mittlerer Größe steigen an und kleine TPSMR verlaufen horizontal in Funktion des Li/Na-Molverhältnisses.

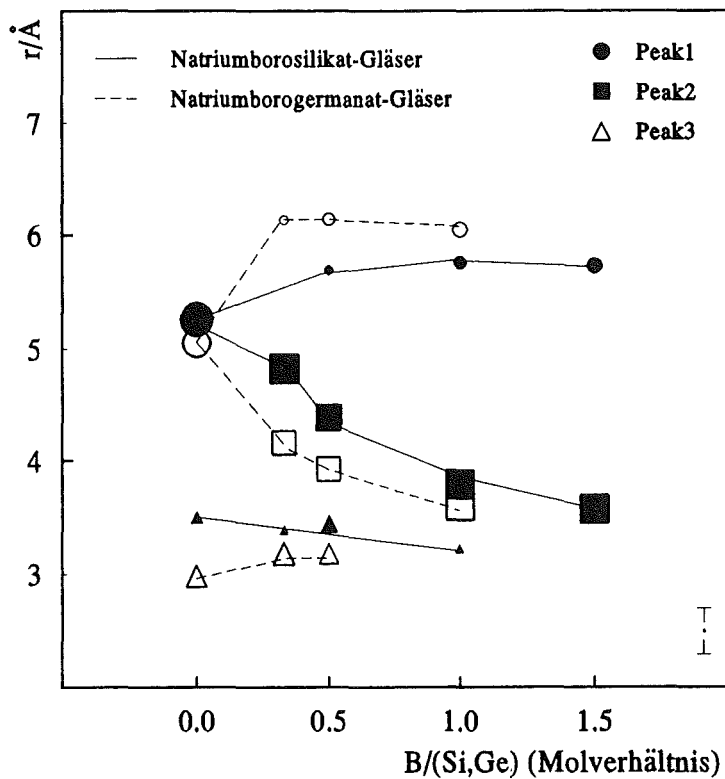


Abb. 112: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{Å}$ ) für Gläser im  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ - und im  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2$ -System in Funktion des B/(Si,Ge)-Verhältnisses. Große und mittlere TPSMR liegen für Natriumborogermanatgläser weiter auseinander als TPSMR entsprechender Natriumborosilikatgläser.

### 3.11. WAXS-Untersuchungen an GeO<sub>2</sub>-Glas und an Natriumgermanatgläsern

Die Struktur der Alkaliborogermanatgläser ist durch WAXS- und <sup>11</sup>B-MAS-NMR-Untersuchungen alleine nicht vollständig aufklärbar, da ihre Zusammensetzung zu umfangreich ist. Es ist sinnvoll, zunächst den Aufbau einfacher und binärer Gläser zu klären. Deshalb wurden am GeO<sub>2</sub>-Glas und an Natriumgermanatgläsern ebenfalls WAXS-Untersuchungen durchgeführt.

Von dem GeO<sub>2</sub>-Glas und den Natriumgermanatgläsern mit unterschiedlichen Na-Gehalten wurden Intensitätsfunktionen im Streubereich  $0.309 \leq s \leq 3.827$  mit MoK <sub>$\alpha$</sub> -Strahlung aufgenommen (Abb. 113). Der FSDP von reinem GeO<sub>2</sub>-Glas besteht aus zwei getrennten Maxima. Der TPSMR zu größeren 2 $\theta$ -Werten hat eine Breite von ca. 3Å. Dieser Wert liegt in vergleichbarer Größenordnung wie interatomare Ge-Ge-Abstände. Der TPSMR zu geringeren 2 $\theta$ -Werten hat eine mittlere Breite von ca. 5Å. Für die Natriumgermanatgläser kann in die linke Flanke des FSDP noch eine weitere Funktion angepaßt werden. Mit zunehmendem Na<sub>2</sub>O-Gehalt prägt sich dort ein separates Maximum aus, während das ursprüngliche an Intensität verliert. Es handelt sich hier nicht um eine Peaklagenverschiebung, sondern wie in einem Übergangsstadium (Glas mit 9mol% Na<sub>2</sub>O) deutlich zu erkennen ist, tatsächlich um drei Peaks. Der FSDP läßt sich daher sicher mit drei Funktionen anpassen. Gute Ergebnisse lieferten hier nur die symmetrischen Gauß-Funktionen. In Tabelle 30 (Anhang) sind Größen der TPSMR und Flächenanteile aus den Peakanpassungen für den FSDP in GeO<sub>2</sub>-Glas und in Natriumgermanatgläsern eingetragen. Im Falle des GeO<sub>2</sub>-Glases sieht man, daß Anpassungen mit Gauß- und Split-P7-Funktionen für die Breite des großen TPSMR unterschiedliche Werte liefern. Für einige Natriumgermanatgläser konnten aber mit der asymmetrischen Split-P7-Funktion keine befriedigenden Ergebnisse für Anpassungen mit drei Peaks erhalten werden, so daß für die Bestimmung der mittleren Breiten der TPSMR nur die Ergebnisse der Gauß-Fits zugrunde gelegt wurden, um alle Gläser miteinander vergleichen zu können.

In Abbildung 114 sind die mittleren Breiten der TPSMR gegen den Na<sub>2</sub>O-Gehalt in mol% aufgetragen. Kleine Breiten (Dreiecke) steigen mit zunehmendem Na<sub>2</sub>O-Gehalt leicht von ca. 3Å bis ca. 3.4Å an. Die Quadrate repräsentieren TPSMR mittlerer Größe, deren Werte im Bereich um 15mol% Na<sub>2</sub>O ein Minimum durchlaufen. Das gleiche Verhalten zeigen große TPSMR (6Å-7.5Å). In den beiden Na<sub>2</sub>O-reichsten Gläsern konnte rechnerisch durch eine Aufspaltung der großen TPSMR in zwei TPSMR eine bessere Anpassung erzielt werden. Eine Existenzberechtigung solcher TPSMR konnte bisher noch nicht nachgewiesen werden. Der Verlauf der TPSMR mittlerer Größe steht im Einklang mit der in den Natriumgermanatgläsern beobachteten Dichteanomalie (HENDERSON und FLEET, 1991). Die Dichte durchläuft bei ca. 15mol% Na<sub>2</sub>O ein Maximum. TPSMR mittlerer Größe und Dichte korrelieren linear miteinander (Abb. 115).

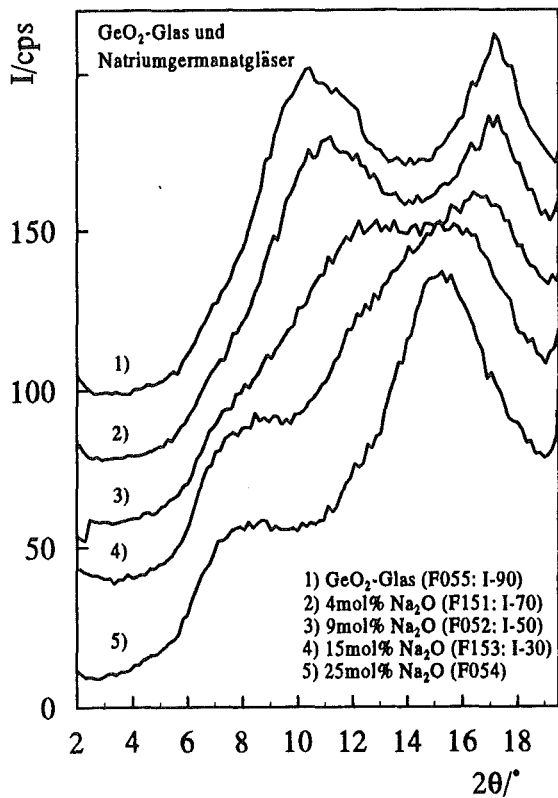


Abb. 113: Intensitätsfunktionen von GeO<sub>2</sub>-Glas und Natriumgermanatgläsern mit Na<sub>2</sub>O-Gehalten von 4mol%, 9mol%, 15mol% und 25mol%.

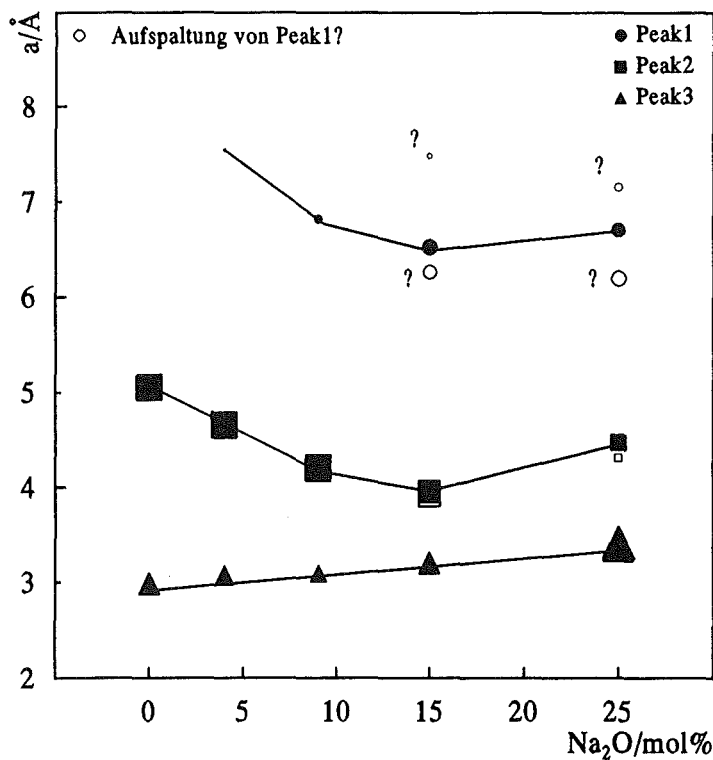


Abb. 114: Mittlere Breiten von TPSMR ( $r/\text{\AA}$ ) aus den Filtergebnissen der Intensitätsfunktionen von GeO<sub>2</sub>-Glas und den Natriumgermanatgläsern in Funktion des Na<sub>2</sub>O-Gehaltes. Leicht ansteigende Gerade (Dreiecke) repräsentieren Breiten, die in den Größenordnungen von Ge-Ge-Abständen liegen. Die beiden Kurven für die größeren Breiten (Quadrate und Kreise) durchlaufen bei ca. 15mol% Na<sub>2</sub>O ein Minimum.

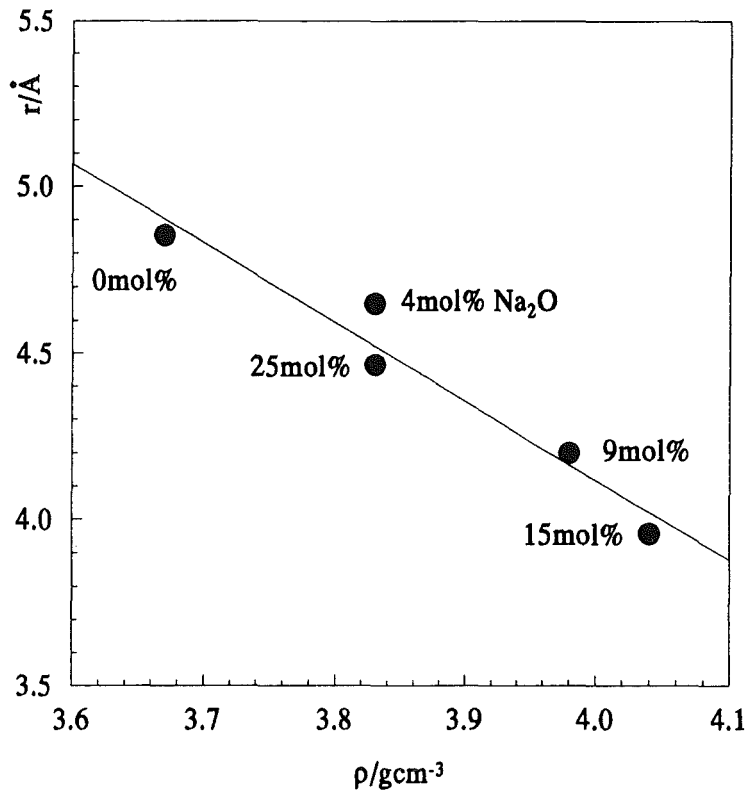


Abb. 115: Korrelation der Breiten von TPSMR mittlerer Größe mit der Dichte (HENDERSON und FLEET, 1991) für GeO<sub>2</sub>-Glas und Natriumgermanatgläser unterschiedlicher Na<sub>2</sub>O-Gehalte.

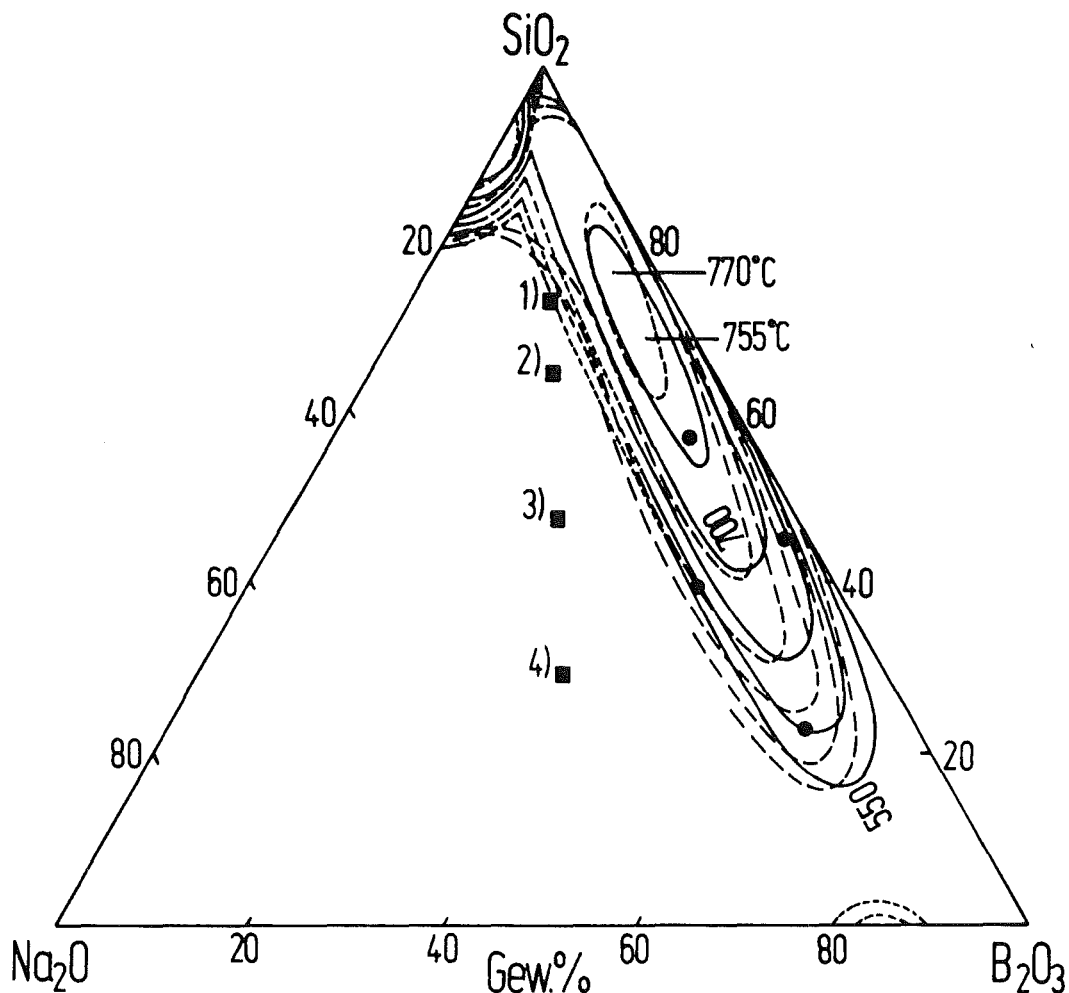
HENDERSON und FLEET (1991) untersuchten die Struktur von Natriumgermanatgläsern gleicher Zusammensetzung mit der Raman-Spektroskopie. Sie kamen zu dem Schluß, daß in diesen Gläsern kein oktaedrisch koordiniertes Germanium vorhanden ist und sie fordern die Existenz von 3er-Ge-O-Tetraeder-Ringen. Die Germanatanomalie sowohl in der Dichte, als auch in den Breiten von TPSMR wird möglicherweise durch unterschiedliche Anteile solcher geforderten 3er-Tetraederringe bedingt.

## 4. Diskussion

### 4.1. Gefügebetrachtungen und Zusammenhang mit den NMR-Untersuchungen

#### *Gefügebetrachtungen und Kinetik*

Gläser im ternären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  mit den Zusammensetzungen  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ ,  $\text{NaBSiO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$  sind nach dem Abkühlen klar und durchsichtig. Die Lage der metastabilen Mischungslücke im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  nach HALLER et al. (1970) und nach ALEKSEEVA et al. (1977) verrät, daß höchstens das  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas aus der Modellreihe entmischen kann, da es gerade noch innerhalb der Mischungslücke ( $500^\circ\text{C}$ -Isotherme) liegt (Abb. 116). Aber nur im  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas eigener Herstellung lassen sich im TEM tröpfchenförmige Entmischungen nachweisen.  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas, hergestellt von SCHOTT, zeigt dieses Verhalten nicht. Die Ursache dafür sind Verschiebungen in der Zusammensetzung zu höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten



**Abb. 116:** Lage der metastabilen Mischungslücke im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ; nach Haller et al. (1970), durchgezogene Linie; nach ALEKSEEVA et al. (1977), gestrichelte Linie. Eingezeichnet sind die Lagen der drei Modellgläser (1)  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ , (2)  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ , (3)  $\text{NaBSiO}_4$  und (4)  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$  (Quadrate) und der Natriumborosilikatgläser aus Jena (Kreise).

bedingt durch Verdampfungsverluste von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Gläser aus eigener Herstellung haben wegen der geringeren Probenvolumina höhere Verdampfungsverluste zur Folge. Das bedeutet, in einem Zusammensetzungsbereich, wo die Temperatur des Entmischungssolvus niedrig ist und in der Nähe der Glastransformationstemperatur liegt, können schon geringe Verschiebungen in der Zusammensetzung metastabile Entmischungen im Glas in Temperversuchen ermöglichen.

$\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas wird durch bevorzugte Verdampfung von  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{B}_2\text{O}_3$  zu höheren  $\text{SiO}_2$ -Gehalten verschoben (von  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  nach  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.4\text{SiO}_2$ ). Diese Verschiebung reicht aus, daß solche Gläser bei  $600^\circ\text{C}$ , oberhalb  $T_g$  ( $\approx 580^\circ\text{C}$ ), und bei  $500^\circ\text{C}$ , unterhalb  $T_g$ , tröpfchenförmig entmischen. Die Lage der Proben dieser Zusammensetzung ist in ein  $T,x$ -Diagramm für konstanten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  eingetragen (Abb. 117). Die Liquiduskurve wurde für diesen Schnitt nach ROCKETT und FOSTER (1981) und der Schnitt durch die metastabile Mischungslücke nach HALLER et al. (1970) konstruiert. Die Durchmesser

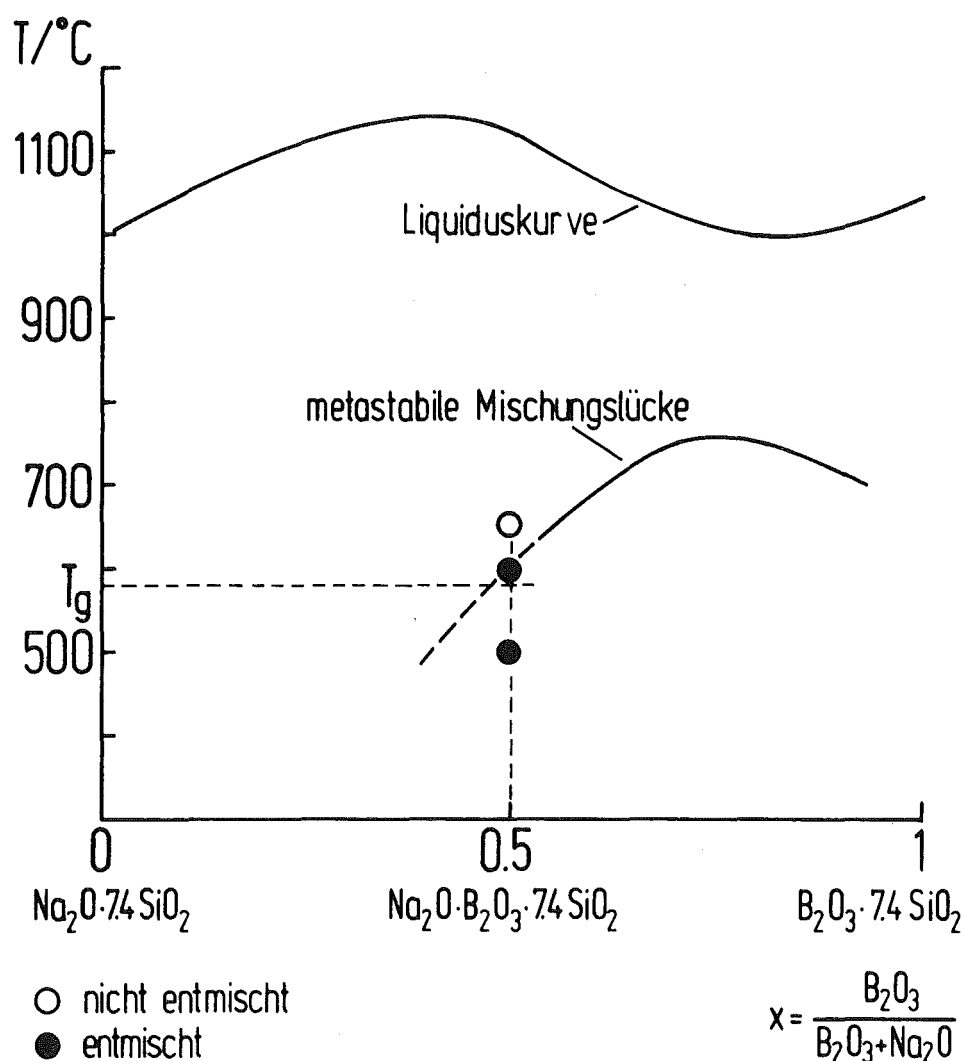


Abb. 117:  $T,x$ -Diagramm für konstanten  $\text{SiO}_2$ -Gehalt im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Die Liquiduskurve wurde für diesen Schnitt nach ROCKETT und FOSTER (1981) und der Schnitt durch die metastabile Mischungslücke nach HALLER et al. (1970) konstruiert. Auch unterhalb  $T_g$  wurde im Glas der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 7.4\text{SiO}_2$  metastabile Entmischung beobachtet.

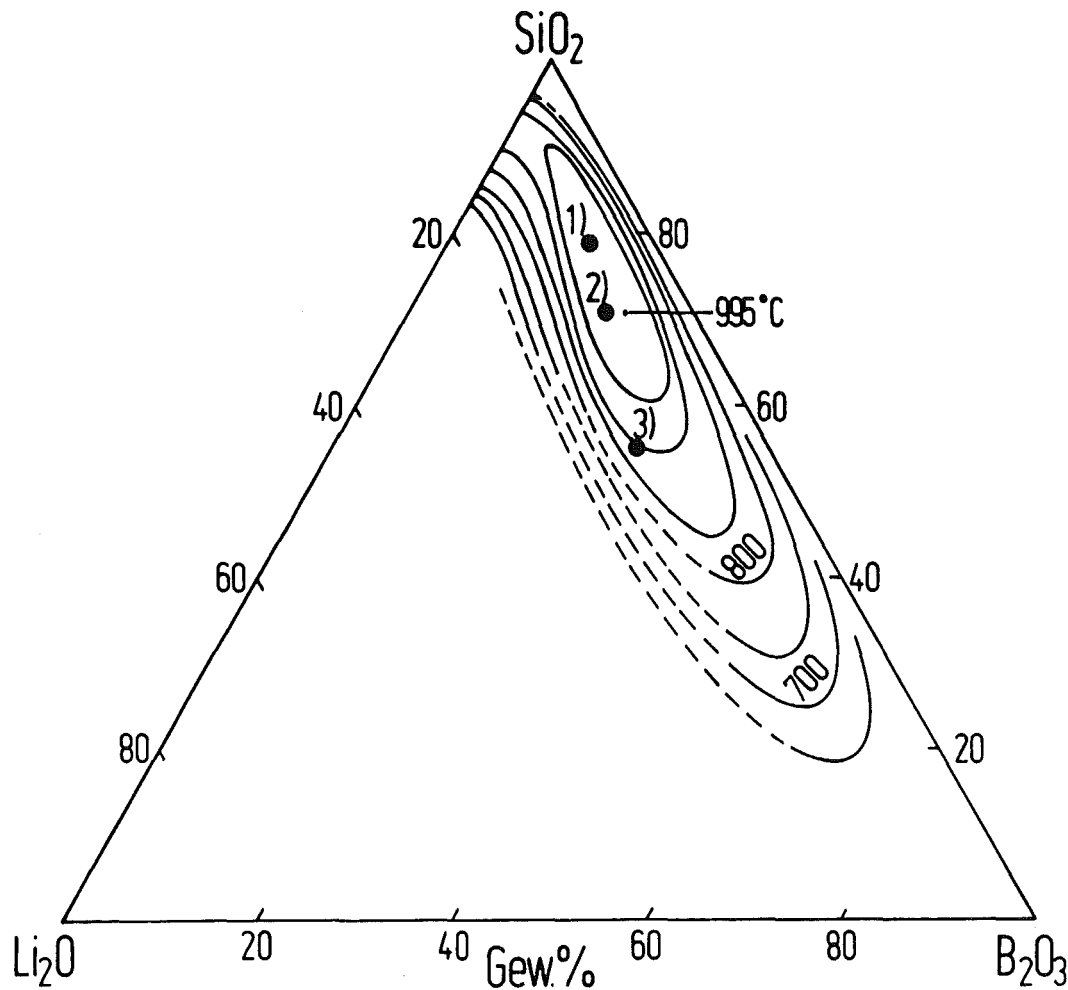
der Tröpfchen liegen für die Entmischung bei 600°C, 20d bei ca. 35nm und für die Entmischung bei 500°C, 161d bei ca. 20nm. Wahrscheinlich liegt in beiden Fällen kein spinodales Gefüge (mehr) vor. Die Möglichkeit, daß sich Entmischungsgefüge unterhalb der Glastransformations-temperatur ausbilden können, sollte auch in den HAW-Glasfritten in Betracht gezogen und untersucht werden.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen sind auch an vier Na<sub>2</sub>O-ärmeren Natriumborosilikatgläsern aus Jena durchgeführt worden. Drei der Gläser liegen am Rande der Mischungslücke und eines am SiO<sub>2</sub>-armen Rand der 750°C-Isotherme, also mitten in der Lücke (Abb. 116). Die thermischen Geschichten dieser Gläser sind nicht bekannt. Sie sind aber alle entmischt und zeigen unterschiedliche Gefüge. Das Na-ärmste Glas hat ein grobes tröpfchenförmiges Gefüge (Tropfendurchmesser einige 100nm). Auch das Gefüge des SiO<sub>2</sub>-reichsten Glases, das mitten in der Mischungslücke liegt, ist sehr grob und zeigt Gefügeelemente mit Dimensionen bis zu 500nm, die aber in ihrer Form schlecht zu charakterisieren sind. Die beiden anderen Natriumborosilikatgläser aus Jena, die am Rande der Mischungslücke liegen haben ein feines Gefüge mit Tröpfchen in der Größe von 50nm bis 70nm. Im Na-reichsten Glas (15mol% Na<sub>2</sub>O) ist eine sekundäre Entmischung in der Matrix wahrscheinlich.

In allen Li-haltigen Natriumborosilikatgläsern, Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSiO<sub>4</sub>, konnten Phasentrennungen nachgewiesen werden. Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas entmischt schon während des Abkühlens. Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas ist ebenfalls nach dem Abkühlen aus der Schmelze fein entmischt. Es zeigt aber direkt nach dem Abkühlen keine Opaleszenz. Im Glas dieser Zusammensetzung können beim Tempern unterhalb des Entmischungssolvus Phasentrennungen erzeugt werden, die sogar makroskopisch durch Lichtstreuung zu erkennen sind. Im Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSiO<sub>4</sub>-Glas dagegen gelingt das nicht. Ungetempertes Glas dieser Zusammensetzung zeigt aber im elektronenmikroskopischen Abdruckbild feine tröpfchenförmige Entmischungen. Für Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas liegt die Binodaltemperatur der Entmischung auf jeden Fall oberhalb 800°C, für Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas zwischen 700°C und 750°C. Im Vergleich dazu beträgt die Binodaltemperatur für NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas ca. 550°C, NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glaszusammensetzungen liegen außerhalb der metastabilen Mischungslücke im System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Lithiumborosilikatgläser der Zusammensetzung LiBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und LiBSiO<sub>4</sub> entmischen schon während des Abkühlens. Ihre Zusammensetzungen liegen innerhalb der metastabilen Mischungslücke im System Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nach GALAKHOV und ALEKSEEVA (1968a,b) (Abb. 118). Die Glaskörper sind in dicken Schichten undurchsichtig, weiß. Sie können selbst durch rasches Abschrecken in Wasser nicht klar erhalten werden. Abkühlung zwischen zwei Metallplatten führt zu sehr dünnen Schichten, die stellenweise aber auch noch Opaleszenz zeigen. Die Gefüge reichen von miteinander teilweise verbundenen Tröpfchen (LiBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>- und LiBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas) bis zu isolierten Tröpfchen in einer Matrix (LiBSiO<sub>4</sub>-Glas). In der Matrixphase des LiBSiO<sub>4</sub>-Glases konnte im Abdruckbild Kristallisation nachgewiesen werden. Das Gefüge des LiBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glases in indirekter Abbildung wurde auch in direkter Durchstrahlung einer Splitterkante dieses Glases bestätigt.





**Abb. 118:** Lage der metastabilen Mischungslücke im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  nach GALAKHOV und ALEKSEEVA (1968). Eingezeichnet sind die Lagen der drei Modellgläser (1)  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -, (2)  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ - und (3)  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas.

Tabelle 31 zeigt die aus Literaturdaten linear interpolierten Binodaltemperaturen der Entmischung für die drei Modellgläser in den Systemen  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und abgeschätzte Binodaltemperaturen für die zwei  $\text{SiO}_2$ -reichen Modellgläser der Zusammensetzung  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$  und  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ . Die Binodaltemperatur für das  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas scheint höher zu liegen als ein linearer Zusammenhang zwischen den beiden Endgliedern erwarten ließe. Für das  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas kann keine Abweichung von der Linearität angegeben werden, da das Na-Endglied  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Glas außerhalb der Mischungslücke liegt, bzw. falls vorhanden, die Isothermen experimentell nicht bestimmt werden können, da sie bei sehr niedrigen Temperaturen liegen würden ( $<500^\circ\text{C}$ ). Erst beim Zusammenschreiben der Dissertation gelang es, eine Arbeit von ALEKSEEVA und GALAKHOV (1976) über den Verlauf der metastabilen Mischungslücke im System  $\text{LiNaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  zu bekommen. Die abgeschätzten Binodaltemperaturen der Glaszu-

sammensetzungen dieser Dissertation im System LiNaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> passen gut in den Verlauf der Mischungslücke von ALEKSEEVA und GALAKHOV (1976) hinein.

Tabelle 31: Vergleich von Binodaltemperaturen  $T_b$  in Alkaliborosilikatgläsern für drei Modellzusammensetzungen (Ml. =Mischungslücke).

Glaszusammensetzung	$T_b/^\circ\text{C}$ (A=Na)	$T_b/^\circ\text{C}$ (A=Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> )	$T_b/^\circ\text{C}$ (A=Li)
ABSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	ca. 550	>800	ca. 970
ABSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	außerhalb der Mischungslücke	700°C-750°C	ca. 970
ABSiO <sub>4</sub>	außerhalb der Mischungslücke	außerhalb der Ml.	ca. 860

SANTOS VENTURA et al. (1985) untersuchten in zwei Natriumborosilikatgläsern zeit- und temperaturabhängiges Wachstum von entmischten Phasen nach der Theorie von Lifshitz-Slyozov-Ardell (diffusionskontrolliertes Wachstum der entmischten Phasen), um daraus eine geeignete thermische Behandlung für die Herstellung poröser Gläser zur Aufnahme von flüssigem radioaktiven Material abzuleiten. Die Gefüge der Gläser von SANTOS VENTURA et al. (1989) müssen in der Größenordnung von mehreren hundert nm bis in den µm-Bereich liegen, da sie mit rasterelektronenmikroskopischen Methoden vermessen werden konnten. Die meisten Gefüge von Gläsern in dieser Arbeit liegen unter der Nachweisgrenze für standard-rasterelektronenmikroskopische Methoden. Entmischungen unterhalb von ca. 100nm bis hinunter zu ca. 40nm können erst mit einem Feldemissionsrastermikroskop in der LVSEM-Technik sichtbar gemacht werden. Phasengetrennte Bereiche kleiner als 40nm Größe sind bisher nur im TEM abbildbar. Gefügeauswertungen sehr feiner Entmischungen in Replikaufnahmen sind nur schwer möglich, da die Ätzung der Glasoberflächen kaum steuerbar ist. Die Oberflächen werden meistens tiefer geätzt als die Ausdehnung eines Gefügeelementes (z.B. eines Tröpfchens) ist. Dennoch war es durch vorsichtige Ätzung möglich, an geeigneten Replikaufnahmen von bei 550°C zeitabhängig getemperten HAW-Grundgläsern (WAK1D5) die Verteilungskurven der Partikeldurchmesser zu bestimmen. Aus dem mittleren Partikeldurchmesser und durch Vergleichen der experimentellen mit theoretischen Verteilungen findet in diesem Fall das Teilchenwachstum nach diffusionskontrollierter Ostwaldreifung statt. Die Verteilung der Tropfendurchmesser im während der Abkühlung entmischten Ausgangsglas zeigt, daß schon hier das initiale Stadium beendet sein muß. Ein Aufklärung des die Phasentrennung einleitenden Mechanismus (spinodale Entmischung oder Keimbildung und Wachstum) ist in diesem Fall deshalb nicht möglich.

#### *Gefügebetrachtungen im Zusammenhang mit den NMR-Untersuchungen*

Im unentmischten NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas von Schott ist in <sup>11</sup>B-MAS-NMR Untersuchungen nur ein BO<sub>4</sub>-Signal erkennbar. Das Quadrupolspektrum der BO<sub>3</sub>-Gruppen ist für diese Glaszusammensetzung schwach; das bedeutet einen geringen BO<sub>3</sub>-Anteil (Abb. 119a). Das <sup>29</sup>Si-Spektrum ist breit mit einer Asymmetrie in der linken Flanke. Es enthält hauptsächlich Anteile von Q4-Einheiten, die wegen der Vernetzung von Si und B über Sauerstoffbrücken zu erwarten sind, aber auch Anteile von Q3-Gruppen, die durch Na<sub>2</sub>O als Netzwerkwandler entstehen (Abb. 119b). Eventuell vorhan-

dene Q4(1B), Q4(2B), ..., Q3(1B), Q3(2B), ... Baugruppen sind in NMR-Spektren von Natrium- oder Lithium-Borosilikatgläsern nicht auflösbar, da in amorphen Proben wegen der Winkel- und Abstandsverteilung und durch Überlagerung breite Resonanzlinien resultieren. Im  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ -Glas ist das  $^{29}\text{Si}$ -Signal asymmetrisch zur rechten Flanke. Der Schwerpunkt der chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{sp}}(\text{Si})$  liegt zu positiveren Werten verschoben: Q3-Anteile überwiegen, der Q4-Anteil steckt in der rechten Flanke des Signals (siehe Abb. 103). In entmischten Li-haltigen Natriumborosilikat- und Lithiumborosilikat-Gläsern können zwei unterschiedliche  $\text{BO}_3$ -Umgebungen erkannt werden: Hier am Beispiel eines grob entmischten  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glases (Abb. 120a). Auch das entsprechende  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR-Spektrum zeigt zwei getrennte Signale (Abb. 120b). Der breite Peak zur positiveren chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{sp}}(\text{Si}) = -91.5\text{ppm}$  setzt sich zum größten Teil aus Q3-Anteilen zusammen. Für den breiten Peak zu negativeren  $\delta_{\text{sp}}(\text{Si})$ -Werten ( $-109\text{ppm}$ ) können hauptsächlich Q4-Anteile angenommen werden. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß eine sehr  $\text{SiO}_2$ -reiche entmischte Phase ein sehr intensives Q3-Signal hat. Der größte Teil der Q3-Resonanzlinie dürfte deshalb von der zweiten  $\text{SiO}_2$ -ärmeren entmischten Glasphase stammen. Zusätzlich ist schon Kristallisation einer  $\text{SiO}_2$ -Phase zu erkennen, die röntgenographisch noch nicht nachweisbar ist. Im  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas, das vergleichbare  $^{29}\text{Si}$ -Signale hat, konnte im Abdruckbild einer stark geätzten Glasoberfläche Kristallisation in der Matrixphase in Form von geometrischen, meist dreieckigen Umrissen (je nach Orientierung) sichtbar gemacht werden. Diese Beispiele zeigen, wie wichtig Gefügeinformationen zur Interpretation von NMR-Ergebnissen sind. Auch das dominante Q4-Si-NMR-Signal in den Gläsern aus Jena wäre ohne die Kenntnis der Phasentrennung und ohne Abschätzung der Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen anhand der metastabilen Mischungslücke in einen  $\text{B}_2\text{O}_3$ -reichen  $\text{SiO}_2$ -armen und einen fast  $\text{B}_2\text{O}_3$ -freien  $\text{SiO}_2$ -reichen Anteil nicht zu erklären gewesen.

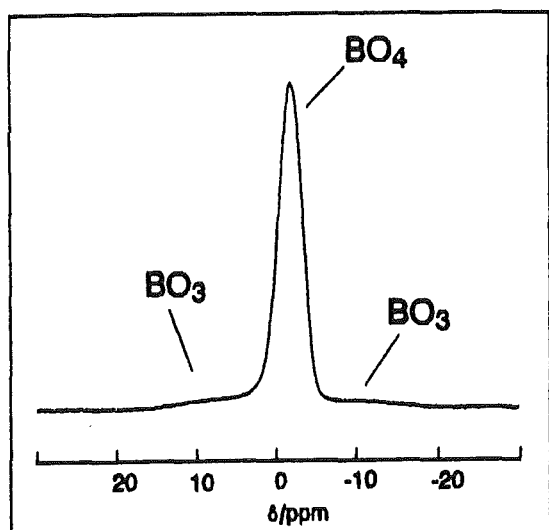


Abb. 119a:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Spektrum von unentmischtem  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (Schott). Es ist nur eine  $\text{BO}_3$ -Umgebung mit geringem Anteil zu sehen.

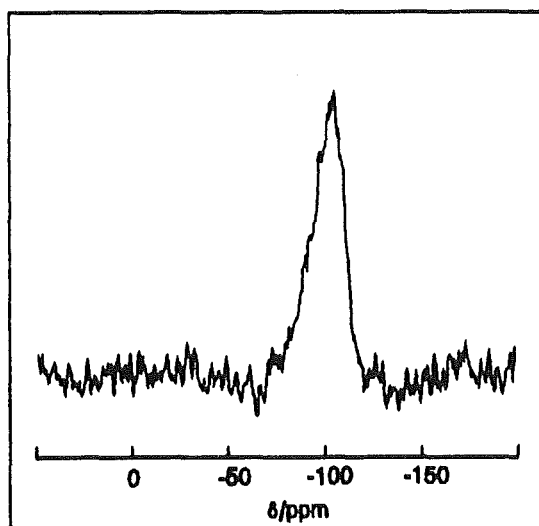


Abb. 119b:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektrum von unentmischtem  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas: Eine silikatische Glasphase mit Q4-Anteilen (hauptsächlich) und Q3-Anteilen (wenig).

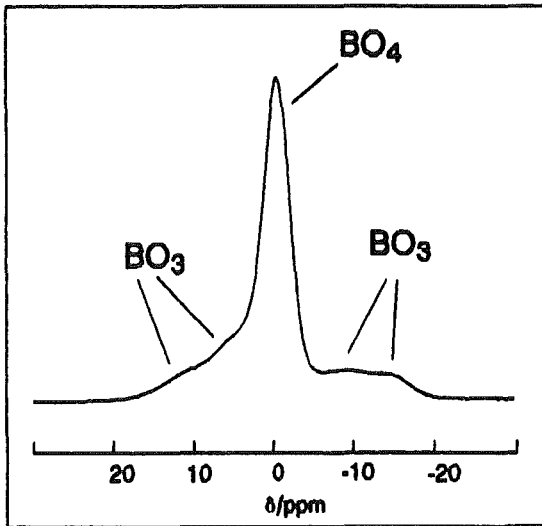


Abb. 120a:  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR Spektrum von grob entmischttem  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas. Es sind zwei  $\text{BO}_3$ -Umgebungen zu sehen.

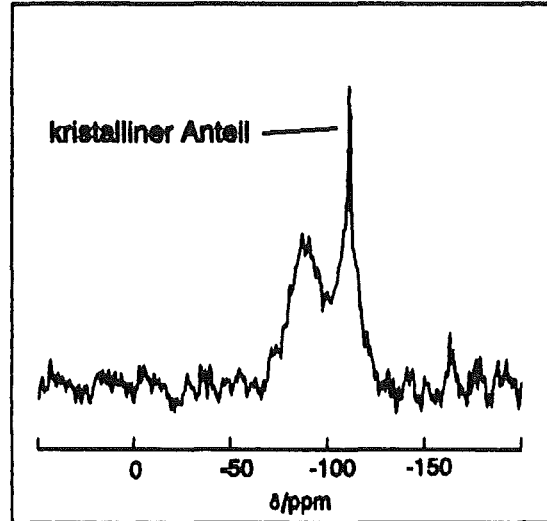
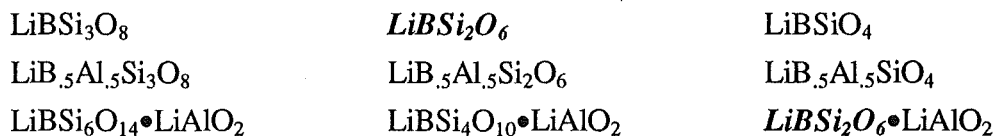


Abb. 120b:  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Spektrum von grob entmischttem  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas: Zwei silikatische Glasphasen, jeweils mit Q4-Anteilen und Q3-Anteilen in umgekehrten Mengenverhältnissen, kristalline  $\text{SiO}_2$ -Phase erkennbar.

Durch teilweisen Ersatz des B durch Al in den Lithiumborosilikatgläsern wird das Entmischungsgefüge wesentlich feiner. Dieses Verhalten wurde am Beispiel des  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{Si}_3\text{O}_8$  und  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ -Glases gezeigt. Das Li/B-Verhältnis bleibt in diesen Gläsern konstant ( $\text{Li/B}=1:1$ ), da eintretendes  $\text{Al}^{3+}$  zum Ladungsausgleich  $\text{Li}^{1+}$  benötigt. Im  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas ergibt sich durch den Austausch der halben B-Menge gegen Al dasselbe Li:B:Si-Verhältnis wie im  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas:



Die Änderung im Entmischungsverhalten muß deshalb hauptsächlich durch Al und weniger durch das dadurch verminderte Li/Si- bzw. B/Si-Verhältnis hervorgerufen werden, da sich die Entmischungsgefüge im  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ - und  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ -Glas deutlich voneinander unterscheiden. Nach SAVVA und NEWNS (1971) bewirkt  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Lithium- und Natriumsilikatsystemen eine sehr starke Homogenisierung. Das Phasendiagramm im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  zeigt nur entlang der  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Seite ein schmales metastabiles Zweiphasenfeld. Im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Teil des Diagramms, dort wo im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ein sehr großer Entmischungsbereich ist, tritt keine Entmischung auf. ARAUJO (1983) sagt eine Depression der Phasentrennung durch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Calcium- und Barium-Silikatgläsern voraus. Nach ARAUJO (1983) vermindert eine Entropieer-

höhung, die auf  $S_8$ -Baueinheiten (zwei  $AlO_4$ -Tetraeder, über ein O-Atom mit einem  $SiO_4$ -Tetraeder verbunden, umgeben ein zweiwertiges Erdalkaliumion) zurückzuführen ist, die Phasentrennung in Erdalkalisilikatsystemen.

NMR-Untersuchungen sind an den Al-haltigen Lithiumborosilikatgläsern dieser Arbeit noch nicht durchgeführt worden. Es wäre aber interessant zu erfahren, wie sich die  $BO_4$ -Ausbeuten durch die Anwesenheit von Al verändern. GEISINGER et al. (1988) fanden einen Anstieg der relativen  $BO_3$ -Gehalte ( $BO_3/(BO_3+BO_4)$ ) in  $NaBSi_3O_8$ -Gläsern nach Austausch von B durch Al.

Auch der vollständige Ersatz von Si durch Ge führt zu sehr feinen tröpfchenförmigen Entmischungen im  $LiBGe_3O_8$ - und  $LiBGe_2O_6$ -Glas. Das  $^{11}B$ -MAS-NMR-Signal eines fein entmischten  $LiBGe_3O_8$ - und  $LiBGe_2O_6$ -Glases zeigt im  $BO_3$ -Spektrum keine Hinweise auf Zweiphasigkeit (Abb. 121). Im  $Li_5Na_5BGeO_4$ -Glas konnte bisher elektronenmikroskopisch keine Entmischung nachgewiesen werden. In Analogie zu den entsprechenden silikatischen Gläsern darf dann angenommen werden, daß  $NaBGeO_4$ -Glas ebenfalls nicht entmischt ist. Die TEM-Untersuchungen an  $NaBGe_3O_8$ - und  $NaBGe_2O_6$ -Gläsern sind noch nicht abgeschlossen. Mir sind bis jetzt noch keine Untersuchungen des Phasentrennungsverhaltens in Alkaliborogermanatgläsern bekannt. GAUTHIER und GOMBERT (1982) dokumentierten das Entmischungsverhalten in einem Glas der molaren Zusammensetzung  $8Na_2O, 28B_2O_3, 10GeO_2$  und  $54SiO_2$ . Die Mischungslücke in diesem pseudo-quaternären System reicht nach einer Abbildung von GAUTHIER und GOMBERT (1982) nicht in das Randsystem  $Na_2O-B_2O_3-GeO_2$ , so daß hier wahrscheinlich keine metastabilen Entmischungen auftreten. Wie oben beschrieben, sind im  $SiO_2$ -freien Lithiumborogermanatsystem bisher an zwei Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung Phasentrennungen beobachtet worden.

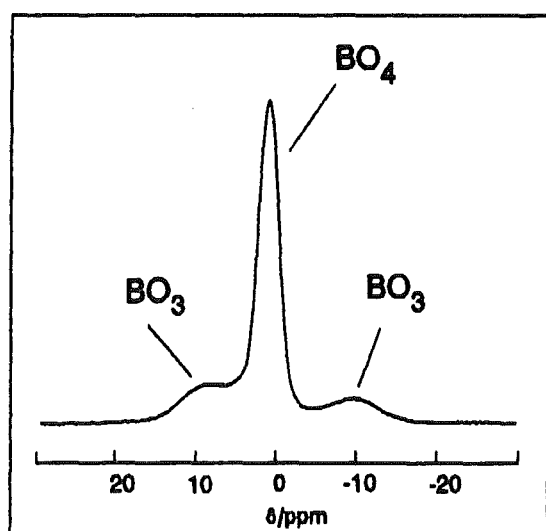


Abb. 121:  $^{11}B$ -MAS-NMR Spektrum von fein entmischem  $LiBGe_3O_8$ -Glas. Es ist nur eine  $BO_3$ -Umgebung erkennbar.

Grobe tröpfchenförmige Entmischungen wurden in unterschiedlich schnell abgekühlten SM58-Glasfritten nachgewiesen. Diese Gläser zeigen ein ähnliches Entmischungsverhalten wie das Li-haltige Natriumborosilikatglas der Zusammensetzung  $\text{Li}_{1,5}\text{Na}_{0,5}\text{BSi}_3\text{O}_8$ , das zunächst beim Abkühlen nur schwach opalesziert, in dem aber durch anschließende Wärmebehandlung oder langsame Abkühlung ein starker Lichtstreuungseffekt erzeugt werden kann. Auch das französische Glas SON68FR zeigt allerdings etwas feinere tröpfchenförmige Entmischungen, die einen großen Abstand voneinander haben.

Gläser aus Mol mit unterschiedlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten sind für geringere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalte (10Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und 20Gew%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) phasentrennt. Im  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -reichen Glas (25Gew%) ist ein eindeutiger Nachweis einer metastabilen Phasentrennung mit der Abdrucktechnik nicht möglich gewesen. Hier wird, wie im Modellsystem  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , die Tröpfchengröße durch zunehmenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt stark verringert.  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR Messungen ergeben für alle drei Gläser leicht asymmetrische Peaks mit einem Maximum bei ca. 51ppm. Aluminium ist daher vierfach koordiniert. Da im Bereich um 0ppm keine Signale zu erkennen sind, kann oktaedrisch koordiniertes Al ausgeschlossen werden. Die Asymmetrie des  $^{27}\text{Al}$ -Signals ist wahrscheinlich auf Quadrupolareffekte zweiter Ordnung zurückzuführen (GEISINGER et al., 1988). ZIRL und GAROFALINI (1990) konnten ebenfalls in Natrium-Aluminosilikat-Gläsern kein 6-fach koordiniertes Aluminium nachweisen, obwohl ihre Gläser zum Teil  $R=\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisse von größer 1 enthielten. Die Änderung von physikalischen Effekten ließ sich alleine durch die Verringerung von nichtbrückenbildenden Sauerstoffionen (bis zu  $R=1$ ) und durch die Einführung von Sauerstoff-Triclustern für  $R>1$  erklären. Mit zunehmendem Al-Gehalt (Al/Si-Verhältnis) und zunehmendem Al/Na-Verhältnis fanden ZIRL und GAROFALINI (1990) eine Verkleinerung der mittleren Ringgröße. Das ist ein wichtiger Hinweis darauf, daß die mit der Vergrößerung der mittleren T-O-Abstände durch Al-O begleitenden  $\langle\text{T-O-T}\rangle$ -Winkelverkleinerungen aus energetischen Gründen andere Topologien, hier kleinere Ringe, zulassen. Es ist daher unwahrscheinlich, daß Aluminium in teilweise oktaedrischer Koordination in den Gläsern aus Mol vorliegt, obwohl SATO et al. (1991) in  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gläsern und McMILLAN und KIRKPATRICK (1992) in Magnesiumaluminosilikat-Gläsern 5- und 6-fach koordiniertes Al nachgewiesen haben.

Die drei Al-haltigen Gläser aus Mol haben ungefähr gleiche Gehalte an  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{CaO}$  (in mol%), während sich der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt auf Kosten des  $\text{B}_2\text{O}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Anteils erhöht. Unter Vernachlässigung des Ca-Anteils und der Annahme, daß nur tetraederisch koordiniertes Aluminium vorliegt und zum Ladungsausgleich Alkaliionen benötigt, zeigen die Differenzen  $(\text{Na}_2\text{O}+\text{Li}_2\text{O})-\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $=A$ ) an, daß für das Al-reichste Glas kaum Alkaliionen übrigbleiben, um  $\text{BO}_4$ -Gruppen zu bilden (Tabelle 32).

Die Verhältnisse  $A/\text{B}_2\text{O}_3$  liegen unter 0.5. Wenn die Beziehungen von DELL et al. (1983) für Natriumborosilikat- und von ZHONG et al. (1988) für Lithiumborosilikatgläser auch annähernd in diesen komplexen Systemen gelten, so würde der  $\text{BO}_4$ -Anteil von ca. 50% im MolAl10-Glas auf nur ca. 6% des gesamten Bors im MolAl25-Glas sinken. Möglicherweise ist diese strukturelle Veränderung, hervorgerufen durch hohen Al-Gehalt, verantwortlich für die abnehmende Ent-

mischungstendenz in den Mol-Gläsern. Auch hier ist es notwendig, die Untersuchungen unbedingt auf B- und Si-NMR-Messungen auszudehnen.

Tabelle 32: Zusammensetzung der Al-haltigen Gläser aus Mol und Modellrechnungen.			
Oxidgehalte in mol%	MolAl10-Glas	MolAl20-Glas	MolAl25-Glas
Li <sub>2</sub> O	8.05	7.41	7.04
Na <sub>2</sub> O	10.49	10.42	10.69
CaO	6.99	6.44	6.11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.04	23.98	22.77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>6.14</b>	<b>12.84</b>	<b>16.42</b>
SiO <sub>2</sub>	42.28	38.92	36.97
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	18.54	17.83	17.73
(Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O)-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =A	12.40	4.99	1.31
A/B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.476	0.208	0.058

## 4.2. Interpretation der NMR-Ergebnisse

<sup>11</sup>B-NMR-Untersuchungen in dieser Arbeit beziehen sich nur auf Gläser mit einem Alkali/Bor-Verhältnis von 1. Die Ergebnisse können daher alleine nicht in eine Systematik für den gesamten Zusammensetzungsbereich dieser Gläser münden. Sie müssen in Modelle eingebettet in ihrem Zusammenhang interpretiert werden. Zuerst werden N4-Ausbeuten und Baugruppenanteile in Funktion des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes für konstantes Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnis und BO<sub>3</sub>-Gehalte in Funktion des B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(A<sub>2</sub>O+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) für einen konstanten SiO<sub>2</sub>-Wert diskutiert. Anschließend werden (R, K)-Wertepaare innerhalb der metastabilen Mischungslücke für Natriumborosilikatgläser auf ihre BO<sub>4</sub>-Ausbeuten beschrieben.

Die N4-Anteile (relative BO<sub>4</sub>-Gehalte) für Natriumborosilikatgläser (Na:B=1:1) sinken mit abnehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt (Abb. 122). Aus der chemischen Zusammensetzung dieser Gläser und den BO<sub>4</sub>-Anteilen lassen sich die absoluten Gehalte der BO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BO<sub>4</sub><sup>-</sup> und SiO<sub>4</sub>-Baugruppen ermitteln. In der Abbildung 122 nehmen die SiO<sub>4</sub>-Gruppen mit sinkendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt ab. Absolute Mengen an BO<sub>3</sub><sup>-</sup> und BO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Gruppen steigen an. BO<sub>4</sub>-Gruppen nehmen aber langsamer zu als BO<sub>3</sub>-Gruppen, da das Verhältnis von BO<sub>3</sub> zu BO<sub>4</sub> sich mit sinkendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt zugunsten von BO<sub>3</sub> erhöht. Zusätzlich sind noch Daten einiger Gelgläser von VAN WÜLLEN (1993) eingezeichnet. Sie passen grob in den Verlauf der Anteile für Schmelzgläser hinein. Die N4-Ausbeuten von Gelgläsern sind abhängig von der Temperaturgeschichte. In den meisten Fällen sinkt der N4-Anteil mit steigender Temperatur der Wärmebehandlung des Gels. Eine signifikante Temperaturabhängigkeit der BO<sub>4</sub>-Ausbeuten für Schmelzgläser ist bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen und untersucht.

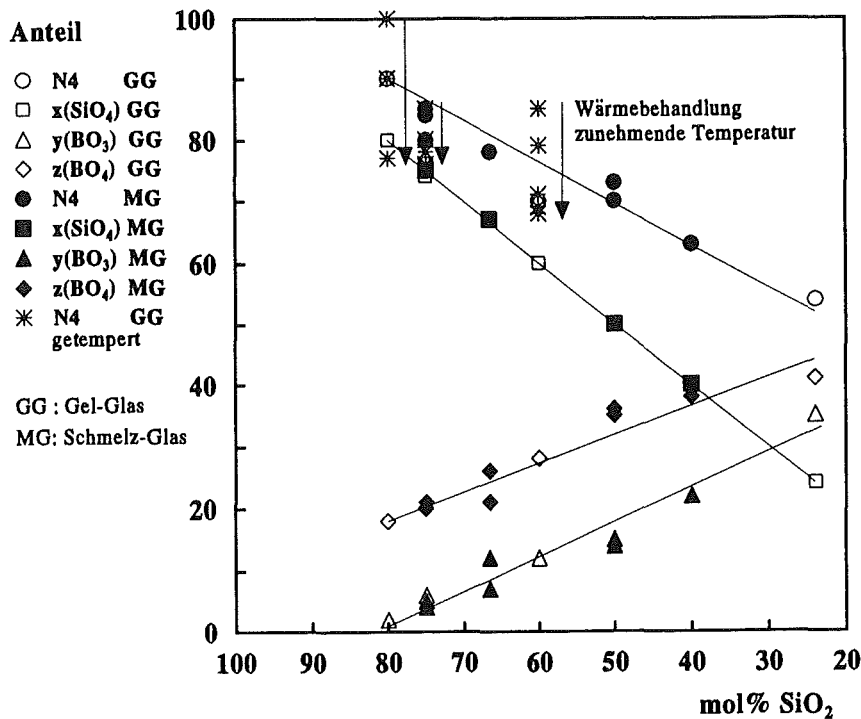


Abb. 122: Baugruppenanteile (relativ: N4, absolut: BO<sub>3</sub>, BO<sub>4</sub> und SiO<sub>4</sub>) für Natriumborosilikat-Schmelz- und -Gelgläser in Funktion des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes. Das Na/B-Verhältnis dieser Gläser ist 1.

Da in der Literatur von BUNKER et al. (1988) die N4-Ausbeuten für Natriumborosilikatgläser mit einem SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 60mol% und verschiedenen Na<sub>2</sub>O/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Verhältnissen mit mehreren Methoden bestimmt wurden (<sup>11</sup>B-, <sup>29</sup>Si-, <sup>17</sup>O-NMR, RAMAN), ist folgende Abbildung noch um Daten von DELL et al. (1983), um Daten der Lithiumborosilikatgläser von ZHONG et al. (1988) und um Daten dieser Arbeit für Natrium-, Li-haltiges Natrium- und Lithium-Borosilikatglas erweitert worden (Abb. 123). Aufgetragen wurden der relative Anteil der BO<sub>3</sub>-Gruppen (N3=100-N4) in Funktion des Molverhältnisses B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(A<sub>2</sub>O+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mit A=(Na, Li) für einen konstanten SiO<sub>2</sub>-Gehalt von 60mol%. BO<sub>3</sub>-Ausbeuten für Natriumborosilikat-, Li-haltiges Natriumborosilikat- und Lithiumborosilikatglas mit 60mol% SiO<sub>2</sub> (BO<sub>3</sub>/(A<sub>2</sub>O+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=50mol%) wurden zwischen experimentell bestimmten Werten interpoliert. Eigene BO<sub>3</sub>-Gehalte liegen für die Natriumborosilikatglas-Zusammensetzung gleich wie der <sup>11</sup>B-NMR-Wert von BUNKER et al. 1988) aber niedriger als der Modellwert von DELL et. al. (1983) und für die Lithiumborosilikatglas-Zusammensetzung auch niedriger als der entsprechende Modellwert nach ZHONG et al. (1988). Ausbeuten für Li-haltige Natriumborosilikatgläser sind aus der Literatur nicht bekannt. Unterschiedliche Meßverfahren liefern stark voneinander abweichende BO<sub>3</sub>-Gehalte. Die theoretische Betrachtung der BO<sub>3</sub>-Ausbeuten von Natriumborosilikatgläsern mit konstantem SiO<sub>2</sub>-Gehalt läßt sich mit Teilfunktionen beschreiben, da R- und K-Werte nach dem Modell von DELL et al. (1983) bei Variation des Na<sub>2</sub>O- und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehaltes in Bereiche unterschiedlicher Teilmodelle mit einem eigenen Algorithmus zur Berechnung der BO<sub>3</sub>-Gehalte geraten. Bei konstantem SiO<sub>2</sub>-Gehalt gibt es eine einfache Beziehung zwischen R und K, die sich leicht aus der chemischen Zusammensetzung und den Definitionen für R und K herleiten läßt.



$$K = (R + 1) \frac{SiO_2 [Mol\%]}{100 - SiO_2 [Mol\%]} \quad (51)$$

Mit  $SiO_2=60mol\%$  ist  $K = \frac{3}{2}(R+1)$  und  $R = \frac{2}{3}K - 1$ . (52)

Für  $R < \frac{1}{2} + \frac{1}{16} K = 0.655$  ist  $N3 = 100 - N4 = 100(1 - R)$ , (53)

für  $0.655 < R < \frac{1}{2} + \frac{1}{4} R = 1.4$  ist  $N3 = 100 - N4 = 100(1 - \frac{1}{2} - \frac{1}{16} K)$ , (54)

für  $1.4 < R < 3.876$  ist  $N3 = 100 - N4 = 100 \left[ 1 - \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{8+K}{8+4K} \right) \left( \frac{5}{3} K + 1 \right) \right] \right]$  (55)

$BO_3$ -Ausbeuten werden für  $R > 3.876$  negativ, Berechnungen machen dann keinen Sinn mehr. In Abbildung 123 ist die Ausbeute an  $BO_3$ -Gruppen in Funktion des  $A_2O/B_2O_3$ -Verhältnisses, in der Form  $100 B_2O_3/(A_2O+B_2O_3)$ , dargestellt. Experimentelle Daten zeichnen auch für Li-haltige Borosilikatgläser im Prinzip den durch das Modell von DELL et al. (1983) für Natriumborosilikatgläser vorgeschriebenen Verlauf nach. Diagramme dieser Art betonen die Information für konstanten  $SiO_2$ -Gehalt und erlauben den Verlauf der Ausbeuten von  $BO_3$ - oder  $BO_4$ -Einheiten mit der Variation im  $Na_2O/B_2O_3$ -Verhältnis zu verfolgen im Vergleich zu den üblicherweise verwendeten R vs. N4-Graphiken mit Linien konstanter K-Werte.

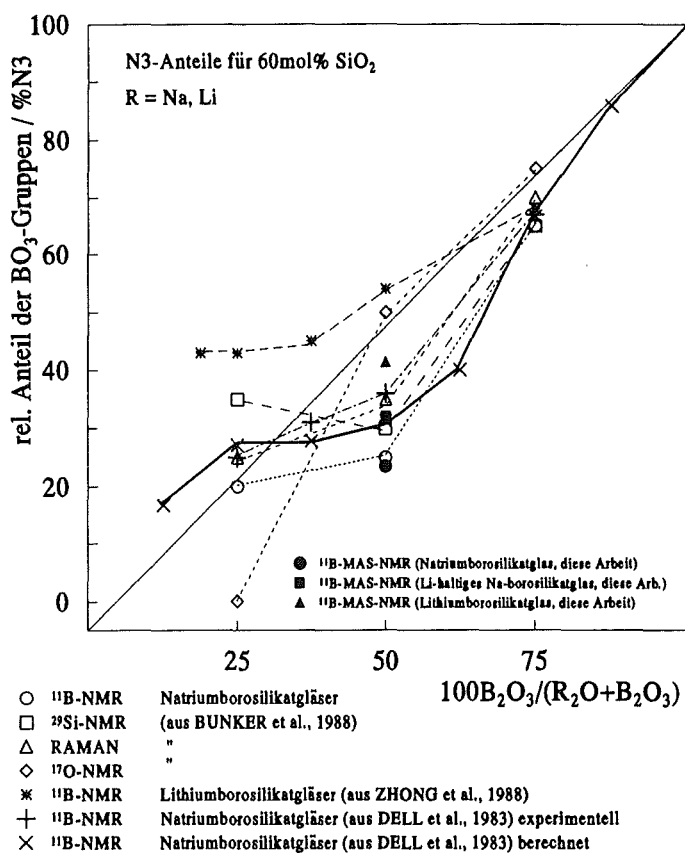
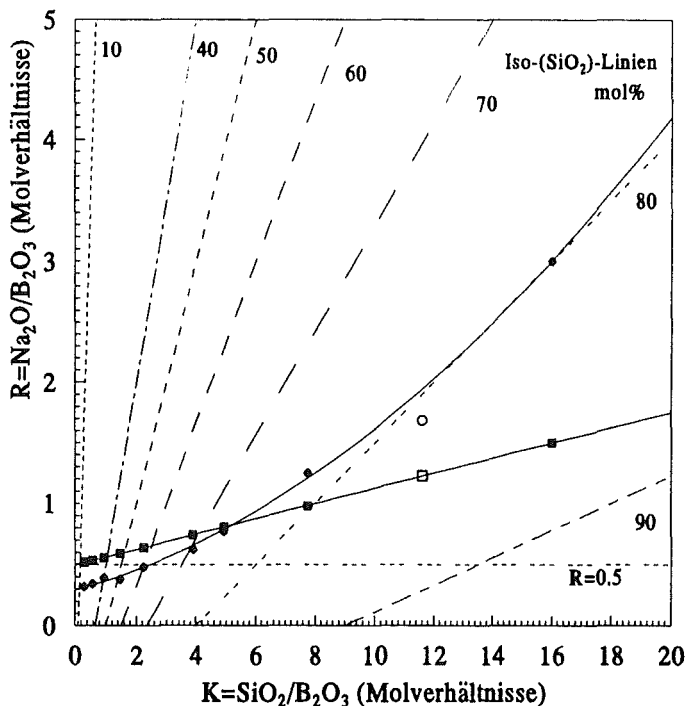


Abb. 123: Relativer Anteil der  $BO_3$ -Gruppen in Funktion des  $B_2O_3/(A_2O+B_2O_3)$ -Molverhältnisses mit  $A=(Na, Li)$  für einen konstanten  $SiO_2$ -Gehalt von 60mol%. Man kann eine Abweichung von der Geraden mit der Steigung 1 beobachten. Der Verlauf der experimentellen  $BO_3$ -Ausbeuten ist prinzipiell vergleichbar mit der Modellkurve für Natriumborosilikatgläser (dicke, durchgezogene Linie).

Modelle für die N4-Ausbeute nicht entmischter Gläser in Funktion der R- und K-Werte ( $R=Na_2O/B_2O_3$ ,  $K=SiO_2/B_2O_3$ ; Oxide in mol%) sind für das Natriumborosilikat-Glassystem von

YUN und BRAY (1978), YUN et al. (1979), XIAO (1981) und von DELL et al. (1983) und für das Lithiumborosilikat-Glassystem von ZHONG et al. (1989) entwickelt worden. Das neuere Modell der  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten für Natriumborosilikatgläser von DELL et al. (1983) soll auf seine Anwendbarkeit zur Beschreibung der metastabilen Mischungslücke überprüft werden. Deshalb wurden in Abbildung 124 das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (R) in Funktion des  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses (K) für die Grenze der metastabilen Mischungslücke ( $550^\circ\text{C}$  Isotherme) im  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System aufgetragen (gefüllte Kreise). Zu jedem R,K-Wertepaar wurde der  $R_{\text{max}}$ -Wert nach DELL et al. (1983) berechnet. Dieser Wert gibt für jeden K-Wert die maximal mögliche Ausbeute an  $\text{BO}_4$ -Gruppen an. Auch die Horizontale mit  $R=0.5$  ist eingezeichnet. Bis zu einem R-Wert von 0.5 ist die  $\text{BO}_4$ -Ausbeute gleich R und unabhängig von K. Wir sehen, daß bis zu einem Gehalt von ca. 60mol%  $\text{SiO}_2$  alle Zusammensetzungen in der Mischungslücke dieser Beziehung gehorchen. Von 60mol%  $\text{SiO}_2$  bis etwas über 70mol% verhält sich der Teil der Zusammensetzungen mit  $R>0.5$  weiterhin nach der Beziehung  $N_4=R$  bis zu dem Wert  $R=R_{\text{max}}$ . Für höhere  $\text{SiO}_2$ -Gehalte gibt es innerhalb der Mischungslücke Bereiche mit  $R>R_{\text{max}}$ . Das bedeutet, für solche Zusammensetzungen beginnt der  $\text{BO}_4$ -Gehalt wieder zu sinken. Es gibt daher innerhalb der Mischungslücke nach dem Modell von DELL et al. (1983) kein einheitliches Kriterium für die Bildung von  $\text{BO}_4$ -Gruppen, da das Wertepaar (R, K) den Mechanismus und damit die Ausbeute der  $\text{BO}_4$ -Anteile bestimmt. Die Entstehung metastabiler getrennter Phasen hängt nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch von der Temperatur ab. Deshalb können die Modelle für die  $N_4$ -Anteile das Entmischungsverhalten noch nicht erklären helfen, da bisher keine systematischen Untersuchungen der Temperaturabhängigkeiten von  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten vorliegen.



- R,K-Wertepaare für die Grenze der Mischungslücke im NBS-System nach GALAKHOV u. ALEKSEEVA (1977)
- $R_{\text{max}}$ -Werte (nach DELL et al., 1983) für die K-Werte der Grenze
- R,K-Wertepaar für Grenze der Mischungslücke nach HALLER et al. (1970)
- $R_{\text{max}}$ -Werte dazu

Abb. 124: R,K-Wertepaare für die Grenze der metastabilen Mischungslücke ( $550^\circ\text{C}$  Isotherme). Horizontale mit  $R=0.5$  ist eingezeichnet und die Gerade der  $R_{\text{max}}$ -Werte (DELL et al. 1983) für jedes R,K-Wertepaar der Grenze. Zur Orientierung sind noch die iso- $(\text{SiO}_2)$ -Linien dargestellt.

### Berechnung der Glasdichte nach FEIL und FELLER (1990) für Natriumborosilikatgläser

FEIL und FELLER (1990) führten Dichtemessungen an Natriumborosilikatglasreihen für unterschiedliche K-Werte in Funktion von R durch. Ihr Ziel war es, die Dichte über Volumenanteile von strukturellen Einheiten zu errechnen, die aus NMR-Messungen oder aus dem Modell von YUN et al. (1979), XIAO (1981) und DELL et al. (1983) erhalten werden können. In diesem Teilkapitel werden gemessene Dichten einiger Natriumborosilikatgläser mit den Modelldichten unter Berücksichtigung von berechneten und experimentell bestimmten  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten verglichen. Folgende Gleichung liegt dem Dichtemodell zugrunde:

$$\rho(R, K) = \rho(0) \frac{f_1 M_1 + f_2 M_2 + f_3 M_3 + f_4 M_4 + \frac{K}{2} M_{\text{Si}}(R, K)}{f_1 V_1 + f_2 V_2 + f_3 V_3 + f_4 V_4 + \frac{K}{2} V_{\text{Si}}(R, K)} \quad (56)$$

- $\rho(R, K)$  : Dichte der Natriumborosilikatgläser  
 $\rho(0)$  : Dichte von  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas ( $R=K=0$ ),  $1,823 \text{gcm}^{-3}$   
 $f_1$  bis  $f_4$  : Mengenanteile verschiedener Borat-Einheiten  
 $M_1$  bis  $M_4$  : relative Massen der verschiedenen Borat-Einheiten  
 $V_1$  bis  $V_4$  : Volumina der entsprechenden Borat-Einheiten  
 $M_{\text{Si}}, V_{\text{Si}}$  : relative Masse und Volumen eines  $\text{SiO}_4$ -Tetraeders

Die Größen  $M_{\text{Si}}$  und  $V_{\text{Si}}$  hängen von der Zusammensetzung der Natriumborosilikatgläser ab. Für Gläser mit  $R_{\text{max}} < R \leq R_{\text{d1}}$ <sup>1)</sup> gilt:

$$M_{\text{Si}}(R, K) = \frac{M_{\text{Si}} + \left[ 2 + \frac{(R - R_{\text{max}})}{K} \right] M_{\text{O}} + \frac{2(R - R_{\text{max}})}{K} M_{\text{Na}}}{M_{\text{B}} + 1.5 M_{\text{O}}} \quad (57)$$

$$V_{\text{Si}} = V_6 + N(K, R) dV_6 \quad (58)$$

$$N(K, R) = \frac{2(R - R_{\text{max}})}{K} \quad (59)$$

FEIL und FELLER (1990) bestimmten über least squares Rechnungen die relativen Volumina der verschiedenen Borat-Einheiten und zwei Volumina, die das silikatische Netzwerk charakterisieren.

$$\begin{aligned} M_1 &= 1, M_2 = 1.89, M_3 = 1.89, M_4 = 2.781 \\ V_1 &= 0.95, V_2 = 1.25, V_3 = 1.62, V_4 = 2.12 \\ V_6 &= 1.32, dV_6 = 0.55. \end{aligned}$$

1) Nach DELL et al. (1983) wird  $\text{Na}_2\text{O}$  in Natriumborosilikatgläsern bis  $R=0.5$  zur Bildung von  $\text{BO}_4$ -Einheiten in einem Borat-Netzwerk verwendet. Im Bereich von  $0.5 \leq R \leq 0.5 + K/16 = R_{\text{max}}$  werden zusätzlich und teilweise auf Kosten der die  $\text{BO}_4$ -Anteile enthaltenen Diborateinheiten im Boratnetzwerk Reedmergnerit-Gruppen angenommen. Der Anteil der  $\text{BO}_4$ -Gruppen im B-Netzwerk und der Anteil der Reedmergnerit-Gruppen bleibt für  $0.5 + K/16 \leq R \leq 0.5 + K/4 = R_{\text{d1}}$  konstant. Es entstehen nichtbrückenbindende Sauerstoffe an den Reedmergnerit-Gruppen. Erst für  $0.5 + K/4 \leq R \leq 2 + K$  verringern sich die  $\text{BO}_4$ -Gruppen im Boratnetzwerk und im Silikatnetzwerk.

Im Bereich  $R_{\max} < R \leq R_{d1}$  gilt für die Mengenanteile der verschiedenen Borat-Einheiten:

- $f_1 = 1 - R_{\max}$  (BO<sub>3</sub>-Einheit, nur brückenbildende Sauerstoffe)
- $f_2 = R_{\max}$  (BO<sub>4</sub>-Einheit, nur brückenbildende Sauerstoffe)
- $f_3 = 0$  (BO<sub>3</sub>-Einheit, ein nicht brückenbildender Sauerstoff)
- $f_4 = 0$  (BO<sub>3</sub>-Einheit, zwei nicht brückenbindende Sauerstoffe)

Bei Verwendung von Meßwerten können der  $f_2$ - und der  $f_1$ -Wert aus dem N4-Anteil errechnet werden ( $f_2 = N4$ ,  $f_1 = 1 - f_2$ ).

Die Natriumborosilikatgläser dieser Arbeit liegen im Bereich  $R_{\max} < R \leq R_{d1}$  mit  $R=1$ . Die Gleichung für die Dichte  $\rho(1, K)$  vereinfacht sich deshalb zu:

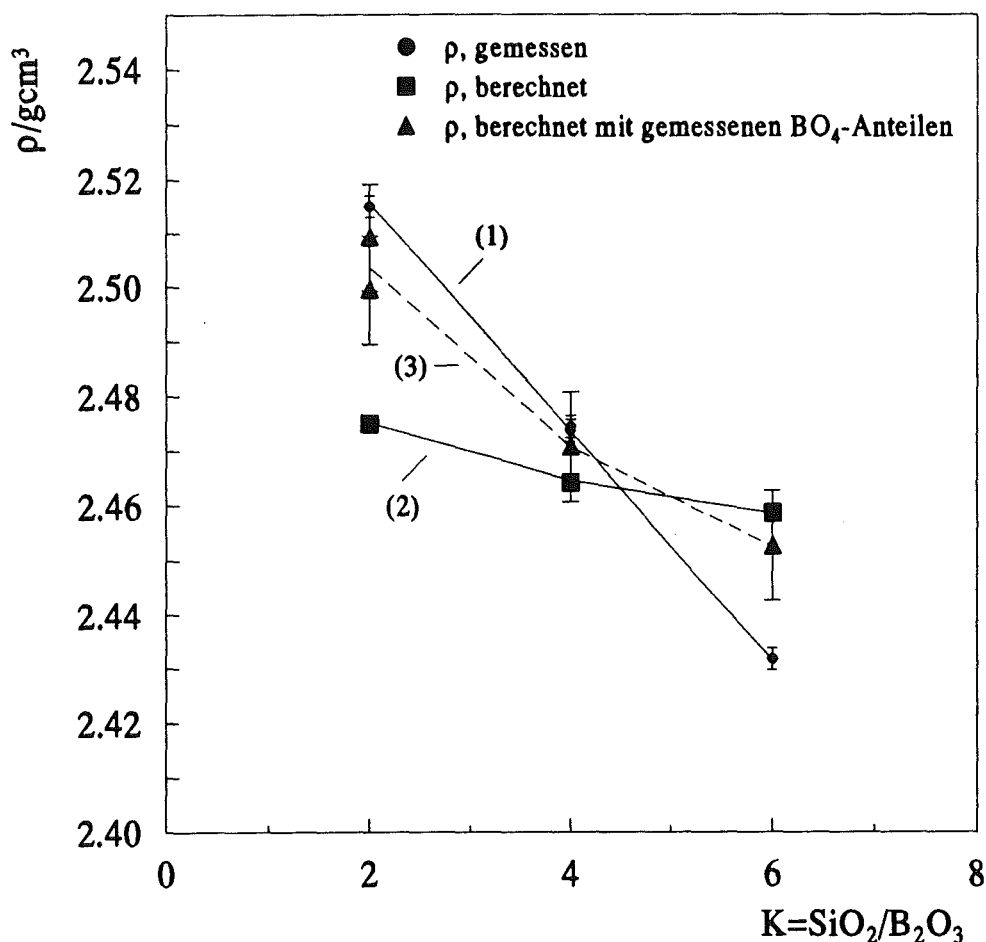
$$\rho(1, K) = \rho(0) \frac{0.89f_2 + 1 + \frac{K}{2} M_{Si}(1, K)}{0.3f_2 + 0.95 + \frac{K}{2} V_{Si}(1, K)} \quad (60)$$

$M_{Si}$  und  $V_{Si}$  können aus den entsprechenden K- und  $R_{\max}$ -Werten für  $R=1$  erhalten werden. Der Wert für  $f_2$  kann a) aus der Beziehung  $f_2 = R_{\max}$  für meine Gläser nach dem Modell von YUN et al. (1979), XIAO (1981) und DELL et al. (1983) oder b) aus  $f_2 = N4$  aus den <sup>11</sup>B-MAS-NMR-Messungen ermittelt werden. In Tabelle 33 sind die gemessenen und aus a) und b) berechneten Dichten der Gläser NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> und NaBSiO<sub>4</sub> gegenübergestellt.

Tabelle 33: Vergleich gemessener und berechneter Dichten von drei Natriumborosilikatgläsern. Die Dichten sind nach FEIL und FELLER (1990) berechnet worden.										
Probe		$f_2$	R	K	$R_{\max}$	$R_{d1}$	$M_{Si}(R, K)$	$N(R, K)$	$V_{Si}(R, K)$	$\rho/\text{gcm}^{-3}$
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> (B2548)	a)	0.875	1.0	6.0	0.875	2.0	1.7632	0.0417	1.342917	2.4585
	b)	0.84	1.0	6.0	0.875	2.0	1.7632	0.0417	1.342917	2.4526
	c)									2.4317(4)
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> JG241192.1	a)	0.75	1.0	4.0	0.75	1.5	1.8374	0.125	1.38875	2.4640
	b)	0.78	1.0	4.0	0.75	1.5	1.8374	0.125	1.38875	2.4707
	c)									2.4743(20)
NaBSiO <sub>4</sub> JG231092.4	a)	0.625	1.0	2.0	0.625	1.0	2.0600	0.375	1.52625	2.4748
	b1)	0.73	1.0	2.0	0.625	1.0	2.0600	0.375	1.52625	2.5091
	c1)									2.5150(12)
JG031192.1	b2)	0.70	1.0	2.0	0.625	1.0	2.0600	0.375	1.52625	2.4994
	c2)									2.5150(9)

a)  $f_2 = R_{\max}$  nach den Modellen von YUN et al. (1979), XIAO (1981) und DELL et al. (1983)  
 b)  $f_2 = N4$  aus <sup>11</sup>B-MAS-NMR-Messungen  
 c) mit der Dichtegradientensäule gemessene Werte

Die gemessenen und berechneten Dichten sind in Abbildung 125 in Funktion der K-Werte aufgetragen. Berechnete Dichten liegen näher an den gemessenen Werten, wenn die experimentell bestimmten  $\text{BO}_4$ -Anteile ( $\text{BO}_4$ -Gehalte) berücksichtigt werden (max.  $\pm 0.02 \text{ gcm}^{-3}$  mit experimentellen  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten, max.  $\pm 0.04 \text{ gcm}^{-3}$  streng nach Modell). Die Übereinstimmung von Modelldichten mit den gemessenen Werten liegt bei FEIL und FELLER (1990) im Bereich bis maximal  $\pm 0.06 \text{ gcm}^{-3}$ . Dichten, die nur nach den Modellen von FEIL und FELLER (1990), YUN et al. (1979), XIAO (1981) und DELL et al. (1983) berechnet wurden, zeigen einen zu flachen Verlauf für Gläser mit  $R=1$ : Für kleine  $\text{SiO}_2$ -Gehalte sind die Werte zu niedrig, für größere  $\text{SiO}_2$ -Gehalte zu hoch. Als maximaler Fehler der Meßwerte wurden Abweichungen von  $\pm 0.002 \text{ gcm}^{-3}$  angenommen. Die Fehler für die unter Berücksichtigung der gemessenen  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten (Fehler  $\pm 5\%$ ) resultierenden Dichten wurde auf  $\pm 0.01 \text{ gcm}^{-3}$  abgeschätzt. Modelldichten für Natriumborosilikatgläser in dieser Arbeit stimmen mit gemessenen Werten nur dann gut überein, wenn auch die experimentellen  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten berücksichtigt werden.



**Abb. 125:** Dichten von Natriumborosilikatgläsern in Funktion des  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Molverhältnisses. Kurve 1: Mit der Dichtegradientensäule gemessene Dichten; Kurve 2: Nach den Modellen von YUN et al. (1979), XIAO (1981), DELL et al. (1983) und FEIL und FELLER (1990) berechnete Dichten; Kurve 3: Nach den Modellen von YUN et al. (1979), XIAO (1981), DELL et al. (1983) und FEIL und FELLER (1990) berechnete Dichten unter Einbeziehung der  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten aus eigenen NMR-Messungen.

### 4.3. Diskussion der Röntgenuntersuchungen

Im Kapitel WAXS-Untersuchungen wurden zunächst mittlere Breiten der TPSMR in Funktion des B/Si- bzw. B/Ge-Molverhältnisses aufgetragen. Diese Darstellungsweise unterscheidet aber nicht zwischen Alkaliborosilikat- und Alkaliborogermanat-Gläsern mit gleichen B/Si- bzw. B/Ge-Verhältnissen. Deshalb ist es für eine gemeinsame Darstellung sinnvoll, mittlere Breiten von TPSMR in Funktion des mittleren  $\langle T-O \rangle$ -Abstandes für tetraedrische Baugruppen aufzutragen, da der Hauptanteil der Glasgerüste durch tetraedrisch koordinierte Polyeder aufgebaut wird. Die  $\langle T-O \rangle$ -Abstände sind auch mit den T-O-T-Winkeln korreliert. Aber wie in den  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Untersuchungen gezeigt, sind erhebliche Anteile an  $\text{BO}_3$ -Gruppen, besonders in den  $\text{SiO}_2$ -ärmeren Natriumborosilikatgläsern vorhanden, die zur Berechnung des  $\text{BO}_4$ -Anteils vom Gesamtborgehalt abgezogen werden müssen und damit nicht berücksichtigt werden. Der mittlere Tetraeder-Sauerstoffabstand (unkorrigiert und NMR-korrigiert) aus den  $\text{SiO}_4$ -, bzw.  $\text{GeO}_4$ - und  $\text{BO}_4$ -Tetraedern,  $\langle T-O \rangle$ , errechnet sich dann zu:

$$\langle T-O \rangle_{\text{unkorr.}} = \frac{B_{\text{ges}}}{B_{\text{ges}} + T_{\text{Si,Ge}}} \langle B-O \rangle + \frac{T_{\text{Si,Ge}}}{B_{\text{ges}} + T_{\text{Si,Ge}}} \langle T_{\text{Si,Ge}}-O \rangle \quad (61)$$

$$\langle T-O \rangle_{\text{korr.}} = \frac{\text{BO}_4}{\text{BO}_4 + T_{\text{Si,Ge}}\text{O}_4} \langle B-O \rangle + \frac{T_{\text{Si,Ge}}\text{O}_4}{\text{BO}_4 + T_{\text{Si,Ge}}\text{O}_4} \langle T_{\text{Si,Ge}}-O \rangle \quad (62)$$

Für  $\langle T-O \rangle_{\text{unkorr.}}$  wird das gesamte Bor in tetraedrischer Koordination angenommen. Für die korrigierten Werte wird der tatsächliche  $\text{BO}_4$ -Anteil berücksichtigt. In Al-haltigen Gläsern, wie zum Beispiel im  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas und in den Mol-Gläsern liegt Aluminium tetraedrisch vor (GEISINGER et al., 1988;  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Messungen an Mol-Gläsern). Die Gleichungen für mittlere  $\langle T-O \rangle$ -Abstände müssen dann um den entsprechenden Term für Aluminium erweitert werden. Für die Gläser aus Mol und aus dem KfK sind die  $\text{BO}_3$ -Anteile noch nicht bekannt, so daß hier nur unkorrigierte mittlere  $\langle T-O \rangle$ -Abstände berechnet werden können. Ti liegt wahrscheinlich ebenfalls vierfach mit Sauerstoff koordiniert vor. Mittlere T-O-Abstände wurden für Ti-haltige Gläser mit und ohne Berücksichtigung des Ti-O-Abstandes berechnet. Größen der TPSMR und mittlere  $\langle T-O \rangle$ -Werte der Modell- und KfK-Gläser finden sich in den Tabellen 31 und 32 im Anhang. Die Berechnungen der mittleren  $\langle T-O \rangle$ -Abstände haben hier nur ungefähren Charakter und können nicht als absolutes Maß angesehen werden. Zur genauen Bestimmung der Abstände bedarf es aufwendiger Meßmethoden wie Schwingungsspektroskopie oder EXAFS-Untersuchungen sowie Molekular-Orbitaler-Berechnungen (NAVROTSKY et al., 1985; GEISINGER et al., 1985). Es muß auch darauf hingewiesen werden, daß hier verwendete mittlere  $\langle T-O \rangle$ -Abstände streng nur für die Pauschalzusammensetzung der Gläser gelten. Wenn chemisch komplizierte Gläser aus mindestens zwei TPSMR aufgebaut sind, die mit großer Sicherheit in ihrer Zusammensetzung unterschiedlich sein werden, gibt es für jeden TPSMR einen mittleren  $\langle T-O \rangle$ -Abstand, so daß die mittleren Breiten der TPSMR eines Glases im  $(r, \langle T-O \rangle)$ -Diagramm

nicht übereinander plotten sollten. Mittlere  $\langle T-O \rangle$ -Abstände für einzelne TPSMR können nicht angegeben werden, da deren chemische Zusammensetzungen bis jetzt nicht bestimmbar sind.

### *Diskussion der TPSMR in den Modellgläsern*

In Abbildung 126a sind mittlere Breiten der TPSMR für die  $SiO_2$ -,  $GeO_2$ -Referenzgläser,  $NaAlSi_3O_8$ -Glas, Natriumborosilikat- und Natriumborogermanatgläser in Funktion des unkorrigierten mittleren  $\langle T-O \rangle$ -Abstandes aufgetragen. Es ergeben sich die schon bekannten Verläufe aber mit veränderter Abszisse. Natriumborosilikat- und Natriumborogermanatgläser plotten jetzt nicht mehr aufeinander, sondern sind hauptsächlich wegen des großen Unterschiedes im Si-O- und Ge-O-Abstand voneinander getrennt. Auch die mittleren Breiten der TPSMR des  $NaAlSi_3O_8$ -Glases sind auf der Abszisse parallel verschoben und liegen nun zwischen  $SiO_2$ - und  $GeO_2$ -Glas. NMR-korrigierte  $\langle T-O \rangle$ -Abstände werden für hohe  $B_2O_3$ -Gehalte überproportional zu höheren Werten verschoben, da durch den Abzug des  $BO_3$ -Gehaltes der Anteil des kurzen B-O-Abstandes am Mittelwert geringer wird (Abb. 126b). Für die Li-haltigen Natriumborosilikat- und Natriumborogermanat-Gläser und für die Lithiumborosilikat- und -germanat-Gläser sind nur noch die mittleren Breiten der TPSMR in Funktion des NMR-korrigierten  $\langle T-O \rangle$ -Abstandes dargestellt (Abb. 127 und 128).

$SiO_2$ -Glas besteht chemisch nur aus einer oxidischen Komponente. Deshalb sind die beiden TPSMR im  $SiO_2$ -Glas chemisch gleich, sie müssen sich daher in ihrer Topologie unterscheiden. Für Gläser mit mehr als einer oxidischen Komponente und mindestens zwei TPSMR werden TPSMR chemisch unterschiedlich zusammengesetzt sein. Die Verteilung der oxidischen Komponenten auf die einzelnen TPSMR kann aus der Intensitätsfunktion des FSDP nicht abgeleitet werden. Auch mikroskopische Analysemethoden eignen sich nicht, da die Ausdehnung der TPSMR mit maximal  $7\text{\AA}$  zu gering ist. Hinweise auf die Zusammensetzung der TPSMR können durch Vergleiche mit chemisch einfacheren Glassystemen erhalten werden. Eine Zusammenstellung der Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Gläsern finden sich bei WRIGHT und ZEIL (1974) und bei WRIGHT und LEADBETTER (1976). Streuexperimente mit elastischen Neutronen an der Glasfritte VG98/12.2 und an  $NaAlSi_3O_8$ -Glas zeigten, daß die FSDPs ebenfalls in 2-3 Peaks (TPSMR) zerlegt werden können (PENTINGHAUS und OHMS-BREDEMAN, persönl. Mitt.). In Tabelle 34 sind mittlere Breiten der TPSMR aus Abbildungen von Intensitätsfunktionen in verschiedenen Veröffentlichungen bestimmt und mit einigen mittleren Breiten der TPSMR von Gläsern in dieser Arbeit verglichen worden. Die Maxima der FSDPs mußten aus den Intensitätsfunktionen abgelesen werden, da das Verfahren der Analyse von TPSMR bisher kaum auf Gläser dieser Art angewendet wurde. Mittlere Breiten sind wegen der eingeschränkten Ablesegenauigkeit der Maxima aus den Literaturkopien mit einem großen Fehler behaftet (geschätzter Fehler für  $r$ : ca.  $\pm 0.1\text{\AA}$ ). Literaturwerte für mittlere Breiten des Haupt-TPSMR (TPSMR aus den intensivsten Peaks) in  $SiO_2$ -Glas stimmen gut mit dem Wert aus dieser Arbeit überein. Röntgenographische Untersuchungen an  $B_2O_3$ -Glas sind hier nicht durchgeführt worden. Mittlere Breiten aus den Arbeiten von WARREN et al. (1936) und MOZZI und WARREN (1970) für  $B_2O_3$ -Glas sind

mit 5.26Å und 5.15Å ungefähr gleich oder etwas niedriger als entsprechende Werte für SiO<sub>2</sub>-Glas. Sehr gut überein stimmen Daten dieser Arbeit mit den Breiten für große und kleine TPSMR im GeO<sub>2</sub>-Glas, die aus BONDOT (1974) abgeleitet wurden. Die Größen der TPSMR für Natriumsilikatgläser, die aus GUAKER und URNES (1972, 1973) und aus ANDERSEN und URNES (1975) bestimmt wurden, verkleinern sich im Bereich von 15mol% Na<sub>2</sub>O bis 30mol% Na<sub>2</sub>O von ca. 5Å auf 4.64Å. Für 25mol% Na<sub>2</sub>O und 30mol% Na<sub>2</sub>O ist der FSDP aufgespalten. Natriumsilikatgläser mit 15mol% Na<sub>2</sub>O, liegen im Bereich wo metastabile Phasentrennung möglich ist. In den Veröffentlichungen von GUAKER und URNES (1972, 1973) sind darüber aber keine Angaben gemacht worden. Eigene Messungen an Natriumgermanatgläsern ergeben zunächst ebenfalls eine Abnahme der Größe mittlerer Breiten. Untersuchungen der Strukturordnung mittlerer Reichweite der Natriumborosilikat- und Natriumborogermanat-Gläser zeigen eine signifikante Verkleinerung der Haupt-TPSMR mit sinkendem SiO<sub>2</sub>- bzw. GeO<sub>2</sub>-Gehalt, das heißt hier mit steigendem Na<sub>2</sub>O- und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt. Es ist daher wahrscheinlich, daß in diesen Gläsern die Haupt-TPSMR SiO<sub>2</sub>-reich und Na<sub>2</sub>O-haltig, aber B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-arm sind, während TPSMR mit großer mittlerer Breite B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reich und SiO<sub>2</sub>-arm sein müßten. Leider liegen mir bisher noch keine Daten über binäre Natriumborat- und Borosilikat-Gläser vor. Haupt-TPSMR in den Natriumborogermanatgläsern, deren mittlere Breiten mit zunehmendem Na<sub>2</sub>O- und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt sinken, werden analog zu den Natriumborosilikatgläsern GeO<sub>2</sub>-reich, Na-haltig und B-arm sein. Entsprechend GeO<sub>2</sub>-arm und B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reich müssen dann die großen TPSMR aufgebaut sein. Ungeklärt bleibt noch die Bedeutung und Zusammensetzung der kleinen TPSMR, deren mittlere Breiten im Bereich interatomarer Si-Si- und Ge-Ge-Abstände liegen. Große TPSMR konnten meistens nur in den SiO<sub>2</sub>- bzw. GeO<sub>2</sub>-armen Gläsern nachgewiesen werden. Diese Beobachtung verstärkt die Annahme, daß es sich hier um die B-reichen, SiO<sub>2</sub>- bzw. GeO<sub>2</sub>-armen TPSMR handelt. Diese Interpretation soll nicht mehr als ein Versuch sein, Analogien herzustellen und mögliche Zuordnungen zu treffen. Die mittleren Breiten der TPSMR unterscheiden sich in den Alkaliborogermanatgläsern stärker als in den entsprechenden Alkaliborosilikatgläsern. Die Aufspaltung des FSDP in mehrere Maxima ist für die Na-haltigen Gläser deutlicher zu erkennen als für die Li-reichen und Na-freien Gläser. Da fast alle Li-haltigen Gläser entmischt sind und aus mindestens zwei amorphen Phasen bestehen, ist die Einteilung in zwei oder drei TPSMR zunächst nur formal zu verstehen. FSDPs diese Gläser werden wahrscheinlich wesentlich komplizierter aufgebaut sein, als die unentmischter Gläser.



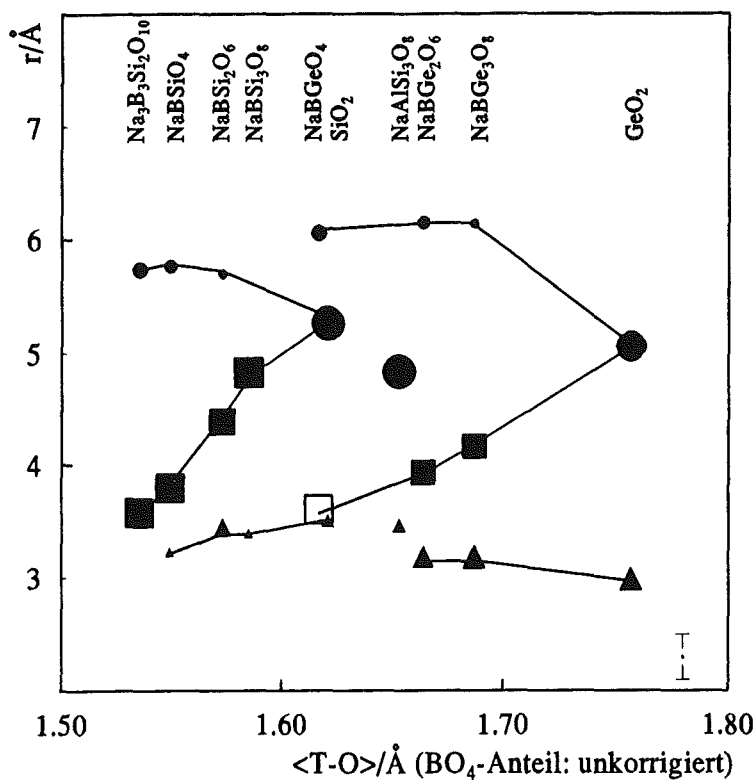


Abb. 126a: Mittlere Breiten der TPSMR für  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{GeO}_2$ - und  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas, für Natriumborosilikat- und Natriumborogermanat-Gläser in Funktion des mittleren, unkorrigierten  $\langle\text{T-O}\rangle$ -Abstandes. Darstellende Punkte der TPSMR in den Natriumborogermanatgläsern plotten zu höheren  $\langle\text{T-O}\rangle$ -Werten als entsprechende Punkte für Natriumborosilikatgläser.

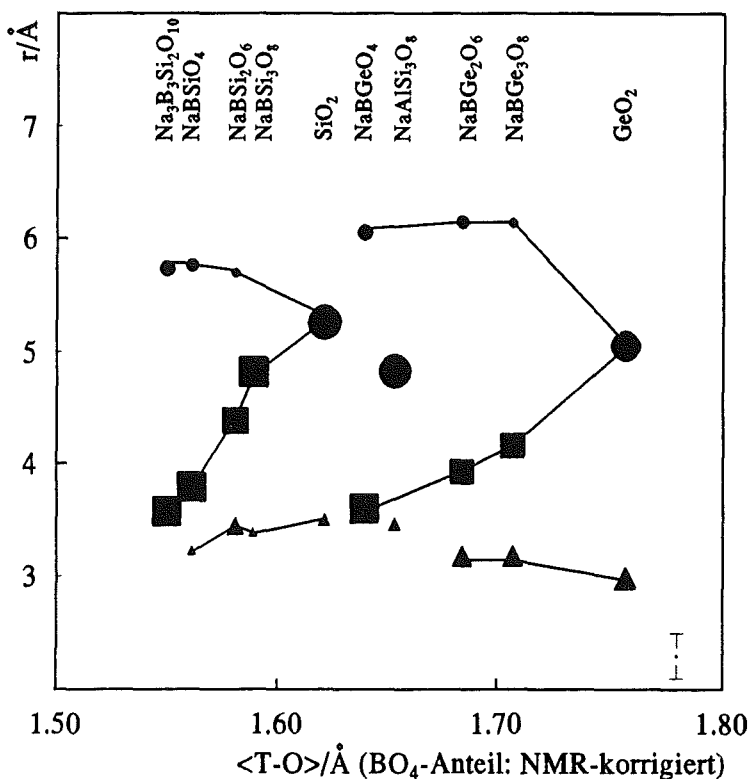


Abb. 126b: Mittlere Breiten der TPSMR für  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{GeO}_2$ - und  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas, für Natriumborosilikat- und Natriumborogermanat-Gläser in Funktion des mittleren, NMR-korrigierten  $\langle\text{T-O}\rangle$ -Abstandes. Die Abszissenwerte der B-reichen Gläser rücken näher an die der entsprechenden Referenzgläser heran.

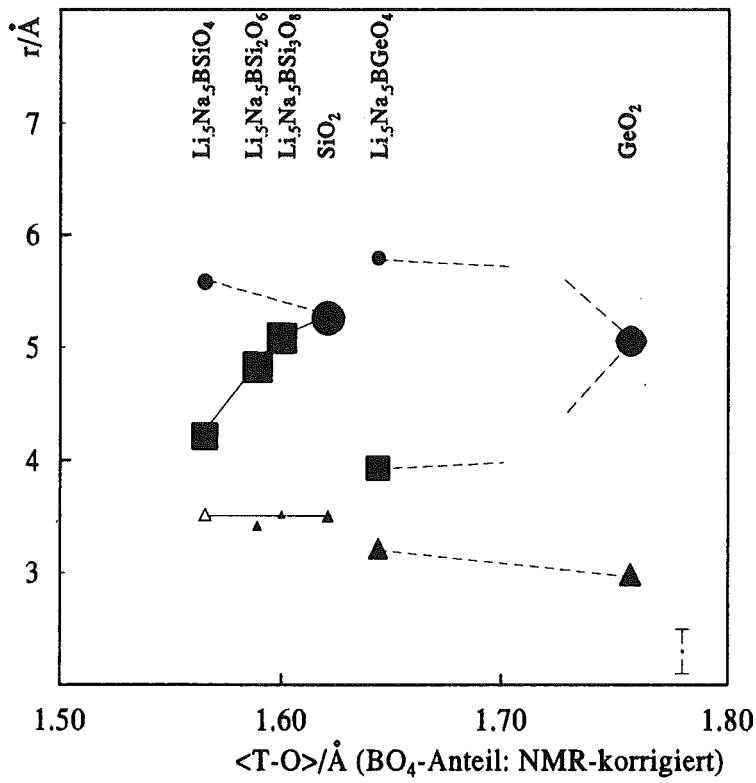


Abb. 127: Mittlere Breiten der TPSMR für  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{GeO}_2$ -Glas und für Li-haltige Natriumborosilikat- und Natriumborogermanat-Gläser in Funktion des mittleren, NMR-korrigierten  $\langle T-O \rangle$ -Abstandes.

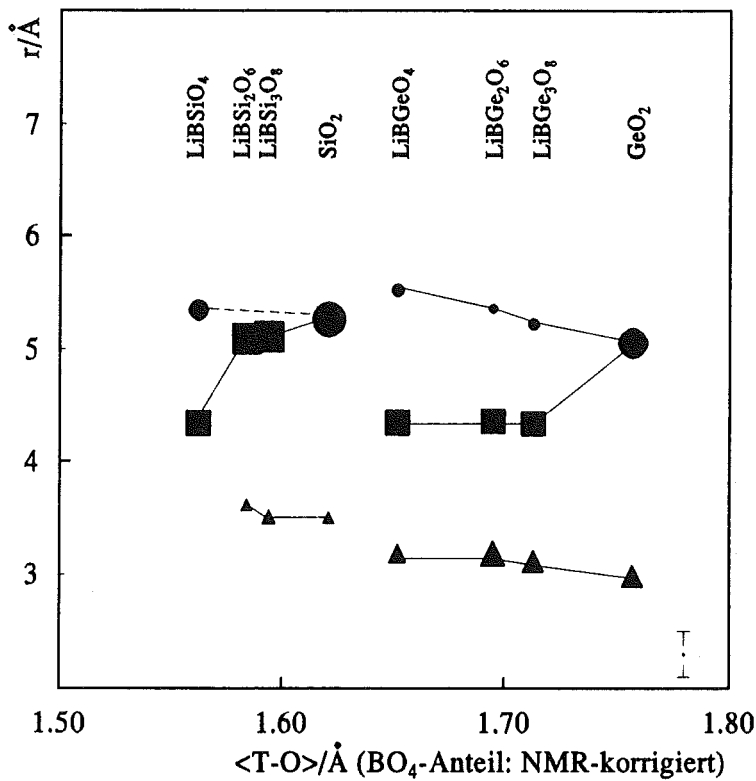


Abb. 128: Mittlere Breiten der TPSMR für  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{GeO}_2$ -Glas und für Lithiumborosilikat- und Lithiumborogermanat-Gläser in Funktion des mittleren, NMR-korrigierten  $\langle T-O \rangle$ -Abstandes.

Tabelle 34: Mittlere Breiten der TPSMR von SiO <sub>2</sub> -, B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -, SiO <sub>2</sub> -Glas und einigen Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> -Gläsern: Berechnet aus Streukurven aus der Literatur und Daten dieser Arbeit.			
Zusammensetzung	TPSMR r/Å	TPSMR r/Å	Quelle
SiO <sub>2</sub>	5.26		WARREN et al., 1936
	5.29		MOZZI und WARREN, 1969
	5.26	3.50	diese Arbeit
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.26		WARREN et al., 1936
	5.15		MOZZI und WARREN, 1970
GeO <sub>2</sub>	5.05	2.97	BONDOT, 1974
	5.05	2.98	diese Arbeit
15Na <sub>2</sub> O, 85SiO <sub>2</sub>	5.13		GUAKER und URNES, 1972
	5.00		GUAKER und URNES, 1972
	4.98		ANDERSEN und URNES, 1975
25Na <sub>2</sub> O, 75SiO <sub>2</sub>	4.726		GUAKER und URNES, 1973
30Na <sub>2</sub> O, 70SiO <sub>2</sub>	4.64	3.70	GUAKER und URNES, 1973
33Na <sub>2</sub> O, 67SiO <sub>2</sub>	4.59		HOFFMANN et al., 1966
	4.65	3.70	PORAI-KOSHITS, 1958

#### *Diskussion der TPSMR in Gläsern aus Mol, aus dem KfK und einiger Standardgläser*

Intensitätsfunktionen des FSDP der Gläser aus dem belgischen Mol mit verschiedenen Al-Gehalten sind kaum in ihren Verläufen unterscheidbar (Abb. 22, Anhang: Röntgen). Auch die Bestimmung der mittleren Breiten der TPSMR aus drei angepaßten Split-P7-Funktionen zeigt nur geringe Schwankungen (Abb. 129). Kleine und große TPSMR haben nahezu die gleichen Breiten wie im SiO<sub>2</sub>-Glas. Aber die Flächenanteile der angepaßten Peaks sind bei den Mol-Gläsern für große TPSMR geringer und für kleine TPSMR (Ausnahme: Mol Al10-Glas) höher als die entsprechenden Anteile für das SiO<sub>2</sub>-Glas. Die größte relative Fläche haben die TPSMR mittlerer Größe der Mol-Gläser. Für SiO<sub>2</sub>-Glas konnten solche TPSMR nicht aus dem FSDP extrahiert werden. Eine Zuordnung von Koordinationspolyedern zu den einzelnen TPSMR ist bisher nicht abzusehen, da diese Gläser chemisch zu kompliziert aufgebaut sind.

FSDPs von Grundgläsern aus dem KfK zur Entsorgung radioaktiver Abfälle konnten in der Regel mit Anpassungen von drei asymmetrischen Split-P7-Funktionen gut simuliert werden. Die Röntgendiagramme dieser Gläser sind in Abbildung 23 (Anhang: Röntgen) gezeichnet. Der FSDP der Gläser NRI B-14 und VG98/12.2 ist stark asymmetrisch zu kleineren 2θ-Werten im Gegensatz zu den meisten anderen Gläser wie SiO<sub>2</sub>-, NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-, NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas und andere Grundgläser (WAK1D5, SM513FR, SWA752). Das bedeutet die Flächenanteile der großen TPSMR sind in diesen Gläsern geringer als Flächenanteile für kleine TPSMR und TPSMR mittlerer Größe. Die Breite der TPSMR ist in Abbildung 130 in Funktion des mittleren <T-O>-Abstandes aufgetragen.

Auch diese Gläser sind chemisch zu kompliziert, um den TPSMR Koordinationspolyeder zuzuordnen zu können. Große und kleine TPSMR haben ähnliche Breiten wie im  $\text{SiO}_2$ -Glas. TPSMR mittlerer Größe sind wie bei den MolAl-Gläsern aus den Peakanspassungen mit den größten Flächenanteilen bestimmt worden. Ihre Breiten liegen aber etwas niedriger als die Breiten entsprechender TPSMR in den MolAl-Gläsern.

Der FSDP eines Kalk-Natron-Glases (G74) besteht deutlich aus zwei Maxima (Abb. 24, Anhang: Röntgen). Äußerst interessant ist die Verschiebung der Breite des großen TPSMR im Glas G74 (Kalk-Natron-Glas) zu einem geringeren Wert als im  $\text{SiO}_2$ -Glas (Abb. 131). Das bedeutet, Calcium oder Natrium (oder auch beide) verursachen eine Reduzierung der Größe dieses TPSMR, während die Werte der kleinen TPSMR im  $\text{SiO}_2$ - und im G74-Glas fast gleich sind. Für  $\text{SiO}_2$ -Glas ist die Breite des kleinen TPSMR aus einer Peakanspassung mit sehr geringem Flächenanteil bestimmt worden, während beim G74-Glas die Fläche dieses Peaks ungefähr 3.4 mal so groß ist wie die entsprechende Fläche in der Anpassungsfunktion für das  $\text{SiO}_2$ -Glas. Eine einfache Erklärung gibt es hierfür noch nicht. Die Dichte eines solchen Kalk-Natron-Glases liegt mit  $2.506\text{gcm}^{-3}$  (BANSAL und DOREMUS, 1986) wesentlich höher als die von reinem  $\text{SiO}_2$ -Glas. Sein Molvolumen liegt mit  $23.31\text{cm}^3/\text{mol}$  niedriger als das Molvolumen für ein  $\text{SiO}_2$ -Glas ( $27.80\text{cm}^3/\text{mol}$ ). Möglicherweise wird der Haupt-TPSMR im Kalk-Natron-Glas durch eine Reduzierung des mittleren T-O-T-Winkels durch im Glas vorhandene Na- und Ca-Ionen verkleinert.

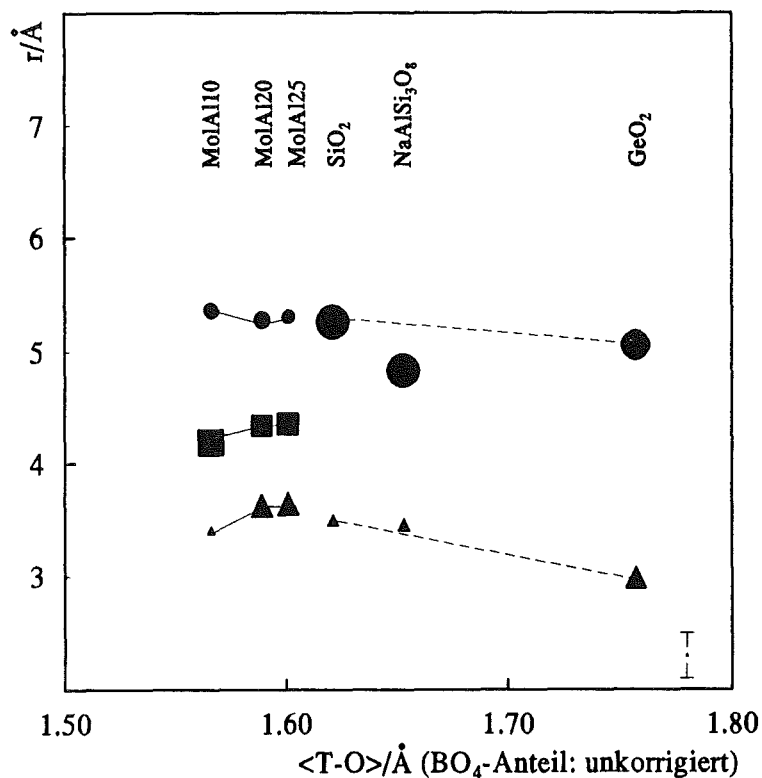


Abb. 129: Mittlere Breiten von TPSMR der MolAl-Gläser und zum Vergleich mittlere Breiten für  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{GeO}_2$ - und  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas in Funktion des mittleren, unkorrigierten  $\langle T-O \rangle$ -Abstandes. Große und kleine TPSMR haben fast gleiche Breiten wie TPSMR im  $\text{SiO}_2$ -Glas. Zusätzlich treten aber noch TPSMR auf, die weder beim  $\text{SiO}_2$ -,  $\text{GeO}_2$ - noch beim  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas aus Peakanspassungen erhalten werden konnten.

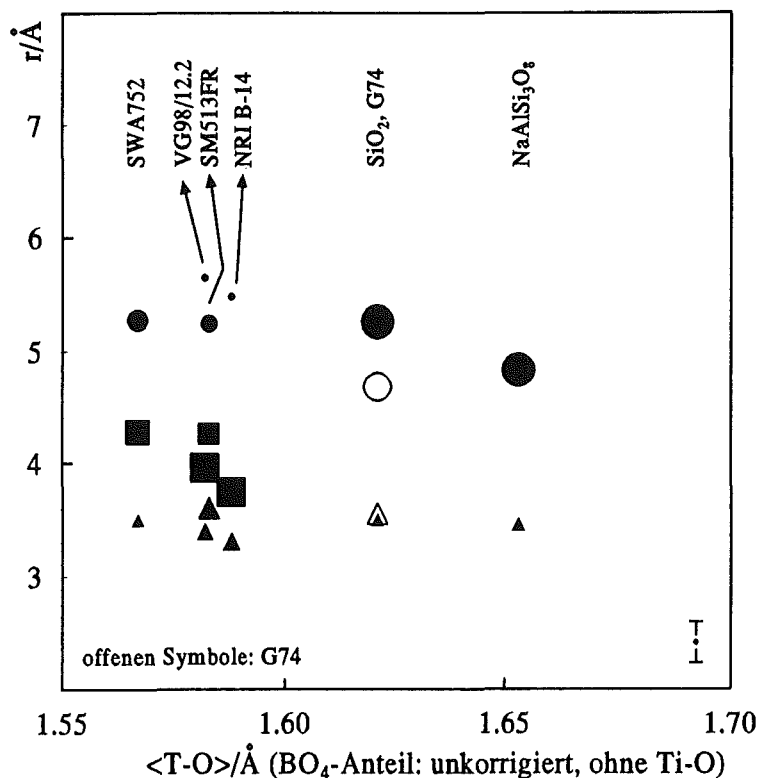


Abb. 130: Mittlere Breiten von TPSMR einiger KfK-Gläser, eines Standardglases, eines Kalknatron-Glases (G74), der SiO<sub>2</sub>- und GeO<sub>2</sub>-Referenzgläser und des NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glases in Funktion des mittleren, unkorrigierten  $\langle T-O \rangle$ -Abstandes ohne Berücksichtigung des Ti-O-Abstandes.

### Die wichtigsten Aussagen aus den Röntgenuntersuchungen

Von verschiedenen Autoren wird auf die Bedeutung des FSDP für mittlere und weitere Ordnung im Glas hingewiesen. ELLISON et al. (1993) zum Beispiel zeigten am Beispiel von zwei Gläsern im System K<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, daß strukturelle Veränderungen, die durch Unterschiede in der Zusammensetzung verursacht werden, auf Bereiche mittlerer und weiterer Ordnung beschränkt, und daher nur im Bereich kleiner Streubereiche zu beobachten sind. Mit Hilfe der Bragg'schen Gleichung ordneten sie dem FSDP einen Wert von ca. 6 Å zu, der in der gleichen Größenordnung wie die mittleren Breiten der TPSMR der Gläser in dieser Arbeit nach der Theorie von RUDAKOFF et al. (1985), MÜLLER et al. (1988) und MÜLLER (1993, persönl. Mitt.) liegt. Diese Zahlenwerte dienen als Maß für die Strukturordnung mittlerer Reichweite.

Interpretiert man den FSDP im Sinne einer Ordnung mittlerer Reichweite, so stellt man fest, daß er fast immer aus zwei oder gar drei Streuanteilen unterschiedlicher Intensität aufgebaut ist. Beispiele für eine deutliche Trennung des FSDP in zwei Maxima sind im GeO<sub>2</sub>-, Na<sub>3</sub>B<sub>3</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>10</sub>- und im Kalk-Natron-Glas (G74) beobachtet worden. Der FSDP für das NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas, Na-Germanat-Glas (9mol% Na<sub>2</sub>O) und für das NaBGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas konnte nur durch drei Funktionen angepaßt werden. Der FSDP der restlichen Gläser ließ sich meistens mit zwei Peaks erfolgreich simulieren, aber ein dritter Peak verringerte oft die Abweichung zur Meßkurve.

Die kleinsten TPSMR liegen meistens in der Größenordnung der Si-Si- oder der Ge-Ge-Abstände, während die Breiten mittlerer und großer TPSMR mehr als zwei T-O-Abstände betragen.

Li-haltige Natriumborosilikat-, Lithiumborosilikat-, Al-haltige Lithiumborosilikat-, ein Teil der Lithiumborogermanat- und Mol-Gläser sind entmischt, d.h. sie bestehen unter Ausschluß von se-

kundären Phasentrennungen aus zwei amorphen Phasen. Der FSDP muß demnach weitaus komplizierter aufgebaut sein und wird selbst bei bekannter Peakzahl kaum zu simulieren sein. Phasentrennte Gläser wurden deshalb auch nur, wie die unentmischten Gläser, mit maximal drei Funktionen angepaßt. In diesen Fällen sind die bestimmten mittleren Breiten der TPSMR zunächst ohne direkten Bezug zur wirklichen Glasstruktur, aber ihre Veränderung in Funktion der Zusammensetzung der Gläser oder in Funktion mittlerer  $\langle T-O \rangle$ -Abstände konnte aufgezeichnet und diskutiert werden.

FSDPs von unentmischten amorphen Phasen enthalten bei Wahl der angemessenen Peakzahl Informationen über die Breiten der TPSMR. Leider ist es zur Zeit nicht möglich, den Aufbau solcher TPSMR zu beschreiben, da in chemisch komplizierten Gläsern keine quantitative Zuordnung bestimmter Elementarpolyeder ( $SiO_4^-$ ,  $GeO_4^-$ ,  $BO_4^-$ ,  $BO_3^-$ ,  $AlO_4^-$ -Gruppen usw.) zu den TPSMR getroffen werden kann. Eine qualitative Zuordnung gelingt in den Natriumborosilikat- und Natriumborogermant-Gläsern.

Selbst chemisch einfache Gläser, wie das  $SiO_2$ - und  $GeO_2$ -Glas sind in der Struktur mittlerer Reichweite als heterogen zu bezeichnen.  $SiO_2$ -Glas kann unter hydrothermalen Bedingungen chemisch inhomogen reagieren und typische Entmischungsgefüge entwickeln (PENTINGHAUS et al., 1992). PORAI-KOSHITS (1958) und HOFFMANN et al. (1966) vermuteten bei Natriumdisilikatgläsern bereits eine heterogene Struktur. PORAI-KOSHITS (1958) erklärte Differenzen in den Röntgenstreu Kurven von  $Na_2Si_2O_5$ - und der additiven Streukurve eines  $SiO_2$ - $Na_2SiO_3$ -Glasgemenges durch Streubeiträge von Bereichen intermediärer Struktur, die die  $SiO_2$ - und  $Na_2SiO_3$ -Einheiten im  $Na_2Si_2O_5$ -Glas miteinander verbinden. Diese Differenzen wurden auch in entsprechenden Neutronenbeugungsexperimenten von HOFFMANN et al. (1966) bestätigt. Eine solche annähernd additive Überlagerung sollte auch im Falle von entmischten Gläsern vorhanden sein und überprüft werden.

Wenn ein Glas mikroskopisch ( $\mu m$ -Bereich) oder auch elektronenmikroskopisch (nm-Bereich) aus zwei amorphen Phasen mit definierten Grenzflächen aufgebaut ist, sollten Röntgenaufnahmen eines Gemisches von Gläsern, deren Zusammensetzungen jeweils einer amorphen Phase im entmischten Glas entsprechen, den gleichen Intensitätsverlauf haben. Dann kann man daraus schließen, daß sich die Streuanteile der einzelnen Phasen im Gemenge und im entmischten Glas durch einfache Addition ergeben. Es gilt aber zu beachten, daß eine mechanische Mischung niemals solche engen, dichten Kontakte der Grenzflächen beider Phasen wie im entmischtes Glas ausbilden kann. Im zweiphasigen Glas wirken noch atomare Kräften zwischen den Grenzflächen beider Phasen. Aber auch die Verteilung der entmischten Phasen im Volumen und ihre Anordnung zueinander kann einen zusätzlichen Streubeitrag bewirken, der einer eindeutigen, einfachen Summation der einzelnen Streuanteile entgegenspricht. Hier können zusätzliche Informationen aus Kleinwinkelstreuexperimenten gewonnen werden. Je kleiner die entmischten Bereiche sind, desto größer wird ihre innere Oberfläche, so daß der Streubeitrag der Grenzflächen nun nicht mehr vernachlässigbar sein wird. Abweichungen der Intensitätsfunktionen solcher entmischter Gläser von den Intensitätsfunktionen mechanischer Gemenge dürften signifikanter werden. Für Größenordnungen

zwischen  $3\text{\AA}$  bis  $7\text{\AA}$ , wie sie für TPSMR typisch sind, ist der Phasenbegriff nicht mehr gültig. Denn in TPSMR gibt es keine Trennung zwischen Volumen und Oberfläche mehr. Daraus ergeben sich folgende Fragen:

Gibt es einen kontinuierlichen Übergang von entmischten Phasen zu den typischen Polyedern mittlerer Reichweite (TPSMR)?

Wie könnte ein solcher Übergang aussehen und definiert werden (Begriff einer Phase, Oberflächen/Volumen-Verhältnisse)?

Die einfachste Annahme ist, daß zwischen den TPSMR Kohärenz gegeben ist. Wenn diese Kohärenz aufgelöst wird, kann es erst zu Entmischungen, d.h. zur Bildung von Bereichen mit eigenen Oberflächen kommen.

#### 4.4. Zusammenspiel von Gefüge-, Röntgen- und NMR-Untersuchungen

Um in Strukturuntersuchungen von Gläsern, deren Zusammensetzungen nahe oder innerhalb metastabiler Mischungslücken liegen, sinnvolle Ergebnisse zu erlangen, ist es unbedingt notwendig, zunächst festzustellen, ob ein Glas phasenetrennt ist oder nicht. Mit elektronenmikroskopischen Methoden (TEM: Replikatechnik, direkte Präparate) gelingt der Nachweis von Phasentrennungen hinunter bis in Größenordnungen der Gefügeelemente von ca. 5nm bis 10nm Ausdehnung. Information über den submikrostrukturellen Aufbau von Gläsern erhält man durch WAXS-Untersuchungen. Für Inhomogenitäten in diesem Bereich wurde der Begriff des typischen Polyeders mittlerer Reichweite (TPSMR) im Sinne einer charakteristischen Verknüpfung von Elementarpolyedern (z. B.  $\text{BO}_3^-$ ,  $\text{BO}_4$ , und  $\text{SiO}_4$ -Einheiten) eingeführt. Mittlere Größen dieser TPSMR liegen zwischen ca.  $3\text{\AA}$  und  $10\text{\AA}$ . Die Lücke für Struktur- oder Gefügeelemente bis  $100\text{\AA}$  (=10nm) kann durch Kleinwinkelbeugungsexperimente geschlossen werden, die in dieser Arbeit aber nicht durchgeführt werden konnten. Aus den WAXS-Experimenten geht als Ergebnis hervor, daß das erste scharfe Diffraktionsmaximum (FSDP=First Sharp Diffraction Peak) der Intensitätsfunktionen in Einkomponenten- und Mehrkomponenten-Oxidgläsern kompliziert aufgebaut ist und in vielen Fällen deutliche Hinweise auf zwei oder drei Maxima zeigt. Die Auftrennung des FSDP ist besonders gut mit Variation der Zusammensetzung in den Natriumborosilikat-Modellgläsern zu beobachten.

Strukturverhältnisse in den unterschiedlichen TPSMR eines nichtentmischten Glases können mit B- und Si-MAS-NMR-Verfahren nicht aufgelöst werden. N4-Ausbeuten und  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$ -Werte beziehen sich daher auf den gesamten Glaskörper. Die Interpretation von NMR-Daten auf der Basis völlig homogen durchmischter Gläser führt aber bei genauer Betrachtung zu Hinweisen auf einen heterogenen Glasaufbau. Im Kapitel der NMR-Untersuchungen wurde dargelegt, daß die beobachtete chemische Verschiebung von  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  nicht mit berechneten Werten für eine homogene Durchmischung der experimentell bestimmten Koordinationspolyederanteile übereinstimmt. Das bedeutet, im Glas müssen  $\text{BO}_4$ -Gruppen mit unterschiedlichen Nachbarschaftsverhältnissen vorhanden sein, die sich in Bereichen mit entsprechender chemischer Zusammensetzung befinden, die solche Koordinationen erlauben. In Mehrkomponenten-Gläsern ist es daher wahrscheinlich, daß

solche als TPSMR bezeichnete Bereiche in ihrer Koordinationspolyederzusammensetzung und auch in ihrer Chemie unterscheidbar sind. Eine Simulation der NMR-Daten aus dem Strukturmodell der TPSMR ist bislang noch nicht durchführbar, da der Aufbau von TPSMR nicht exakt bekannt ist, sie sollte aber Ziel zukünftiger Untersuchungen sein. Für Einkomponenten-Oxidgläser ist eine unterschiedliche Ringstatistik der Koordinationspolyeder für die einzelnen TPSMR plausibel. Denkbar ist auch das Modell einer Glasstruktur, in der Inseln von Koordinationspolyederansammlungen sich in einem Netzwerk wiederholen, daß selbst als eine charakteristische Verknüpfung von Koordinationspolyedern aufzufassen ist. Diese Vorstellung ist keinesfalls bewiesen und nur als Gedankenspiel zu verstehen.

Einkomponenten- und Mehrkomponenten-Gläser dieser Arbeit, die außerhalb einer metastabilen Mischungslücke liegen, bestehen aus mehreren TPSMR, ohne daß sie Anlaß zur Entmischung geben. Dabei kann angenommen werden, daß sie kohärent sind. Es darf aber nicht ausgeschlossen werden, daß innerhalb von Bereichen mit metastabiler Entmischung, eine Vergrößerung der TPSMR zur Ausbildung selbständiger Glasphasen führen kann. Die Ursache für die thermodynamische Stabilität von TPSMR in unentmischten Gläsern und mögliches Wachstum von TPSMR in zur Entmischung neigenden Gläsern ist noch nicht geklärt. In Frage kommen zum Beispiel solche Überlegungen, wie das Koordinationsbestreben von Alkaliionen, das bei bestimmten Zusammensetzungen oder Temperaturen nicht mehr im submikrostrukturellen Aufbau der Gläser befriedigt werden kann. Als Folge davon müßten sich die Topologien ändern, weil die Erfordernisse für die Einstellung bestimmter T-O-T-Winkel nicht mehr erfüllt werden können.

Auch in phasengetrenten Gläsern wird angenommen, daß die entmischten Bereiche ebenfalls submikrostrukturell inhomogen sind. Die Ergebnisse von NMR-Messungen entmischter Gläser sind deshalb als Überlagerungen von Heterogenitäten im Bereich mittlerer Reichweite (ca. 3Å bis 10Å) und der getrennten Glasphasen zu verstehen. Im Gegensatz zu dem inhomogenen Aufbau innerhalb einer Glasphase, können für die einfachen Glassysteme  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  qualitativ die Zusammensetzungen von getrennten Phasen aus dem Verlauf der metastabilen Mischungslücke abgeschätzt werden. Für entmischte Natriumborosilikatgläser aus Jena mit R-Werten  $<0.5$  wurden aus  $^{11}\text{B}$ -MAS-NMR-Messungen N4-Ausbeuten gemessen, die innerhalb des experimentellen Fehlers von  $\pm 5\%$  identisch sind mit den nach dem Modell von DELL et al. (1983) berechneten Werten ( $\text{N4}=\text{R}$ ). Das heißt selbst nach Entmischung dieser Gläser ändert sich das  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in der B-reichen Glasphase nicht oder nur unwesentlich und es resultieren vergleichbare N4-Gehalte. Die zweite Glasphase muß dann aus einem sehr  $\text{B}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Na}_2\text{O}$ -armen  $\text{SiO}_2$ -Netzwerk bestehen, was wiederum durch  $^{29}\text{Si}$ -MAS-Messungen bestätigt wird. Auf diese Weise konnten zunächst widersprüchliche B- und Si-NMR-Ergebnisse in Einklang gebracht werden. Diese Folgerungen sind auch konform mit dem ungefähr bekannten Verlauf der Konoden in der metastabilen Mischungslücke des  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Systems.

Aus diesen Überlegungen wird klar, wie wichtig eine umfassende Betrachtung der Gläser mit unterschiedlichen Methoden ist, die von der atomaren Skala bis hin zu Dimensionen von nm- $\mu\text{m}$ -Ausdehnung reichen.



## 5. Zusammenfassung und Ausblick

### *Zusammenfassung*

Die Beobachtung metastabiler Phasentrennungen in der Li-haltigen Glasfritte SM58 (PENTINGHAUS et al., 1984) gab den Anlaß, das Entmischungsverhalten an Modellgläsern durch den chemischen Ersatz und Austausch zu untersuchen. An optimierten HAW-Gläsern, VG98/12 und VG98/12.2, können im Laborzeitraum keine metastabilen Phasentrennungen erzeugt werden (PENTINGHAUS, 1987). Dennoch kann nicht ausgeschlossen werden, daß solche Gefügeveränderungen in Li-haltigen Gläsern entstehen, da im Innern eines HAW-Kanisters über 50 Jahre hinweg Temperaturen von ca. 320°C bis 300°C herrschen (PENTINGHAUS et. al., 1993). Aus diesen Gründen wurden in der vorliegenden Arbeit Gläser in Modellsystemen auf ihr Phasentrennungsverhalten hin untersucht. Erstmals wurde versucht eine Beziehung zwischen Glasgefüge und strukturbeschreibenden Parametern durch Kombination von gefügebeschreibenden (Elektronenmikroskopie) mit strukturbestimmenden Methoden (NMR, WAXS) zu finden.

Die Beschreibung der Glasgefüge mit elektronenmikroskopischen Methoden ist eine wesentliche Methode zum Nachweis von Phasentrennungen in Gläsern. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß selbst makroskopisch klare Gläser, wie zum Beispiel das  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ - und das  $\text{LiB}_{,5}\text{Al}_{,5}\text{SiO}_4$ -Glas, fein entmischt sind. Dennoch werden mit dieser Methode nur die Auswirkungen des atomaren- und molekularen Arrangements sichtbar, das von Bindungsstärken, Ladungen und Koordinationsbestreben bestimmt wird. Für das Verständnis der strukturellen Bedingungen im Glas ist es deshalb sinnvoll, die Variation strukturbeschreibender Parameter mit NMR- und röntgenographischen Methoden in Funktion der Glaszusammensetzung zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich in folgenden Punkten zusammenfassen:

1) Modellgläser liegen im System  $(\text{Li,Na})_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3, (\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot n(\text{TO}_2)$ , mit  $T=\text{Si, Ge}$  und  $n=2, 4, 6$ . Gegenstand der Untersuchungen waren auch verschiedene Gläser aus dem KfK und aus Mol.

2) Am Anfang dieser Arbeit stand die Herstellung der Glasproben. Wegen der leichten Flüchtigkeit der Na-, B- und Ge-Komponenten wurde zunächst versucht, Gläser im geschlossenen Pt-Rohr aufzuschmelzen. Höhere Dampfdrücke der flüchtigen Komponenten Na und B in den Natriumborosilikatgläsern ließen die Rohre undicht werden. Auch konnten mit dieser Methode nur geringe Probenmengen hergestellt werden, die meistens nach dem Abschrecken nicht einmal als kompakte Glaskörper vorlagen. Kompakte Gläser aber sind Bedingung für indirekte elektronenmikroskopische Untersuchungen. Deshalb wurden Gläser im abgedeckten PtAu- oder PtRh-Tiegel durch Ausgießen hergestellt. Schmelzen  $\text{SiO}_2$ -armer Zusammensetzungen sind niedrig viskos. Die Aufschmelztemperatur und die Schmelzzeiten konnten gering gehalten werden, so daß hier die Verdampfungsverluste gering waren. Für  $\text{SiO}_2$ -reiche Zusammensetzungen mußten hohe Schmelztemperaturen gewählt werden. Wegen der hohen Viskosität dieser Schmelzen selbst im Bereich von 1600°C wurden auch längere Zeiten notwendig. Die Verluste der flüchtigen Komponenten lagen deshalb höher. Als hauptsächlich verdampfende Spezies fanden ASANO et al. (1989,

1991)  $\text{NaBO}_2$ . Das entsprechende Li-haltige Molekül hat einen wesentlich geringeren Dampfdruck. Dieses Verhalten konnte durch Gewichtsverlustmessungen in der Reihe Natriumborosilikat-, Li-haltiges Natriumborosilikat-, und Lithiumborosilikat-Glas bestätigt werden.

Von einigen Gläsern im System  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  wurde der  $\text{Na}_2\text{O}$ -Gehalt mit der AAS- und der RFA- und der  $\text{SiO}_2$ -Gehalt mit der RFA-Methode bestimmt. Für die Natriumborosilikatgläser konnte der  $\text{B}_2\text{O}_3$ -Gehalt aus der Differenz berechnet werden. Stöchiometrieberechnungen aus den Gewichtsverlustmessungen unter der Annahme, daß hauptsächlich  $\text{NaBO}_2$  verdampft, führten für die Natriumborosilikatgläser zu vergleichbaren Zusammensetzungen, wie sie aus den Analysendaten erhalten wurden. Für Li-haltige Natriumborosilikatgläser konnte die ungleichmäßige Verdampfung der LiB- und der NaB-Komponenten bestätigt werden.

3) Zur Präparation der Glasproben für transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen nach der Replika-Technik wurde in Zusammenarbeit mit Herrn Ing. L. HORN (Otto-Schott-Institut für Glaschemie, FSU Jena) eine Bedampfungsanlage (Grundgerät UNIVEX300 von Leybold) mit Spezialverdampfer, Vakuumbruchmechanik und  $\text{MoO}_3$ -Dekorationsmöglichkeit (alle Eigenbau nach Plänen von Herrn Ing. L. HORN) eingerichtet. Als Verfahren wurde die simultane PtIrC-Schrägbeschattung ausgewählt. Vakuumglasbruchflächen und an mit unterschiedlichen Lösungen geätzte Atmosphären Glasbruchflächen sind mit dieser Technik präpariert worden. Diese Präparation erwies sich als sehr aussagekräftig zur Beschreibung der Glasgefüge mit Strukturen bis hinunter zu 5nm Größe. Die Oberflächenabdrücke der Gläser wurden mit  $\text{MoO}_3$ -Referenzabdruckflächen verglichen, um Fehlinterpretationen, verursacht durch Artefakte, auszuschalten. Unterhalb 5nm können Strukturen nicht mehr eindeutig von der Eigenstruktur der Bedampfungsschicht unterschieden werden.

Die Präparation als Streupräparat eignet sich für direkte transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Gläsern. An dünnen Splitterkanten konnten Entmischungsgefüge von  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ -Glas abgebildet werden. Aber schon nach kurzem Elektronenbeschuß entstehen Strahlenschäden in der Probe.

Ionengedünnte Glaspräparate können, wie im Fall der SM58-Glasfritte, Bilder liefern, die nach Vergleich mit den Ergebnissen der Abdrucktechnik artefaktfrei sind. In einer ionengedünnten Probe des Glases SON68FR konnten nicht die im Abdruckbild nachgewiesenen feinen tröpfchenförmigen Entmischungen beobachtet werden. Dafür entwickelten sich schon nach kurzer Elektronenbestrahlung Formen mit gerundeten Kanten, kristalline Produkte als Artefakte. Direkte transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen an Gläsern sind mit großer Vorsicht zu interpretieren und erlauben nur eindeutige Aussagen über die Gefüge im Vergleich mit anderen Präparationsstechniken, wie zum Beispiel mit der Abdruckmethode.

Mit der LVSEM(Low Voltage Scanning Electron Microscopy)-Methode konnten feine Entmischungsstrukturen direkt an einer geätzten Oberfläche eines  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glases sichtbar gemacht werden, deren Größenordnungen im Bereich etwas kleiner als 50nm lagen. Dieses Verfahren erreicht zwar nicht die Auflösung eines TEM, trotzdem kann die LVSE-Mikroskopie als ein in

der Zukunft wichtiges Instrument zur direkten Abbildung von Glasoberflächen und deren Gefüge angesehen werden.

4) Ergebnisse der Gefügebetrachtungen sind:

- Viele Gläser dieser Arbeit, in denen Entmischungen nachgewiesen wurden, sind makroskopisch klar, durchsichtig und farblos.
- Im Glas nahe der Zusammensetzung  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$  konnte Entmischung unterhalb von  $T_g$  nachgewiesen werden. Ein solcher Mechanismus sollte auch für die Glasfritten zur HAW-Verglasung als wirksam in Betracht gezogen und untersucht werden.
- Das Entmischungsverhalten in Alkaliborosilikatglassystemen reagiert empfindlich auf chemischen Austausch und Ersatz:
  - Der Ersatz von Na durch Li führt zu einer Vergrößerung des schon bekannten Entmischungsgebietes.
  - Durch den teilweisen Ersatz von B durch Al in den Lithiumborosilikatgläsern bleibt das Li/B-Verhältnis konstant, da eintretendes  $\text{Al}^{3+}$  zum Ladungsausgleich  $\text{Li}^{1+}$  benötigt. Das System reagiert mit Verminderung der Entmischungsneigung.
  - Der vollständige Ersatz von Si durch Ge führt zu einer Vergrößerung der Tetraeder und zu einer Verkleinerung der T-O-T-Winkel. Das System reagiert ebenfalls mit Verminderung der Entmischungsneigung.
- Die Entmischung in kompliziert zusammengesetzten Gläsern aus dem belgischen Mol ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) wird durch eine Erhöhung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehaltes bei annähernd konstanten Alkali- und Erdalkali-Gehalten herabgesetzt.

5) Als zweite Methode zum Nachweis von metastabilen Phasentrennungen im Glas wurde ein Meßplatz für die Shelyubskii-Methode aufgebaut. Voraussetzung für den sicheren Nachweis von Entmischungen sind Gläser, die nach dem Abkühlen aus der Schmelze eindeutig nicht phasengetreunt sind und erst in anschließenden Temperversuchen bei unterschiedlichen Temperaturen entmischen. Das eindeutig nicht entmischte, homogene Glas derselben Zusammensetzung dient dabei als Referenzmeßpunkt. Im Falle der Glaszusammensetzung  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$  konnten zwischen aus der Schmelze abgekühltem Glas und im Phasentrennungsbereich getempertem Glas Unterschiede in den Halbwertsbreiten mit temperaturabhängigen Messungen bei konstanter Wellenlänge und mit wellenlängenabhängigen Messungen bei konstanter Temperatur festgestellt werden. Leider zeigten elektronenmikroskopische Beobachtungen, daß das unbehandelte Glas auch schon fein entmischt ist. Alle anderen Glaszusammensetzungen in den Modellsystemen erschienen ebenfalls für Untersuchungen nach dieser Methode ungeeignet. Dennoch ließen sich mit der temperaturabhängigen und der spektralen Transmission Unterschiede zwischen den unterschiedlichen "stark" entmischten  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glasproben feststellen.

6) Pyknometrische Methoden eigneten sich nicht zur Dichtebestimmung, da die meisten Gläser reich an Blasen waren. Zur Bestimmung der Glasdichte wurde eine Gradientensäule mit Dimethyljodid ( $\rho \approx 3.30 \text{gcm}^{-3}$ ) und Mono-Brom-Naphtalin ( $\rho \approx 1.48 \text{gcm}^{-3}$ ) eingerichtet. Als Eichkörper die-

nen SiO<sub>2</sub>-Glas, optische Gläser von SCHOTT und Gips, deren Dichten aus pyknometrischen Messungen bekannt waren (LANGENHORST, persönl. Mitt.).

Die Dichten der Gläser mit konstantem SiO<sub>2</sub>-Gehalt (mol%) nehmen in der Reihenfolge Natriumborosilikat-, Li-haltige Natriumborosilikat-, Al-haltige Lithiumborosilikat- und Lithiumborosilikat-Gläser ab. Innerhalb einer Reihe sinkt die Dichte mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt. Extrapoliert man auf die Dichte von SiO<sub>2</sub>-Glas, so müssen die Dichteunterschiede zwischen den einzelnen Reihen mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt geringer werden. Der Dichteanstieg für Natriumborosilikatgläser in dieser Arbeit verringert sich mit abnehmendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt allmählich. In Literaturdaten ist dieser Trend auch vorhanden, allerdings mit einem scharfen Knick im Dichteanstieg (BANSAL und DOREMUS, 1986). Die Dichten der Lithiumborosilikatgläser in dieser Arbeit sind etwas geringer (ca. 0.015gcm<sup>-3</sup>), verlaufen aber streng parallel zu Literaturdaten aus BANSAL und DOREMUS (1986). Die Lithiumborosilikatgläser in dieser Arbeit sind alle entmisch, über den Zustand der Gläser aus der Literatur ist leider nichts bekannt.

Dichtemessungen an den Mol-Gläsern, die sich hauptsächlich im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt unterscheiden, zeigen eine starke Abnahme der Dichte von 10Gew% über 20Gew% zu 25Gew% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

7) Die Wellenlängen-Dispersion der Lichtbrechungsindizes der Natriumborosilikat- und der Li-haltigen Natriumborosilikat-Gläser wurde mit der Spindeltischmethode gemessen. Für konstante Wellenlänge (Na-D-Licht) wurden für die Natriumborosilikatgläser abnehmende Brechungsindizes vom NaBSiO<sub>4</sub>- über NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> zum NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas gefunden. Die Brechungsindizes verlaufen analog zu Literaturdaten für Natriumborosilikatgläser (BANSAL und DOREMUS, 1986). Für die Li-haltigen Natriumborosilikat-Gläser konnte qualitativ eine entsprechende Abfolge beobachtet werden. Jedoch ist die Differenz der Brechungsindizes von Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSiO<sub>4</sub>- und Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas größer als die Differenz der beiden entsprechenden reinen Na-Glieder. Natriumborosilikatgläser (Na:B=1:1) haben einen maximalen Brechungsindex bei ca. 50mol% SiO<sub>2</sub>, während die Brechungsindizes n<sub>D</sub> für Lithiumborosilikatgläser mit sinkendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt zunächst linear ansteigen und ab 40mol% SiO<sub>2</sub> abflachen. Brechungsindizes für Li-haltige Natriumborosilikatgläser liegen zwischen den Trends für Natriumborosilikatgläser (diese Arbeit, BANSAL und DOREMUS, 1986) und Lithiumborosilikatgläser (BANSAL und DOREMUS, 1986). Im untersuchten Glasbereich bis (50mol% SiO<sub>2</sub>) besteht zwischen Dichte und Brechungsindizes ein linearer Zusammenhang.

8) <sup>11</sup>B- und <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Untersuchungen sind an einigen Modellgläsern in den Systemen Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> und Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> durchgeführt worden.

Alkaliborosilikatgläser haben auch bei einem Na:B-Verhältnis von 1:1 erhebliche Anteile an trigonal planar koordinierten B-Atomen ( $x_{BO_3}^{mod} + x_{BO_4}^{mod} + x_{SiO_4}^{mod} = 1$ ). BO<sub>4</sub>-Anteile bezogen auf den Gesamtborgehalt nehmen für Natriumborosilikatgläser mit einem Na:B-Verhältnis von 1 mit steigendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt zu. Diese N4-Gehalte weisen Unterschiede zu Literaturdaten auf (BUNKER et al., 1988; DELL et al., 1983; EL-DAMRAWI et al., 1992; MILBERG et al., 1972; YUN und BRAY, 1978). Es wird angenommen, daß bei konstanter Chemie N4 variabel ist und wahrschein-

lich von den Abkühl-, bzw. Temperbedingungen der Schmelzen und Gläser abhängt. Für entmischte Lithiumborosilikatgläser nimmt der  $\text{BO}_4$ -Anteil in Funktion des  $\text{SiO}_2$ -Gehaltes ab. Literaturdaten ergeben für angeblich klare Lithiumborosilikatgläser keine signifikante Änderung im N4-Anteil (ZHONG et al., 1988).  $\text{BO}_4$ -Gehalte für Li-haltige Natriumborosilikatgläser sind hier unabhängig vom  $\text{SiO}_2$ -Gehalt.  $\text{BO}_4$ -Ausbeuten für Alkaliborogermanatgläser sind innerhalb der Fehlergrenzen unabhängig von der Alkalizusammensetzung (Na,  $\text{Li}_5\text{Na}_5$ , Li) und unabhängig vom  $\text{GeO}_2$ -Gehalt. Die chemische Verschiebung der  $\text{BO}_4$ -Gruppen  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  zeigt für alle Gläser in etwa eine lineare Abhängigkeit vom  $\text{BO}_4/\text{TO}_4$ -Verhältnis (T=Si, Ge). Der Austausch von Si durch Ge resultiert in einer positiven isotropen chemischen Verschiebung  $\delta_{\text{iso}}(\text{BO}_4)$  für Alkaliborogermanatgläser. Für unentmischte Natriumborosilikatgläser wurden die isotropen chemischen Verschiebungen einer genaueren Analyse unterzogen. Beobachtete Werte weichen von berechneten Werten auf der Grundlage einer homogenen Durchmischung der am Netzwerk beteiligten Polyeder ab. Dieses Verhalten kann als ein direkter Hinweis auf einen submikrostrukturellen Aufbau dieser Gläser verstanden werden. Zunächst widersprüchliche B- und Si-NMR-Ergebnisse der Natriumborosilikatgläser aus Jena konnten mit Hilfe von Gefügebetrachtungen (Nachweis von Entmischungen) in Einklang gebracht werden.  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR Untersuchungen zeigen in grob entmischten Li-haltigen Natrium- und in Lithium-Borosilikatgläsern ebenfalls Hinweise auf Zweiphasigkeit.

9) Dichteberechnungen an Natriumborosilikatgläsern nach FEIL und FELLER (1990) führten in Kombination mit eigenen NMR-Ergebnissen zu guter Übereinstimmung mit gemessenen Werten.

10) Die Bedeutung des ersten scharfen Diffraktionspeaks (FSDP: First Sharp Diffraction Peak) ist bisher ungeklärt und kontrovers diskutiert (SUSMAN et al., 1991). Er enthält Informationen über Strukturordnungen mittlerer Reichweite (IRO: Intermediate Range Order), die aber noch nicht einmal für chemisch einfache Gläser, wie zum Beispiel für  $\text{SiO}_2$ -Glas aufgeklärt sind. Die Auswertungen und Interpretationen des FSDP für wesentlich kompliziertere Gläser in dieser Arbeit hat daher erst vorläufigen und Pilot-Charakter. Sie zeigen jedoch signifikante Abhängigkeiten der mittleren Breiten von typischen Polyedern mittlerer Reichweite (TPSMR), die aus dem FSDP durch Peakanpassung erhalten wurden, in Funktion der chemischen Zusammensetzung und mittlerer Bindungsabstände. Glasstrukturen sind im Bereich mittlerer Reichweite aus solchen typischen Polyedern aufgebaut. Ihre Anordnung im Glaskörpervolumen ist bisher nicht geklärt, deshalb darf die Intensitätsfunktion im Bereich des FSDP nicht als eine einfache additive Überlagerung partieller Streufunktionen topologisch und/oder chemisch unterscheidbarer TPSMR interpretiert werden.

Die wesentlichen Erkenntnisse der WAXS-Untersuchungen (Analysen der TPSMR) in dieser Arbeit sind:

a) Der FSDP selbst chemischer einfacher  $\text{TO}_2$ -Gläser ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{GeO}_2$ ) ist nicht unitär. Für  $\text{SiO}_2$ -Gläser gibt es eindeutige Hinweise, daß in der Flanke des FSDP zu höheren Beugungswinkeln ein zusätzlicher Streupeak sitzt. Im  $\text{GeO}_2$ -Glas sind zwei getrennte Peaks vorhanden.

b) Aus dem FSDP von Gläsern mit mehreren oxidischen Komponenten lassen sich zwei, oft drei mittlere Breiten von TPSMR bestimmen. Der FSDP eines Kalk-Natron-Glases (G74) enthält zwei deutliche Maxima. Daraus können zwei mittlere Breiten typischer Polyeder mittlerer Reichweite bestimmt werden. Sehr deutlich wird die Entwicklung der Breiten in den Natriumborosilikatgläsern. Der FSDP im  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas hat eine vergleichbare phänomenologische Gestalt wie im  $\text{SiO}_2$ -Glas. Im  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Glas ist eine gute Simulation des FSDP nur durch Anpassung mit drei Peaks möglich. Mit abnehmendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt beobachtet man eine bessere Trennung der einzelnen Anteile. Diese in Funktion der Zusammensetzung sich kontinuierlich verändernde Gestalt des FSDP beweist sehr deutlich seine komplizierte Zusammensetzung und führt zu dem Schluß, daß diese Gläser in der Strukturordnung mittlerer Reichweite heterogen sind. Solche Mikroheterogenitäten werden schon seit langem von verschiedenen Autoren immer wieder vermutet und gefordert. Im Fachausschußbericht Nr. 68 der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft (WONDRATSCHEK et al., 1973) wird mehrfach auf die Existenz von "Schwärmen (clusters)", "Schwarmbildungen" und "mikroheterogenen Strukturen" in Alkali- und Borosilikatgläsern hingewiesen. Diese Vermutungen stammten aber meistens aus den Ergebnissen radialer Abstandsfunktionen. Informationen über TPSMR wurden in dieser Arbeit ausschließlich direkt aus der Intensitätsfunktion des FSDP gewonnen. Da die theoretischen Grundlagen der Analyse von Bereichen mittlerer Reichweiten aus den Intensitätsfunktionen noch nicht abgeschlossen sind und strenggenommen nur für einen singulären FSDP gelten (MÜLLER, persönl. Mitt.), wurden die mittleren Breiten mit einem vereinfachten Ansatz aus der Theorie von MÜLLER (persönl. Mitt.) bestimmt.

11) In dieser Arbeit wurde zum erstenmal versucht, Glasgefüge, also Strukturuntersuchungen im nm-Bereich (TEM) mit Informationen über Strukturordnungen mittlerer (WAXS: TPSMR) und kurzer Reichweite (NMR: Koordinationspolyeder, Nachbarschaftsverhältnisse) zu vergleichen und zu verknüpfen.

Wenn ein Glas unterschiedliche TPSMR enthält, muß die Interpretation von NMR-Ergebnissen diese Tatsache berücksichtigen. Baugruppenanteile, wie zum Beispiel  $\text{BO}_4$ - und  $\text{BO}_3$ -Einheiten, sind dann nicht mehr statistisch im Glas zu verteilen, sondern müssen unterschiedlichen TPSMR zugeordnet werden. NMR-Messungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, gaben deutliche Abweichungen vom Glasmodell einer homogenen Durchmischung der Netzwerkpolyeder, so daß auf einen mikrostrukturell heterogenen Glasaufbau geschlossen werden muß.

In den untersuchten Gläsern können Netzwerke auch aus zwei oder mehreren TPSMR ausgebildet sein, ohne daß sie Anlaß zur Entmischung geben. Für entmischte Gläser hat das zur Folge, daß die amorphe Phasen im nm- bis  $\mu\text{m}$ -Bereich ebenfalls submikrostrukturell aufgebaut sind. Diese Inhomogenität in einem inhomogenen Körper macht Interpretationen von NMR- und WAXS-Untersuchungen erheblich komplizierter. Deshalb wird es sinnvoll sein, zunächst wieder zu Einkomponenten- oder binären Gläsern zurückzukehren, um grundlegende Fragestellungen zu klären.

Da ich der Meinung bin, daß der Weg einer kombinierten umfassenden Struktur- und Gefügeanalyse der Gläser für zukünftige Untersuchungen unabdingbar ist, gebe ich zum Schluß noch einen kurzen Ausblick.

### *Ausblick*

Die nachgewiesene Vielfalt von TPSMR muß auf jeden Fall sowohl in der Strukturbeschreibung chemisch komplizierter als auch in chemisch einfachen Gläsern Berücksichtigung finden. Bislang gibt es aber noch keine Methoden, den quantitativen chemischen Aufbau solcher TPSMR zu bestimmen. Denkbar wäre die Anwendung von Computersimulationen in Gläsern unter der Generierung von unterschiedlichen TPSMR und deren räumlicher Anordnung. Eine noch offene Frage ist die tatsächliche Zahl unterschiedlicher TPSMR in einem Glas. Bisherige Anpassungen versuchten eine gute Übereinstimmung der Intensitätsfunktion des FSDP mit möglichst wenigen Peaks zu erreichen. Zwei oder drei Peaks scheinen plausibel, da in einigen Gläsern eine Aufspaltung des FSDP bis zu drei getrennten Maxima erkennen ließ. Die Schwierigkeiten bei den Anpassungen bestehen darin, daß die Peakformen unbekannt sind und die Anzahl der Peaks nicht wie im Falle kristalliner Substanzen genau berechnet werden kann.

Aus den WAXS-Untersuchungen alleine kann nicht entschieden werden, ob ein Glas entmischt oder homogen ist. Man hätte für ein entmischt Glas zusätzlich Peaks in den Röntgenaufnahmen erwarten können, die von TPSMR in der zweiten Phase stammen. Dennoch ist diese Methode brauchbar, um eine Vorstellung vom topologischen Aufbau der Gläser zu bekommen. Systematische Veränderungen der Größen von TPSMR konnten festgestellt werden, auch wenn deren Aufbau noch nicht deutlich ist. Die Korrelation von Größen der TPSMR mit anderen strukturellen Parametern und der Einfluß der TPSMR auf das Entmischungsverhalten sollte unbedingt weiter verfolgt werden.

<sup>11</sup>B- und der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR-Untersuchungen sollten in jedem Fall in Zukunft im Hinblick auf die mikrostrukturelle Heterogenität durchgeführt werden. Es stellt sich die Frage, wie NMR-Ergebnisse mit der Theorie der Vielfalt von TPSMR vereinbar sind? Erste Ansätze hierzu wurden in dieser Arbeit vorgestellt.

Zur Erweiterung der NMR-Untersuchungen für entmischte Gläser schlage ich folgendes vor: Mit der <sup>11</sup>B- und der <sup>29</sup>Si-MAS-NMR konnten nur für die stark entmischten Gläser zwei unterschiedliche BO<sub>3</sub>-Umgebungen und zwei unterschiedliche Silikatgerüste detektiert werden. Hier werden grundsätzliche Untersuchungen notwendig, die systematisch die Koordination und Nachbarschaftsverhältnisse von Polyedern in Funktion des Entmischungsgrades bestimmen. Wahrscheinlich muß dafür auf andere Modellzusammensetzungen ausgewichen werden, deren Lage mehr in den Schwerpunkt der Mischungslücke rückt, so daß nach dem Hebelgesetz - bei leider noch überwiegend unbekanntem Konoden - in etwa gleiche Mengen der getrennten Phasen vorliegen. Damit wird verhindert, daß bei ungünstiger Lage innerhalb der Lücke Entmischungen mit sehr ungleichen Mengen (Volumenverhältnissen) der Phasen auftreten, die eventuell Meßsignale einer Phase überdecken können. Auch sollte zunächst darauf geachtet werden, daß sich die chemi-

schen Zusammensetzungen der getrennten Phasen stark unterscheiden, um große Effekte bei den Messungen zu erzeugen. Ausgangszusammensetzungen sollten daher im Temperaturbereich mit möglichst großem Abstand von den Binodaltemperaturen, aber noch im Bereich schneller Kinetik durchgeführt werden. Häufig enden metastabile Entmischungen nicht im "metastabilen Gleichgewicht", sondern entwickeln sekundäre Entmischungen oder Entmischungen noch höheren Grades. NMR-Signale sind in solchen Fällen trotz bekanntem Gefüge nach dem momentanen Kenntnissen den einzelnen entmischten Phasen nicht zuzuordnen.

Aufgrund großer Unterschiede der Mengenanteile der  $\text{BO}_4$ - und  $\text{BO}_3$ -Gruppen in Alkaliborosilikatgläsern, wie sie von mehreren Autoren (DELL et al., 1983; BUNKER et al., 1988; GÖTTLICHER, diese Arbeit) bestimmt wurden, gewinnt die Idee des Einflusses der Schmelzstruktur und der Abkühlgeschichte auf die Glasstruktur an Kraft. Auch hier sollten in Zukunft systematische Untersuchungen in Funktion von Schmelz-, Abkühl- und Temperbedingungen durchgeführt werden.

Zur Bereicherung der direkten Gefügebetrachtung von Glasoberflächen bietet sich an, die LVSE-Mikroskopie (Feldemissionskathode) weiter auf diesem Gebiet zu verfolgen und auszubauen. Sehr interessant und meines Wissens noch nicht angewandt ist die Betrachtung von Glasgefügen mit Entmischungsstruktur mit der RK-(Rasterkraft-)Mikroskopie. Eigene Versuche, feine Entmischungen in Gläsern mit der RK-Mikroskopie abzubilden, sind zur Zeit in Vorbereitung. Die Abbildungsversuche sollten allerdings im Vakuum stattfinden, da je nach Glaszusammensetzung die Oberflächen sehr empfindlich auf z.B. Luftfeuchtigkeit reagieren und sich verändern können. LVSM und AFM haben den großen Vorteil, daß Isolatoren, wie zum Beispiel Gläser, ohne leitende Bedampfungsschicht betrachtet werden können. Die Strukturen der Proben werden daher nicht durch Eigenstrukturen einer Leitfähigkeitsschicht überprägt. Momentan bleiben aber noch die indirekte Abbildung nach der Replika-Technik und direkte Abbildungen im Streupräparat oder im ionengedünnten Präparat als die aussagekräftigsten Methoden zu Ermittlung sehr fein entmischter Glasgefüge.

Die Möglichkeit Glasstrukturen in den Größenordnungen der TPSMR mit der RK-Mikroskopie aufzulösen und abzubilden sollte kritisch betrachtet werden, da diese Untersuchungsmethode oberflächenabbildend arbeitet und Heterogenitäten atomarer Größenordnungen an der Oberfläche durch Ladungsabsättigung initiiert sein könnten und deshalb nicht ohne weiteres in das Volumen übertragen werden dürfen.

Den Anlaß für diese Arbeit gaben die vermuteten Eigenschaftsänderungen von HAW-Glasprodukten während der langjährigen Zwischenlagerzeit. Die Voraussagen der Binodaltemperaturen aus den chemischen Zusammensetzungen ist noch nicht möglich. Dazu ist weiterer Forschungsaufwand, wie er hier beschrieben ist, notwendig.

Kinetische Messungen belegen, daß sogar geringfügig unterhalb von  $T_g$  in verhältnismäßig kurzen Zeiten Gefügeänderungen meßbar verfolgt werden können. Daraus kommt auch die Empfehlung, Glasfritten und simulierte Glasprodukte durch direkte Experimente zur Solvusabschätzung zu nutzen.



## 6. Literaturverzeichnis

- ABE T. (1952) Borosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 11, 284-299
- ALEKSEEVA Z. D., GALAKHOV F. Ya. (1976) Region of metastable phase separation in the  $\text{Li}_2\text{O-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system (russ.). *Fiz. Khim. Stekla*, **2**, 407-411
- ALEKSEEVA Z. D., MAZURIN O. V., AVER'YANOV V. I., GALAKHOV Ya. (1977) Refining the liquid-phase separation in the  $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  system. *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, **3**, 106-112
- ANDERSEN A. F., URNES S. (1975) X-ray investigations on silicate glasses (russ.). *Fiz. Khim. Stekla*, **1**, 5, 399-402
- ARAUJO R. J. (1983) A statistical mechanical model for chemical disorder in interacting systems: Applications to phase separation in alkali silicates, alkaline earth silicates and alkaline earth aluminosilicates. *J. Non-Cryst. Solids*, **55**, 257-267
- ARDELL A. J., NICHOLSON R. B. (1966) The coarsening of  $\gamma$  in Ni-Al alloys. *J. Phys. Chem. Solids*, **27**, 1793-1804
- ASANO M., HARADA T., MIZUTANI Y. (1991) Vaporisation of borosilicate glasses containing all the alkali metals. *Phys. Chem. Glasses*, **32**, 174-179
- ASANO M., TOMOYUKI K., MIZUTANI Y. (1989) Vaporisation of alkali-borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 381-384
- BACHMANN L., ORR H., RHODIN T. N., SIEGEL B. M. (1960) Determination of surface structure using ultra-high vacuum replication. *J. Appl. Phys.*, **31**, 1458-1462
- BALTA P. (1974) Nouvelle interpretation de la separation des microphases vitreuses dans les verres. *Verres Refract., Articles originaux, Paris*, **28**, No. 2, 49-53
- BANSAL N. P., DOREMUS R. H. (1986) Handbook of Glass Properties. *Academic Press, Inc., Orlando, Florida*, 680s
- BARONNET A. (1982) Ostwald ripening in solution. The case of calcite and mica. *Estudios Geol.*, **38**, 185-198
- BEEVERS R. B. (1962) The use of density-gradient columns. *Lab. Pract.*, 287
- BISH D. L., POST J. E. (ed.) (1989) Reviews in Mineralogy, Volume 20: Modern Powder Diffraction. *Mineralogical Society of America, Book Crafters, Inc., Chelsea, Michigan*, 369s
- BLOSS F. D. (1961) Introduction to the methods of optical crystallography. *Holt, Rinehart and Winston, New York*, 294s
- BOIKE M., HILPERT K., MÜLLER F. (1991) Thermodynamische Untersuchungen des Systems  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  durch die Knudsen-Effusionsmassenspektrometrie. *Glastechn. Ber.*, **64**, 5, N22
- BONDOT P. (1974) Etude de l'ordre local dans l'oxyde de germanium vitreux. *Phys. Status Solidi, A*, **22**, 511-522
- BRADLEY D. E. (1954) Evaporated carbon films for use in electron microscopy. *Brit J. Appl. Phys.*, **5**, Nr.2, 65-66
- BRADLEY D. E. (1958) Simultaneous evaporation of platinum and carbon for possible use in high-resolution shadow-casting for the electron microscope. *Nature*, **181**, 875-877
- BRADLEY D. E. (1959a) High-resolution shadow-casting techn. for the electr.micr. using the simultaneous evaporation of Pt and carbon. *Brit. J. Appl. Phys.*, **10**, 198-203
- BRADLEY D. E. (1959b) A new approach to the problem of high resolution shadow-casting: the simultaneous evaporation of Pt and carbon. *IV. internat. Kongr. EM Berlin, Bd I*, 428
- BRADLEY D. E. (1960) Study of background structure in platinum/carbon shadowing deposits. *Brit. J. Appl. Phys.*, **11**, 506

- BRAETSCH V. (1986) Eine Methode zur getrennten Untersuchung von Entmischung und Kristallisation im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . *Dissertation zur Erlangung eines Doktor-Ingenieurs, Fakultät für Bergbau, Hüttenwesen und Maschinenwesen der Technischen Universität Clausthal*, 117S.
- BREESE N. E., O'KEEFFE M. (1991) Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.*, **B47**, 192-197.
- BROWN I. D. (1988) What factors determine cation coordination numbers? *Acta Crystallogr.*, **B44**, 545-553
- BULER P. I., KOSENKO V. G., MANUKHIN A. B. (1988) Structural nonuniformity of sodium borosilicate glasses (*Translated from Fizika i Khimiya Stekla, Vol 14, No. 6, pp. 821-826, 1988*). *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, **14**, Heft 6, 453-457
- BUNKER B. C., ARNOLD G. W., DAY D. E., BRAY P. J. (1986) The effect of molecular structure on borosilicate glass leaching. *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 226-253
- BUNKER B. C., TALLANT D. R., HEADLEY T. J., TURNER G. L., KIRKPATRICK R. J. (1988) The structure of leached sodium borosilicate glass. *Phys. Chem. Glasses*, **29**, 106-120
- BUNKER B. C., TALLANT D. R., KIRKPATRICK R. J., TURNER G. L. (1990) Multinuclear nuclear magnetic resonance and Raman investigation of sodium borosilicate glass structures. *J. Non-Cryst. Solids*, **31**, 30-41
- BURRI C. (1950) Das Polarisationsmikroskop. *Birkhäuser Verlag, Basel*, 308s
- CAHN J. W. (1961) On spinodal decomposition. *Acta Metall.*, **9**, 795-801
- CAHN J. W. (1962) On spinodal decomposition in cubic crystals. *Acta Metall.*, **10**, 179-183
- CAHN J. W. (1965) Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. *J. Appl. Phys.*, **42**, 93-99
- CAHN J. W. (1968) Spinodal decomposition. *Trans. AIME*, **242**, 166-180
- CAHN J. W., CHARLES R. J. (1965) The initial stages of phase separation in glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **6**, 181-191
- CAHN J. W., HILLARD J. E. (1958) Free energy of a nonuniform system. I. Interfacial free energy. *J. Appl. Phys.*, **28**, 258-267
- CAHN J. W., HILLARD J. E. (1959) Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid. *J. Appl. Phys.*, **31**, 688-699
- CHARLES R. J. (1964) Phase separation in borosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 11, 559-563
- CHARLES R. J. (1966) Metastable liquid immiscibility in alkali metal oxide-silica systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**, 2, 55-62
- CHARLES R. J. (1967) Activities in  $\text{Li}_2\text{O}$ -,  $\text{Na}_2\text{O}$ -, and  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  solutions. *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 12, 631-639
- CHARLES R. J. (1969) The origin of immiscibility in silicate solutions. *Phys. Chem. Glasses*, **10**, 169-178
- CHARLES R. J., WAGSTAFF F. E. (1968) Metastable immiscibility in the  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system. *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 16-20
- CHRISTIANSEN C. (1884) Experiments on optical properties of suspended materials. *Ann. Phys. Chem.*, **23**, 298-306
- CHRYSSIKOS G. D., KAMITSOS E. I., KARAKASSIDES M. A. (1990) Structure of borate glasses. Part 2 Alkali induced network modifications in terms of structure and properties. *Phys. Chem. Glasses*, **31**, 109-116
- DEBYE P., HÜCKEL E. (1923) Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen. *Physik. Zeitschr.*, **24**, 185-206

- DELL W. J., BRAY P. J., XIAO S. Z. (1983)  $^{11}\text{B}$  NMR studies and structural modeling of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses of high soda content. *J. Non-Cryst. Solids*, **58**, 1-16
- DIETZEL A. (1942) Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, Zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. *Z. Elektrochem.*, **48**, 2-23
- DING YONG, JIANG ZHONGHONG (1989) The universal character of constants for phase separation in binary systems. *Phys. Chem. Glasses*, **30**, No. 5, 202-204
- DING YONG, JIANG ZHONGHONG (1991) Prediction of glass formation regions by calculation of eutectics using the ideal-solution model. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 9, 2295-2298
- DOREMUS R. H. (1973) 4. Phase Separation. in: *Robert H. Doremus, Glass science*, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, Toronto, 1973, 44-73
- DOWEIDAR H., EL-SHAHAWI M. S., REICHA F. M., SILIM H. A., EL-EGALY K. (1990) Phase separation and physical properties of sodium borosilicate glasses with intermediate silica content. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**, 1441-1446
- DOWEIDAR H., MEIKHAIL M. S. (1990) Physical properties of sodium borosilicate glasses with low silica content. *Phys. Chem. Glasses*, **31**, 6, 239-242
- EITEL W. (1954) The physical chemistry of the silicates. *The University of Chicago press, Chicago, Illinois*; Alkali silicate systems, **par. 39-42**, 631-635
- EITEL W. (1965a) Silicate Science, Volume II Glasses, enamels, slags. *Academic press, New York and London*; B. Industrial glass and enamels, Reactions in the glass batch, **par. 1-16**, 349-360
- EITEL W. (1965b) Silicate Science, Volume II Glasses, enamels, slags. *Academic press, New York and London*; A. Silicate glasses, **par. 182-265**, 162-236; B. Industrial glass and enamels, Devitrification of glass, **par. 211-214**, 525-527
- EITEL W. (1965c) Silicate Science, Volume III Dry silicate systems. *Academic press, New York and London*; A. Dry silicate equilibria, Determination of inversion points, **par. 117**, 83-85
- EITEL W. (1965d) Silicate Science, Volume III Dry silicate systems. *Academic press, New York and London*; B. Dry silicate systems, Alkali silicate systems, **par. 48-51**, 157-159
- EITEL W. (1976) Silicate Science, Volume VII Glass Science. *Academic Press, New York and London*; Structural Heterogeneities in Glasses, 239-263
- EL-DAMRAWI G., MÜLLER-WARMUTH W., DOWEIDAR H., GOHAR I. A. (1992) Structure and heat treatment effects of sodium borosilicate glasses as studied by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR. *J. Non-Cryst. Solids*, **146**, 137-144
- ELLISON A. J. G., CRAWFORD R. K., MONTAGUE D. G., VOLIN K. J., PRICE D. L. (1993) The new glass, liquids and amorphous materials diffractometer (GLAD) at IPNS. *J. Neutron Res.*, **1**, 4, 61-70
- ELMER T. H., SCHREURS J. W. H., ARAUJO R. J. (1988) Density and boron coordination in heat-treated alkali-borosilicate glass. *Glastechn. Ber.*, **61**, Nr. 3, 72-74
- EMERSON J. F., STALLWORTH P. E., BRAY P. J. (1989) High-field  $^{29}\text{Si}$  NMR studies of alkali silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **113**, Nr.2/3, 253-259
- EMMONS R. C. (1929) The double variation method of the refractive index determination. *Amer. Mineral.*, **14**, 414-426
- FAN Xianping, CHEN Quanqing (1989) Study of phase separation in  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  glasses by TEM and optical diffraction. *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 232-237
- FEIL D., FELLER S. (1990) The density of sodium borosilicate glasses related to atomic arrangements. *J. Non-Cryst. Solids*, **119**, 103-111
- FEKLIČHEV V. G., FLORINSKY N. V. (1965) A universal set to determine refractive indices by the theodolite-immersion method (russ.). *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Ser. Geol.*, **12**, 106-117

- FEKLIČEV V. G., FLORINSKY N. V. (1973) An apparatus for crystal optical investigations of minerals with the universal theodolite-immersion method (russ.). *Zap. VSES. Miner. Obshch.*, **102**, 374-377
- FELLER S. A., DELL W. J., BRAY P. J. (1982)  $^{10}\text{B}$  NMR studies of lithium borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 21-30
- FROMME H. G. Elektronenmikroskopie - Ein Überblick -. *Unveröffentlichtes Skriptum, Medizinische Physik, WWU-Münster*, 72 S.
- FULLMAN R. L. (1953) Measurement of particle sizes in opaque bodies. *J. Metals, Trans. AIME*, **197**, 447-452
- GADACZ H., REIMER L. (1960) Verdampfung von Platin aus Kohleschiffchen für die elektronenmikroskopische Schrägbeschattung. *Naturwiss.*, **47**, 104
- GALAKHOV F. Ya., ALEKSEEVA O. S. (1968a) Untersuchung des metastabilen Entmischungsgebietes im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (russ.). *Izv. Akad. Nauk, SSSR, Neorg. Mater.*, **4**, 2161-2165
- GALAKHOV F. Ya., ALEKSEEVA O. S. (1968b) Study of the metastable liquation region in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Inorg. Mater., SSSR*, **4**, 1880-1883
- GALAKHOV F. Ya., ALEKSEEVA O. S. (1969) Metastable liquid-phase separation in the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  system (russ.). *Dokl. Akad. Nauk, SSSR*, **184**, No.5, 1102-1104
- GAUTHIER F., GOMBERT J. (1982) Evolution of microstructure in a glass of the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{GeO}_2-\text{SiO}_2$ . *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 157-163
- GEISINGER K. L., GIBBS G. V., NAVROTSKY A. (1985) A molecular orbital study of bond length and angle variations in framework structures. *Phys. Chem. Miner.*, **11**, 266-283
- GEISINGER K. L., OESTRIKE R., NAVROTSKY A., TURNER G. L., KIRKPATRICK R. J. (1988) Thermochemistry and structure of glasses along the join  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8-\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ . *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 2405-2414
- GEOTTI-BIANCHINI F. (1992) Parameters affecting the workability of container glass Part 1. Description of the problem - Melting history, rheology and influence of microstructure. *Glastechn. Ber.*, **65**, 11, 306-314
- GERBER Th., HIMMEL B. (1990) The middle range order in vitreous silica. *in: Schulze D. (ed.) Amorphous structures, methods and results, Akademie-Verlag Berlin*, 305s
- GÖTTLICHER J. (1991) Phasentransformationen in lithiumhaltigen Natriumborosilikatgrundglas-schmelzen zur Verfestigung von HAW. *1. Jahresbericht vom 01.07.1990 - 30.06.1991 zur Dissertation, unveröffentlicht*, 139s
- GÖTTLICHER J. (1992) Phasentransformationen in lithiumhaltigen Natriumborosilikatgrundglas-schmelzen zur Verfestigung von HAW. *2. Jahresbericht vom 01.07.1991 - 30.06.1992 zur Dissertation, unveröffentlicht*, 123s
- GREENWOOD G. E. (1956) The growth of dispersed precipitates in solutions. *Acta Metall.*, **4**, 243-248
- GROTHER H., SCHIMMEL G., KLEINSCHMIDT A., LANG D. (1961) Zur Herstellung von Kohle-Platin-Mischschichten für die Elektronenmikroskopie. *Naturwiss.*, **48**, 426-427
- GUAKER R., URNES S. (1972) X-ray diffraction studies of glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . *Silic. Ind.*, **37**, 215-218
- GUAKER R., URNES S. (1973) X-ray diffraction studies of glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ . *Phys. Chem. Glasses*, **14**, 21-25
- GUERTLER W. (1904) Über die Grenzen der Mischbarkeit von Borsäureanhydrid und Boraten im Schmelzfluß. *Z. Anorg. Chemie*, **40**, 225-253
- GUINIER A., FOURNET G., WALKER C. B., YUDOWITCH K. L. (1955) Small-angle scattering of x-rays. *John Wiley & Sons, Inc., London, Chapman & Hall, Ltd*, 298s

- GURMAN S. J. (1990) Bond ordering in silicate glasses: a critique and a re-solution. *J. Non-Cryst. Solids*, **125**, 151-160
- HALLER W. (1965) Rearrangement kinetics of the liquid-liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts. *Chem. Phys.*, **42**, 686-693
- HALLER W., BLACKBURN D. H., SIMMONS J. H. (1974) Miscibility gaps in alkali-silicate binaries - Data and thermodynamic interpretation. *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 120-126
- HALLER W., BLACKBURN D. H., WAGSTAFF F. E., CHARLES R. J. (1970) Metastable immiscibility surface in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 34-39
- HAB G., KEHLER H. (1949) Über ein Verfahren zur Untersuchung unzusammenhängender dünner Schichten im Übermikroskop und zur Herstellung von Abdruckfilmen und Trägerfolien mittels Aufdampfen von Silizium Monoxyd. *Optik*, **5**, 48-52
- HATER W., MÜLLER-WARMUTH W., MEIER M., FRISCHAT G.H. (1989) High-resolution solid-state NMR studies of mixed-alkali silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **113**, 210-212
- HEIDENREICH R. D., PECH V. G. (1943) Fine structure of metallic surfaces with the electron microscope. *J. Appl. Phys.*, **14**, 23-29
- HEINMETS F. (1949) Modification of silica replica technique for study of biological membranes and application of rotary condensation in electron microscopy. *J. Appl. Phys.*, **20**, 384-388
- HENDERSON G. S., FLEET M. E. (1991) The structure of glasses along the  $\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2$  join. *J. Non-Cryst. Solids*, **134**, 259-269
- HENDERSON G. S., FLEET M. E., BANCROFT G. M. (1984) An x-ray scattering study of vitreous  $\text{KFeSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$  and reinvestigation of vitreous  $\text{SiO}_2$  using quasi-crystalline modelling. *J. Non-Cryst. Solids*, **68**, 333-349
- HENSE C. R. (1987a) The Christiansen filter - A centennial retrospective review. Part 1. Fundamental principles and applications as monochromator and polarizer. *Glastechn. Ber.*, **60**, 89-111
- HENSE C. R. (1987b) The Christiansen filter - A centennial retrospective review. Part 2. Application in the characterization of the homogeneity of glass. *Glastechn. Ber.*, **60**, 140-160
- HERVIG R. L., NAVROTSKY A. (1985) Thermochemistry of sodium borosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 6, 314-319
- HILBIG G. (1970) Zur Theorie des Christiansen-Filters und seiner Anwendung in der Glasforschung. *Silikattechnik*, **21**, 4-7
- HILBIG G., EIFERT U., ULRICH P. (1968) Inhomogenitätsbestimmungen von Gläsern mittels Christiansenfilter. *Silikattechnik*, **19**, 48-50
- HILBIG G., GROLL U. (1982) Homogenitätsbestimmungen von Gläsern über die spektrale Transmission von Christiansen-Filtern. *Glastechn. Ber.*, **55**, Nr. 9, 194-197
- HINZ W. (1963) Silikate: Einführung in Theorie und Praxis. *VEB Verlag für Bauwesen, Berlin*; 17. System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ; 18. System  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ; 19. System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , 559-570
- HOFFMANN W., FISCHER P., MAIER G. (1966) Neutronenbeugung an  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - und  $\text{SiO}_2$ -Glas und die Additivität der Intensitätsdaten. *Naturwiss.*, **53**, 16-17
- HOOD H. P., NORDBERG M. E. (1934) . U.S.Pat. No. 2215039
- HOOD H. P., NORDBERG M. E. (1938) . U.S.Pat. No. 216744
- HOOD H. P., NORDBERG M. E. (1942) . U.S.Pat. No. 2286275
- HOOD H. P., NORDBERG M. E. (1943) . U.S.Pat. No. 2315329
- HUMMEL F. A., TIEN T. Y., KIM K. H. (1960) Studies in Lithium oxide systems: VIII, Application of silicate liquid immiscibility to development of opaque glazes. *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 192-197
- HUMMEL F. A., TSENG-YING Tien (1959) Studies in the lithium oxide systems IV, Note on effect of  $\text{Li}_2\text{O}$  on sintering of  $\text{TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 206-207.

- HUNTERBRINKER K., WÜRZ U., FRISCHAT H. (1989) Nucleation and growth of precipitates in demixing glass melts in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . *J. Non-Cryst. Solids*, **111**, 189-198
- IMAGAWA H. (1973) Quantitative measurements of glass inhomogeneity by the Shelyubskii method. *Glass Technol.*, **14**, 85-88
- IRWIN A. D., HOLMGREN J. S., JONAS J. (1988) Solid state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{11}\text{B}$  NMR studies of sol-gel derived borosilicates. *J. Non-Cryst. Solids*, **101**, 249-254
- IWADATE Y., HATTORI T., IGARASHI K., MOCHINAGA J. (1989) X-ray structural analysis of a multicomponent borosilicate glass. *J. Mater. Sci. Lett.*, **8**, 1079-1081
- JAMES P. F., (1982) Nucleation and crystallisation in glasses. *Advances in Ceramics, Volume 4*, 1-48
- JAMES P. F., McMILLAN P. W. (1970) Quantitative measurements of phase separation in glasses using transmission electron microscopy. Part 2. A study of lithia-silica glasses and the influence of phosphorus pentoxide. *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 64-70
- JEWELL J. M., SHELBY J. E. (1991) The role of water content in the phase separation of soda-lime silicate glasses: the effect of heat treatment on properties. *Phys. Chem. Glass.*, **32**, 3, 81-86
- JIANG ZHONGHONG (1989) Some aspects of phase separation in glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 48-57
- JONES J. M. (1961a) Method of density determination on a micro-scale. *J. Sci. Instrum.*, **38**, 303-304
- JONES J. M. (1961b) Method for establishing a liquid column of graded density. *J. Sci. Instrum.*, **38**, 367-368
- KAMITSOS E. I., CHRYSOSIKOS G. D., KARAKASSIDES M. A. (1990) New insights into structure of alkali borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 283-285
- KAMITSOS E. I., KARAKASSIDES M. A. (1989) Structural studies of binary and pseudo binary sodium borate glasses of high sodium content. *Phys. Chem. Glasses*, **30**, No.1, 19-26
- KAWAMOTO Y., HORISAKA T., TOMOZAWA M. (1983) Absence of phase separation in the system  $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *Glastechn. Ber.*, **56K**, Bd.2, 782-787
- KAWAMOTO Y., TOMOZAWA M. (1981a) Prediction of immiscibility boundaries of the system  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ , and  $\text{K}_2\text{O}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 289-292
- KAWAMOTO Y., TOMOZAWA M. (1981b) Prediction of immiscibility boundaries of ternary silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **22**, 1, 11-16
- KAWAMOTO Y., TOMOZAWA M. (1981c) Prediction of immiscibility boundaries of multicomponent silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **43**, 417-26
- KAWAMOTO Y., TOMOZAWA M. (1983) Estimated immiscibility isotherms of  $\text{Li}_2\text{O}$ (or  $\text{Na}_2\text{O}$ )- $\text{Rb}_2\text{O}$ (or  $\text{Cs}_2\text{O}$ )- $\text{SiO}_2$  glasses. *J. Mater. Sci. Lett.*, **2**, 42-44
- KIM K. H., HUMMEL F. A. (1959) Studies in the Lithium oxide systems: VI, Progress report on the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 286-291
- KIM S. S., SANDERS, Jr. T. H. (1991) Thermodynamic modeling of phase diagrams in binary alkali silicate systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 8, 1833-1840
- KLEBER W. (1962) Keimbildung und Kristallwachstum in Gläsern. *Silikattechnik*, **13**, 5-10
- KLUGE G., WIEDEMANN B. (1974) Zur Theorie der Phasentrennung in inhomogenen Medien. *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena*, **23**, 273-281
- KÖNIG H. (1948) Die Rolle der Kohle bei elektronenmikroskopischen Abbildungen. *Naturwiss.*, **35**, 261-265

- KÖNIG H. (1953) Präparative Methoden der Elektronenmikroskopie und ihre Ergebnisse. *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, **27**, 188-247
- KÖNIG H., HELLOWIG G. (1950) Über die Struktur schräg aufgedampfter Schichten und ihr Einfluß auf die Entwicklung submikroskopischer Oberflächenrauigkeiten. *Optik*, **6**, 111-124
- KÖNIG H., HELLOWIG G. (1951) Über dünne aus Kohlenwasserstoffen durch Elektronen- oder Ionenbeschuß gebildeter Schichten. *Z. Phys.*, **129**, 491-503
- KOZHINA E. L., SHAKHMATKIN B. A. (1990) Thermodynamik properties and the chemical structure of lithium borosilicate melts. *Sov. J. Glass Phys. Chem., New York*, **16**, 197-202
- KREIDL N. (1991) Phase separation in glasses. *J. Non-Cryst. Sol.*, **129**, 1-11
- KÜHNE K. (1955) Eigenschaften und Struktur ultra-mikroporöser Gläser. *Z. Phys. Chem.*, **204**, 20-42
- KÜHNE K., SKATULLA W. (1959) Physikalische und chemische Untersuchungen an Gläsern des ternären System  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$  im Bereich der Gläser vom Vycor-Typ. *Silikattechnik*, **10**, 105-119
- LALLEMENT J. (1974) Etude thermodynamique de la demixtion d'un verre 1. partie. *Verres Refract., Articles originaux, Paris*, **28**, 61-76
- LEVIN E. M. (1970) V. Liquid immiscibility in oxide systems. in: *Phase diagrams, Materials science and Technology, Volume III, The use of phase diagrams in electronic materials and glass technology*, edited by Allen M. Alper, Academic Press, New York and London, 1970, 143-236
- LEVIN E.M., BLOCK J. (1957) Structural interpretation of immiscibility in oxide systems: I, Analysis and calculation of immiscibility. *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 95-106
- LIFSHITZ I. M., SLYOZOW V. V. (1961) The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. *J. Phys. Chem. Solids.*, **19**, 35-50
- LORD RAYLEIGH J. W. (STRUTT J. W.) (1899) Transparency and opacity. *Nature*, **60**, 64-65
- LOUISNATHAN S. J., BLOSS F. D., KORDA E. J. (1978) Measurement of refractive indices and their dispersion. *Amer. Mineral.*, **63**, 394-400
- MACEDO P. B., SIMMONS J. H. (1974) Theoretical analysis of miscibility gaps in the Alkali-Borates. *J. Res. Nat. Bur. Standards- Physics and Chemistry*, **78A**, 1, 53-59
- MAHL H. (1940a) Ein plastisches Abdruckverfahren zur übermikroskopischen Untersuchung von Metalloberflächen. *Metallwirtschaft*, **19**, 488-491
- MAHL H. (1940b) 9. Anwendung des Übermikroskops in der Kolloidchemie und Metallurgie. *Jb. AEG-Forschungsinstit.*, **7**, 67-76
- MAHL H. (1940c) Metallkundliche Untersuchungen mit dem elektrostatischen Übermikroskop. *Z. techn. Phys.*, **21**, 17-18
- MAHL H. (1942) Die übermikroskopische Oberflächendarstellung mit dem Abdruckverfahren. *Naturwiss.*, **30**, 207-217
- MAHL H. (1945) Die elektronenmikroskopische Untersuchung von Oberflächen. *Ergeb. exakt. Naturwiss.*, **21**, 262-312
- MAHL H. (1960) Entwicklung und heutiger Stand des Abdruckverfahrens. *Physik. Bl.*, **H. 4**, 199-207
- MAZURIN O. V., PORAI-KOSHITS E. A. (1984) Phase separation in glass (Translated from Russian). *North-Holland Physics Publishing, Elsevier Science Publishers, Amsterdam*, 368s
- MAZURIN O.V., STRELTSINA M.V. (1972) Determination of tie-line directions in the metastable phase-separation regions of ternary systems. *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 199-218

- McCURRIE R. A., DOUGLAS R. W. (1967) Diffusion-controlled growth of second phase particles in a lithium-silicate glass. *Phys. Chem. Glasses*, **8**, 132-139
- McGAHAY V., TOMOZAWA M. (1989) The origin of phase separation in silicate melts and glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **109**, 27-34
- McMILLAN P. F., KIRKPATRICK R. J. (1992) Al coordination in magnesium aluminosilicate glasses. *Amer. Mineral.*, **77**, 898-900
- MEDENBACH O. (1985) A new microrefractometer spindle stage and its application. *Fortschritte Mineral.*, **63**, 111-133
- MEERA B. N., RAMAKRISHNA J. (1993) Raman spectral studies of borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 1-21
- MIDGELY H. G. (1951) A quick method of determining the density of liquid mixtures. *Acta Crystallogr.*, **4**, 565
- MILBERG M. E., O'KEEFE J. G., VERHELST R. A., HOOPER H. O. (1972) Boron coordination in sodium borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 79-84
- MOLTSCHANOVA O. S. (1957) Field of anomalous glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3$ . *Steklo Keram.*, **14**, 5-7
- MORET H. (1961) Density gradient column. *Rev. Sci. Instrum.*, **32**, 1157-1158
- MOREY G. W. (1951) XVIII.-The Ternary System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *J. Soc. Glass Technol.*, **35**, 270-283
- MOZZI R. I., WARREN B. E. (1969) The structure of vitreous silica. *J. Appl. Crystallogr.*, **2**, 164-172
- MOZZI R. I., WARREN B. E. (1970) The structure of vitreous boron oxide. *J. Appl. Crystallogr.*, **3**, 251-257
- MÜLLER B. (1993) Studies on kinetics and connective structures of phase transformations from amorphous to crystalline zeolites. *in Vorbereitung*
- MÜLLER B., RUDAKOFF G., LUTHARDT S. (1988) Zum Einfluß der Herstellungsbedingungen auf die Primärstruktur der  $\text{SiO}_2$ -Xerogele. *Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Naturwiss. R.*, **37**, H. 6, 921-930
- MULLER L. D. (1977) Density determination. *in: Physical methods in determinative mineralogy*, ZUSSMAN J. (ed.), Academic Press, 663-675
- NAVROTSKY A., GEISINGER K. L., McMILLAN P., GIBBS G. V. (1985) The tetrahedral framework in glasses and melts- inferences from molecular orbital calculations and implications for structure, thermodynamics, and physical properties. *Phys. Chem. Miner.*, **11**, 284-298
- NORDBERG M. E. (1944) Properties of some vycor-brand glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **27**, 299-305
- OBERLIES F. (1956) Über "Phasentrennung" im Glas. *Naturwiss.*, **43**, 224
- OLSHANSKY Ya. (1951) Equilibria between two immiscible liquids in alkaline-earth metal-oxide silicate systems (russ.). *Proc. Acad. Sci., SSSR*, **76**, 93-96
- OTA Rikuo, YASUDA Tataro, FUKUNAGA Jiro (1990) Structure of alkali borate glasses based on the chemical equilibrium concept. *J. Non-Cryst. Solids*, **116**, 46-56
- PAUL A. (1982) Chapter 1. Glass formation; Chapter 2. Phase transformation in glass. *in: Chemistry of glasses*, Chapman and Hall, London, New York, 1-51
- PELSMAKERS J., AMELINCKX S. (1961) Simple apparatus for comparative density measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, **32**, 828-830
- PENTINGHAUS H. J., (1987) Zur Chemie der Verglasung von HAWC. Sammlung der Vorträge anlässlich des 6. Statusberichtes des Projektes Wiederaufbereitung und Abfallbehandlung am 13./14. März 1986. *KfK 4177, April 1987*, 148-185



- PENTINGHAUS H. J., KAHL L., SAIDL J. (1984) Zur Qualität technischer Glasprodukte aus der LEWC-Simulationverfestigung. Sammlung der Vorträge anlässlich des 5. Statusberichtes des Projektes Wiederaufbereitung und Abfallbehandlung am 20./21. März 1984. *KfK 3740, September 1984*, 382-402
- PENTINGHAUS H. J., KRONIMUS B., MÜLLER B. (1992) Strukturelle Zustände und inhomogenes chemisches Verhalten von reinem SiO<sub>2</sub>-Glas im µm-Bereich. *Beih. z. Eur. J. Mineral.*, Vol. 4, No. 1, III-X, 212
- PENTINGHAUS H. J., OHMS-BREDEMANN U., KNITTER R., MÜLLER B., GÖTTLICHER J. (1993) Alkaliborosilikatgläser zur HAW-Verfestigung: I. Wissenschaftliche Grundlagen. *Kernforschungszentrum Karlsruhe, Interner Bericht*
- PETERMÖLLER H. (1980) Kapitel 2.1.7 Phasentrennung. in: *JEBSEN-MARWEDEL H., BRÜCKNER R., Glastechnische Fabrikationsfehler: "patholog." Ausnahmestände des Werkstoffes Glas u. ihre Behebung: e. Brücke zwischen Wissenschaft, Technologie u. Praxis, 3., völlig neubearb. Aufl., Springer, Berlin Heidelberg, New York*
- PFEIFFER I. (1955) Kohleaufdampfschichten aus dem Lichtbogen für elektronenmikroskopische Oberflächenabbildung. *Naturwiss.*, 42, 508-509
- PORAI-KOSHITS E. A. (1958) The possibilities and results of x-ray Methods for investigation of glassy substances. in: *The structure of glass, Vol. 1. Proc. of a Conference on the structure of glass. Leningrad, November 1953 (übersetzt aus dem Russischen). New York: Consultants Bureau Inc.*, 25-35
- PORAI-KOSHITS E. A., AVERJANOV V. I. (1968) Primary and secondary phase separation of sodium silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 1, 29-38
- PREBUS A. F., MICHENER J. W. (1954) Electron microscope investigation of glass. *Ind. Eng. Chem.*, 46, 147-153
- RAMAN C. V. (1949) The theory of the Christiansen experiment. *Indian Academy of Sciences: Proceedings. Section A - Bangalore City*, A 29, 381-390
- RAWSON H. (1967) Chapter 7 Immiscibility in oxide melts; Chapter 8 Metastable immiscibility and microphase separation. in: *Inorganic glass-forming systems, H. Rawson, Academic Press, London and New York, 1967, 115-140, 141-154*
- REIMER L. (1959) Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. *Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1. Auflage, 300s*
- REIMER L. (1967) Elektronenmikroskopische Untersuchungs- und Präparationsmethoden. *Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Auflage, 598s*
- RICHARDS F. M., BERGER J. E. (1962) Determination of the density of solids. in: *International tables of x-ray crystallography, Vol. III, LONSDALE K (ed.), The Kynoch Press, Birmingham*, 17-20
- RICHARDS F. M., THOMPSON T. E. (1952) Application of Mohr-Westphal balance to rapid calibration of wide range density-gradient columns. *Anal. Chem.*, 24, 1052-1053
- RINDONE G. E. (1962) Further studies of the crystallization of a Lithium Silicate glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45, 7-12
- ROCKETT T. J., FOSTER W. R. (1965) Phase relations in the system Boron Oxide-Silica. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 48, 75-80
- ROCKETT T. J., FOSTER W. R. (1981) The High-Silica Liquidus Surface of the System Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>. *Communications of the American Ceramic Society*, C148-C149
- ROY R. (1960) Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation. *J. Am. Ceram. Soc. - Disc. and Notes*, 43, 670-671
- RUDAKOFF G., PASCHOLD J., MÜLLER B. (1985) Strukturen in Xerogelen des SiO<sub>2</sub>. *Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Naturwiss. R.*, 34, H. 5-6, 729-734
- SAKKA Sumio (1983) Microstructural characterization of phase separated glasses. *Glastechn. Ber.*, 56K, Bd.2, 804-809

- SANTOS VENTURA P. C., DOS SANTOS D. I., ALGERTER M. A. (1985) Porous glass matrix for nuclear waste storage - Part I: Preparation and characterisation of spinodal phase separation. *in: Glass ... Current Issues, ed. by A. F. Wright, J. Dupuy, NATO ASI Series E: Applied Sciences No. 92; Martinus Nyhoff Publishers*
- SASTRY B. S. R., HUMMEL F. A. (1959) Studies in the Lithium oxide system: III, Liquid immiscibility in the system  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *J. Amer. Ceram. Soc.*, **42**, 81-88
- SASTRY B. S. R., HUMMEL F. A. (1960) Studies in the Lithium oxide systems: VII,  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**, 23-33
- SATO R. K., McMILLAN P. F., DENNISON P., DUPREE R. (1991) High-Resolution  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR investigation of  $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  glasses. *J. Phys. Chem.*, **95**, 4483-4489
- SAVVA M. A., NEWNS G. R. (1971) Metastable liquid-liquid immiscibility in the lithium aluminium silicate system. *in: Proc. IX Int. Congress on Glass, Versailles (Institut du Verre, Paris)*, vol. 1, 419
- SAYLOR C. P. (1935) Accuracy of microscopical methods for determining refractive index by immersion. *J. Res. Nat. Bur. Standards 15, Res. Pap. RP.829*, 277-294
- SCHOLES S., WILKINSON F. C. F. (1970) Glassy phase separation in sodium borosilicate glasses. *Discussions Faraday Soc.*, **50**, 175-181
- SCHULTZ J. (1982) Diffraction for Materials Scientists. *Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J.*, 287s
- SEELIGER R. (1950) Sind Oberflächenabdrücke formtreu. *Optik*, **7**, 303-308
- SEWARD T P. (1970) Metastable phase diagrams and their application to glass-forming ceramic systems. *in: Phase Diagrams Volume I, ed. Alper A. M., Academic Press, New York, London (1970)*
- SEWARD T. P., UHLMANN D. R., TURNBULL D. (1968) Phase separation in the system  $\text{BaO}-\text{SiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**, 278-285
- SHELYUBSKII V. I. (1954) *Steklo Keram.* **11**, Nr. 10, 19
- SHELYUBSKII V. I. (1960) A new method for determining and controlling glass uniformity. *Steklo Keram.*, **17**, 17-22
- SIEMENS (1991) Diffrac / At software, profile fitting program, V1.5, 4-Apr-91, *SOCABIM*
- SILVER A. H., BRAY P. J. (1958) Nuclear magnetic resonance absorption in glass. I. Nuclear quadrupole effects in boron oxide, soda-boric oxide, and borosilicate glasses. *J. Chem. Phys.*, **29**, 984-990
- SKATULLA W., HORN L. (1960) Ein einfaches, hochauflösendes Abdruckverfahren für die Elektronenmikroskopie. *Exp. Techn. Phys.*, **8**, 1-13
- SKATULLA W., VOGEL W., WESSEL H. (1958) Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat- und technischen Alkaliborosilikatgläsern. *Silikattechnik*, **9**, 51-62
- SLAYTER G. (1952) Strength of glass. *Ceram. Bull.*, **31**, 276-278
- SOSMAN R. B. (1965) The Phases of Silica. *Rutgers University Press, New Brunswick, New Jersey*, 388s
- SPRENGER D., BACH H., MEISEL W., GÜTLICH P. (1993) Discrete bond model (DBM) of sodium silicate glasses derived from XPS, Raman and NMR measurements. *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, 187-203
- STEGER W. E. (federführender Autor), DATHE K., HERZSCHUH R., MEHLHORN A., MÜLLER B., MÜLLER E. (1992) Strukturanalytik. *1. Aufl., Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, Stuttgart*, 340s
- STRNAD Z., STRNAD P. (1978) Calculation of metastable two-liquid tie lines in ternary glass-forming systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 283-286

- STRUTT J. W. (later Lord Rayleigh) (1899) Transparency and opacity. *Nature*, **60**, 64-65
- SUSMAN S., VOLIN K. J., MONTAGUE D. G., PRICE D. L. (1991) Temperature dependence of the first sharp diffraction peak in vitreous silica. *Phys. Rev. B*, **43**, No. 13, 11076-11081
- SVATOVSKAYA L. G., VENZEL B. I., ZHDANOV S. P. (1989) Determination of the tie-line directions on the diagram of liquid-phase separation of the sodium borosilicate system by means of a chemical analysis of the extracted phase. *Sov. J. Glass Phys. Chem. (Am. Übers. von Fiz. Khim. Stekla, Vol. 15, No. 3, pp. 458-466)*, **15**, 3, 272-279
- TANG Y., JIANG Z., SONG X. (1989) NMR, IR and RAMAN spectra study of the structure of borate and borosilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **112**, 131-135
- TOMOZAWA M. (1986) Immiscibility of glass forming systems. *J. Non-Cryst. Solids*, **84**, 142-150
- TOMOZAWA M., McGAHAY V., HYDE J. M. (1990) Phase separation of glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **123**, 197-207
- TRAN T.-L. (1965) Contribution à l'étude de la séparation de phases dans certain verres. *Verres Réfract.*, **19**, 416-428
- UHLMANN D. R., KOHLBECK A. G. (1976) Phase separation and the revolution in concepts of glass. *Phys. Chem. Glasses*, **17**, 5, 146-158
- USHAKOV V. M., BORISOVA N. V., SHUL'TS M. M. (1990) Enthalpy of formation of boron-oxygen polyhedra in alkali borate glasses. *Sov. J. Glass Phys. Chem.*, **16**, 292-297
- VAN WÜLLEN L. (1993) Multikern-Festkörper-MAS-NMR-Studien zur Evolution und Struktur von Alkoxid-Gelgläsern des Natriumborosilikat-Systems. *Inaugural-Dissertation der Naturwissenschaften im Fachbereich Chemie der Westfälischen-Universität Münster*, 247s
- VARSHNEYA A. K., LOO M. C., SOULES T. F. (1985) Glass inhomogeneity measurement using the Shelyubskii method. *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, No. 7, 380-385
- VOGEL W. (1958) Struktur der Gläser vom Vycor-Typ im Glassystem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (Nachtrag). *Silikattechnik*, **9**, 323 (Nachtrag zur Veröffentlichung "Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in *Silikattechnik* **9** (1958) Nr.2, 51-62)
- VOGEL W. (1959) Neue Erkenntnisse über die Glasstruktur. *Silikattechnik*, **10**, 241-250
- VOGEL W. (1963a) Sekundäre Entmischungsvorgänge in Gläsern: *Z. Chem.*, **3**, 271-272
- VOGEL W. (1963b) Zur Keimbildung in Gläsern. *Z. Chem.*, **3**, 313-314
- VOGEL W. (1964) Zur mechanischen Festigkeit des Glases. *Z. Chem.*, **4**, 190-192
- VOGEL W. (1965) Struktur und Kristallisationsverhalten der Gläser. *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie*, 248 S.
- VOGEL W. (1966) Neue Strukturvorstellungen vom Glas und ihr Zusammenhang mit einigen physikalischen und chemischen Eigenschaften. *Phys. Status Solidi*, **14**, 255-286
- VOGEL W. (1971) Struktur und Kristallisation der Gläser. 2., überarbeitete und erweiterte Aufl., *VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig*, 280s
- VOGEL W. (1974) Untersuchungen zur Phasentrennung, zur Zusammensetzung der Mikrophasen sowie zur Verteilung von Zusatzkomponenten auf die Mikrophasen im Glase. *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena*, **23**, 241-257
- VOGEL W. (1992) Glaschemie. 3., völlig überarb. und aktualisierte Aufl. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York*, 548s
- VOGEL W., BYHAN H.-G. (1963) Der Entmischungsverlauf in binären Lithiumsilicatgläsern. *Z. Chem.*, **3**, 154
- VOGEL W., BYHAN H.-G. (1964) Zur Struktur binärer Lithiumsilikatgläser II. Das Lösungsverhalten in verdünnter Flußsäure. *Silikattechnik*, **15**, 239-244
- VOGEL W., GERTH K. (1958a) Über Modellsilikatgläser und ihre Konstitution: Die Glassysteme  $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ ,  $\text{KF}-\text{BeF}_2$  und  $\text{RbF}-\text{BeF}_2$ . *Glastechn. Ber.*, **31**, 15-28

- VOGEL W., GERTH K. (1958b) Zur Struktur von Fluoridgläsern (II. Teil) Die Glassysteme  $MgF_2$ - $BeF_2$ ,  $CaF_2$ - $BeF_2$  und  $SrF_2$ - $BeF_2$ . *Silikatechnik*, **9**, 353-358
- VOGEL W., GERTH K. (1958c) Zur Struktur von Fluoridgläsern (III. Teil) Die ternären Alkali-Erdalkali-Berylliumfluorid-Glassysteme  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ - $KF$ - $BeF_2$ ,  $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $SrF_2$ - $NaF$ - $BeF_2$ ,  $MgF_2$ - $LiF$ - $BeF_2$ . *Silikatechnik*, **9**, 495-501
- VOGEL W., GERTH K. (1962) Gesteuerte Kristallisation im Glas. *Z. Chem.*, **2**, 261-274
- VOGEL W., HORN L., REISS H., VÖLKSCH G. (1982) Electron-microscopical studies of glass: Part III. Characterization of microstructure. *J. Non-Cryst. Solids*, **49**, 221-240
- VOGEL W., REHFELD A. (1967) Zur Struktur von Natriumsilicatgläsern mit geringen Fluorgehalten. *Z. Chem.*, **7**, 24-25
- VOGEL W., REHFELD A., RITSCHHEL H. (1967) Über die Verteilung farbloser und farbiger Zusatzkomponenten in einfachen Gläsern sowie ihr Einfluß auf Struktur und Kristallisation. *Silic. Ind.*, **5**, 161-171
- WAGNER C. (1961) Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). *Z. Elektrochem.*, **65**, 581-591
- WALKENHORST W. (1947) Ein einfaches Verfahren zur Herstellung strukturloser Trägerschichten aus Aluminiumoxyd. *Naturwiss.*, **34**, 373
- WARREN B. E. (1933) X-ray diffraction of vitreous silica. *Z. Kristallogr. Mineral. Petrol.*, **A**, **86**, 349-358
- WARREN B. E. (1937) X-ray determination of the structure of liquids and glass. *J. Appl. Phys.*, **8**, 645-654
- WARREN B. E. (1941) Summary of work on atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, **24**, 256-261
- WARREN B. E., KRUTTER H., MORNINGSTAR O. (1936) Fourier analysis of X-ray patterns of vitreous  $SiO_2$  and  $B_2O_3$ . *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 202-206
- WARREN B. E., PINCUS A. G. (1940) Atomic consideration of immiscibility in glass systems. *J. Am. Ceram. Soc.*, **23**, 301-304
- WEBER G., FRAGSTEIN C. V. (1958) Die Anwendung der "gezielten" Präparation bei elektronenmikroskopischen Oberflächenuntersuchungen. *Z. wiss. Mikrosk. u. mikroskop. Techn.*, **44**, 111-119
- WILCOX R. E. (1983) Refractive index determination using the central dot focal masking method with dispersion colours. *Amer. Mineral.*, **68**, 1226-1236
- WILLIAMS C., WYCKOFF R. W. G. (1946) Applications of metallic shadow-casting to microscopy. *J. Appl. Phys.*, **17**, 23-33
- WONDRATSCHEK H., KRÖMER H., DEEG E., BACH H., BÖHM H., HOFFMANN W. (1973) Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung an Gläsern. *Fachausschussbericht der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft*, Nr. **68**, 813-924 (I-VIII, 1-104)
- WRIGHT A. C., LEADBETTER A. J. (1976) Diffraction studies of glass structure. *Phys. Chem. Glasses*, **17**, No. 5, 122-145
- WRIGHT A. C., ZEIL W. (edited by HOPPE W., MASON R.) (1974) Advances in structure research by diffraction Methods, Volume 5. *Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney*, 120s
- XIAO S. Z. (1981) A discussion about the structural model of "nuclear magnetic resonance studies of glasses in the system  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ . *J. Non-Cryst. Solids*, **45**, 29-38
- YUN Y. H., BRAY P. J. (1978) Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system  $Na_2O$ - $B_2O_3$ - $SiO_2$ . *J. Non-Cryst. Solids*, **27**, 363-380
- YUN Y. H., BRAY P. J. (1981)  $B^{11}$  nuclear magnetic resonance studies of  $Li_2O$ - $B_2O_3$  glasses of high  $Li_2O$  content. *J. Non-Cryst. Solids*, **44**, 227-237

- YUN Y. H., FELLER S. A., BRAY P. J. (1979) Correction and addendum to "nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . *J. Non-Cryst. Solids*, **33**, 273-277
- ZACHARIASEN W. J. (1932) The atomic arrangement in glass. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3841-3851
- ZANOTTO E. D., JAMES P. F. (1983) The compositional dependence of crystal nucleation in  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  glasses. *Glastechn. Ber.*, **56K**, Bd.2, 794-799
- ZHDANOV S. P., KOROMALDI E. V., SMIRNOVA L. G. (1971) Changes in the density of two phase sodium borosilicate glasses on heating in connection with the changes in the phase compositions. *The 9th Inter. Congress. on Glass*, Vol 1 Versailles (1971), 463-471
- ZHONG J., BRAY P. J. (1989) Change in boron coordination in alkali borate glasses, and mixed alkali effects, as elucidated by NMR. *J. Non-Cryst. Sol.*, **111**, 67-76
- ZHONG Jianhui, WU Xiewen, LIU M. L., BRAY P. J. (1988) Structural modelling of lithium borosilicate glasses via NMR studies. *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 1, 81-87
- ZIRL D. M., GAROFALINI S. H. (1990) Structure of sodium aluminosilicate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 10, 2848-2856
- ZWORYKIN V. K., RAMBERG E. G. (1941) Surface studies with the electron microscope. *J. Appl. Phys.*, **12**, 692-695



## 7. Anhang: Tabellen, Theorie

7.1. Synthesen der silikatischen Gläser. (Die Erläuterungen zu Tabelle 1 gelten auch für die folgenden Tabellen zur Glassynthese).

**Tabelle 1: Herstellung von  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pa),  $\text{SiO}_2$  (pa). Bis zu Versuch JG090791.1.1:  $\text{SiO}_2$  in WC-Mühle zerkleinert, von Versuch JG100791.1 an:  $\text{SiO}_2$  in Achatmühle zerkleinert.**

Probennummer	Temperatur °C	Schmelzzeit	Gewicht (theoret.)/g	Gewichts- verl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
JG210690.1	1500	2*30min	7.3817	-	gerührt/Probleme
JG260691.1.1	1600	1h	10	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG260691.1.2	1600	1h	10	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG280691.1.1	1600	1h	15	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG280691.1.2	1600	1h	10	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG280691.1.3	1600	1h	10	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG020791.1.1	1600	1h	10	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG020791.1.2	1600	1h	10	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG020791.1.3	1600	1h	20	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG030791.1.1	1600	1h	15	-	Cu-pl(a)+cr(a)
JG030791.1.2	1600	1h	15	-	Cu-f(a)+cr(w)
JG030791.1.3	1600	1h	12	-	Cu-f(w)+cr(a)
JG040791.1.1	1600	1h	12	-	Cu-f(w)+cr(a)
JG050791.1.1	1600	1h	15	(8.96)	Cu-f(w)+cr(a)
JG050791.1.2	1600	1h	12	5.98	Cu-f(w)+cr(a)
JG050791.1.3	1600	1h	15	4.64	Cu-f(w)+cr(a)
JG050791.1.4	1600	1h	12	4.25	Cu-f(w)+cr(w)
JG090791.1.1	1600	1h	15	4.97	Cu-f(w)+cr(w)
JG100791.1	1600	1h	12	5.31	Cu-f(w)+cr(w)
JG110791.1	1600	1h	15	5.05	Cu-f(w)+cr(w)
JG110791.2	1600	1h	12	5.85	Cu-f(w)+cr(w)
JG110791.3	1600	1h	12	5.82	Cu-f(w)+cr(w)
JG110791.4	1600	1h	12	5.25	Cu-f(w)+cr(w)
JG120791.1	1600	1h	15	4.68	Cu-f(w)+cr(w)
JG120791.2	1600	1h	12	4.58	Cu-f(w)+cr(w)
JG120791.3	1600	1h	12	4.49	Cu-f(w)+cr(w)
JG120791.4	1600	1h	15	5.26	Cu-f(w)+cr(w)
JG120791.5	1600	1h	12	4.31	Cu-f(w)+cr(w)
JG120791.6	1600	1h	12	4.97	Cu-f(w)+cr(w)
JG150891.1	1610	1h	15	4.38	Cu-f(w)+cr(w)
JG150891.2	1610	1h	12	4.58	Cu-f(w)+cr(w)
JG150891.3	1610	1h	12	4.50	Cu-f(w)+cr(w)
JG150891.4	1610	1h	12	4.53	Cu-f(w)+cr(w)
JG150891.5	1610	1h	12	(7.22)	Cu-f(w)+cr(w)
JG050292.1	1565	50min	40	5.89	Cu-pl(a)+cr(a)
JG070492.1	>1500	45min	-	-	Tammannofen
JG221292.1	1610	70min	60	2.73	Fe-f(a)+cr(w)
JG301292.4	1610	1h	60	2.98	Fe-f(a)+cr(w)

Werte in Klammern: Glasteile während des Abkühlens weggesprungen, Verdampfungsverluste in Wahrheit kleiner als diese Werte.  
Symbole für den Abkühlmodus:

Cu-f	(zylindrische Cu-Form)
Cu-f(w)	(zylindrische Cu-Form, wassergekühlt)
Cu-pl(w)	(Kupferplatte)
st-f	(zylindrische Stahlform)
st-f(600a)	(Stahlform, vorgeheizt auf 600°C, abgekühlt an Luft)
Fe-f	(Eisenform)
cr	(Platintiegel)
a	(abgekühlt an Luft)
w	(abgeschreckt in Wasser)

Tabelle 2: Herstellung von NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pa), Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pa), SiO<sub>2</sub> (pa). Bis zu Versuch JG090791.1.2: SiO<sub>2</sub> in WC-Mühle zerkleinert, von Versuch JG210891.1 an: SiO<sub>2</sub> in Achatmühle zerkleinert.

Probennummer	Temperatur °C	Schmelzzeit	Gewicht (theoret.) /g	Gewichts- verl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
JG090791.1.2	1600	1h	12	9.76	Cu-f(w)+cr(w)
JG210891.1	1500	1h+15min	15	4.64	st-f(a)+cr(w)
JG210891.2	1500	30min	12	2.69	st-f(a)+cr(w)
JG210891.3	1500	30min	12	2.62	st-f(600a)+cr(w)
JG210891.4	1500	30min	12	2.76	Cu-f(w)+cr(w)
JG210891.5	1500	30min	12	2.68	st-f(600a)+cr(w)
JG150192.1+	1500	1h	15+15	(10.02)	Cu-f(w)+cr(w)
JG150192.2					
JG170192.1	1500	ca. 2min	15	-	Schmelze übergelaufen
JG241192.1	1500	1h	60	1.88	Fe-f(a)+cr(w)

Tabelle 3: Herstellung von NaBSiO<sub>4</sub>-Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pa), Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pa), SiO<sub>2</sub> (pa). SiO<sub>2</sub> in Achatmühle zerkleinert.

Probennummer	Temperatur °C	Schmelzzeit	Gewicht (theoret.) /g	Gewichts- verl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
JG010692.1	1150	1h	12	(10.84)	Cu-f(w)+cr(w)
JG010692.2	1150	1h	12	0.81	Cu-f(w)+cr(w)
JG020692.1	1150	1h	12	1.09	Cu-pl(a)+cr(w)
JG020692.2	1150	30min	12	(4.15)	Fe-f(a)+cr(w)
JG231092.4	1155	70min	60	0.91	Fe-f(a)+cr(w)
JG031192.1	1155	70min	60	0.92	Fe-f(a)+cr(w)
JG031192.2	1155	100min	60	-	3xgerührt, Fe-f(a)+cr(w), bei Einwaage vertan

Tabelle 4: Herstellung von Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pa), Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (pa), Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pa), Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (pa), SiO<sub>2</sub> (pa). SiO<sub>2</sub> in Achatmühle zerkleinert.

Probennummer	Temperatur °C	Schmelzzeit	Gewicht (theoret.) /g	Gewichts- verl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
JG101290.1	1350	2x1h	2.3803	-	(a) ohne Ausgießen der Schmelze
JG1220291.1	1400	2x30min	2.3803	-	(w) ohne Ausgießen der Schmelze
JG270891.1	1500	45min	15	1,29	st-f(600a)+cr(w)
JG270891.2	1550	1h	12	2.26	st-f(600a)+cr(w)
JG270891.3	1550	1h	12	2.95	st-f(600a)+cr(w)
JG060991.1	1550	1h	15	3.36	st-f(600a)+cr(w)
JG060991.2	1550	1h	12	2.57	Cu-f(w)+cr(w)
JG060991.3	1550	1h	12	2.68	st-f(600a)+cr(w)
JG120991.1	1550	1h	12	2.50	Cu-f(w)+cr(w)
JG120991.2	1550	1h	12	3.02	Cu-f(w)+cr(w)
JG071091.1	1550	1h	15	2.70	Cu-f(w)+cr(w)
JG071091.2	1550	1h	12	2.80	Cu-f(w)+cr(w)
JG071091.3	1550	1h	12	2.51	Cu-f(w)+cr(w)
JG230392.5	1550	1h	15	-	Cu-f(w)+cr(w)
JG161092.1	1600	10+50min	60	1.23	Fe-f(a)+cr(w)
JG161092.2	1600	10+50min	60	1.32	Fe-f(a)+cr(w)
JG161092.3	1600	10+60min	60	2.06	Fe-f(a)+cr(w)



Tabelle 5: Herstellung von  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pa),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pa),  $\text{SiO}_2$  (pa).  $\text{SiO}_2$  in Achatmühle zerkleinert.

Probennummer	Temperatur /°C	Schmelzzeit	Gewicht (theor.)/g	Gewichts- verl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
JG071091.4	1450	1h	12		Cu-f(w)+cr(w), Schmelze übergelaufen
JG071091.5+	1450	30min	12+12		gerührt
JG101091.2			15		Schmelze übergelaufen, Versuch abgebrochen
JG101091.1					
JG230392.1	1350	1h	12	(10.68)	Cu-f(w)+cr(w), Gemenge vorher gesintert
JG230392.2	1500	1h	12	7.43	Cu-f(w)+cr(w)
JG230392.3	1500	1h	15	8.14	Cu-f(w)+cr(w)
JG230392.4	1500	1h	12	6.77	Cu-f(w)+cr(w)
JG021092.2	1550	10+45min	60	0.95	Fe-f(a)+cr(w)
JG021092.3	1550	10+60min	60	1.96	Fe-f(a)+cr(w)
JG200193.4	1550	5+50+5min	60	1.61	Fe-f(a)+cr(w)
JG200193.5	1550	5+50+5min	60	2.28	Fe-f(a)+cr(w)
JG200193.6	1550	5+55+5min	60	2.06	Fe-f(a)+cr(w), evtl. falsche Einwaage

Tabelle 6: Herstellung von  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pa),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pa),  $\text{SiO}_2$  (pa).  $\text{SiO}_2$  in Achatmühle zerkleinert.

Probennummer	Temperatur /°C	Schmelzzeit	Gewicht (theor.)/g	Gewichts- verl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
JG030692.1	1150	-	-	-	starkes Schäumen, Schmelze übergelaufen, Versuch abgebrochen
JG030692.2	1300	30min	12	0.92	Fe-f(a)+cr(w)
JG040692.1	1300	30min	12	1.69	Cu-f(w)+cr(w)
JG040692.2	1300	30min	12	1.81	Cu-f(w)+cr(w)
JG021092.1	1300	10+50min	50	0.23	Fe-f(a)+cr(w)
JG290992.1	1300	15+30min	50	1.42	Fe-f(a)+cr(w)

Tabelle 7: Herstellung von  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pa),  $\text{SiO}_2$  (pa).  $\text{SiO}_2$  in Achatmühle zerkleinert.

Zusammensetzung/Probennummer	Temperatur /°C	Schmelzzeit	Gewicht (theor.)/g	Gewichts- verl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
$\text{LiBSi}_3\text{O}_8$					
JG040892.1	1500+1550	30+30min	12	1.36	Fe-f(a)+cr(w)
JG040892.2	1550	30min	12	(4.64)	zwischen Cu- und Fe-Platte gequetscht
$\text{LiBSi}_2\text{O}_6$					
JG040892.3	1550	30min	12	0.92	Fe-f(a)+cr(w)
$\text{LiBSiO}_4$					
JG160692.1	1300	30min	12	0.14	Cu-f(w)+cr(w)
JG160692.2	1300	30min	12	0.18	Cu-pl( $\text{N}_2$ (l))+cr( $\text{N}_2$ (l))
JG170692.1	1300	30min	12	0.14	Cu-pl(a)+cr(w)
JG170692.2	1300	30min	12	0.30	$\text{H}_2\text{O}$ -Bad (untergetaucht)
JG231092.5	1301	10+60min	60	0.10	Fe-f(a)+cr(w)

Tabelle 8: Herstellung von  $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (pa),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (suprapur),  $\text{SiO}_2$  (pa).  $\text{SiO}_2$  in Achatmühle zerkleinert.

Zusammensetzung/Probennummer	Temperatur /°C	Schmelzzeit	Gewicht (theoret.) /g	Gewichtsverl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
$\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{Si}_3\text{O}_8$					
JG170892.1	1560 1560-1610 1610	30min 30min 30min	12	0.70	H <sub>2</sub> O-Bad (untergetaucht)
$\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_6$					
JG100892.1	1560	10+30min	12	0.55	Fe-f(a)+cr(w)
$\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{SiO}_4$					
JG130892.2	1560	10+30min	12	1.01	Fe-f(a)+cr(w)
JG031192.3	1300	15+60min	60	0.16	Fe-f(a)+cr(w), nicht vollständig aufgeschmolzen
JG041192.1	1560	10+30min	72.2346	0.37	Fe-f(a)+cr(w)

Tabelle 9: Herstellung von  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2\text{-GeO}_2$  Gläsern im Super-Kanthal-Ofen durch Ausgießen der Schmelze. Startmaterial:  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (pa),  $\text{SiO}_2$  (pa),  $\text{GeO}_2$  (suprapur).  $\text{SiO}_2$  in Achatmühle zerkleinert.

Zusammensetzung/Probennummer	Temperatur /°C	Schmelzzeit	Gewicht (theoret.) /g	Gewichtsverl./%	Bemerkungen, Abkühlmodus
12mol% $\text{Li}_2\text{O}$ 88mol% $\text{SiO}_2$					
JG250892.2	1610	10+30min	10	(1.02)	H <sub>2</sub> O-Bad (untergetaucht)
JG260892.1	1610	10+90min	10	0.03	H <sub>2</sub> O-Bad (untergetaucht)
24mol% $\text{Li}_2\text{O}$ 76mol% $\text{SiO}_2$					
JG250892.1	1405 1560	10+30min 30min	10	0.23	Fe-f(a)+cr(w)
JG250892.3	1560	10+60min	10	0.07	Cu-f(w)+cr(w)
JG270892.1	1610	10+90min	10	0.15	H <sub>2</sub> O-Bad (untergetaucht)
JG280892.2	1610	5+90min	10	0.26	H <sub>2</sub> O-Bad (untergetaucht)
30mol% $\text{Li}_2\text{O}$ 70mol% $\text{SiO}_2$					
JG310892.1	1610	5+60min	10	0.04	Fe-f(a)+cr(w)
24mol% $\text{Li}_2\text{O}$ 38mol% $\text{SiO}_2$ 38mol% $\text{GeO}_2$					
JG310892.2	1405	5+60min	10	0.45	Fe-f(a)+cr(w)
JG090992.1	1405	5+60min	10	(0.86)	zwischen Fe- und Cu-Platte gequetscht

7.2. Analysen der (Li, Na)<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-GläserTabelle 10: Analysen der NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Gläser. Für die RFA-Analysen wurde der B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt aus der Differenz 100-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> berechnet.

Probennummer NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Glas	Analysen- methode	Li <sub>2</sub> O /Gew%	Na <sub>2</sub> O /Gew%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gew%	SiO <sub>2</sub> /Gew%
JG260691.1.1	RFA		10.05	12.48	77.48
JG260691.1.2	RFA		10.01	12.44	77.53
JG280691.1.1	RFA		9.96	12.24	77.80
JG280691.1.2	RFA		10.74	12.94	76.30
JG280691.1.3	RFA		9.28	11.80	78.92
JG020791.1.1	RFA		9.36	11.63	79.01
JG020791.1.2	RFA		9.66	12.21	78.13
JG020791.1.3	RFA		9.75	12.40	77.85
JG030791.1.1	RFA		10.46	13.57	75.96
JG030791.1.2	RFA		10.18	12.52	77.30
JG030791.1.3	RFA		10.17	13.16	76.66
JG040791.1.1	RFA		10.35	12.90	76.76
JG050791.1.1	RFA		10.24	12.73	77.05
JG050791.1.2	RFA		9.85	12.48	77.68
JG050791.1.3	RFA		10.23	12.66	77.10
JG050791.1.4	RFA		11.25	10.84	77.90
JG090791.1.1	RFA		9.95	12.09	77.95
JG100791.1	RFA		10.01	12.28	77.71
JG110791.1	RFA		9.89	11.95	78.16
JG110791.2	RFA		9.71	12.00	78.26
	AAS		9.82	-	-
JG110791.3	RFA		10.01	12.57	77.42
JG110791.4	RFA		9.89	12.15	77.96
JG120791.1	RFA		10.06	11.98	77.96
JG120791.2	RFA		10.32	12.40	77.27
JG120791.3	RFA		10.20	12.95	76.85
JG120791.4	RFA		9.98	12.12	77.89
JG120791.5	RFA		10.10	12.42	77.49
JG120791.6	RFA		10.14	12.05	77.81
JG150891.1	RFA		10.41	12.02	77.57
JG150891.2	RFA		9.97	12.26	77.77
JG150891.3	RFA		10.05	12.91	77.04
JG150891.4	RFA		10.43	12.33	77.24
JG150891.5	RFA		10.29	12.63	77.08
JG050292.1	RFA		10.92	13.06	76.02
JG221292.1	AAS		10.95	-	-
	AAS, ICP		11.01	11.06	-
JG301292.4	AAS		11.02	-	-
	AAS, ICP		10.73	13.30	-
B2521	Analyse(Schott)		11.94	13.17	74.89
	AAS		11.58		
B2548	Analyse(Schott)		11.88	13.09	75.03
	AAS, ICP		11.07	13.46	-
	AAS		10.96	-	-
B2549	Analyse(Schott)		12.00	13.69	74.32
	AAS		11.50	-	-

Tabelle 11: Analysen der NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - und NaBSiO <sub>4</sub> -Gläser. Für die RFA-Analysen wurde der B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Gehalt aus der Differenz 100-Na <sub>2</sub> O-SiO <sub>2</sub> berechnet.					
Probennummer NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - Gläser	Analysen- methode	Li <sub>2</sub> O /Gew%	Na <sub>2</sub> O /Gew%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gew%	SiO <sub>2</sub> /Gew%
JG090791.1.2	RFA		12.53	13.77	73.70
JG210891.1	RFA		14.55	14.88	70.57
	AAS		14.20	-	-
JG210891.2	RFA		15.03	16.23	68.74
JG210891.3	RFA		14.84	16.14	69.01
JG210891.4	RFA		14.79	16.28	68.93
JG210891.5	RFA		14.63	16.20	69.17
JG241192.1	AAS		15.12	-	-
	AAS, ICP		14.34	18.59	-
Probennummer NaBSiO <sub>4</sub> -Glas	Analysen- methode	Li <sub>2</sub> O /Gew%	Na <sub>2</sub> O /Gew%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gew%	SiO <sub>2</sub> /Gew%
JG231092.1	AAS		23.53	-	-
JG031192.1	AAS		23.33	-	-
	AAS, ICP		22.39	28.23	-
JG031192.1	AAS		22.91	-	-

Tabelle 12: Analysen der Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Gläser.					
Probennummer Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> - Glas	Analysen- methode	Li <sub>2</sub> O /Gew%	Na <sub>2</sub> O /Gew%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Gew%	SiO <sub>2</sub> /Gew%
JG270891.1	RFA	-	5.77	-	78.28
	AAS	-	5.64	-	-
JG270891.2	RFA	-	5.44	-	77.98
JG270891.3	RFA	-	5.38	-	78.59
JG060991.1	RFA	-	5.38	-	78.06
JG060991.2	RFA	-	5.47	-	79.03
JG060991.3	RFA	-	5.30	-	78.24
JG120991.1	RFA	-	5.44	-	78.14
JG120991.2	RFA	-	5.32	-	78.95
JG071091.1	RFA	-	5.51	-	78.06
JG071091.2	RFA	-	5.49	-	78.19
JG071091.3	RFA	-	5.54	-	78.15
JG161092.1	AAS	-	5.80	-	-
	AAS, ICP	3.12	5.96	19.07	-
JG161092.2	AAS	-	5.54	-	-
	AAS, ICP	3.15	5.80	14.09	-
JG161092.3	AAS	-	5.53	-	-

Tabelle 13: Analysen der $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ - und der $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Gläser.					
Probennummer $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ - Glas	Analysen- methode	$\text{Li}_2\text{O}$ /Gew%	$\text{Na}_2\text{O}$ /Gew%	$\text{B}_2\text{O}_3$ /Gew%	$\text{SiO}_2$ /Gew%
JG071091.4	RFA	-	7.65	-	71.44
	AAS	-	7.61	-	-
JG071091.5+ JG101091.2	RFA	-	11.86	-	73.39
JG021092.2	AAS	-	7.80	-	-
	AAS, ICP	3.90	7.86	14.38	-
JG021092.3	AAS	-	7.87	-	-
	AAS, ICP	3.94	7.34	18.23	-
JG200193.4	AAS, ICP	4.02	7.80	19.18	-
JG200193.5	AAS, ICP	4.20	7.75	18.67	-
JG200193.6	AAS, ICP	3.89	7.81	19.75	-
Probennummer $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ - Glas	Analysen- methode	$\text{Li}_2\text{O}$ /Gew%	$\text{Na}_2\text{O}$ /Gew%	$\text{B}_2\text{O}_3$ /Gew%	$\text{SiO}_2$ /Gew%
JG290992.1	AAS	-	12.12	-	-
	AAS, ICP	6.22	12.38	29.04	-
JG021092.1	AAS	-	12.38	-	-
	AAS, ICP	6.06	12.73	29.83	-

## 7.3. Synthesen der Germanatgläser

Tabelle 14: Zusammensetzungen und Synthesebedingungen der Alkaliborgermanatgläser.						
Zusammensetzung	Probennummer	T/°C	Zeit	Gewicht (theoret.) /g	Gewichts- verlust /g	Bemerkungen
$\text{NaBGe}_3\text{O}_8$	JG231092.3	1010	40min	10	0.77	Fe-f(a)+cr(w)
	KfK	*)	*)	*)	*)	*)
$\text{NaBGe}_2\text{O}_6$	JG230493.2	1021	25min	10	1.16	Fe-f(a)+cr(w)
	KfK	*)?	*)	*)	*)	*)
$\text{NaBGeO}_4$	JG230493.1	1021	30min	10	1.32	Fe-f(a)+cr(w)
	KfK	*)	*)	*)	*)	*)
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BGeO}_4$	JG240792.1	1000	30min	12	2.59	Fe-f(a)+cr(w)
	JG240792.2	1000	30min	12	2.76	Fe-f(a)+cr(w)
	JG270792.2	1000	30min	12	3.10	Fe-f(a)+cr(w)
$\text{LiBGe}_3\text{O}_8$	JG130892.1	1007	45min	12	0.59	Fe-f(a)+cr(w)
$\text{LiBGe}_2\text{O}_6$	JG100892.2	1000	40min	12	0.56	Fe-f(a)+cr(w)
$\text{LiBGeO}_4$	JG060892.1	1000	40min	12	0.49	Fe-f(a)+cr(w)
Symbole für den Abkühlmodus:		Fe-f	(Fe-Form)			
		cr	(Platintiegel)			
		a	(abgekühlt an Luft)			
		w	(abgeschreckt in Wasser)			
*) Die genauen Herstellungsbedingungen der Germanatgläser aus dem KfK sind nicht bekannt. Sie wurden oberhalb der stabilen Liquidustemperatur erschmolzen und frei abgekühlt.						

## 7.4. Dichtebestimmung an Gläsern

Tabelle 15: Dichtemessungen an Natriumborosilikatgläsern mit der Dichtegradientensäule.					
Zusammensetzung der Gläser	Probennummer, Versuchsbedingungen	Glasstück	Anzahl der Messungen	Mittelwert (Standardabweichung) Ablesungen	Mittelwert (Standardabweichung) Glasstücke
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	B2548	(1)	14	2.4374(5)	2.4371(4)
		(2)	13	2.4368(3)	
	B2521	(1)	3	2.4371(3)	2.4396(26)
		(2)	4	2.4390(3)	
		(3)	4	2.4390(3)	
		(4)	2	2.4433(9)	
	JG020791.1.3	(1)	17	2.4153(3)	2.4106(66)
	JG020791.1.3 1600°C, 1h	(2)	18	2.4059(2)	
	JG221292.1 1610°C, 70min	(1)	11	2.4151(4)	2.4151(4)
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG241192.1 1500°C, 60min	(1)	5	2.4717(3)	2.4743(20)
		(2)	5	2.4723(3)	
		(3)	4	2.4742(3)	
		(4)	4	2.4752(2)	
		(5)	5	2.4758(6)	
		(6)	4	2.4765(5)	
	JG260593.2 1559°C, 40min +MnCO <sub>3</sub>	(1)	2	2.4736(0)	2.4736(0)
NaBSiO <sub>4</sub>	JG231094.4 1155°C, 70min	(1)	4	2.5133(3)	2.5150(12)
		(2)	5	2.5149(2)	
		(3)	5	2.5155(3)	
		(4)	4	2.5161(2)	
	JG0301192.1 1155°C, 70min	(1)	5	2.5143(3)	2.5150(9)
		(2)	6	2.5157(2)	

Tabelle 16: Dichtemessungen an Li-haltigen Natriumborosilikat-, Lithiumborosilikat-, Al-haltigen Lithiumborosilikat- und MolAl-Gläsern.

Zusammensetzung der Gläser	Probennummer, Versuchsbedingungen	Glasstück	Anzahl der Messungen	Mittelwert (Standardabweichung) Ablesungen	Mittelwert (Standardabweichung) Glasstücke
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$	JG161092.1 1600°C, 60min	(1) (2)	6 1	2.3377(8) 2.3381(0)	2.3379(3)
	JG161092.2 1600°C, 60min	(1)	3	2.3404(3)	2.3404(3)
	JG161092.3 1600°C, 70min	(1)	2	2.3402(3)	2.3402(3)
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$	JG021092.2 1550°C, 55min	(1)	17	2.4102(3)	2.4102(3)
	JG140193.1 640°C, 1h aus JG021092.1	(1) (2)	10 9	2.4007(2) 2.3923(2)	2.3965(59)
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$	JG290992.1 1300°C, 45min	(1)	9	2.4708(5)	2.4708(5)
$\text{LiBSi}_3\text{O}_8$	JG040892.1 1500°C, 30min+	(1) (2)	8 8	2.2391(5) 2.2398(4)	2.2403(13)
	1550°C, 30min	(3)	8	2.2400(4)	
	(1), (2): trüb	(4)	8	2.2422(4)	
	(3), (4) : klar				
$\text{LiBSi}_2\text{O}_6$	JG040892.3 1550°C, 30min, trüb	(1) (2)	8 8	2.2757(2) 2.2766(2)	2.2762(6)
$\text{LiBSiO}_4$	JG170692.1 1300°C, 30min	(1) (2)	7 7	2.3534(4) 2.3589(4)	2.3562(39)
	JG231092.5 1301°C, 70min	(1) (2)	6 8	2.3420(7) 2.3452(3)	2.3436(23)
$\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{Si}_3\text{O}_8$	JG170892.1 1560°C, 40min+ 1560°C-1610°C, 30min 1610°C, 30min	(1)	8	2.2919(4)	2.2919(4)
$\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{Si}_2\text{O}_6$	JG100892.1 1560°C, 40min	(1)	8	2.3382(3)	2.3382(3)
$\text{LiB}_{.5}\text{Al}_{.5}\text{SiO}_4$	JG130892.2 1560°C, 40min	(1)	8	2.3799(1)	2.3799(1)
MolAl10-Glas		(1)	14	2.4702(3)	2.4702(3)
MolAl20-Glas		(1)	14	2.4469(4)	2.4476(9)
		(2)	7	2.4482(3)	
MolAl25-Glas		(1)	12	2.4331(4)	2.4331(4)

7.5. Bestimmung von Brechungsindizes mit dem Spindeltisch nach der  $\lambda/T$ -Methode

Tabelle 17: Mit dem Spindeltisch gemessene Dispersionskurven der Brechungsindizes von  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas.

JG150891.5				JG221292.1		JG301292.4	
1		2					
$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n
468	1.5093	463	1.5107	481	1.5087	489	1.5118
518	1.5048	500	1.5061	508	1.5080	513	1.5088
580	1.4996	527	1.5045	540	1.5060	560	1.5078
620	1.4983	573	1.5017	570	1.5040	583	1.5062
		610	1.4998				

Tabelle 18: Mit dem Spindeltisch gemessene Dispersionskurven der Brechungsindizes von  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ - und  $\text{NaBSiO}_4$ -Glas.

NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Glas		NaBSiO <sub>4</sub> -Glas	
JG241192.1		JG031192.1	
$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n
535	1.5239	480	1.5339
560	1.5215	510	1.5312
585	1.5197	570	1.5276
615	1.5180	585	1.5270



Tabelle 19: Ausgleichsgeraden der Wellenlängendispersion von NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -, NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> - und NaBSiO <sub>4</sub> -Glas nach Hartmann (H), Cauchy (C), Sellmeier (Louisnathan) (S).						
Achsen- abschnitt a	Steigung b	Korrelations- koeffizient r	Brechungsindizes für 3 Fraunhofer-Linien			Disper- sion n <sub>F</sub> -n <sub>C</sub>
			n <sub>F</sub> 486.1nm	n <sub>D</sub> 589.3nm	n <sub>C</sub> 656.3nm	
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Glas, JG150891.5						
1						
1.477956(H)	8.426369	0.996796	1.50741	1.49960	1.49642	0.01099
1.482920(C)	5792.381748	0.996879	1.50743	1.49960	1.49644	0.01107
0.832318(S)	-10952.279942	0.996819	1.50742	1.49959	1.49644	0.01098
2						
1.480644(H)	7.808685	0.996546	1.50794	1.50070	1.49776	0.01018
1.485210(C)	5375.416701	0.995869	1.50796	1.50069	1.49769	0.01027
0.827756(S)	-10104.825926	0.996351	1.50795	1.50070	1.49777	0.01017
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Glas, JG221292.1						
1.489452(H)	5.533821	0.970738	1.50879	1.50367	1.50158	0.00722
1.492661(C)	3812.157715	0.972161	1.50879	1.50364	1.50151	0.00728
0.813573(S)	-7127.621266	0.971689	1.50880	1.50365	1.50155	0.00724
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> -Glas, JG301292.4						
1.491114(H)	5.823957	0.956902	1.51147	1.50607	1.50388	0.00759
1.494593(C)	3984.301152	0.956086	1.51145	1.50607	1.50384	0.00761
0.809712(S)	-7372.841311	0.956551	1.51146	1.50607	1.50389	0.00757
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Glas, JG241192.1						
1.493199(H)	10.242016	0.998337	1.52900	1.51951	1.51564	0.01335
1.499543	6933.898812	0.998242	1.52889	1.51951	1.51564	0.01325
0.799223	-12230.248066	0.998446	1.52901	1.51950	1.51569	0.01332
NaBSiO <sub>4</sub> -Glas, JG031192.1						
1.508519(H)	7.078003	0.999281	1.53326	1.52670	1.52403	0.00923
1.512704(C)	4856.097089	0.999070	1.53326	1.52670	1.52398	0.00928
0.775193(S)	-8254.325320	0.999201	1.53326	1.52670	1.52404	0.00922

Tabelle 20: Mit dem Spindeltisch gemessene Dispersionskurven der Brechungsindizes von  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ - und  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ - und  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas.

$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas		$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas, JG021092.2				$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas	
JG161092.1		1		2		JG021092.1	
$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n
495	1.5079	480	1.5256	471	1.5262	490	1.5486
539	1.5047	515	1.5220	500	1.5230	520	1.5444
595	1.5010	560	1.5188	509	1.5221	575	1.5396
		575	1.5180	520	1.5215	610	1.5369
				542	1.5203		
				553	1.5195		
				594	1.5167		
				615	1.5160		
				650	1.5138		

Tabelle 21: Mit dem Spindeltisch gemessene Dispersionskurven der Brechungsindizes von  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas (JG290992.1).

1a ( $n_{\text{immers.}}=1.536$ )		1b ( $n_{\text{immers.}}=1.540$ )		2a ( $n_{\text{immers.}}=1.536$ )		2b ( $n_{\text{immers.}}=1.536$ )	
$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n
464	1.5500	490	1.5514	471	1.5382	480	1.5487
476	1.5489	555	1.5441	487	1.5470	499	1.5459
497	1.5459	585	1.5414	503	1.5451	519	1.5443
513	1.5445	600	1.5400	517	1.5437	557	1.5405
530	1.5425	620	1.5393	548	1.5409	580	1.5383
548	1.5416			572	1.5393	598	1.5376
570	1.5403			581	1.5388	615	1.5365
592	1.5382			590	1.5382		
620	1.5362					2c ( $n_{\text{immers.}}=1.532$ )	
643	1.5351					$\lambda/\text{\AA}$	n
						485	1.5442
						508	1.5427
						515	1.5413

Tabelle 22: Ausgleichsgeraden der Wellenlängendispersion für $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -, $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas nach Hartmann (H), Cauchy (C), Sellmeier (Louisnathan) (S).						
Achsenab- schnitt a	Steigung b	Korrelations- koeffizient r	Brechungsindizes für drei Fraunhofer-Linien			Disper- sion $n_F - n_C$
			$n_F$ 486.1nm	$n_D$ 589.3nm	$n_C$ 656.3nm	
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Glas, JG161092.1						
1.480777(H)	8.033575	0.998406	1.50886	1.50141	1.49838	0.01047
1.485602(C)	5488.360874	0.998660	1.50883	1.50141	1.49834	0.01049
0.827096(S)	-10346.488767	0.998442	1.50885	1.50141	1.49840	0.01045
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Glas, JG021092.1						
1						
1.495487(H)	8.404163	0.999320	1.52486	1.51708	1.51391	0.01096
1.500415(C)	5776.283306	0.999098	1.52486	1.51705	1.51383	0.01104
0.797582(S)	-10155.728017	0.999255	1.52486	1.51707	1.51393	0.01093
2						
1.496174(H)	8.115812	0.997123	1.52454	1.51702	1.51396	0.01058
1.501039(C)	5550.049333	0.997184	1.52453	1.51702	1.51393	0.01060
0.796766(S)	-9833.240444	0.997008	1.52455	1.51701	1.51397	0.01058
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas, JG021092.1						
1.509040(H)	11.417138	0.999062	1.54895	1.53837	1.53406	0.01489
1.515923(C)	7794.349820	0.998891	1.54891	1.53837	1.53402	0.01489
0.768130(S)	-12629.737558	0.999073	1.54894	1.53836	1.53412	0.01482

Tabelle 23: Ausgleichsgeraden der Wellenlängendispersion für $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas nach Hartmann (H), Cauchy (C), Sellmeier (Louisnathan) (S).						
Achsen- abschnitt a	Steigung b	Korrelations- koeffizient r	Brechungsindizes für drei Fraunhofer-Linien			Disper- sion $n_F - n_C$
			$n_F$ 486.1nm	$n_D$ 589.3nm	$n_C$ 656.3nm	
$\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Glas, JG290992.1						
1a						
1.513281(H)	9.754667	0.997950	1.54738	1.53834	1.53466	0.01272
1.519057(C)	6694.691247	0.998055	1.54739	1.53834	1.53460	0.01279
0.763080(S)	-10853.777901	0.997896	1.54739	1.53833	1.53468	0.01271
1b						
1.511288(H)	11.624430	0.998729	1.55192	1.54115	1.53676	0.01516
1.518290(C)	7939.428159	0.998676	1.55189	1.54115	1.53672	0.01517
0.763864(S)	-12728.797023	0.998725	1.55192	1.54114	1.53682	0.01510
2a						
1.514957(H)	9.078995	0.997838	1.54669	1.53828	1.53485	0.01184
1.520283(C)	6240.811508	0.998098	1.54670	1.53825	1.53477	0.01192
0.761003(S)	-10101.632124	0.998006	1.54670	1.53827	1.53488	0.01182
2b						
1.511032(H)	10.515547	0.998472	1.54779	1.53804	1.53408	0.01371
1.517329(C)	7192.398872	0.998418	1.54777	1.53804	1.53403	0.01374
0.765898(S)	-11668.864052	0.998480	1.54779	1.53804	1.53412	0.01366
2c						
1.516629(H)	7.886282	0.956198	1.54419	1.53689	1.53391	0.01028
1.520977(C)	5486.456353	0.956703	1.54420	1.53678	1.53371	0.01048
0.759857(S)	-8883.593598	0.956238	1.54420	1.53684	1.53387	0.01033

Tabelle 24: Mit dem Spindeltisch gemessene Dispersionskurven der Brechungsindizes von der Glasprobe VG98/12.2 und SWA752FR.

VG98/12.2						SWA752FR	
1		2		3			
$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n	$\lambda/\text{\AA}$	n
479	1.5569	474	1.5623	482	1.5588	470	1.5345
554	1.5508	491	1.5598	504	1.5570	494	1.5322
603	1.5477	511	1.5566	519	1.5549	528	1.5286
		548	1.5523	596	1.5504	565	1.5265
		590	1.5497	640	1.5472	598	1.5244

Tabelle 25: Ausgleichsgeraden der Dispersion der Gläser VG98/12.2 und SWA752FR nach Cauchy, Hartmann und Sellmeier (Lousnathan).

	VGA98/12.2			SWA752FR
	1	2	3	
Cauchy				
$a_0$	1.53219	1.52568	1.53185	1.50798
$a_1$	5692.33	8175.10	6441.49	5859.14
r	0.99973	0.99582	0.98002	0.99830
Hartmann				
$a_0$	1.52723	1.51869	1.52615	1.50299
$a_1$	8.29101	11.89856	9.43482	8.51825
r	0.99960	0.99631	0.97965	0.99840
Sellmeier				
$a_0$	0.74093	0.75048	0.74130	0.73817
$a_1$	-8886.20	-12606.20	-10028.36	-9992.26
r	-0.99962	-0.99625	-0.98022	-0.99838

Tab. 26: Vergleich der Brechungsindizes, die nach Cauchy, Hartmann und Sellmeier (Louisnathan) für drei Frauenhofer'sche Wellenlängen berechnet wurden.			
$\lambda/\text{Å}$	Cauchy	Hartman	Sellmeier (Louisnathan)
VG98/12.2			
1			
656.3	1.54541	1.54540	1.54541
589.3	1.54858	1.54853	1.54852
486.1	1.55628	1.55621	1.55622
2			
656.3	1.54466	1.54476	1.54485
589.3	1.54922	1.54925	1.54926
486.1	1.56027	1.56027	1.56027
3			
656.3	1.54680	1.54683	1.54684
589.3	1.55040	1.55039	1.55037
486.1	1.55911	1.55913	1.55913
SWA572FR			
656.3	1.52159	1.52166	1.52168
589.3	1.52485	1.52487	1.52487
486.1	1.53278	1.53277	1.53277

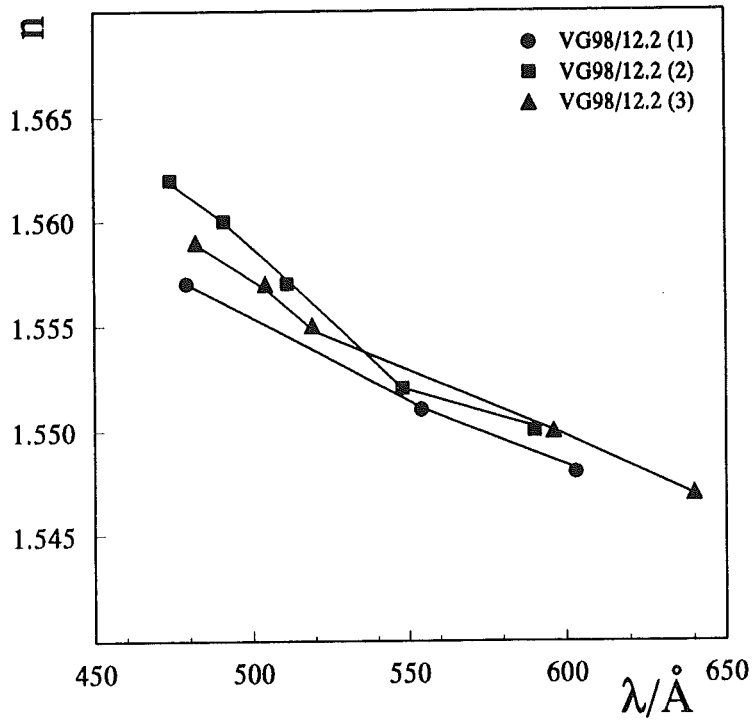


Abb. zu Tab. 24: Dispersionskurven der Brechungsindizes für die Glasprobe VG98/12.2. Messungen an drei verschiedenen Körnern zeigen kleine Unterschiede im Lichtbrechungsverhalten. Wahrscheinlich sind die Gläser leicht inhomogen.

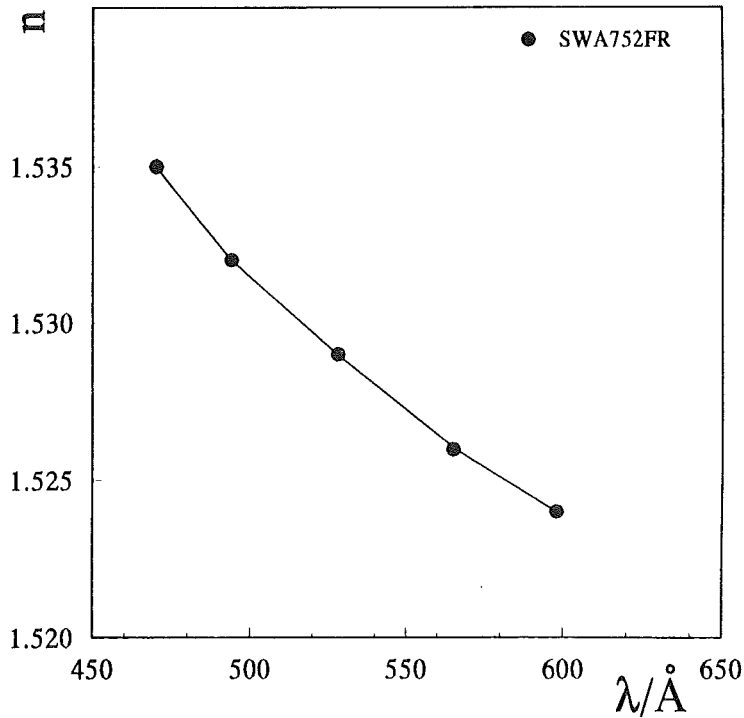


Abb. zu Tab. 24: Dispersionskurve der Brechungsindizes für die Glasprobe SWA752FR.

Tabelle 27: Verhältnisse unterschiedlicher Polyeder in Alkaliborosilikat- und Alkaliborogermanat-Gläsern.

Zusammensetzung	Probennummer	$\frac{x(BO_3)}{x(BO_4)}$	$\frac{x(BO_3)}{x(SiO_4)}$	$\frac{x(BO_4)}{x(SiO_4)}$	$\frac{x(BO_3)}{x(BO_4)+x(SiO_4)}$	$\frac{x(BO_4)}{x(BO_3)+x(SiO_4)}$
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Schott, B2548	0.190	0.053	0.28	0.042	0.266
	2.Auswertung	0.176	0.050	0.280	0.039	0.270
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG301292.4	0.250	0.067	0.267	0.053	0.250
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG241192.1	0.282	0.110	0.390	0.079	0.351
NaBSiO <sub>4</sub>	JG231092.4	0.370	0.270	0.730	0.156	0.575
	JG031192.1	0.429	0.300	0.700	0.176	0.538
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	JG260593.3	0.587	0.555	0.945	0.285	0.608
12.5/62.5/25	Jena (J1)	0.833	0.263	1.200	1.718	0.251
15/42.5/42.5	Jena (J2)	1.282	0.820	0.780	0.691	0.351
3/48.5/48.5	Jena (J3)	8.333	0.532	0.120	1.688	0.042
6.5/33.5/60	Jena (J4)	5.274	0.939	0.178	0.797	0.092
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG161092.1	0.449	0.107	0.227	0.087	0.205
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG021092.3	0.389	0.134	0.358	0.099	0.316
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSiO <sub>4</sub>	JG021092.1	0.449	0.310	0.690	0.183	0.527
LiBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG040892.1	0.923	0.160	0.173	0.136	0.149
LiBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG040892.3	0.786	0.219	0.279	0.172	0.229
LiBSiO <sub>4</sub>	JG170692.1	0.587	0.370	0.630	0.227	0.460
		$\frac{x(BO_3)}{x(BO_4)}$	$\frac{x(BO_3)}{x(SiO_4)}$	$\frac{x(BO_4)}{x(SiO_4)}$	$\frac{x(BO_3)}{x(BO_4)+x(SiO_4)}$	$\frac{x(BO_4)}{x(BO_3)+x(SiO_4)}$
NaBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG321092.3	0.563	0.120	0.213	0.099	0.190
NaBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Jg230493.2	0.471	0.164	0.343	0.122	0.287
NaBGeO <sub>4</sub>	JG230493.1	0.515	0.340	0.660	0.205	0.493



## 7.6. WAXS-Untersuchungen an Gläsern

Tab. 28: Größen von TPSMR und Flächenanteile der angepaßten Peaks für den FSDP (S=Split-Funktion).								
Glas	Probe	Nummer	Peak1	Peak2	Peak3	Fläche1	Fläche2	Fläche3
SiO <sub>2</sub>	Sup1	F012-J-S	5.239		3.432	911		89
	Sup2	F014-L-S	5.286		3.321	971		29
	Sup1, Sup2	F012, F014 Mittelwerte	5.259 ±0.038		3.432 ±0.157	941		59
	He1	F013-K-S	5.254		3.561	908		92
	He2	F015-G-S	5.258		3.571	932		68
	He1, He2	F013, F015 Mittelwerte	5.256 ±0.003		3.566 ±0.007	920		80
	Sup, He	Mittelwerte	5.258 ±0.021		3.499 ±0.090	931		69
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG061088.1	F057-B-S		4.833	3.454		913	87
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG120791.1	F001-3A-S		4.883	3.446		954	46
		F001-C-S		4.865	3.460		944	56
		Mittelwerte		4.874 ±0.013	3.453 ±0.010		949	51
	JG090791.1.1	F034-1A-S		4.942	3.349		969	31
		F034-B-S		4.973	3.348		973	27
		F034-BB-S		4.935	3.337		956	44
		Mittelwerte		4.950 ±0.020	3.345 ±0.007		966	34
	JG150492.3	F032-1A-S		4.881	3.352		960	41
	JG301292.4	F046-1B-S		4.696	3.442		856	144
		F046-B-S		4.663	3.325		957	44
		Mittelwerte		4.679 ±0.022	3.374 ±0.069		906	94
	B2548, Schott	F044-1A-S		4.723	3.420		984	16
		F044-B-S		4.717	3.411		976	24
		Mittelwerte		4.720 ±0.004	3.416 ±0.006		980	20
		Mittelwerte gesamt		4.821 ±0.116	3.388 ±0.050		952	48
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG241192.1	F045-D-S	5.634	4.332	3.395	100	738	162
	JG210891.3	F007-E-S	5.752	4.437	3.474	69	746	185
		Mittelwerte gesamt	5.693 ±0.083	4.385 ±0.074	3.435 ±0.060	85	742	174
NaBSiO <sub>4</sub>	JG010692.2	F027-1A-S	5.760	3.798	3.248	112	853	34
		F027-C-S	5.750	3.768	3.223	100	864	36
		Mittelwerte	5.755 ±0.007	3.783 ±0.020	3.236 ±0.018	106	859	35
	JG031192.1	F047-1A-S	5.803	3.791	3.173	120	862	18
		F047-B-S	5.709	3.795	3.232	137	802	61
		Mittelwerte	5.756 ±0.066	3.793 ±0.003	3.203 ±0.040	129	832	40
		Mittelwerte gesamt	5.756 ±0.001	3.788 ±0.007	3.220 ±0.023	118	845	37

Forts. v. Tabelle 28: Größen von TPSMR und Flächenanteile der angepaßten Peaks für den FSDP.								
Glaszusammensetzung	Probe	Nummer-S=Split	Peak1	Peak2	Peak3	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 3
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	JG260593.3	F056-B-S	5.729	3.559		174	826	
		F056-C-S	5.727	3.579		192	807	
		Mittelwerte	5.728 ±0.001	3.569 ±0.014		183	817	
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG071091.2 JG161092.1	F005-C-S		5.107	3.549		978	22
		F048-C-S		5.052	3.482		957	43
		Mittelwerte gesamt		5.080 ±0.039	3.516 ±0.047		968	32
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG071091.4	F003-C-S		4.773	3.562		857	142
		JG021092.2	F033-E-S		4.777	3.360		975
	JG140193.1	F031-C-S		4.920	3.323		990	10
		F031-E-S		4.906	3.302		987	13
		Mittelwerte		4.913 ±0.010	3.313 ±0.015		989	12
	Mittelwerte gesamt		4.821 ±0.080	3.412 ±0.130		940	60	
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSiO <sub>4</sub>	JG040692.1 JG021092.1	F029-F-S	5.622	4.228	3.537	202	678	120
		F049-B-S	5.540	4.198	3.478	178	763	59
		Mittelwerte gesamt	5.581 ±0.058	4.213 ±0.021	3.508 ±0.042	190	721	89
LiBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG040892.1	F030-D-S		5.105	3.502		881	119
LiBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG040892.3	F035-C-S		5.090	3.612		925	75
LiBSiO <sub>4</sub>	JG160692.1	F028-D-S	5.342	4.344		309	691	
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG170892.1	F042-C-S		4.952	3.490		955	45
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG100892.1	F039-D-S		4.829	3.485		963	37
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub>	JG130892.2	F041-E-S		4.766	3.974		818	182
GeO <sub>2</sub>	KfK	F055-A-S	5.051		2.982	716		284
NaBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	KfK	F026-D-S	6.072	4.178	3.185	48	646	306
		F016-D-S	6.204	4.137	3.168	116	582	301
		Mittelwerte gesamt	6.138 ±0.093	4.158 ±0.029	3.177 ±0.012	82	614	303
NaBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	KfK	F018-E-S	6.142	3.929	3.176	139	622	239
NaBGeO <sub>4</sub>	KfK	F017-A-S	6.037	3.581		184	816	
		F017-D-S	6.057	3.615		209	791	
		Mittelwerte	6.047 ±0.014	3.598 ±0.024		196	804	
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BGeO <sub>4</sub>	JG240792.1	F036-G-S	5.791	3.932	3.213	173	595	232
LiBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	JG130892.1	F037-C-S	5.215	4.338	3.111	104	631	255
LiBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	JG100892.2	F040-C-S	5.354	4.360	3.183	88	571	342
LiBGeO <sub>4</sub>	JG160692.1	F038-E-S	5.477	4.310	3.213	180	594	226
		F038-F-S	5.548	4.382	3.145	104	741	155
		Mittelwerte	5.513 ±0.050	4.347 ±0.052	3.179 ±0.048	142	667	191

Forts. v. Tabelle 28: Größen von TPSMR und Flächenanteile der angepaßten Peaks für den FSDP .								
Glaszusammensetzung	Probe	Nummer-S=Split	Peak1	Peak2	Peak3	Fläche 1	Fläche 2	Fläche 3
MolA110		F006-F-S	5.372	4.240	3.418	123	817	60
		F006-G-S	5.345	4.178	3.400	264	698	38
		Mittelwerte	5.359 ±0.019	4.189 ±0.016	3.409 ±0.013	194	756	49
MolA120		F002-D-S	5.175	4.273	3.575	347	466	187
		F002-H-S	5.373	4.407	3.675	130	473	397
		Mittelwerte	5.274 ±0.140	4.340 ±0.095	3.625 ±0.071	239	469	292
MolA125	KfK	F004-F-S	5.305	4.351	3.641	169	520	311
WAK1D5	KfK	F022-D-S	5.408	4.645	3.722	501	89	410
VG98/12.2	KfK	F025-E-S	5.657	3.873	3.335	43	893	64
		F025-H-S	5.650	3.887	3.367	37	907	56
		F025-I-S	5.634	4.109	3.468	58	665	277
	Mittelwerte	5.647 ±0.018	3.956 ±0.130	3.390 ±0.069	46	822	132	
SWA752	KfK	F023-E-S	5.288	4.269	3.498	343	573	84
		F023-J-S	5.265	4.285	3.492	389	557	54
		Mittelwerte	5.277 ±0.016	4.277 ±0.011	3.495 ±0.004	366	565	69
SM513FR	KfK	F024-D-S	5.225	4.370	3.646	271	403	326
		F024-F-S	5.264	4.350	3.553	219	584	197
		Mittelwerte	5.245 ±0.028	4.360 ±0.014	3.600 ±0.066	245	493	262
NRI-B14	KfK	F043-D-S	5.475	3.736	3.303	41	814	145
		F043-N-S	5.488	3.750	3.308	43	771	186
		Mittelwerte	5.482 ±0.009	3.743 ±0.010	3.306 ±0.004	42	793	165
G74	KfK	F021-C-S		4.681	3.550		730	270
NBS	Nat. Bur. St.	F020-E-S		4.174	3.602		846	154

Tabelle 29: Lage ( $^{\circ}2\theta$ ) und d-Wert ( $\text{\AA}$ ) eines scharfen Peaks auf einer Flanke des FSDP in Röntgendiagrammen unterschiedlicher Glasproben.

Probe	Röntgennummer	$^{\circ}2\theta$ ( $\text{MoK}_{\alpha}$ )	d-Wert/ $\text{\AA}$
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	F034	11.996	3.394
	F044	11.996	3.394
	F046	12.071	3.373
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	F045	12.156	3.350
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub> +NaBSiO <sub>4</sub>	F050	12.162	3.348
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	F048	11.996	3.394
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	F003	12.000	3.393
	F031	12.128	3.360
	F033	12.156	3.350
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSiO <sub>4</sub>	F029	12.103	3.364
	F049	12.176	3.344
LiBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	F035	12.156	3.350
LiBSiO <sub>4</sub>	F028	12.057	3.377
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	F042	12.156	3.350
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	F039	12.016	3.388
LiB <sub>5</sub> Al <sub>5</sub> SiO <sub>4</sub>	F041	12.156	3.350
MolAl10	F006	12.057	3.377
WAK1D5	F022	12.155	3.350
SWA752FR	F023	12.086	3.370
Mittelwert		12.094 $\pm$ 0.068	3.367 $\pm$ 0.019

Tabelle 30: Größen von TPSMR und Flächenanteile der Peakanpassungen des ersten Diffraktionsmaximums in GeO<sub>2</sub>-Glas und Natriumgermanatgläsern

Na <sub>2</sub> O/mol%	Probennr. / Auswertung	Peaklagen / $^{\circ}2\theta$					Radien von TPSMR r/ $\text{\AA}$				
		Peak1a	Peak1	Peak1b	Peak2	Peak3	Fläche 1a	Fläche1	Fläche 1b	Fläche2	Fläche3
0	F055A/S				5.051	2.982				716	284
	F055B/G				4.853	3.056				722	278
4	F151C/G		7.543		4.651	3.073		6		748	246
9	F052A/G		6.814		4.200	3.084		52		776	172
15	F153B/G		6.520		3.958	3.207		191		529	279
	F153A/G	7.481		6.258	3.914	3.198	31		164	548	257
25	F054B/G		6.703		4.465	3.381		158		241	601
	F054A/G	7.158		5.844	4.312	3.411	62		197	57	684

G: Peakfit mit Gauß-Funktionen, S: Peakfit mit Split-P7-Funktionen

## 7.7. Diskussion

Tabelle 31: Mittlere <T-O>-Abstände (berechnet aus BO <sub>4</sub> - und SiO <sub>4</sub> -, bzw. GeO <sub>4</sub> -Anteilen)										
Zusammen- setzung	<T-O> unkorr.	<T-O> NMR- korr.	N4 / %	$x_{BO_4}$		$x_{TO_4}$		Radien /Å		
				$x_{BO_4}$	$x_{TO_4}$	$x_{BO_4}$	$x_{TO_4}$	Peak 1	Peak 2	Peak 3
				$x_{BO_4} + x_{TO_4}$		$x_{BO_4} + x_{TO_4}$				
SiO <sub>2</sub>	1.621	1.621						5.258		3.499
GeO <sub>2</sub>	1.757	1.757						5.051		2.982
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.653	1.653						4.833		3.454
NaBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.585	1.589	83	0.21	0.75				4.821	3.388
				0.22	0.78					
NaBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.573	1.581	78	0.26	0.67			5.693	4.385	3.435
				0.28	0.72					
NaBSiO <sub>4</sub>	1.549	1.561	73	0.36	0.50			5.756	3.788	3.220
				0.42	0.58					
Na <sub>3</sub> B <sub>3</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>10</sub>	1.535	1.550	63	0.38	0.40			5.728	3.569	
				0.49	0.51					
NaBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.687	1.707	64	0.16	0.75			6.138	4.158	3.177
				0.18	0.82					
NaBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.664	1.684	68	0.23	0.67			6.142	3.929	3.176
				0.26	0.74					
NaBGeO <sub>4</sub>	1.617	1.639	67	0.34	0.50			6.047	3.598	
				0.40	0.60					
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.585	1.600	68	0.13	0.75				5.080	3.516
				0.15	0.85					
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.573	1.589	70	0.19	0.67				4.821	3.412
				0.22	0.78					
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BSiO <sub>4</sub>	1.549	1.565	69	0.32	0.50			5.581	4.213	3.508
				0.39	0.61					
Li <sub>5</sub> Na <sub>5</sub> BGeO <sub>4</sub>	1.617	1.644	67	0.34	0.50			5.791	3.932	3.213
				0.40	0.60					
LiBSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.585	1.594	51	0.17	0.75				5.105	3.502
				0.19	0.81					
LiBSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.573	1.584	56	0.24	0.67				5.090	3.612
				0.26	0.74					
LiBSiO <sub>4</sub>	1.549	1.562	63	0.35	0.50			5.342	4.344	
				0.41	0.59					
LiBGe <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	1.687	1.713	56	0.14	0.75			5.215	4.338	3.111
				0.16	0.84					
LiBGe <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1.664	1.695	58	0.19	0.67			5.354	4.360	3.183
				0.22	0.78					
LiBGeO <sub>4</sub>	1.617	1.652	60	0.30	0.50			5.513	4.347	3.179
				0.38	0.62					

$$\langle T-O \rangle_{unkorr.} = \frac{B_{ges}}{B_{ges} + T_{Si,Ge}} \langle B-O \rangle + \frac{T_{Si,Ge}}{B_{ges} + T_{Si,Ge}} \langle T_{Si,Ge}-O \rangle$$

$$\langle T-O \rangle_{korr.} = \frac{BO_4}{BO_4 + T_{Si,Ge}O_4} \langle B-O \rangle + \frac{T_{Si,Ge}O_4}{BO_4 + T_{Si,Ge}O_4} \langle T_{Si,Ge}-O \rangle$$

Tabelle 32: Mittlere  $\langle T-O \rangle$ -Abstände der Gläser aus Mol und aus dem KfK. Bor wird als tetraedrisch koordiniert angenommen, da von diesen Gläsern noch keine  $^{11}\text{B}$ -NMR Meßdaten vorliegen.

Probe	Molenbrüche der gerüstbildenden Elemente				$\langle T-O \rangle / \text{Å}$		Radien von TPSMR $r/\text{Å}$		
	B	Al	Si	Ti	ohne Ti-O	mit Ti-O	Peak1	Peak2	Peak3
MolAl10	0.489	0.115	0.396		1.566		5.359	4.189	3.409
MolAl20	0.426	0.228	0.346		1.589		5.274	4.340	3.625
MolAl25	0.395	0.285	0.320		1.601		5.305	4.351	3.641
SWA752	0.404	0.035	0.561		1.567		5.277	4.277	3.495
SM513FR	0.290	0.039	0.670		1.583		5.245	4.360	3.600
(mit Ti)	0.278	0.038	0.642	0.042		1.594			
VG98/12.2	0.313	0.036	0.652		1.582		5.647	3.956	3.390
(mit Ti)	0.295	0.035	0.628	0.037		1.589			
G74			1.000		1.621		4.681		3.550
NRI B-14	0.333	0.113	0.554		1.588		5.482	3.743	3.306
(mit Ti)	0.332	0.113	0.554	0.001		1.588			
SM58FR	0.267	0.018	0.715		1.585				
(mit Ti)	0.256	0.018	0.686	0.040		1.594			
VG98/12.2Li	0.305	0.036	0.659		1.582				
(mit Ti)	0.295	0.035	0.635	0.036		1.592			
SON68FR	0.321	0.076	0.603		1.582				

### 7.8. Beispiel einer theoretischen Behandlung für die Shelyubskii-Methode

RAMAN (1949) zerlegt einen Christiansen-Filter gedanklich in viele Schichten. Es ist sinnvoll, die Schichtdicke nicht kleiner als die mittlere Größe eines Partikels zu wählen. Die Dicke beträgt also die maximale Strecke, die ein Lichtstrahl in einem einzigen Teilchen mittlerer Dimension in der Küvette zurücklegt.

HILBIG (1970) hat die von RAMAN (1949) vorgeschlagene Ableitung der Filtergleichung um die in der Praxis stets auftretende Absorption erweitert.

Eine Elementarschicht der Dicke  $\Delta$  und der Querschnittsfläche  $A$  bestehe zu einem Anteil

$$q_G = \frac{V_G}{A\Delta} = \frac{A_G}{A} \text{ aus Glas und} \quad (1)$$

$$q_F = \frac{V_F}{A\Delta} = \frac{A_G}{A} \text{ aus Flüssigkeit mit} \quad (2)$$

$$q_G + q_F = 1 \quad (3)$$

Auf die Querschnittsfläche  $A$  falle eine ebene Welle

$$Y = Y' \exp[i(\omega t - kx)] = Y_0 \exp[-ikx] \quad (4)$$

Die Wellengleichung kann bei  $t = \text{const.}$  auf die Ortsabhängigkeit reduziert werden. Die einzelnen Anteile der Welle, die durch den Glas- und den Flüssigkeitsanteil gehen, erleiden eine vom Brechungsindex des Mediums abhängige Phasenverschiebung,  $nk$  und  $\mu k$  (mit  $k=2\pi/\lambda$ ; Wellenzahl).

$$Y_G = q_G Y_0 \exp[-ikx - ink\Delta] = q_G Y \exp[-ink\Delta] \quad (5)$$

$$Y_F = q_F Y_0 \exp[-ikx - i\mu k\Delta] = q_F Y \exp[-i\mu k\Delta] \quad (6)$$

Zur Berücksichtigung der Absorption müssen die komplexen Brechungsindizes

$$n = n_R - in_I \text{ für Glas und} \quad (7)$$

$$\mu = \mu_R - i\mu_I \text{ für die Flüssigkeit} \quad (8)$$

eingeführt werden.

Die beiden Wellenanteile interferieren nach Verlassen der Elementarschicht, und es entsteht eine resultierende Welle mit der Amplitude.

$$Y_D = Y_G + Y_F = Y_G \left[ 1 + \frac{Y_F}{Y_G} \right] \quad (9)$$

Die komplexen Brechungsindizes werden für  $n$  und  $\mu$  in die Wellengleichungen eingesetzt. Um die Intensitäten zu erhalten, wird die Amplitude mit ihrem konjugiert komplexen Ausdruck multipliziert. Die Imaginärteile des Ausdruckes für die Intensität beschreiben den Anteil der Wellenintensität, die durch Absorption verloren geht. Durch Einführung der Absorptionskoeffizienten  $\alpha_G$  für Glas und  $\alpha_F$  für die Flüssigkeit und durch folgende Zusammenfassungen

$$\alpha = \alpha_G q_G + \alpha_F q_F \quad \text{und} \quad (10)$$

$$\beta = q_G q_F k^2 \Delta (1 - 0.5(\alpha_G + \alpha_F)) \quad (11)$$

bringt HILBIG (1970) die Formel für absorbierende Zweiphasensysteme in eine übersichtliche Form:

$$I_D = I \exp\left[-\alpha l - \beta(n_R - \mu_R)^2 l\right] \quad (12)$$

Setzt man für  $q_G = 0$  bzw. für  $q_F = 0$ , d.h. im ersten Fall liegt reines Glas und im zweiten Fall nur Flüssigkeit vor, so erhält man einmal das einfache Schwächungsgesetz für ein absorbierendes Glas der Dicke  $l$  und das andere Mal für eine Flüssigkeit die in eine Küvette der Länge  $l$  eingefüllt worden ist:

$$I_D = I \exp(-\alpha_G l) \quad \text{bzw.} \quad (13)$$

$$I_D = I \exp(-\alpha_F l) \quad (14).$$

In Gleichung 12 hängen die Größen  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $n$ ,  $\mu$  sehr stark von der Wellenzahl, also von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes ab. Sollen die Lichtintensitäten, die ein solches Filter passieren in Funktion der Wellenlänge dargestellt werden, so müssen die Abhängigkeiten der eben genannten Größen von der Wellenlänge bekannt sein.

Im Unterschied zu einem homogenen Glas, das durch einen Brechungsindex beschreibbar ist, besteht ein inhomogenes Glas aus Gebieten, denen mindestens zwei unterschiedliche Brechungsindizes zuzuordnen sind. HILBIG (1970) denkt sich die gleichgroßen Körner eines Glaspulvers nach Brechzahlen sortiert. Jede Sorte kann separat als ein Christiansen-Filter behandelt werden. Diese einzelnen Gleichungen werden durch Summation hintereinandergeschaltet. Der Einfachheit halber betrachten wir jetzt nur noch den negativen natürlichen Logarithmus  $\ln(I_D/I)$  der Filtergleichung und nennen ihn  $v$ :

$$v = \alpha l + \beta \sum (n_{Ri} - \mu_{Ri})^2 l_i \quad \text{und mit} \quad r_i = \frac{l_i}{l} \quad (15)$$

$$v = \alpha l + \beta l \sum (n_{Ri} - \mu_{Ri})^2 r_i. \quad (16)$$

Hier wurde angenommen, daß die nach Brechungsindizes sortierten Glaskornsorten dieselben Absorptionskoeffizienten haben. Ist das nicht der Fall, muß auch über die unterschiedlichen Anteile und Absorptionskoeffizienten der Glaskornsorten summiert werden. HILBIG (1970) bezeichnet solche Systeme als Mehrkomponentensysteme:

$$v = \sum \alpha_i l_i + \sum \beta_i l_i (n_{Ri} - \mu_{Ri})^2 \quad (17)$$

Die Lösung dieser Gleichung ist ohne Vereinfachungen nicht möglich, so daß wir nur die Lösung für den Fall, daß die einzelnen  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  sich nicht voneinander unterscheiden betrachten.

$r_i$  ist die relative Häufigkeit der Brechzahl  $n_i$ . Sie wird beschrieben durch

$$r_i = f(n_i) \Delta n_i \quad (18)$$



Setzt man diesen Ausdruck für  $r_i$  ein und geht von der Summe zu einem Integral über, erhält man

$$v = \alpha l + l\beta \int_0^{\infty} (n_R - \mu_R)^2 f(n_R) dn_R \quad (19)$$

Führt man den mittleren Brechungsindex  $\bar{n}$  mit der Umformung  $(n_R - \mu_R) = (n_R - \bar{n}) + (\bar{n} - \mu_R)$  ein, so erhält man im Integral folgenden Ausdruck:

$$(n_R - \mu_R)^2 = (n_R - \bar{n})^2 + 2(n_R - \bar{n})(\bar{n} - \mu_R) + (\bar{n} - \mu_R)^2 \quad (20)$$

Zur Lösung dieser drei Teilintegrale müssen wir die Definitionen aus der Theorie der Wahrscheinlichkeitsverteilungen näher betrachten.  $X$  sei eine stetige Zufallsvariable mit der Dichte  $f$ . Die Zahl

$$E(x^k) = \int_0^{\infty} x^k f(x) dx \quad (21)$$

wird dann als das  $k$ -te Moment von  $X$  bezeichnet. Ist  $X$  eine Zufallsvariable mit  $E(X) = \mu$ , so heißt die reelle Zahl

$$E(x - \mu)^2 = \int_0^{\infty} (x - \mu)^2 f(x) dx \quad (22)$$

das  $k$ -te zentrale Moment. Das erste Moment einer Verteilung ist der Mittelwert. Das erste zentrale Moment  $E(X - \mu) = E(X - \mu)$  ist in dem Term  $2(n_R - \bar{n})(\bar{n} - \mu_R)$  enthalten und hat immer den Wert 0. Der Term  $(n_R - \bar{n})^2$  entspricht dem zweiten zentralen Moment, das auch Varianz genannt wird. Für die Filtergleichung erhält man dann:

$$v = \alpha l + l\beta \left[ \sigma^2 + (\bar{n} - \mu_R)^2 \right] \quad (23)$$

Die Varianz  $\sigma^2$  oder die Standardabweichung ( $+\sqrt{\sigma^2}$ ) wird als Maß für die optische Inhomogenität eines Glases definiert. Sie ist auch als Funktion der Peakhalbwertsbreite und der maximalen Transmission zu deuten.

Für die Messung der Transmission  $v = -\ln(I_D/I)$  bei einer konstanten Wellenlänge in Funktion der Temperatur wird die  $T$ -Abhängigkeit des Realteils des Brechungsindex der Flüssigkeit benötigt. Diese Abhängigkeit ist annähernd linear und muß separat bestimmt werden. Man erhält die Größen  $a$  und  $b$ :

$$\mu_R = a - bT \quad (24)$$

Für die Transmission in Funktion der Temperatur kann daher folgender parabolischer Ansatz gemacht werden:

$$v = A + BT + CT^2 \quad (25)$$

Die Koeffizienten  $A$ ,  $B$  und  $C$  erhält man aus dem Koeffizientenvergleich nach Einsetzen und Umformen der Gleichung für  $\mu_R$  in die Filtergleichung:

$$A = \alpha l + \beta l \sigma^2 + \beta l (\bar{n} - a)^2 \quad (26)$$

$$B = 2\beta lb(\bar{n} - a) \quad (27)$$

$$C = \beta lb \quad (28)$$

Zunächst wird die Meßkurve  $v=f(T)$  aufgezeichnet. Die Koeffizienten A, B und C werden über eine parabolische Ausgleichsrechnung ermittelt. Aus C läßt sich dann  $\beta$  errechnen und aus B erhält man  $\bar{n}$ . Löst man die Gleichung für A nach  $\sigma^2$  auf, indem für  $\beta=lb^2/C$  und für  $\alpha=q_F\alpha_F+q_G\alpha_G$  eingesetzt wird, ergibt sich:

$$\sigma^2 = \frac{Ab^2}{C} - \frac{(q_F\alpha_F + q_G\alpha_G)lb^2}{C} - (\bar{n} - a)^2 \quad (29)$$

Die Volumenanteile  $q_F$  und  $q_G$  sind ebenso wie  $\alpha_F$  einfach zu bestimmen. Was bei HILBIG (1970) nicht klar wird, ist die Bestimmung von  $\alpha_G$ .  $\alpha_G$  ist hier der Absorptionskoeffizient für das inhomogene Glas.

## 8. Anhang: Röntgendiagramme

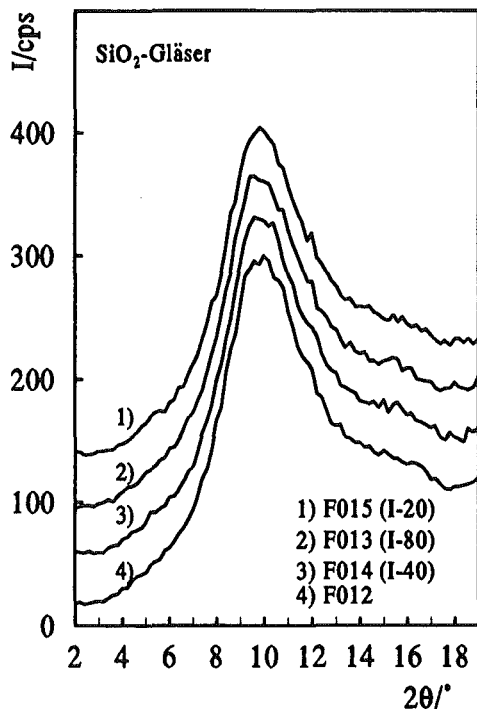


Abb. 1: Röntgendiagramme unterschiedlicher  $\text{SiO}_2$ -Gläser: Hereaus (F015 und F013), Suprasil-Glas (F014 und F012).

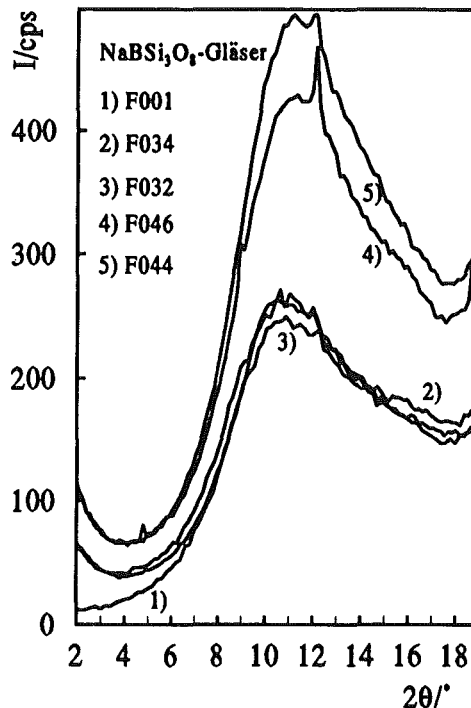


Abb. 2: Röntgendiagramme der  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Gläser unterschiedlicher Herstellungsserien. F001, F034, F032 (15g Ansätze), F046 (60g Ansatz), F044 (Glas von Schott).

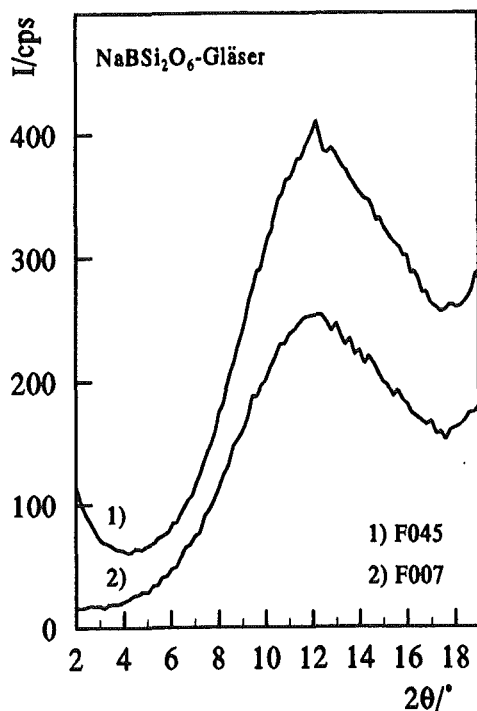


Abb. 3: Röntgendiagramme der  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Gläser (F045, F007). Der FSDP beinhaltet drei Peaks.

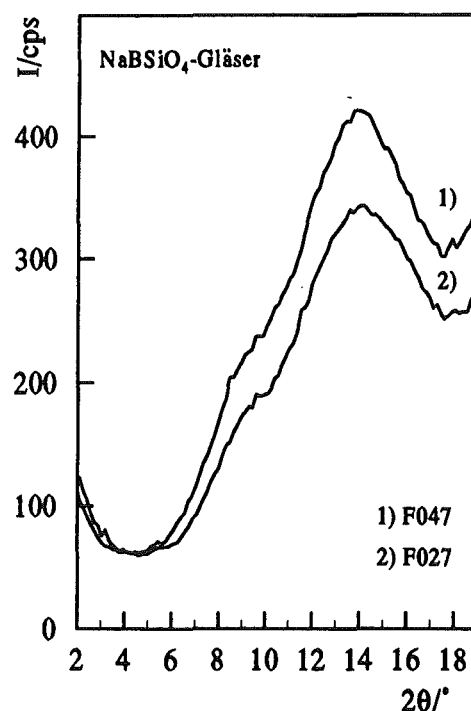


Abb. 4: Röntgendiagramme der  $\text{NaBSiO}_4$ -Gläser (F047, F027). Es sind zwei ausgeprägte Maxima erkennbar.

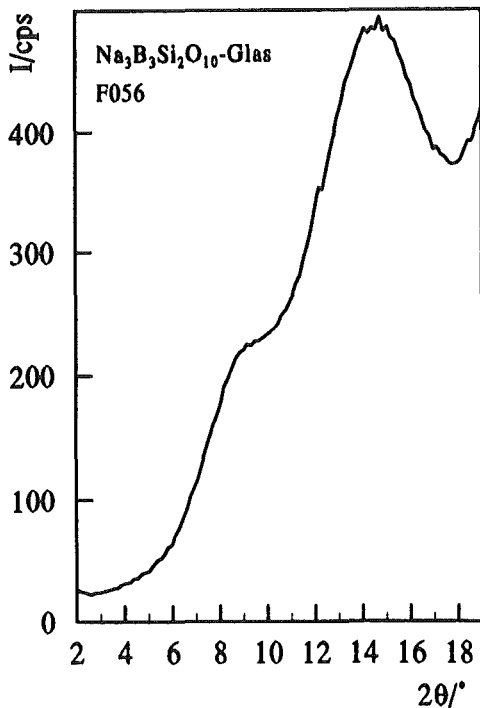


Abb. 5: Röntgendiagramm des  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ -Glasses (F056). Auch hier sind deutlich zwei getrennte Peaks zu erkennen.

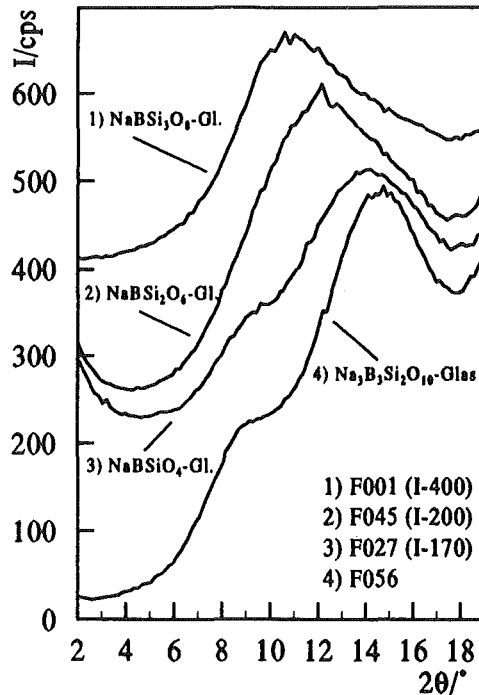


Abb. 6: Röntgendiagramme ausgewählter Gläser im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Obere Kurve:  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (F001), zweite Kurve:  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Glas (F045), dritte Kurve:  $\text{NaBSiO}_4$ -Glas (F027) und untere Kurve  $\text{Na}_3\text{B}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}$ -Glas (F056).

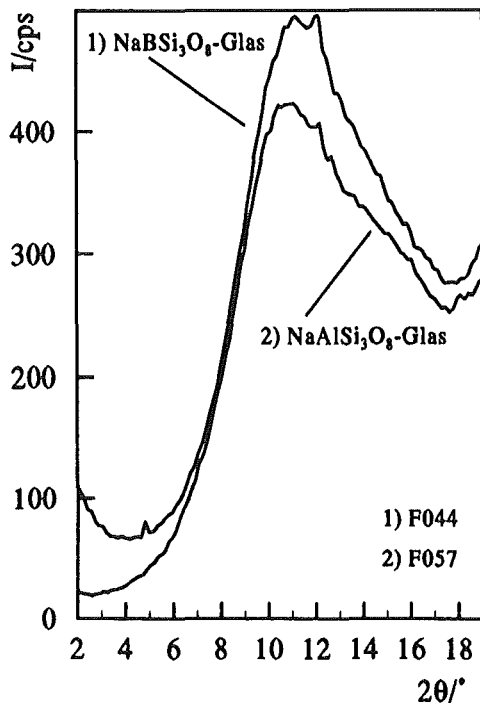


Abb. 7: Röntgendiagramme von  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glas (F044) und  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas (F057) unterscheiden sich kaum in ihrer Form im dargestellten Winkelbereich.

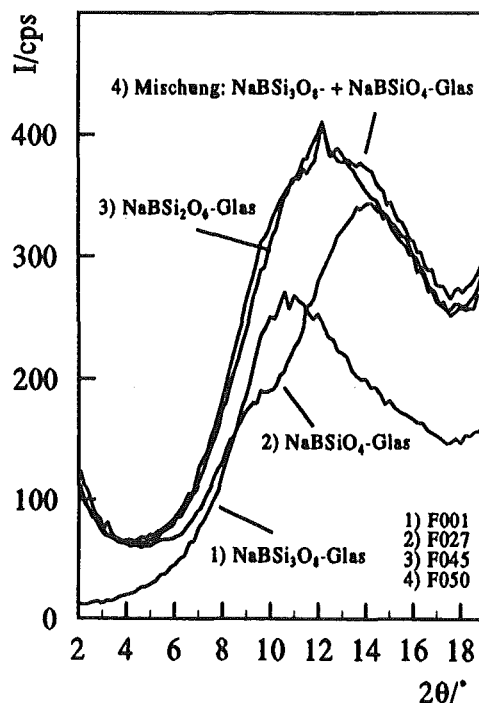


Abb. 8: Separate Röntgendiagramme eines  $\text{NaBSi}_3\text{O}_8$ -Glasses (F001) und eines  $\text{NaBSiO}_4$ -Glasses (F027). Die Intensitätsfunktion der mechanischen Mischung beider Gläser im Massenverhältnis 1:1 (F050) ergibt in etwa den Verlauf der Intensitätsfunktion eines  $\text{NaBSi}_2\text{O}_6$ -Glasses (F045).

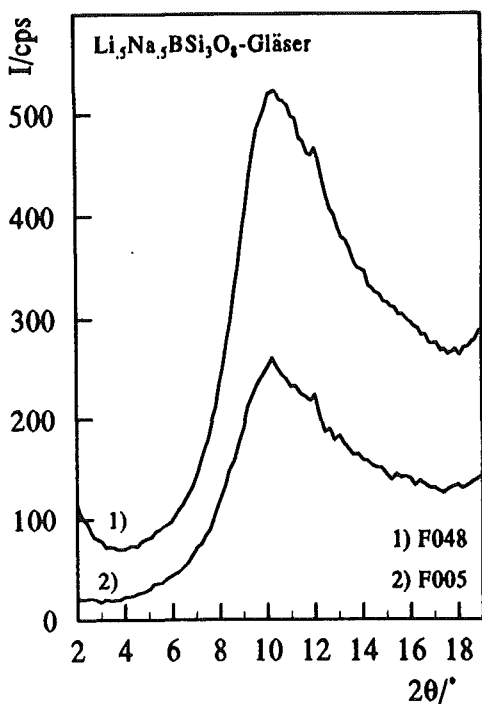


Abb. 9: Röntgendiagramme der  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_3\text{O}_8$ -Gläser (F048) und (F005).

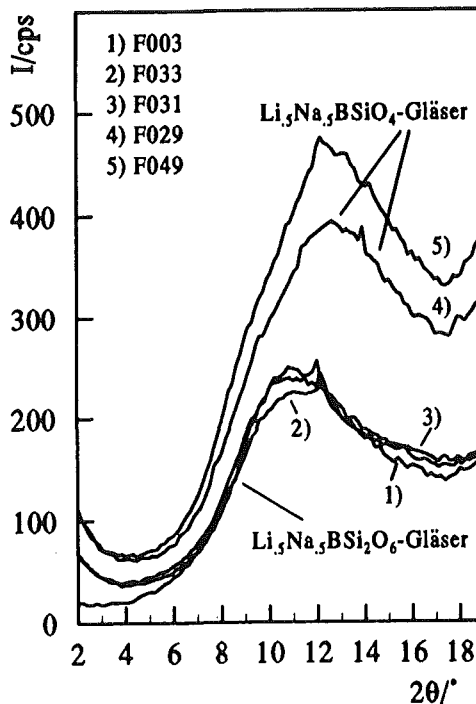


Abb. 10: Röntgendiagramme der  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSi}_2\text{O}_6$ -Gläser (F003, F033, F031), und der  $\text{Li}_5\text{Na}_5\text{BSiO}_4$ -Gläser (F029, F049).

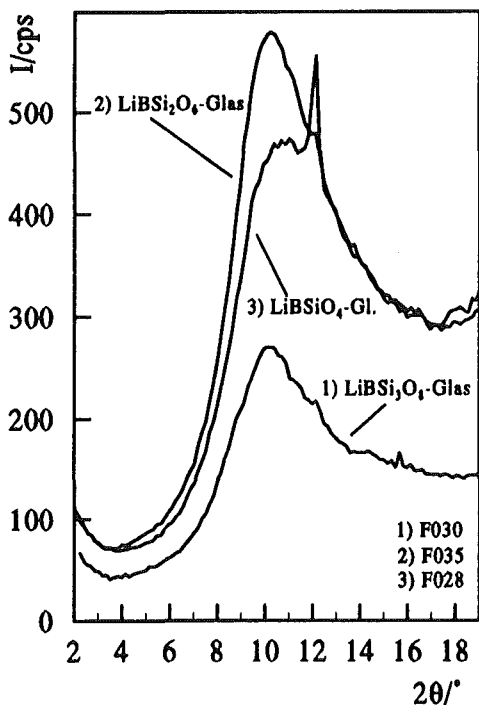


Abb. 11: Röntgendiagramme von  $\text{LiBSi}_3\text{O}_8$ - (F030),  $\text{LiBSi}_2\text{O}_6$ - (F035) und  $\text{LiBSiO}_4$ -Glas (F028).

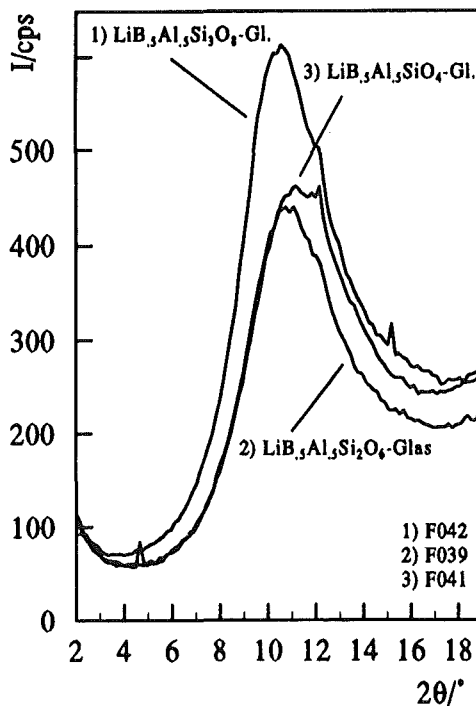


Abb. 12: Röntgendiagramme der synthetisierten Gläser im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . (1)  $\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{Si}_3\text{O}_8$ -Glas (F042), (2)  $\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{Si}_2\text{O}_6$ -Glas (F039) und (3)  $\text{LiB}_5\text{Al}_5\text{SiO}_4$ -Glas (F041).

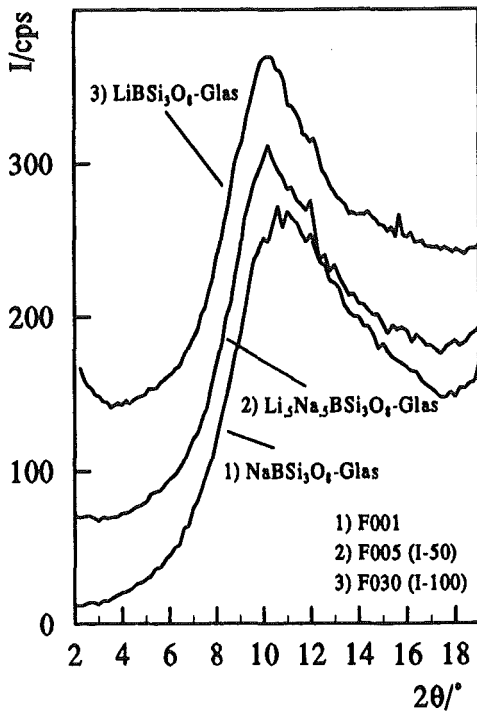


Abb. 13: Röntgendiagramme der silikatischen Gläser mit Si:B=3:1: (1) NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (F001), (2) Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (F005) und (3) LiBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-Glas (F030).

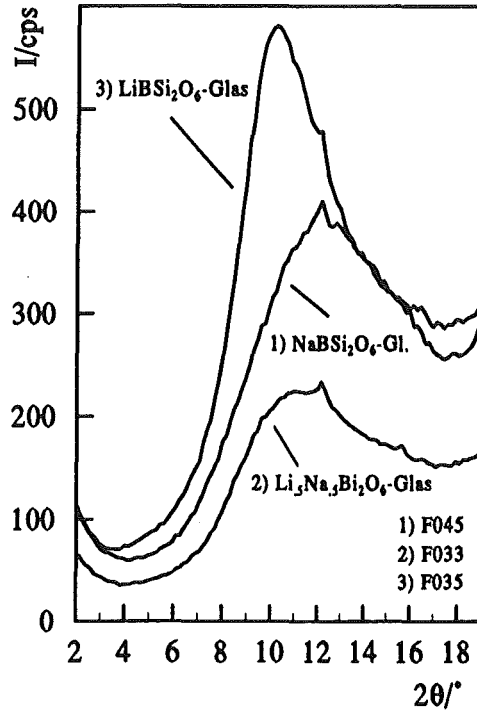


Abb. 14: Röntgendiagramme der silikatischen Gläser mit Si:B=2:1: (1) NaBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas (F045), (2) Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas (F033) und (3) LiBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>-Glas (F035).

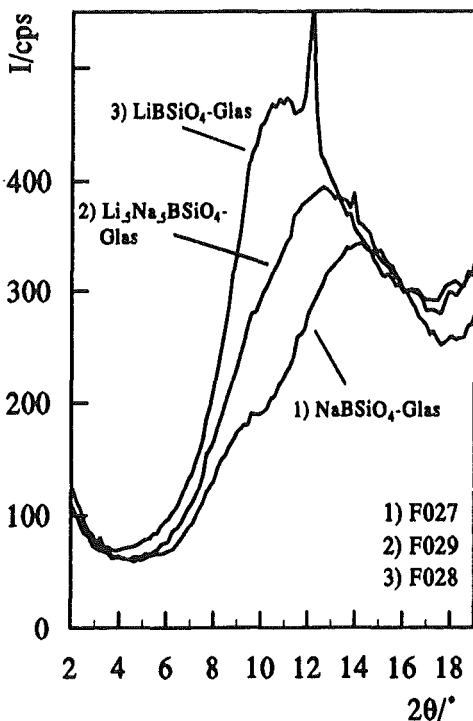


Abb. 15: Röntgendiagramme der silikatischen Gläser mit Si:B=1:1: (1) NaBSiO<sub>4</sub>-Glas (F027), (2) Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BSiO<sub>4</sub>-Glas (F029) und (3) LiBSiO<sub>4</sub>-Glas (F028).

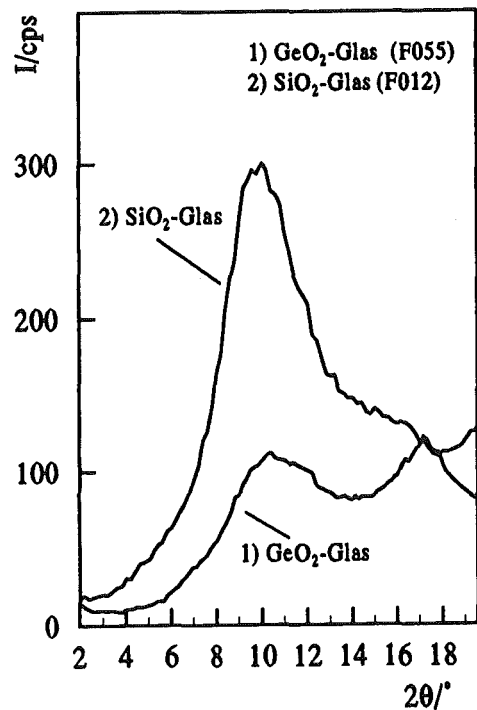


Abb. 16: Röntgendiagramm von GeO<sub>2</sub>-Glas (F055). Im Vergleich zum SiO<sub>2</sub>-Glas sind zwei getrennte und annähernd intensitätsgleiche Peaks zu erkennen.

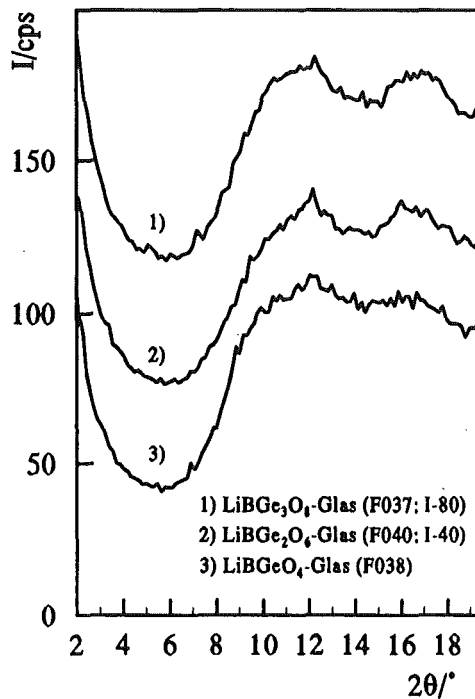
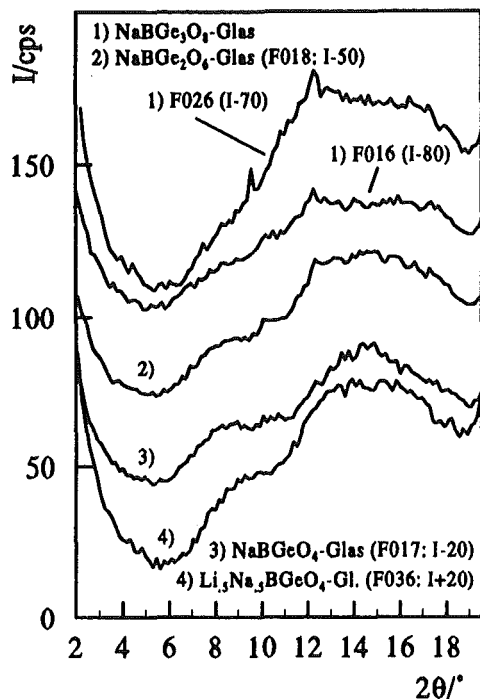


Abb. 17: Röntgendiagramme der Natriumborogermanatgläser: (1)  $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (F016, F026), (2)  $\text{NaBGe}_2\text{O}_6$ -Glas (F018), (3)  $\text{NaBGeO}_4$ -Glas (F017) und (4)  $\text{Li}_3\text{Na}_5\text{BGeO}_4$ -Gl. (F036). F017, F018 und F036 zeigen deutlich zwei Maxima. F016 und F026 bestehen aus drei Peaks.

Abb. 18: Röntgendiagramme der Lithiumborogermanatgläser: (1)  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (F037), (2)  $\text{LiBGe}_2\text{O}_6$ -Glas (F040) und (3)  $\text{LiBGeO}_4$ -Glas (F038). Alle Röntgendiagramme zeigen zwei Maxima.

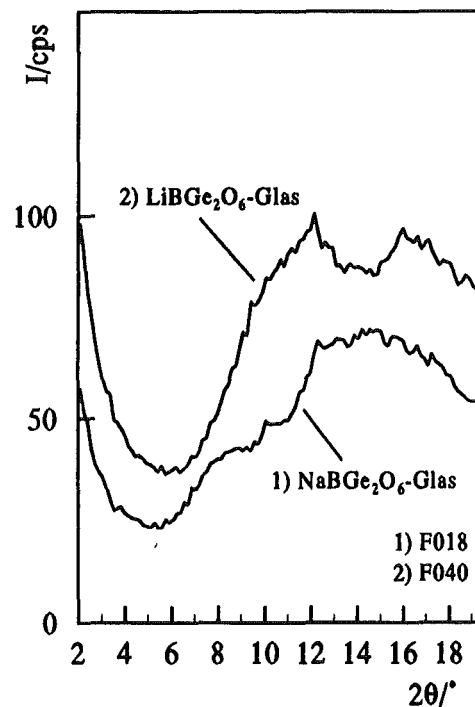
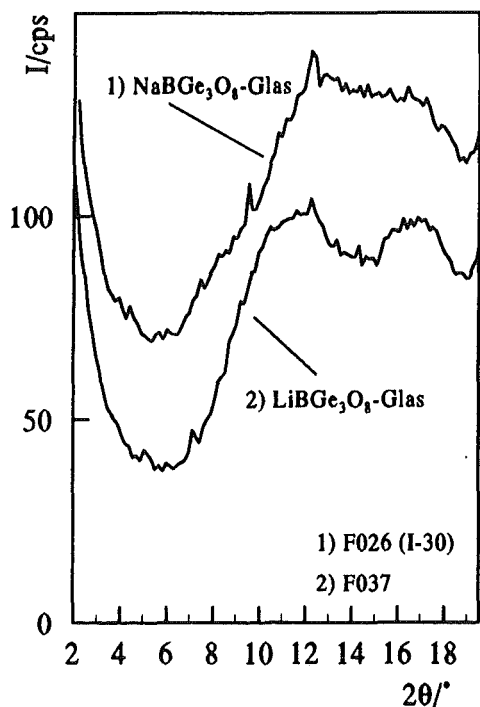


Abb. 19: Röntgendiagramme der Alkaliborogermanatgläser mit  $\text{Ge}:\text{B}=3:1$ . (1)  $\text{NaBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (F026) und (2)  $\text{LiBGe}_3\text{O}_8$ -Glas (F037).

Abb. 20: Röntgendiagramme der Alkaliborogermanatgläser mit  $\text{Ge}:\text{B}=2:1$ . (1)  $\text{NaBGe}_2\text{O}_6$ -Glas (F018) und (2)  $\text{LiBGe}_2\text{O}_6$ -Glas (F040).

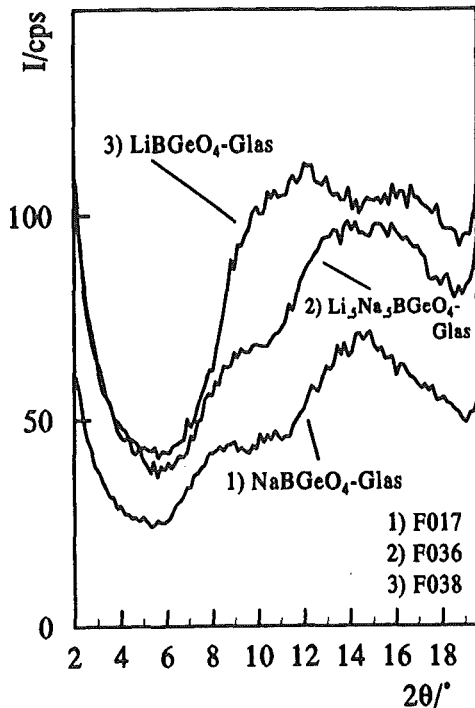


Abb. 21: Röntgendiagramme der Alkaliboro-germanatgläser mit Ge:B=1:1. (1) NaBGeO<sub>4</sub>-Glas (F017), (2) Li<sub>5</sub>Na<sub>5</sub>BGeO<sub>4</sub>-Glas (F036) und (3) LiBGeO<sub>4</sub>-Glas (F038).

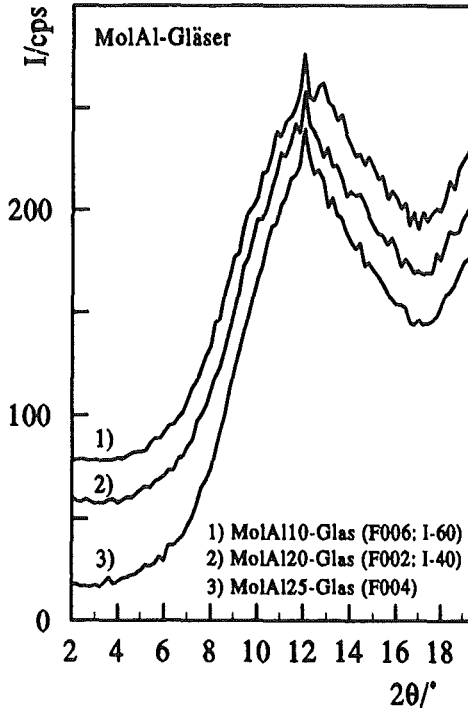


Abb. 22: Röntgendiagramme der Al-haltigen Gläser aus Mol. (1) MolAl10-Glas (F006), (2) MolAl20-Glas (F002) und (3) MolAl25-Glas (F004). Die Verläufe unterscheiden sich kaum.

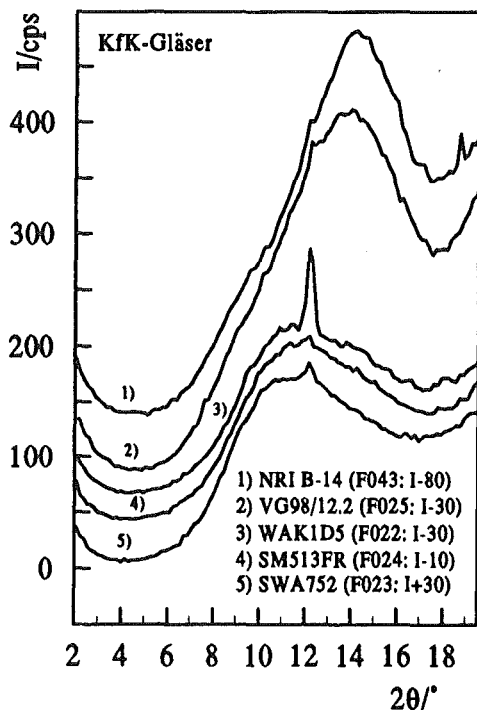


Abb. 23: Röntgendiagramme von Gläsern aus dem KfK. Es sind zwei Arten von FSDPs zu erkennen: Ausgeprägte Asymmetrie in der linken Flanke (NRI B-14, F043 und VG98/12.2, F025), Asymmetrie in der rechten Flanke (WAK1D5, F022; SM513FR, F024; SWA752, F023).

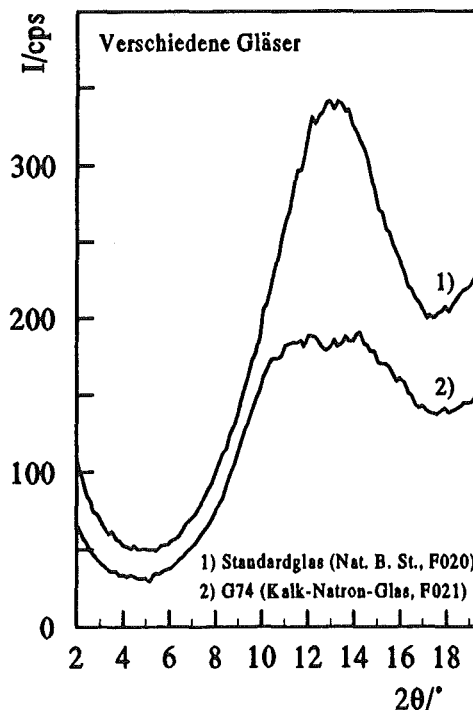


Abb. 24: Röntgendiagramme verschiedener Gläser. (1) Standardglas (Nat. Bur. St., F020), (2) Kalk-Natron-Glas (G74, F021). Der FSDP des Kalk-Natron-Glases hat zwei Maxima.