

**Untersuchungen an Gläsern aus dem
Na₂O/Al₂O₃/B₂O₃/SiO₂-System im Hinblick auf deren
Eignung zur Herstellung von
Gradientenindexmikrooptiken**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät der
Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Chem. Sandra Hornschuh
geboren am 23.02.1978 in Erfurt

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	IV
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis.....	VI
1 Einleitung und Zielstellung	1
2 Theoretische Grundlagen.....	5
2.1 Zusammenhang zwischen Brechzahl und Glaszusammensetzung.....	5
2.2 Der Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch zur Herstellung von Gradientenindex-mikrooptiken ..	7
2.2.1 Die Erzeugung der Brechzahldifferenzen.....	7
2.2.2 Wahl des Glassystems in Bezug auf den Ionenaustausch	9
2.2.3 Chemisches Gleichgewicht zwischen Glas und Salzschnmelze.....	11
2.2.4 Mathematische Herleitung der Diffusionsgleichung.....	14
2.3 Die elektrische Leitfähigkeit	16
2.4 Der Kristallisationsprozess	20
3 Untersuchungsmethoden und Experimentelle Arbeiten.....	22
3.1 Untersuchungsmethoden	22
3.1.1 Transformationstemperatur und thermischer Ausdehnungskoeffizient	22
3.1.2 Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens (Kristallphase / KG).....	23
3.1.3 Viskositätsmessungen.....	23
3.1.4 Brechzahlmessung	25
3.1.5 Methode des gebrochenen Nahfeldes (Refracted-Near-Field-Methode-RNF) ..	26
3.1.6 Transmissionsmessungen	28
3.1.7 Impedanzmessung	29
3.1.8 Dichtemessung	31
3.1.9 ^{27}Al -MAS-NMR	32
3.1.10 Bestimmung der hydolytischen Beständigkeit	34
3.2 Experimentelle Arbeiten.....	35
3.2.1 Glaszusammensetzungen.....	35
3.2.2 Schmelzen der Gläser	36
3.2.3 Silber/Natrium-Ionenaustausch	37
4 Ergebnisse.....	39
4.1 Die Transformationstemperatur, der Ausdehnungskoeffizient und die Viskosität ..	39
4.1.1 Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen.....	39
4.1.2 Gläser mit erhöhter der B_2O_3 -Konzentration.....	42

4.1.3	Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration	46
4.2	Das Kristallisationsverhalten der Gläser	49
4.2.1	Die Kristallphasen	49
4.2.2	Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen.....	50
4.2.3	Gläser mit erhöhter B_2O_3 -Konzentration.....	53
4.2.4	Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration	54
4.2.5	Vergleich der Gläser mit unterschiedlichen Na_2O -Konzentrationen	56
4.3	Die hydrolytische Beständigkeit und die Dichte der Gläser.....	57
4.3.1	Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen.....	57
4.3.2	Gläser mit erhöhter B_2O_3 -Konzentrationen.....	59
4.3.3	Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration	60
4.3.4	Vergleich der Gläser mit verschiedenen Na_2O -Konzentrationen.....	62
4.4	Leitfähigkeit und Diffusion	63
4.4.1	Chemisches Gleichgewicht zwischen Salzschnmelze und Glas	63
4.4.2	Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen.....	66
4.4.3	Gläser mit erhöhter B_2O_3 -Konzentration.....	67
4.4.4	Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration	71
4.5	Die optischen Eigenschaften der Gläser.....	74
4.5.1	Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen.....	74
4.5.2	Gläser mit erhöhter B_2O_3 -Konzentration.....	76
4.5.3	Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration	79
4.6	Ergebnisse der ^{27}Al -MAS-NMR-Messung.....	81
5	Diskussion der Ergebnisse.....	83
5.1	Die Glasstruktur.....	83
5.2	Der Zusatz an zweiwertigen Kationen.....	88
5.3	Die Erhöhung der B_2O_3 - und Al_2O_3 -Konzentration	92
6	Zusammenfassung	97
7	Literatur	101

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Strahlenverlauf in einer konventionellen sphärischen Linse und einer Gradientenindexlinse	1
Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des zweistufigen Ag^+/Na^+ -Ionenaustausches und die Änderung des Brechzahlverlaufes während des Austausches	8
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Struktureinheiten in a) Alkalisilicatgläsern mit NBO und b) Alkalialumosilicatgläsern ohne NBO [40].....	10
Abbildung 2.3: Koordinationsmöglichkeiten von Ag^+ -Ionen im Netzwerk von Glas Na ₂₅ B _{12,5} [42].....	13
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Energiebarriere in einem externen elektrischen Feld E für den Kationensprung (x = Richtung des elektrischen Feldes) []....	17
Abbildung 2.5: Arrheniusplot der elektrischen Leitfähigkeit von Glas 25B12,5 mit den Regressionsgeraden.....	18
Abbildung 3.1: Viskositäts-Temperatur-Verlauf für das Glas Na ₂₅ B _{12,5} berechnet nach Gleichung (3.3)	25
Abbildung 3.2: Schema der Brechzahlprofilmessung nach der RNF-Methode.....	26
Abbildung 3.3: Brechzahlprofil aufgenommen am Glas Na ₂₅ B _{12,5}	27
Abbildung 3.4: Lage der Kenngrößen im Transmissionsspektrum.....	28
Abbildung 3.5: Experimentelle Impedanzmessanordnung	29
Abbildung 3.6: Impedanzspektrum für das Glas Na ₂₅ B _{12,5} gemessen bei 300°C.....	30
Abbildung 3.7 ²⁷ Al-MAS-NMR-Spektrum von Glas Na ₂₅ Al ₂₀ mit dem entsprechenden Spektrenfit für die verschiedenen koordinierten Aluminiumspezies.....	33
Abbildung 4.1: Die Viskositätskurven berechnet nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (3.3) für Glas Na ₂₅ B _{12,5} und die Gläser mit Zusatz an BaO.....	41
Abbildung 4.2: Transformationstemperaturen der Gläser mit 25 und 30 mol% Na ₂ O als Funktion der Boroxidkonzentration	42
Abbildung 4.3: Die Viskositätskurven berechnet nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (3.3) für die Gläser mit steigender B ₂ O ₃ -Konzentration und 25mol% Na ₂ O	43
Abbildung 4.4: Temperatur, bei der die Viskosität 10 ^{5,5} dPa·s erreicht, als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration.....	44
Abbildung 4.5: Transformationstemperaturen der Gläser mit 25 und 30 mol% Na ₂ O als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	46
Abbildung 4.6: Die Viskositätskurven berechnet nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (3.3) für die Gläser mit steigenden Al ₂ O ₃ -Konzentrationen	47
Abbildung 4.7: Temperatur, bei der die Viskosität 10 ^{5,5} dPa·s erreicht, als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	48
Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramme der Gläser Na ₂₅ B _{12,5} und Na ₃₀ B _{12,5} (N = Nephelin, C = Carnegieit)	49
Abbildung 4.9: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit Zusatz an MgO und CaO als Funktion der Temperatur	50
Abbildung 4.10: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit BaO-Zusatz als Funktion der Temperatur	51
Abbildung 4.11: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit ZnO-Zusatz als Funktion der Temperatur	51
Abbildung 4.12: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit Zusatz an ZnO als Funktion der Viskosität	52
Abbildung 4.13: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 25 mol% Na ₂ O und steigendem B ₂ O ₃ -Konzentrationen als Funktion der Temperatur.....	53

Abbildung 4.14: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 30 mol% Na ₂ O und steigendem B ₂ O ₃ -Konzentrationen als Funktion der Temperatur.....	54
Abbildung 4.15: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 25 mol% Na ₂ O und ansteigender Al ₂ O ₃ -Konzentration als Funktion der Temperatur	55
Abbildung 4.16: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 30 mol% Na ₂ O und ansteigender Al ₂ O ₃ -Konzentration als Funktion der Temperatur	55
Abbildung 4.17: Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Gläser mit verschiedenen Na ₂ O-Konzentrationen und einem Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnis > 1 als Funktion der Temperatur	56
Abbildung 4.18: Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration (linke Ordinatenachse = Gläser mit 25 mol% Na ₂ O, rechte Ordinatenachse = Gläser mit 30 mol% Na ₂ O).....	59
Abbildung 4.19: Dichte der Gläser mit 25 und 30 mol% Na ₂ O und einem Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnis von 1 als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration.....	60
Abbildung 4.20: Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses (linke Ordinatenachse = Gläser mit 25 mol% Na ₂ O, rechte Ordinatenachse = Gläser mit 30 mol% Na ₂ O).....	61
Abbildung 4.21: Dichte der Gläser mit 25 mol% Na ₂ O und 12,5 mol% B ₂ O ₃ bzw. 30 mol% Na ₂ O und 15 mol% B ₂ O ₃ als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	61
Abbildung 4.22: Normierte Silberkonzentration im Glas als Funktion der normierten Silberkonzentration in der Salzschmelze bei 400 °C für die Gläser mit 25 mol% Na ₂ O	63
Abbildung 4.23: Normierte Silberkonzentration im Glas als Funktion der normierten Silberkonzentration in der Salzschmelze bei 400 °C für die Gläser mit 30 mol% Na ₂ O	63
Abbildung 4.24: Darstellung der Gleichgewichtskonzentration nach dem Ansatz von Rothmund und Kornfeld (Gleichung (2.8)) für das Glas Na25B12,5.....	64
Abbildung 4.25: Quadrat der Brechzahl als Funktion der Silberkonzentration im Glas für die Gläser Na25B15 und Na30B15.....	65
Abbildung 4.26: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration.....	68
Abbildung 4.27: Aktivierungsenergie für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration	68
Abbildung 4.28: Konzentrationsunabhängiger Silberdiffusionskoeffizient als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration	69
Abbildung 4.29: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	71
Abbildung 4.30: Aktivierungsenergie für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	72
Abbildung 4.31: Konzentrationsunabhängiger Silberdiffusionskoeffizient als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	72
Abbildung 4.32: Brechzahl n _e der Gläser mit 25 und 30 mol% als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration.....	76
Abbildung 4.33: maximal einstellbare Brechzahldifferenz als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration.....	77
Abbildung 4.34: Lage der Absorptionskante der Gläser mit 25 und 30 mol% Na ₂ O nach dem Ionenaustausch für 14 d als Funktion der B ₂ O ₃ -Konzentration.....	78
Abbildung 4.35: Brechzahl n _e der Gläser mit 25 und 30 mol% als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	79
Abbildung 4.36: Maximal einstellbare Brechzahldifferenz als Funktion des Al ₂ O ₃ /Na ₂ O-Verhältnisses	80

Abbildung 4.37: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der Gläser mit ansteigenden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis	82
Abbildung 5.1: Mögliche Struktur des Glases Na25B12,5 (unterbrochene Linien stehen für Bindungen aus der Ebene heraus)	85
Abbildung 5.2: Anordnungsmöglichkeiten der zweiwertigen Kationen in der Glasstruktur [107]	87
Abbildung 5.3: Dichte in Abhängigkeit der Molmassen der zugesetzten zweiwertigen Kationen Me^{2+}	88
Abbildung 5.4: Darstellung der Brechzahl als Funktion der Molmassen der zugesetzten zweiwertigen Kationen Me^{2+}	89
Abbildung 5.5: Darstellung der Ag/Na-Interdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C für die Gläser mit Zusatz an MeO.....	91
Abbildung 5.6: Kristallisationsgeschwindigkeit bei 900 °C als Funktion des $([\text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{B}_2\text{O}_3]) / [\text{Na}_2\text{O}]$ -Verhältnisses (ausgeschiedene Kristallphase = NaAlSiO ₄) 93	
Abbildung 5.7: Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion des $[\text{Na}_2\text{O}]/(2*[\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{SiO}_2])$ -Verhältnisses	94
Abbildung 5.8: Darstellung der Ag/Na-Interdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C.....	95
Abbildung 5.9: Brechzahldifferenz in Abhängigkeit der Dichte nach dem 14-tägigen Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch (für die Gläser mit $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{Na}_2\text{O}]$).....	96
Abbildung 5.10: Lage der Absorptionskante nach dem Ionenaustausch für 14 d als Funktion der maximalen Ag_2O -Konzentration für die Gläser mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1	96

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Vergleich der nach Huggins und Sun sowie Appen berechneten Werte für die Brechzahl n_D von Glas Na25B12,5 mit dem gemessenen Wert	6
Tabelle 2.2:	Theoretisch einstellbare Brechzahldifferenzen durch den Ionenaustausch von Na^+ gegen andere monovalente Kationen im Glas mit 25 % Na_2O , 25 % Al_2O_3 , 12,5 % B_2O_3 und 37,5 % SiO_2 berechnet nach Fantone [34]	7
Tabelle 3.1:	Zusammensetzung der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen (mol%)	35
Tabelle 3.2:	Zusammensetzung der Gläser mit erhöhtem B_2O_3 - und Al_2O_3 -Gehalt (mol%)	36
Tabelle 3.3:	Zusammensetzung der Salzschnmelzen für den Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch	38
Tabelle 4.1:	Transformationstemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen	40
Tabelle 4.2:	Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, Logarithmus der Viskosität bei 900 °C und Temperaturen für die Viskositäten 10^5 und 10^6 dPa-s für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen	41
Tabelle 4.3:	Transformationstemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten für die Gläser mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen	43
Tabelle 4.4:	Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, Logarithmus der Viskosität bei 900 °C und Temperaturen für die Viskositäten 10^5 und 10^6 dPa-s für die Gläser mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen	45
Tabelle 4.5:	Transformationstemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten für die Gläser mit steigenden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis	47
Tabelle 4.6:	Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, Logarithmus der Viskosität bei 900 °C und Temperaturen für die Viskositäten 10^5 und 10^6 dPa-s für die Gläser mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis	48
Tabelle 4.7:	Verbrauch an 0,01 M Salzsäure und Dichte der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen	58
Tabelle 4.8:	Werte für die Gleichgewichtskonstante und κ berechnet nach Gleichung (2.8)	65
Tabelle 4.9:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur der Gläser und bei 600 °C, Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei 400 und 600 °C, sowie die Silberdiffusionskoeffizienten bei 400 °C für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen	67
Tabelle 4.10:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur der Gläser und bei 600 °C, Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei 400 und 600 °C, sowie die Silberdiffusionskoeffizienten bei 400 °C für die Gläser mit steigender B_2O_3 -Konzentration	70
Tabelle 4.11:	Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur der Gläser und bei 600 °C, Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei 400 und 600 °C, sowie die Silberdiffusionskoeffizienten bei 400 °C für die Gläser mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis	73
Tabelle 4.12:	Optische Parameter der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen vor und nach dem Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch (n_e = Hauptbrechzahl, v_e = Abbezahl, T_{400} = Transmission bei 400 nm, λ_0 = Lage der Absorptionskante), sowie die Stoffmenge an Silber	75

Tabelle 4.13:	Optische Parameter der Gläser mit steigender B_2O_3 -Konzentration vor und nach dem Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch (n_e = Hauptbrechzahl, v_e = Abbezahl, T_{400} = Transmission bei 400 nm, λ_0 = Lage der Absorptionskante) und Menge an Silber	78
Tabelle 4.14:	Optische Parameter der Gläser mit steigender Al_2O_3 -Konzentration vor und nach dem Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch (n_e = Hauptbrechzahl, v_e = Abbezahl, T_{400} = Transmission bei 400 nm, λ_0 = Lage der Absorptionskante), Menge an Silber	81
Tabelle 4.15:	Chemische Verschiebung und relative Intensitäten für die entsprechenden Aluminiumbaugruppen berechnet aus den Spektrenfits der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren	82
Tabelle 5.1:	Koordinationszahl, Ionenradius und Feldstärke einiger zweiwertiger Kationen [108]	87

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A	=	Fläche bzw. Konstante
A_i^G	=	Aktivitätskoeffizient der Komponente i im Glas
A_i^S	=	Aktivitätskoeffizient der Komponente i in der Salzschnmelze
a_i	=	Aktivitätskoeffizient der Kationenspezies
$\alpha_{\Delta T}$	=	linearen thermischer Ausdehnungskoeffizient in einem bestimmten Temperaturbereich
B	=	Konstante
b	=	Anzahl der Vakanzen im Glasnetzwerk
b_i	=	Anstieg der Regressionsgeraden des Arrheniusplotes (Leitfähigkeit)
c_i	=	Konzentration der Komponente i
D_i	=	Selbstdiffusionskoeffizient
\tilde{D}	=	Interdiffusionskoeffizient
d	=	Linsendurchmesser
E	=	elektrisches Feld
E_{ai}	=	Aktivierungsenergie für den Leitfähigkeitprozess
E_D	=	Aktivierungsenergie für den Diffusionsprozess
E_g	=	dilatometrischer Erweichungspunkt
e	=	Elementarladung ($1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
F	=	Faradaykonstante $9,64853 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}^{-1}$
F_i	=	Kraft für die Kationenwanderung
ϕ	=	Phasenwinkel bei der Impedanzmessung
G_K	=	freie Enthalpie einer kristallinen Anhäufung
G_S	=	freie Schmelzenthalpie
ΔG_{Max}	=	Keimbildungsarbeit
ΔG_V	=	Differenz der freien Enthalpie pro Volumeneinheit
η	=	Viskosität in dPa·s bzw. Lochabstand
I	=	Peakintensität (Höhe) der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren
i	=	Stromdichte
j_i	=	Teilchenfluss, Kationenfluss
k	=	Boltzmannkonstante = $1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$
κ	=	Rothmund-Kornfeld-Faktor

K_{AB}	=	Gleichgewichtskonstante, Selektivitätskonstante
KB	=	Keimbildungsgeschwindigkeit
KG / KWG	=	Kristallisationsgeschwindigkeit
l	=	Länge der Probenkörper
l_0	=	Ausgangslänge der Dilatometerprobe
Δl	=	Längenänderung
L_i	=	Logarithmus der Viskosität
L_K	=	Eintauchtiefe des Probenkörpers
λ_0	=	Lage der Absorptionskante, Schnittpunkt der linearen Extrapolation des steil ablaufenden Teils der UV-Kante mit der Wellenlängenskala
λ_{50}	=	Wellenlänge in nm bei einer Transmission von 50%
m	=	Masse
M	=	Drehmoment oder Molmasse
\overline{M}	=	mittlere Molmasse
μ_i	=	chemisches Potential
N_i	=	Molenbruch
n	=	Stoffmenge
n_{Ag}	=	Stoffmenge an Silber
n_0	=	Brechzahl in der Mitte der für 12 h ausgetauschten Glasscheibe
n_C	=	Brechzahl bei 643,83 nm
n_D	=	Brechzahl bei 588 nm
n_e	=	Brechzahl bei 546,06 nm (Hauptbrechzahl)
n_F	=	Brechzahl bei 478,98 nm
n_i	=	Zahl der Sauerstoffe im Oxid R_mO_n
n_R	=	Brechzahl am Rand der für 12 h ausgetauschten Glasscheibe
Δn	=	Brechzahldifferenz
ν	=	Frequenz
ν_e	=	Abbezahl
p_i	=	Gewichtsprozent der Komponente i
R	=	universelle Gaskonstante ($8,31451 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
R_e	=	spezifischer elektrischer Widerstand
$r_{i,D}$	=	Refraktion der Komponente i
R_K	=	Radius des Rotationskörpers
r_K	=	kritischer Keimradius

R_M	=	Molfraktion
R_T	=	Radius des Tiegels
ρ	=	Dichte
σ	=	spezifische elektrische Leitfähigkeit / chemische Verschiebung
σ_0	=	preexponentieller Faktor bei der Darstellung von σ in Arrheniusform
σ_O	=	Oberflächenspannung
T_g	=	Transformationstemperatur
T_i	=	Temperaturwert für die Berechnung der Viskositätskurve nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung
T_{400}	=	Transmission bei einer Wellenlänge von 400 nm
ΔT	=	Temperaturdifferenz
u_i	=	Kationenbeweglichkeit
V	=	Volumen
v_i	=	Kationengeschwindigkeit
V_M	=	Molvolumen
W_{AB}	=	temperaturabhängige Konstante bei der Berechnung von K_{AB}
W_K	=	Keimbildungswahrscheinlichkeit
ω	=	Winkelgeschwindigkeit
ξ	=	Sprungwahrscheinlichkeit
Z	=	Impedanz
z_i	=	Ladungszahl
ϑ	=	Winkel zwischen Sprungrichtung und angelegtem elektrischen Feld
DTA	=	Differenzthermoanalyse
NBO	=	Trennstellensauerstoff
MAS-NMR	=	Magic Angle Sample Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
RNF	=	Refracted-Near-Field-Methode

1 Einleitung und Zielstellung

Seit mehreren Jahren werden Mikrooptiken auf dem Gebiet der optischen Nachrichtenübertragung, der Informationstechnologie und der Lasermaterialbearbeitung eingesetzt. Mikrolinsen, insbesondere GradientenIndex-(GRIN)-Linse, spielen hier eine entscheidende Rolle.

Die GRIN-Linsen zeichnen sich gegenüber den konventionellen sphärischen Linsen durch plane optische Oberflächen aus. Bei den konventionellen Linsen wird der einfallende Lichtstrahl an der Grenzfläche Luft/Linse gebrochen, verläuft dann auf direktem Weg durch das homogene Linsenmaterial und wird beim Verlassen der Linse an der Grenzfläche Linse/Luft erneut gebrochen. Um eine Fokussierung der Lichtstrahlen in einem Punkt zu erreichen, muss die Oberfläche der Linse entsprechend gekrümmt sein. Die Präzision dieser Oberflächen bei der Fabrikation konventionellen Linsen erschwert die Miniaturisierung dieser Linsen erheblich und führt zu hohen Produktionskosten [1].

Bei den Gradientenindexlinsen wird die Linsenwirkung durch eine kontinuierliche Änderung der Brechzahl innerhalb des Linsenmaterials erzielt. Abbildung 1.1 zeigt den Strahlenverlauf in einer herkömmlichen sphärischen Linse und einer Gradientenindexlinse.

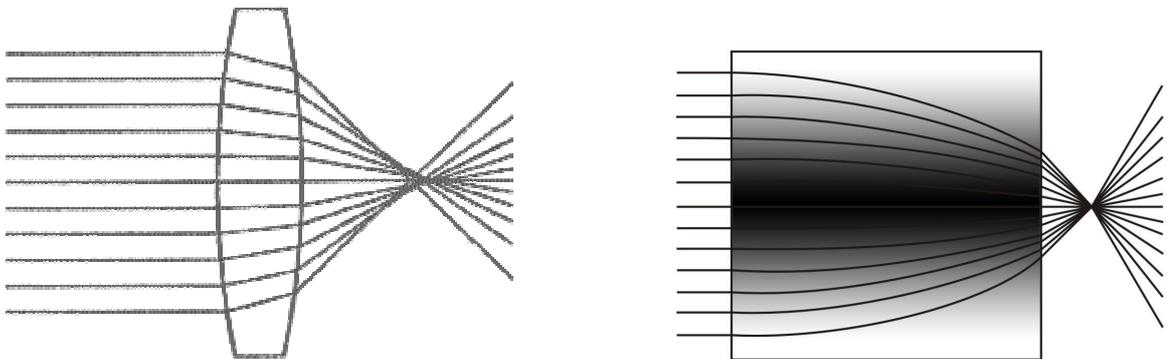


Abbildung 1.1: Strahlenverlauf in einer konventionellen sphärischen Linse und einer Gradientenindexlinse

Die Vorteile der GRIN-Linsen gegenüber den konventionellen, sphärischen Linsen ergeben sich aus ihrer Geometrie. So ermöglichen die planen optischen Oberflächen eine weitgehende Miniaturisierung der Linsen mit Linsendurchmessern bis zu 0,2 mm. Dabei können die Brechzahlprofile exakt eingestellt werden und Optiken mit hervorragenden Abbildungseigenschaften produziert werden, ohne das aufwendige und teure

Oberflächenbearbeitungsschritte durchgeführt werden müssen. Allein durch die Variation der Linsenlänge können die Linsenparameter, wie beispielsweise Focallänge und Arbeitsdistanz im eingebauten Equipment, flexibel gesteuert werden. Die simple Geometrie vereinfacht auch die Montage der Linsen in optische Systeme. Beispielsweise können Linsen direkt auf optische Fasern aufgeklebt werden.

Die Linsen finden Anwendung in endoskopischen Systemen [2], in Systemen für die Strahlablenkung [3], die Faserschaltung [4], sowie in optischen Systemen für die Kollimation von Hochleistungs-Diodenlasern [5].

Die inhomogene Brechzahlverteilung in den Gradientenkomponenten wird in Materialien erzeugt, deren chemische Zusammensetzung variiert. Diese Konzentrationsgradienten werden hergestellt durch Diffusionsprozesse in Polymeren durch Sol-Gel- und CVD-Prozesse [6-8], sowie in Gläsern durch Ionenaustausch.

Als Material für Gradientenkomponenten eignet sich Glas sehr gut durch die hohe optische Qualität, sowie die chemische und mechanische Stabilität. Der Ionenaustausch mit Silber- und Thalliumionen in Natriumsilicatgläsern ist besonders attraktiv zur Herstellung von Gradientenindexmikrooptiken, technisch ist er vergleichsweise einfach zu realisieren, und er eignet sich prinzipiell zur Massenproduktion.

Der Ionenaustausch in Glas ist ein komplexer Interdiffusionsprozess, der abhängig ist von der Art der ausgetauschten Ionen, den Bedingungen während des Austausches (Temperatur und Zeit), der chemischen Zusammensetzung des Glases und dem Gleichgewicht, das sich zwischen Glas und Salzschnmelze einstellt. Der Ionenaustausch zwischen Salzschnmelze und Glas und die stattfindenden Ionentransportvorgänge werden bereits seit den 60er Jahren untersucht. Aufgrund der Komplexität des physikalischen Mechanismus der Ionendiffusion wurden Untersuchungen oft an Zwei- und Dreikomponentengläsern durchgeführt [9-11] wobei vorerst der Mechanismus der Selbstdiffusion der bereits im Glas vorhandenen Kationen Gegenstand der Aufmerksamkeit war [12]. Um die Brechzahldifferenzen in Gradientenmikrooptiken einstellen zu können, muss Interdiffusion mindestens zweier Kationenspezies stattfinden. Bei der Einstellung von hohen Brechzahldifferenzen sollte sich die Polarisierbarkeit der Kationen des gewählten Austauschpaares möglichst stark unterscheiden. Natrium/Thallium hat sich als ein solches Ionenaustauschpaar geeignet erwiesen [13-17]. Da Thalliumkomponenten aber eine hohe Toxizität aufweisen, bestanden und bestehen weiterhin große Bestrebungen die giftigen Thalliumverbindungen durch gesundheits- und umweltverträglichere Silberverbindungen zu ersetzen [18-21]. Silber und Natrium besitzen ebenfalls große Unterschiede in ihrer Polarisierbarkeit, somit ist es ebenfalls

möglich mit diesem Kationenpaar durch Ionenaustausch Gradientenmikrooptiken mit hohen Brechzahldifferenzen und hohen numerischen Aperturen herzustellen.

In der technischen Anwendung werden hohe Anforderungen an die Gradientenindexlinsen gestellt. Die Gläser müssen eine hohe mechanische Stabilität, chemische Beständigkeit und angepasste optische Eigenschaften, wie beispielsweise geeignete Brechzahlgradienten und hohe Transmission im sichtbaren Spektralbereich mit sich bringen. Oft werden diese Anforderungen nur von komplexen Mehrkomponentensystemen erfüllt.

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war ein Verbundprojekt zwischen der Firma GRINTECH GmbH, dem Institut für Physikalische Hochtechnologie, dem Otto-Schott-Institut für Glaschemie und dem Fraunhofer Institut für Angewandte Optik und Feinmechanik.

Das Ziel dieses Projektes bestand darin: Gläser, Oberflächenbeschichtungen und die Technologie neu bzw. weiter zu entwickeln, mit deren Hilfe es möglich ist, Mikrolinsen nach dem Ionenaustauschprinzip herzustellen. Am Ende des Entwicklungsprozesses sollte ein Verfahren zur Verfügung stehen, das es ermöglicht, hochwertige GRIN-Linsen mit hoher Transmission im sichtbaren und nahen infraroten Spektralbereich ohne kritische Materialdefekte in großen Massen zu produzieren.

Die untersuchten Gläser befanden sich im $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -System. Das Glas der Zusammensetzung 25 mol% Na_2O , 25 mol% Al_2O_3 , 12,5 mol% B_2O_3 und 37,5 mol% SiO_2 war Ausgangspunkt. Zu diesem Glas lagen bereits zahlreiche grundlegende Untersuchungen zum Silber/Natrium-Ionenaustausch im Hinblick auf die industrielle Herstellung von Mikrolinsen vor [22-27]. Dieses Ausgangsglas mit seiner stöchiometrischen Zusammensetzung wurde als Modellglas entwickelt und eignet sich sehr gut für Grundlagenuntersuchung zum Diffusionsprozess, weist jedoch die für ein solches Modellglas typischen, d.h. zu hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten auf. In der technischen Anwendung kam es aufgrund der Kristallisationsanfälligkeit dieses Glases in der Vergangenheit zu hohen Ausschussraten in der Produktion.

Ein Hauptanliegen der Arbeit war es durch die Variation der Glaszusammensetzung die Kristallisationsneigung zu senken, dabei jedoch die für den Ionenaustausch und die Einstellung der gewünschten optischen Parameter der Gradientenmikrooptiken relevanten Glaseigenschaften weitestgehend beizubehalten. Ein weiteres Anliegen bestand darin durch veränderte Glaszusammensetzungen höhere Brechzahldifferenzen ($\Delta n > 0,12$) erzielen zu können, als es durch den Ionenaustausch im Ausgangsglas bisher möglich war.

In den vorangegangenen Arbeiten zu dem Glassystem wurde nahezu ausschließlich der Diffusionsprozess untersucht. So wurden Aussagen über die Silber- und Natriumdifusionskoeffizienten und den Interdiffusionskoeffizienten vorgenommen, und der Zusammenhang zwischen entscheidenden Prozessparametern (Austauschtemperatur, Austauschzeit, chemisches Gleichgewicht zwischen Salzschnmelze und Glas) und resultierenden optischen Eigenschaften der ausgetauschten Gläser wurde eingehend untersucht. Es wurden physikalische Modelle entwickelt, mit denen Brechzahlprofile vorausberechnet werden können und die Herstellung von Gradientenkomponenten in Bezug auf die Abbildungseigenschaften optimiert werden kann [28-31].

In der vorliegenden Arbeit steht die Glaszusammensetzung im Hinblick auf deren Eignung zur Herstellung von Gradientenmikrooptiken nach dem bisherigen Ionenaustauschverfahren im Vordergrund. Es wird untersucht, wie sich der Zusatz von zweiwertigen Kationen, die Erhöhung der B_2O_3 - und Al_2O_3 -Konzentration auf die Diffusionskoeffizienten und die relevanten Glaseigenschaften auswirkt.

Zu den zu untersuchenden und für den Herstellungsprozess der GRIN-Linsen relevanten Glaseigenschaften zählen das Kristallisationsverhalten, die Viskosität, die Brechzahlen und die Transmission, das Verhalten beim Ionenaustausch, die einstellbaren Brechzahldifferenzen und die chemische Beständigkeit. Der Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten der Gläser soll untersucht werden, da die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit mit einem geringeren Aufwand verbunden sind als die Austauschversuche, die zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten notwendig sind. So soll die Frage geklärt werden, ob durch die Leitfähigkeitsmessungen bereits erste Anhaltspunkte zum Verhalten der Gläser während des Ionenaustausches gewonnen werden können und somit im Vorfeld Glaszusammensetzung auf ihre Eignung zum Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch eingeordnet und selektiert werden können.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Zusammenhang zwischen Brechzahl und Glaszusammensetzung

Die optischen Eigenschaften von Gläsern ergeben sich aus den Bindungsverhältnissen zwischen positiv geladenen Ionen und den Sauerstoffionen. Das reine SiO₂-Glas, in dem nur Brückensauerstoffe mit geringer Polarisierbarkeit vorliegen, hat nur eine verhältnismäßig kleine Lichtbrechung ($n_D = 1,4589$). Werden Alkaliionen zum SiO₂-Glas zugesetzt, kommt es zur Ausbildung von Trennstellensauerstoffen mit höherer Polarisierbarkeit und damit auch zum Anstieg der Lichtbrechung [32]. Die Lichtbrechung der Gläser ist aber nicht nur von der Polarisierbarkeit abhängig, es besteht ebenfalls ein Zusammenhang zwischen Lichtbrechung und Molvolumen (\bar{M}/ρ) [33], so steigt mit abnehmenden Molvolumen nicht nur die Dichte des Glases sondern auch dessen Lichtbrechung an. Beide Effekte dienen als Grundlage für ein Modell von Huggins, Sun und Davis [34], das die Brechzahl von Silicatgläsern als lineare Funktion des Verhältnisses von Molrefraktion und Molvolumen pro Gramm Sauerstoffatome im Glas beschreibt. Sowohl die Molrefraktion R_M als auch das Molvolumen V_M lassen sich für die Gläser additiv aus deren Zusammensetzung berechnen (siehe Gleichung (2.1) und (2.2)) [35].

$$R_M = \frac{1}{100} \sum r_{i,D} \cdot p_i \quad (2.1)$$

$$V_M = \frac{\bar{M}}{\rho} \cdot \frac{1}{\sum N_i \cdot n_i} \quad (2.2)$$

- mit:
- $r_{i,D}$ = Refraktion der Komponente i
 - p_i = Gewichtsprozent der Komponente i
 - \bar{M} = mittleres Molvolumen des Glases = $\sum N_i \cdot M_i$
 - M_i = Molgewicht der Komponente i
 - N_i = Molenbruch der Komponente i
 - n_i = Zahl der Sauerstoffe im Oxid R_mO_n
 - ρ = Dichte des Glases

Die entsprechenden Faktoren für r_i wurden von Young und Fin aus umfangreichen Zahlenmaterial berechnet und später von Huggins und Sun übernommen und teilweise verbessert. Die Lichtbrechung n_D ($\lambda = 588 \text{ nm}$) berechnet sich mit den Faktoren von Huggins und Sun, die aus [32] entnommen sind, nach Gleichung (2.3).

$$n_D = 1 + \rho \cdot R_M \quad (2.3)$$

Eine andere Berechnungsmethode für n_D liefert Appen, die entsprechenden Faktoren für die Glaskomponenten sind ebenfalls in [32] aufgeführt. Tabelle 2.1 enthält die berechneten Werte für n_D nach Huggins und Sun, berechnet mit dem Wert r_i für Bor mit der Koordinationszahl 4 und berechnet mit dem Wert r_i für Bor mit der Koordinationszahl 3, nach Appen sowie den gemessenen Wert für das Glas Na25B12,5 (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.2).

Tabelle 2.1: Vergleich der nach Huggins und Sun sowie Appen berechneten Werte für die Brechzahl n_D von Glas Na25B12,5 mit dem gemessenen Wert

n_D Huggins und Sun (B mit KZ 4)	n_D Huggins und Sun (B mit KZ 3)	n_D Appen	n_D gemessen
1,4996	1,5108	1,5149	1,5099

Die Berechnung mit dem Modell nach Huggins und Sun liefert Werte für n_D , die dem gemessenen Wert deutlich näher kommen als der nach Appen berechnete Wert, daher wurden alle weiteren Berechnungen nach Gleichung (2.3) durchgeführt. Des Weiteren wurden für die folgenden Berechnungen von n_D der Wert von $r_{B_2O_3}$ entsprechend einer dreifach Koordination des Bors verwendet, da auf diese Weise gute Übereinstimmungen der berechneten Werte mit den gemessenen Werten erzielt wurden.

2.2 Der Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch zur Herstellung von Gradientenindexmikrooptiken

2.2.1 Die Erzeugung der Brechzahldifferenzen

Aufgrund ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften und ihrer hohen mechanischen und chemischen Beständigkeit eignen sich Silicatgläser hervorragend zur Herstellung von Gradientenindexmikrooptiken, bei denen die inhomogene Brechzahlverteilung durch Variation in der chemischen Zusammensetzung des Materials realisiert wird. Die Konzentrationsgradienten in den Gläsern werden durch Diffusionsprozesse eingestellt, wobei der Ionenaustausch zwischen Glas und Salzschnmelzen die am weitesten verbreitete Technologie ist.

Hohe Brechzahldifferenzen können durch den Ionenaustausch zwischen beispielsweise Natriumionen und Thallium- bzw. Silberionen erzielt werden. Die Brechzahländerung durch das Einbringen der Thallium- und Silberionen kommt durch die stärkere Polarisierung der Sauerstoffionen im Glas zustande, wie bereits im vorangegangenen Kapitel 2.1 beschrieben. Aufgrund der hohen Toxizität der Thalliumverbindungen wird der Ionenaustausch mit Silberkomponenten jedoch vorgezogen. Kleinere Brechzahldifferenzen können durch den Ionenaustausch von Li^+ gegen Na^+ und Na^+ gegen K^+ eingestellt werden. Tabelle 2.2 enthält die nach dem HSD-Modell (siehe Kap. 2.1) berechneten Werte für die Brechzahldifferenzen, die sich durch einen vollständigen Austausch der Natriumionen gegen die entsprechenden M^+ -Ionen im Glas $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{Si}_3\text{O}_{33}$ (siehe Tabelle 3.2) ergeben. Die entsprechenden Konstanten für die Berechnung wurden dem Artikel von Fantone [34] entnommen.

Tabelle 2.2: Theoretisch einstellbare Brechzahldifferenzen durch den Ionenaustausch von Na^+ gegen andere monovalente Kationen im Glas mit 25 % Na_2O , 25 % Al_2O_3 , 12,5 % B_2O_3 und 37,5 % SiO_2 berechnet nach Fantone [34]

$\text{Na}_{\text{Glas}}^+ \leftrightarrow \text{M}_{\text{Salz}}^+$	Δn
$\text{Na}_{\text{Glas}}^+ \leftrightarrow \text{Li}_{\text{Salz}}^+$	0,0111
$\text{Na}_{\text{Glas}}^+ \leftrightarrow \text{K}_{\text{Salz}}^+$	0,0072
$\text{Na}_{\text{Glas}}^+ \leftrightarrow \text{Ag}_{\text{Salz}}^+$	0,1150
$\text{Na}_{\text{Glas}}^+ \leftrightarrow \text{Tl}_{\text{Salz}}^+$	0,2831

Prinzipiell ist die Brechzahl linear abhängig von der Konzentration der Silberionen [30,36], wie in Kap. 4.4.1 für die untersuchten Gläser dargestellt ist. Eine Abweichung von der Linearität dieser Beziehung kommt jedoch dann zustande, wenn die Ag^+ -Ionen durch Reaktion mit anderen Komponenten des Glases reduziert werden. Dadurch kann dann mehr Silber in das Glas eingebaut werden als der 1:1-Stöchiometrie entspricht. Dies ist verbunden mit der Bildung von Silberkolloiden [29] und das HSD-Modell kann nicht mehr angewendet werden [37].

In dieser Arbeit wird der Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch in Natriumalumosilicatgläsern untersucht. Einige Probleme bei der Herstellung von silberhaltigen Gradientenindexmikrooptiken werden verursacht durch die ausgeprägte Neigung der Silberionen zur Reduktion zu metallischen Silber. Es ist nicht möglich, farblose Gläser mit hohen Konzentrationen an Ag_2O zu erschmelzen, daher wird für die Fabrikation von Gradientenindexsammellinsen ein zweistufiger Ionenaustausch durchgeführt [38]. In Abbildung 2.1 ist der Ablauf des zweistufigen Ag^+/Na^+ -Ionenaustausches in einem Glasstab mit dem Durchmesser d dargestellt, sowie die Änderung des Brechzahlverlaufes innerhalb des Glasstabes.

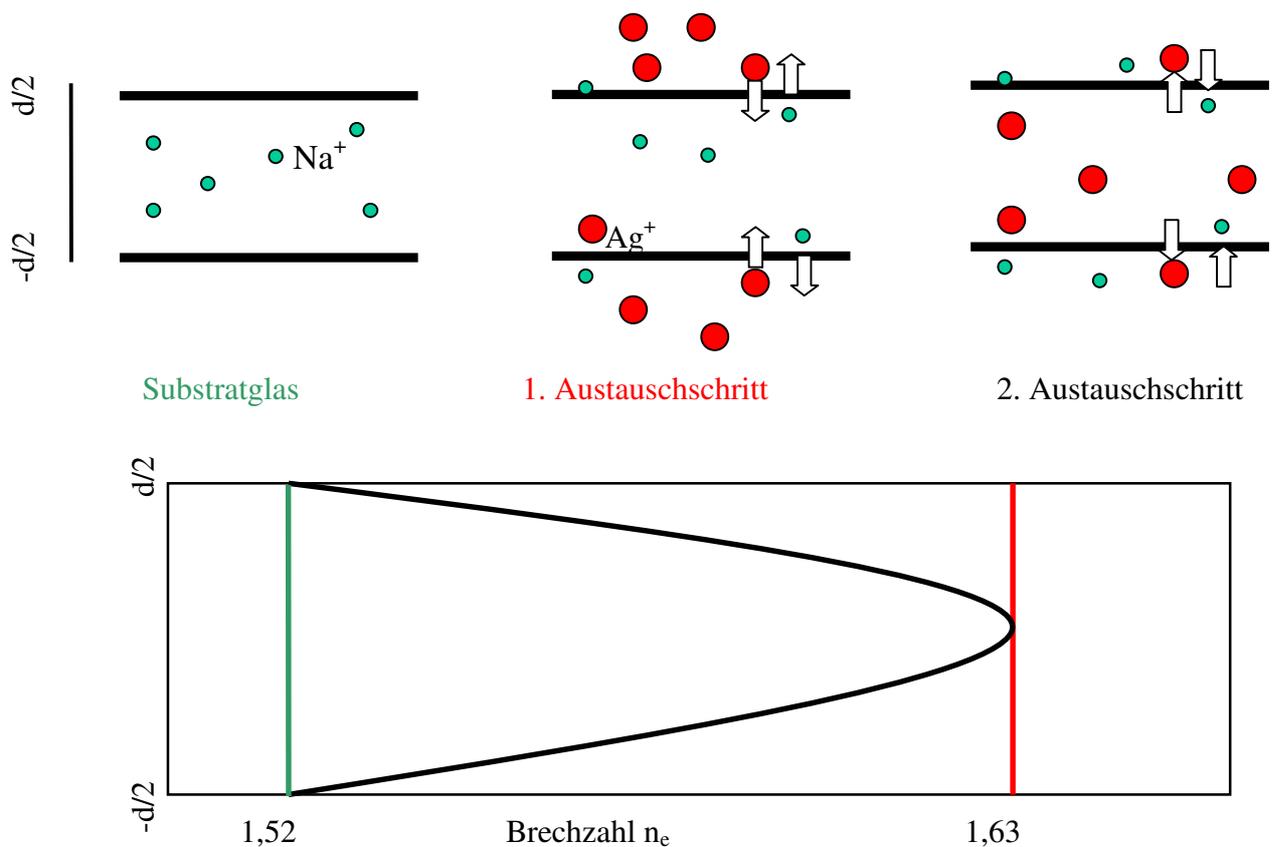


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des zweistufigen Ag^+/Na^+ -Ionenaustausches und die Änderung des Brechzahlverlaufes während des Austausches

Es wird von einem Substratglas ausgegangen, in dem als monovalentes Kation ausschließlich Natrium enthalten ist. Da die Natriumkonzentration über den gesamten Stabdurchmesser konstant ist und ein homogenes Glas vorliegt, ist auch die Brechzahl über das gesamte Glasvolumen konstant. In einem ersten Ionenaustauschschritt in einer silberhaltigen Salzschnmelze erfolgt der homogene Austausch von Na^+ -Ionen gegen die Ag^+ -Ionen. Verbunden ist dies mit einer Brechzahlanhebung über den gesamten Linsendurchmesser. In einem zweiten Austauschschritt werden dann die Ag^+ -Ionen durch die Na^+ -Ionen teilweise rückgetauscht, so dass ein Silberionenkonzentrationsprofil entsteht mit einem Maximum an Silberionen in der Mitte des Stabes und dem entsprechenden Brechzahlprofil, welches sein Maximum an der Stelle der höchsten Silberkonzentration aufweist.

2.2.2 Wahl des Glassystems in Bezug auf den Ionenaustausch

Ausschlaggebend für die Wahl des Glassystems zur technischen Herstellung von Gradientenindexlinsen durch Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch ist zum einen die chemische Beständigkeit und gute Erschnmelzbarkeit und zum anderen die Vermeidung der Reduktion der Silberionen zum metallischen Silber und damit der Färbung der Gläser. Durch ihre hohe chemische Beständigkeit insbesondere auch beim Einsatz von Salzschnmelzen eignen sich Silicatgläser sehr gut für die Herstellung von GRIN-Linsen durch Ionenaustausch.

Ein großes Problem bei dem Nutzung von Silber zur Einstellung der Brechzahldifferenzen ist die starke Neigung der Silberionen zur Reduktion zum metallischen Silber und anschließender Bildung von Silberclustern, die Färbungen verursachen und die Absorptionskante zu längeren Wellenlängen verschieben, und so die Anwendung der Gläser im sichtbaren Bereich einschränken bzw. unmöglich machen. Zwei Ursachen für die Reduktion von Silberionen treten im Glas auf:

1. die Reduktion durch Anwesenheit von polyvalenten Elementen (z.B. Arsen, Antimon, Eisen) [39]
2. die Reduktion bei Anwesenheit von Trennstellensauerstoffen NBO [39,40].

Der erste Weg der Silberreduktion kann vermieden werden durch die Verwendung reiner Rohstoffe und den Verzicht auf den Einsatz von polyvalenten Elementen beim Schnmelzen. Auf die zweite Möglichkeit der Silberreduktion soll näher eingegangen werden.

Die hohen Brechzahldifferenzen können nur in Gläsern mit hohen Konzentrationen an austauschbaren Kationen erzielt werden. Weiterhin spielt die Konzentration an Alkaliionen im

Glas eine entscheidende Rolle für die Diffusionsgeschwindigkeit. Frischat beispielsweise untersuchte die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Na_2O -Konzentration in Natriumsilicatgläsern. Er fand heraus, dass mit ansteigender Na_2O -Konzentration auch der Diffusionskoeffizient deutlich wächst [41]. Der Zusatz von Netzwerkwandlern in Form von Alkaliionen zu einem Silicatglas führt jedoch zur Bildung von Trennstellensauerstoffen. Die Einführung von Aluminiumoxid in ein Alkalisilicatglas wirkt der Bildung von Trennstellensauerstoffen entgegen. Wobei jedes Al^{3+} -Ion in einem Tetraeder mit 4 Sauerstoffionen koordiniert ist und zum Ladungsausgleich ein Alkaliion benötigt, das auf diese Weise keinen NBO verursachen kann. Bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von mindestens 1 sollten keine Trennstellensauerstoffe mehr im Glas vorhanden sein. Kaps und Mitarbeiter untersuchten das Glas Na25B12,5, welches ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 aufweist, mittels XPS auf die Anwesenheit von Trennstellensauerstoffen. Aufgrund der hohen Symmetrie der Energieverteilung im XPS-Spektrum gelangte er zu dem Schluss, dass keine Trennstellensauerstoffe im Glas enthalten sind und die Bindungsenergie für alle O1s-Elektronen $532,2 \pm 0,3$ eV beträgt [42]. Das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis beeinflusst ebenfalls die Beweglichkeit der ausgetauschten Ionen und damit die Diffusionskoeffizienten [27,41,43]. Terai untersuchte die Na^+ -Selbstdiffusionskoeffizienten und die Leitfähigkeiten von Natriumalumosilicatgläsern im Zusammenhang mit deren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis und fand ein Maximum für die Diffusionskoeffizienten und die Leitfähigkeiten bzw. ein Minimum in den Aktivierungsenergien der Prozesse bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 [44]. In Abbildung 2.2 sind die Struktureinheiten von a) Alkalisilicatgläsern mit NBO und b) Alkalialumosilicatgläser ohne NBO dargestellt.

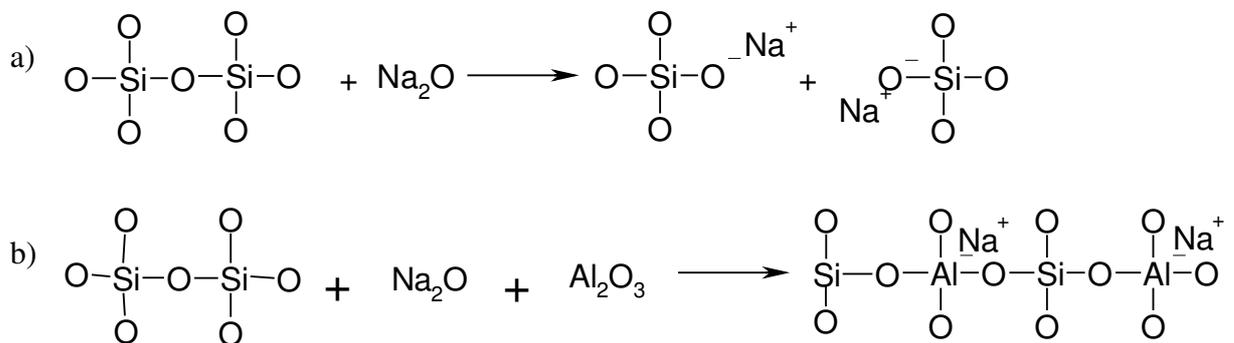


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Struktureinheiten in a) Alkalisilicatgläsern mit NBO und b) Alkalialumosilicatgläsern ohne NBO [40]

Auch andere Ionen mit hoher Feldstärke können die Bildung von Trennstellensauerstoff in Alkalisilicatgläsern verhindern, z.B. Hafnium, Tantal, Niobium und Zirkonium, aber auch Magnesium. Untersuchungen dazu in Bezug auf den Ag^+/Na^+ -Austausch liegen von Araujo

[40] vor. In Alkaliborat- oder Alkaliborosilicatgläsern mit geringen Mengen an Alkalien wird das Bor ebenfalls in Form von $[\text{BO}_4]^-$ -Tetraedern eingebaut und verhindert die Bildung von Trennstellensauerstoffen [45], die Art des strukturellen Einbaus von Bor in Glas ist stark temperaturabhängig.

Alkalisilicatgläser mit hohen Konzentrationen an Al_2O_3 und SiO_2 weisen hohe Viskositäten auf und verlangen hohe Schmelztemperaturen, daher ist es sinnvoll Bor zum Glas zuzugeben, um die Viskosität des Glases zu senken. Gleichzeitig erleichtert das Bor Spannungen, die sich im Glas während des Ionenaustausches durch den Einbau von Ionen mit größeren Radien aufbauen, durch Strukturrelaxationen abzubauen [40].

2.2.3 Chemisches Gleichgewicht zwischen Glas und Salzschnmelze

Bei dem 1:1-Ionenaustausch, der auch durch Gleichung (2.4) beschrieben werden kann, spielt das chemische Gleichgewicht zwischen Salzschnmelze und Glas eine wesentliche Rolle bei der Steuerung des Ionenaustausches.



Das Gleichgewicht bestimmt die Verhältnisse der am Ionenaustausch beteiligten Kationen N_i und die Brechzahländerungen, beschrieben wird es durch die thermodynamische Gleichgewichtskonstante:

$$K_{AB} = \frac{A_A^S \cdot A_B^G}{A_A^G \cdot A_B^S} \quad \text{mit: } A_i = a_i \cdot N_i \quad (2.5)$$

mit: A_i^S = thermodynamische Aktivität der Ionen i in der Salzschnmelze

A_i^G = thermodynamische Aktivität der Ionen i im Glas

N_i = Molenbruch der Ionen i

a_i = Aktivitätskoeffizient der Ionen i

Die Gleichgewichtskonstante hängt sowohl von der Kationenart und der Glaszusammensetzung als auch von der Anionenart der Salzschnmelze und der

Austauschtemperatur ab. Im idealen Fall ist der Aktivitätskoeffizient $a_i = 1$, und für die Kationenaktivität A_i vieler Gläser gilt näherungsweise [37]:

$$\frac{A_B^G}{A_A^G} = \left(\frac{N_B^G}{N_A^G} \right)^\kappa, \quad (2.6)$$

wobei κ als Rothmund-Kornfeld-Faktor [46] bezeichnet wird und in den meisten Fällen ≥ 1 ist. K_{AB} wurde von Messerschmidt [30] für das Ausgangsglas Na25B12,5 (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.2) experimentell bestimmt, indem Glasproben in Salzschnmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung ausgetauscht wurden. Entsprechendes wurde auch für einige andere Gläser aus dem $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -System, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Kap. 4.4.1 dargestellt.

Das chemische Gleichgewicht zwischen Glas und Salzschnmelze bestimmt die Wahl der Salze. Es liegen verschiedene Untersuchungen zur Gleichgewichtskonstanten K_{AB} , auch Selektivitätskonstante genannt, für den Ionenaustausch monovalenter Kationen an Glas unter Verwendung verschiedener Salzschnmelzen vor [47-51]. Garfinkel hat Selektivitätskonstanten für den Ionenaustausch an Alumosilcatgläsern durch den Einsatz der entsprechenden Nitrate für die Ionenpaare $\text{Na}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+$, $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$, $\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Na}^+$ und $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Li}^+$ berechnet [52]. Für das Ag^+/Na^+ -Ionenpaar ergibt sich bei Garfinkel für die Darstellung des Silbermolenbruchs im Glas als Funktion des Silbermolenbruchs in der Nitratschnmelze ein Kurvenverlauf mit einem Wendepunkt bei einem $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Verhältnis von etwa 0,5. Es ergibt sich eine Selektivität für die entsprechende Glaszusammensetzung in folgender Reihenfolge: $\text{Ag}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Auch für andere Untersuchungen zum chemischen Gleichgewicht zwischen Salzschnmelze und Natriumsilicat- [53] und Natriumalumosilicatgläsern [54] ergibt sich für die Selektivität der untersuchten Gläser die Reihenfolge $\text{Ag}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Kaps [42], der diesbezüglich das Glas Na25B12,5 untersuchte, erklärte die hohe Selektivität des Glases für Ag^+ -Ionen hauptsächlich als eine Folge der hohen Polarisierbarkeit der Silberionen oder der kovalenten Sättigung der Silbervalenzelektronen am basischen Sauerstoff der $[\text{AlO}_4]^-$ -Struktureinheiten. Weniger Bedeutung für die Selektivität des Glases misst er dem geometrisch-elektrostatischen Konzept von Eisenmann [55] zu, bei dem aufgrund der größeren Anionenradien r_a der $[\text{AlO}_4]^-$ -Struktureinheiten ($[\text{AlO}_4]^-$ $r_a = 200$ pm, $[\text{O}_{3/2}\text{SiO}]$ $r_a = 90$ pm [56]) die Kationen mit größeren Radien ($r_a(\text{Ag}^+) = 126$ pm $r_a(\text{Na}^+) = 96$ pm) bevorzugt werden. Da beruhend auf diesem Konzept die Selektivität der Gläser für K^+ -Ionen ($r = 133$

pm) ebenfalls höher sein müsste als die der Na^+ -Ionen. Er gibt zwei mögliche Koordinationen des Silbers im Glas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ an (siehe Abbildung 2.3).

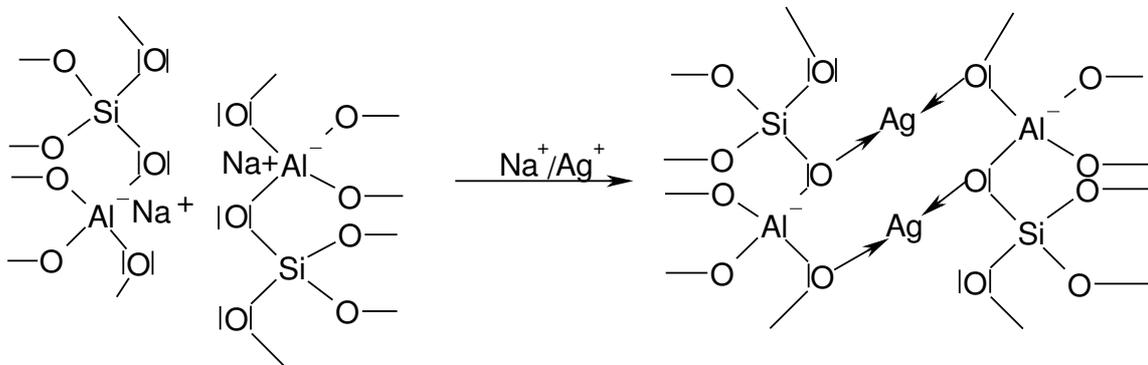


Abbildung 2.3: Koordinationsmöglichkeiten von Ag^+ -Ionen im Netzwerk von Glas $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{SiO}_2$ [42]

Der Einsatz von Nitraten ist durch deren Zersetzungstemperaturen ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$) beschränkt, während die Verwendung von Chloriden oft mit einem starken chemischen Angriff des Glases verbunden ist. In den Untersuchungen dieser Arbeit wurden bei Austauschtemperaturen von $400\text{ }^\circ\text{C}$ die Nitrate von Natrium und Silber verwendet, die in erster Näherung als reguläre Lösung charakterisiert werden können [30,57]. Für die Aktivitätskoeffizienten ergibt sich die Beziehung:

$$\log\left(\frac{a_A}{a_B}\right) = \frac{W_{AB}}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot (1 - 2 \cdot N_A^S) \quad (2.7)$$

mit: N_A^S = Molenbruch des Salzes A in der Salzschnmelze

W_{AB} = temperaturabhängige Konstante (590 cal/mol für $\text{NaNO}_3/\text{AgNO}_3$ [52,57])

Aus der Kombination der Gleichungen (2.5), (2.6) und (2.7) erhält man Gleichung (2.8):

$$\log\left(\frac{N_B^S}{N_A^S}\right) - \frac{W_{AB}}{2,303 \cdot R \cdot T} \cdot (1 - 2 \cdot N_A^S) = \kappa \cdot \log\left(\frac{N_B^G}{N_A^G}\right) - \log(K_{AB}). \quad (2.8)$$

Mit Hilfe von Gleichung (2.8) kann durch lineare Regression die Gleichgewichtskonstante K_{AB} und die Konstante κ bestimmt werden (siehe Kap. 4.4.1).

2.2.4 Mathematische Herleitung der Diffusionsgleichung

Das erste mathematische Modell zur Diffusion entwickelte Fick (1855) [58] in Anlehnung an die Gleichung für die Wärmeleitung, die einige Jahre zuvor (1822) von Fourier [59] aufgestellt wurde. Für isotrope Materialien ergibt sich das 1. Fick'sche Gesetz, nach dem der Teilchenfluss der entsprechenden Kationenspezies j_i dem Konzentrationsgradienten proportional ist (Gleichung (2.9)).

$$j_i = -D \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (2.9)$$

Wobei c_i die Konzentration des Kations und x der Ortcoordinate entspricht, und D als Diffusionskoeffizient eingeführt wird.

Der Kationenfluss wird bestimmt von der Konzentration und der Geschwindigkeit v_i , mit der das Kation durch das Glas wandert, die wiederum von der Beweglichkeit des Kations u_i abhängt.

$$j_i = c_i \cdot v_i = c_i \cdot F_i \cdot u_i \quad (2.10)$$

Die treibende Kraft für die Wanderung der Kationen im elektrischen Feld F_i ergibt sich aus dem Gradient des chemischen Potentials des Teilchens μ_i und aus einem lokalen elektrischen Feld. Damit ergibt sich für den Teilchenfluss folgenden Gleichung:

$$j_i = -c_i \cdot u_i \cdot \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x} - e z_i E \right), \quad (2.11)$$

mit e als Elementarladung, z_i als Ladungszahl (im Falle des Ionenaustausches mit monovalenten Kationen entspricht $z_i = 1$) und dem elektrischen Feld E .

Für den Ionenaustausch zweier Kationen, d.h. für die Interdiffusion von Kation A und B gilt die elektrische Neutralität während des Austausches:

- $j_A + j_B = 0$
- $\frac{\partial c_A}{\partial x} = -\frac{\partial c_B}{\partial x}$

Durch die Einführung der Aktivität a_i für das chemische Potential und des Molenbruches N_i erhält man für den Interdiffusionskoeffizienten \tilde{D} Gleichung (2.12).

$$\tilde{D} = \left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial \ln c_A} + \frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln c_B} \right) \cdot \frac{D_A \cdot D_B}{N_A \cdot D_A + N_B \cdot D_B} \quad (2.12)$$

Mit der Annahme, dass die Aktivitäten unabhängig von den Kationenkonzentrationen sind, ist der Interdiffusionskoeffizient lediglich ein Produkt der Selbstdiffusionskoeffizienten der beteiligten Kationen D_A und D_B und deren Molenbrüche (siehe Gleichung (2.13)).

$$\tilde{D} = \frac{D_A \cdot D_B}{N_A \cdot D_A + N_B \cdot D_B} \quad (2.13)$$

Für den Fall der eindimensionalen Diffusion gilt Gleichung (2.14) unter der Annahme eines konstanten, d.h. konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \tilde{D} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.14)$$

Unter folgenden Randbedingungen:

- $c(x, 0) = 0$ für $x > 0$,
- $c(\infty, 0) = 0$,
- $c(0, t) = c_0$ für $t \geq 0$

erhält man für die Differentialgleichung die Lösung entsprechend Gleichung (2.15) [60].

$$c(x, t) = c_0 \cdot \operatorname{erfc} \left[\frac{x}{2\sqrt{\tilde{D} \cdot t}} \right] \quad (2.15)$$

2.3 Die elektrische Leitfähigkeit

In der Regel wird die elektrische Leitfähigkeit im Glas durch den Ladungstransport der Netzwerkwanderionen (hauptsächlich Alkaliionen) hervorgerufen. Die zufälligen Sprünge der Alkaliionen von einem Loch in ein anderes erhalten durch den Einfluss eines elektrischen Feldes eine bevorzugte Richtung. Der Zusammenhang des elektrischen Widerstandes R_e und der Temperatur wurde von Rasch und Hinrichsen [61] wie folgt dargestellt:

$$\log R_e = A + \frac{B}{T} \quad (2.16)$$

mit: A und B = Konstanten.

Die Gleichung basiert auf der statistischen Möglichkeit von Sprüngen der Ionen über eine Energiebarriere E_a (auch Aktivierungsenergie), die im Falle, dass kein elektrisches Feld E angelegt wird, für alle Richtungen gleich ist.

$$\xi = \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \quad (2.17)$$

mit: ν = Vibrationsfrequenz der Ionen

Beim Anlegen eines elektrischen Feldes wird die Energiebarriere für den Sprung in direkter Richtung des angelegten Feldes x um den Betrag $\frac{\eta}{2} E \cdot z$ (η = Lochabstand und z = Ladungszahl des Kations) gesenkt, bzw. in Sprungrichtung direkt entgegen dem Feld um diesen Betrag erhöht. Unter der Annahme, dass sich die Sprungrichtung und die Richtung des angelegten Feldes um den Winkel ϑ unterscheiden ergibt sich für die Sprungwahrscheinlichkeit:

$$\xi_{\vartheta} d\vartheta = \frac{1}{2} \cdot b \cdot \nu \cdot \exp\left(-\frac{E_a - \frac{1}{2} \cdot \eta \cdot E \cdot z \cdot \cos \vartheta}{k \cdot T}\right) \cdot \sin \vartheta d\vartheta \quad (2.18)$$

mit: b = Anzahl der Löcher bzw. Vakanzen

Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Energiebarriere in einem externen elektrischen Feld, die ein Kation für den Sprung von einer Vakanz in eine andere überwinden muss.

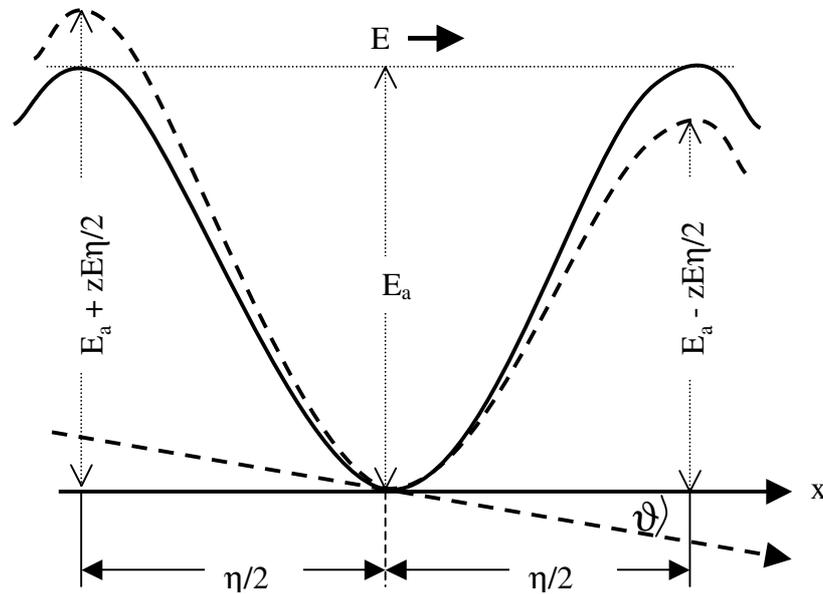


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Energiebarriere in einem externen elektrischen Feld E für den Kationensprung ($x =$ Richtung des elektrischen Feldes) [62]

Für die Stromdichte i gilt Gleichung (2.19) mit c_i als Anzahl der leitenden Kationen und unter der Annahme, dass $\frac{\eta}{2} E \cdot z \gg k \cdot T$ ist und damit vernachlässigt werden kann:

$$i = \frac{v \cdot b \cdot \eta^2 \cdot z^2 \cdot c_i}{6 \cdot k \cdot T} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k \cdot T}\right) \cdot E. \quad (2.19)$$

Die Leitfähigkeit ist definiert durch das Reziproke des Widerstandes, der wiederum aus dem elektrischen Feld und der Stromdichte berechnet wird:

$$\sigma = \frac{1}{R_e} = \frac{i}{E} \quad (2.20)$$

Durch die Kombination von Gleichung (2.16), (2.19) und (2.20) kann die elektrische Leitfähigkeit in Form einer Arrheniusgleichung geschrieben werden:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k \cdot T} \quad (2.21)$$

mit:
$$\sigma_0 = \frac{v \cdot b \cdot \eta^2 \cdot z^2 \cdot c_i}{6 \cdot k \cdot T} \quad (2.22)$$

Bei der Darstellung der Leitfähigkeit als Funktion der Temperatur in einem Arrheniusplot tritt bei vielen Gläsern bei Erreichen eines bestimmten Temperaturbereiches ein Knick in der Linearität der Funktion auf, der oft in Zusammenhang mit Änderungen von Glaseigenschaften bzw. Glasstrukturänderungen bei Erreichen des Transformationsbereiches gebracht wird [62]. Unterhalb dieses Temperaturbereiches spricht man vom extrinsischen Bereich und oberhalb vom intrinsischen Temperaturbereich [63,64]. Im extrinsischen Temperaturbereich wird die temperaturabhängige Leitfähigkeit vom Diffusionskoeffizienten bestimmt, so dass die Aktivierungsenergie für diesen Prozess in dem Temperaturbereich der Mobilität der leitenden Ionen entspricht, während die Aktivierungsenergie im intrinsischen Temperaturbereich durch die Aktivierungsenergien für die Mobilität und die Netzwerkstruktur bestimmt wird [64]. Lidiard schreibt, dass die extrinsische Aktivierungsenergie der Hälfte der Aktivierungsenergie für den intrinsischen Temperaturbereich entspricht, auch der preexponentielle Faktor für tiefere Temperaturen ist einige Größenordnungen kleiner [63]. Abbildung 2.5 zeigt für das Glas Na25B12,5 den Arrheniusplot entsprechend Gleichung (2.21) für den untersuchten Temperaturbereich.

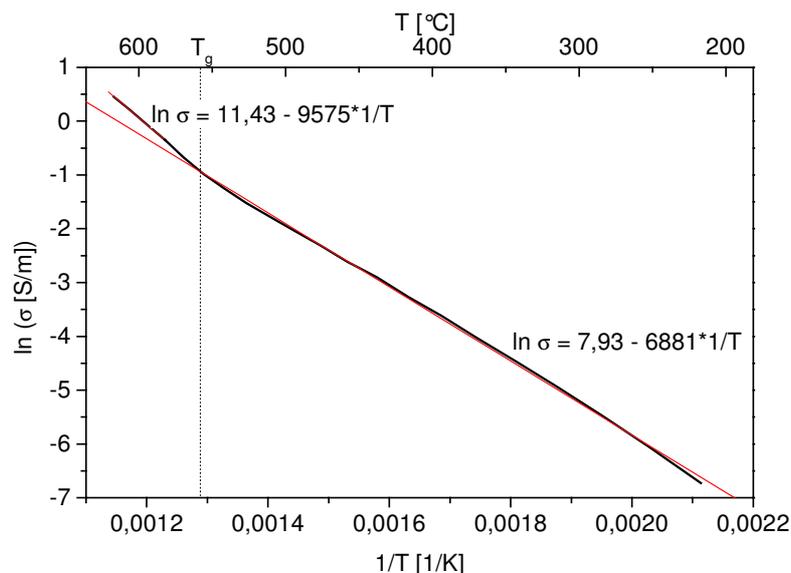


Abbildung 2.5: Arrheniusplot der elektrischen Leitfähigkeit von Glas 25B12,5 mit den Regressionsgeraden

Quantitative Aussagen zum preexponentiellen Faktor σ_0 der Gleichung (2.21) in Bezug auf die Temperaturabhängigkeit oder den Zusammenhang mit der Glaszusammensetzung können aufgrund der für Gläser weitgehend unbekanntem Größen nicht getroffen werden [65]. Stevels [62] trifft jedoch folgende qualitativen Aussagen zum Zusammenhang von σ_0 und der Glaszusammensetzung:

1. Ein Ansteigen der Konzentration der leitenden Ionen c_i bewirkt einen signifikanten Anstieg von σ_0 , da zum einen das Quadrat von c_i dem preexponentiellen Faktor direkt proportional ist, und zum anderen ist der Konzentrationsanstieg der Netzwerkwandler meist mit einem Aufweiten der Netzwerkstruktur verbunden und sorgt somit für eine größere Distanz der Vakanzen zueinander und beeinflusst daher indirekt über η den Anstieg von σ_0 .
2. Die Anwesenheit von zweiwertigen Kationen wirkt sich generell senkend auf σ_0 aus, da die zweiwertigen Kationen freie Vakanzen blockieren und zusätzlich die Umgebung der leitenden Alkaliionen dahingehend verändern, dass v sinkt. Die Art der zweiwertigen Kationen ist entscheidend für die Größe der Abnahme von σ_0 und der gesamten Leitfähigkeit, in der Reihe $Mg < Ca < Sr < Ba$ nimmt dieser Effekt zu [32,62].

Der Aktivierungsenergie E_a wird größere Bedeutung für die Größe der Leitfähigkeit eines Glases beigemessen als dem preexponentiellen Faktor [65]. Nach Anderson und Stuart [66] sind zwei Effekte für die Größe von E_a verantwortlich:

1. die Bindungsenergie zwischen dem leitenden Kation und dem ladungskompensierenden Anion (z.B. NBO oder $[AlO_4]^-$)
2. und die Energie, die das Kation benötigt um das Glasnetzwerk aufzuweiten.

Die E_a ist also abhängig von der Glasstruktur und der Art der Kationen, da die Glasstruktur wiederum von Art und Menge der eingebauten Netzwerkwandlerkationen abhängt, besteht kein einfach proportionaler Zusammenhang zwischen E_a und c_i .

Stevens gibt für Gläser Aktivierungsenergien im Bereich von 0,55 – 1,1 eV an [62], wohingegen Owen Werte zwischen 1,3 und 1,5 eV angibt [67].

Ein Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Selbstdiffusionskoeffizienten D_i ist über die Nernst-Einstein-Gleichung gegeben:

$$\sigma = \frac{c_i \cdot z^2 \cdot D_i \cdot F^2}{R \cdot T} \quad (2.23)$$

Die Gleichung gilt jedoch nur für Gläser, die lediglich eine Art an leitenden Kationen enthalten. Bei Gläsern mit verschiedenen Alkaliionen (oder auch Ag^+ -Ionen) tritt ein ausgeprägter Mischalkaliefekt auf, dessen Auswirkungen und Ursachen auf die Leitfähigkeit in der Literatur [67-71] ausführlich beschrieben wurden ist.

2.4 Der Kristallisationsprozess

Erste Untersuchungen zur Kristallisation in Gläsern führte Tammann durch [72]. Er beschreibt den Kristallisationsprozess als eine Summe zweier Einzelprozesse, die nacheinander ablaufen. Zuerst erfolgt die Keimbildung, anschließend bei höheren Temperaturen setzt das Kristallwachstum ein. Bei beiden Prozessen wird Wärme frei, die bei tiefen Temperaturen besser abgeführt werden kann, jedoch behindert die mit steigenden Temperaturen zunehmende Viskosität den Transport von - zur Bildung eines Keimes bzw. zum Wachstum eines Kristalls benötigten - Molekülen. Daher findet man für beide Prozesse je ein Maximum bei einer bestimmten Temperatur oberhalb der Transformationstemperatur [32].

Bei der Keimbildung wird zwischen zwei Arten unterschieden, der homogenen und der heterogenen Keimbildung. Wobei die Keimbildung im Volumen aus einer homogenen Phase ohne Einwirken von Fremdpartikeln als homogen bezeichnet wird und die Keimbildung an Grenzflächen und Fremdpartikeln als heterogen [64]. Die Triebkraft der Keimbildung ist die Differenz aus der freien Enthalpie einer kristallinen Anhäufung G_K und der dazugehörigen freien Schmelzenthalpie G_S . Anders ausgedrückt ergibt sich ΔG aus der Differenz der freien Enthalpie pro Volumeneinheit ΔG_V zwischen Schmelze und Kristall und der Oberflächenspannung σ_O zwischen beiden. Geht man von einer Kugelform mit dem Radius r aus, ergibt sich für ΔG die Gleichung [73]:

$$\Delta G = G_K - G_S = 4\pi \cdot r^2 \cdot \sigma_O + \frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_V \quad (2.24)$$

Für die Partikel mit einer Größe kleiner der von stabilen Keimen wird ΔG vom ersten Term von Gleichung (2.24) dominiert und nimmt mit steigenden Radius zu. Erreicht der Radius eine bestimmte Größe – auch kritischer Keimradius r_K genannt – bestimmt der zweite Term von Gleichung (2.24) maßgeblich die Größe von ΔG und die freie Keimbildungsenthalpie sinkt dann wieder [64]. Stabile Keime liegen erst bei einem Partikelradius größer als der kritische Keimradius vor. Die Keimbildungsgeschwindigkeit KB ergibt sich aus der Keimbildungswahrscheinlichkeit W_K (Gleichung (2.26)), die über den preexponentiellen Faktor wiederum mit der Selbstdiffusion der Teilchen D (Gleichung (2.27)) zusammenhängt und kann wie folgt geschrieben werden [32]:

$$KB = n \cdot v \cdot \exp\left(-\frac{(E_D + \Delta G_{Max})}{k \cdot T}\right) \quad (2.25)$$

$$W_K = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{Max}}{k \cdot T}\right) \quad (2.26)$$

$$D = B \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{k \cdot T}\right) \quad (2.27)$$

- mit: v = Kollisionsfrequenz der einzelnen Moleküle mit dem Keim
 n = Anzahl der Moleküle pro Volumeneinheit
 ΔG_{Max} = Keimbildungsarbeit
 A, B = Konstanten
 E_D = Aktivierungsenergie der Diffusion

Wenn sich ein stabiler Kern gebildet hat und die entsprechenden Bedingungen betreffend der Temperatur und der Umgebung des Keimes vorliegen, schließt sich das Kristallwachstum an. Die Kristallisationsgeschwindigkeit KG ist ein Produkt der Transportgeschwindigkeit der Kristallbausteine zur Keim- bzw. Kristalloberfläche und der Geschwindigkeit, mit der diese Bausteine in die Kristallstruktur eingebaut werden [64]. Der Zustand der Kristalloberfläche und der Kristallbausteine in der Nährphase des Kristalls beeinflussen die Kinetik und die Morphologie der Kristallisation entscheidend. Es gibt verschiedene Modelle, die den Kristallwachstumsprozess beschrieben und die KG quantitativ behandelt. Uhlmann hat diese in [74] einander gegenübergestellt. An dieser Stelle sei lediglich darauf verwiesen, dass nach [32] die Kristallisationsgeschwindigkeit proportional zur Diffusion D und umgekehrt proportional zur Viskosität η ist.

3 Untersuchungsmethoden und Experimentelle Arbeiten

3.1 Untersuchungsmethoden

3.1.1 Transformationstemperatur und thermischer Ausdehnungskoeffizient

Zur Bestimmung der Transformationstemperatur T_g der Gläser wurden zum einen die Differenzthermoanalyse (DTA) genutzt, zum anderen wurden dilatometrische Messungen durchgeführt, bei denen gleichzeitig der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\Delta T}$, sowie der dilatometrische Erweichungspunkt E_g gemessen wurden.

Bei der Differenzthermoanalyse werden physikalische und chemische Umwandlungsvorgänge in der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dazu wird eine definierte Menge der Probensubstanz in einem elektrisch beheizten Ofen eingebracht und gegen eine Inertsubstanz (Al_2O_3) vermessen. Die Temperatur der Probe und der Referenzsubstanz werden in Relation zueinander erfasst. Exotherm oder endotherm ablaufende Umwandlungen in der Probensubstanz während des Aufheiz- bzw. Abkühlprozesses führen zu Temperaturunterschieden zwischen Probe und Inertsubstanz und spiegeln sich dann in den DTA-Kurven wieder, bei denen üblicherweise die Temperaturdifferenzen als Funktion der Messzeit dargestellt sind [75-77]. Kristallisation tritt als exothermer Peak in Erscheinung, Schmelzen von Kristallphasen, sowie das Erreichen des Transformationsbereiches der Gläser sind als endotherme Peaks zu erkennen.

Die Proben mit einer Korngröße von 250 - 315 μm wurden in einem Platintiegel eingewogen und mit einer Geschwindigkeit von 10 K/min linear erwärmt. Die Messungen wurden an einem Gerät DTA-50 der Firma Shimadzu durchgeführt.

Dilatometriemessungen liefern Informationen über den linearen Ausdehnungskoeffizienten, über die Lage der Transformationstemperatur T_g und des dilatometrischen Erweichungspunktes E_g . Dazu werden die Proben bekannter Länge in einen elektrisch beheizten Ofen eingebracht und mittels eines beweglichen Stempels fixiert. Während der Ofen mit einer definierten Geschwindigkeit erwärmt wird, wird die lineare Längenänderung der Probe gemessen und von einem Schreiber registriert. Die Temperatur, gemessen durch ein an der Probe platziertes Platinthermoelement, wird von einem anderen Schreiber simultan aufgetragen. Der lineare Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{\Delta T}$ wird dann für den gewünschten Temperaturbereich nach Gleichung (3.1) (mit K = Korrekturfaktor des Gerätes) berechnet.

$$\alpha_{\Delta T} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{\Delta l}{\Delta T} \cdot K \quad (3.1)$$

Es wurden Glasproben mit einer Abmessung von 10*10*25 mm³ verwendet. Die Aufheizrate betrug 5 K/min. Gemessen wurde mit einem automatischen Dilatometer 402ES der Firma Netzsch.

3.1.2 Charakterisierung des Kristallisationsverhaltens (Kristallphase / KG)

Die Röntgendiffraktometrie beruht auf dem Zusammenhang zwischen dem Winkel der gebeugten Röntgenstrahlung und den Netzebenenabständen einer Kristallphase [78]. Die Röntgendiffraktometrie dient hauptsächlich zur qualitativen Identifikation von Kristallphasen, sie liefert Primärinformationen über deren Struktur.

Die Untersuchungen erfolgten an einem Gerät der Firma Siemens aus München, Deutschland mit der Bezeichnung Siemens D 5000. Alle untersuchten Proben wurden bei 800 °C für 30 min und anschließend bei 950 °C für 120 min getempert. Um Textureffekte zu vermeiden wurden die getemperten Glasproben im Achatmörser zu feinem Pulver gemahlen und anschließend mit Cu_{Kα}-Strahlung vermessen. Zur Identifikation der Kristallphasen wurde die JCPDS-Datei verwendet. Es wurde die Bragg-Brentano-Geometrie, bei der sich die Probensubstanz im Mittelpunkt des Messkreises befindet, angewendet. Ein Zählrohr bewegt sich entlang des Messkreises, gleichzeitig bewegt sich die Probensubstanz mit der halben Winkelgeschwindigkeit des Zählrohres, so können die Beugungsmaxima nacheinander registriert werden.

Für die Bestimmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten KG wurden Glasproben mit den Maßen 15*15*3 mm³ bei 700, 750, 800, 850, 900 und 950 °C für 60 min getempert. Anschließend wurden die Proben von beiden Seiten auf eine Dicke von 2,5 mm poliert. Die Proben wurden dann im Lichtmikroskop (JENAPOL.interphago.u.map) untersucht.

3.1.3 Viskositätsmessungen

Die Viskosität ist eine der wichtigsten Eigenschaften für die Herstellung und Verarbeitung von Gläsern, da von ihr zahlreiche Prozesse abhängen [32]. Sie ist auch die entscheidende Größe für den Prozess des Faserziehens während der Herstellung der Gradientenindexlinsen. Für das Faserziehen werden Viskositäten von 10⁵ – 10⁶ dPa·s benötigt, diese werden bei den

untersuchten Gläsern in einem Temperaturbereich von 800 – 900°C erreicht. Viskositätsmessungen erlauben auch Rückschlüsse auf die Glasstruktur. Des Weiteren wurden charakterisierende Fixpunkte für Gläser eingeführt, die sich nach deren Viskositätsverhalten richten. Als die wichtigsten seien die Transformationstemperatur T_g mit einer Viskosität von $10^{13,3}$ dPa·s, die untere Kühltemperatur mit $10^{14,5}$ dPa·s und die Littletontemperatur mit einer Viskosität von $10^{7,6}$ dPa·s genannt.

Die Viskosität der Glasschmelzen wurde durch ein Rotationsviskosimeter bestimmt. Bei dieser Methode wird ein Rotationskörper in die Schmelze getaucht und mit einer bestimmten Winkelgeschwindigkeit gegen diese verdreht. Das dazugehörige Drehmoment wird gemessen. Die Viskosität wird dann nach Gleichung (3.2) berechnet [32]:

$$\eta = \frac{M \cdot (R_T^2 - R_K^2)}{4\pi \cdot L_K \cdot \omega \cdot R_T^2 \cdot R_K^2} \quad (3.2)$$

mit: R_T = Radius des Tiegels
 R_K = Radius des Rotationskörpers
 L_K = Eintauchtiefe des Rotationskörpers
 ω = Winkelgeschwindigkeit
 M = Drehmoment.

Mit dem Rotationsviskosimeter können die jeweiligen Temperaturen zu den Viskositäten im Bereich von $10^2 - 10^5$ dPa·s bestimmt werden. Für höhere Viskositäten ist dieses Verfahren nicht geeignet. Je nach Zusammensetzung der vermessenen Gläser wurden diese Viskositäten in einem Temperaturbereich von 900 – 1400 °C erreicht.

Mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung(3.3)) wurden jedoch auch die Viskositäten bei niedrigeren Temperaturen näherungsweise berechnet.

$$\log \eta = A + B/(T - T_0) \quad (3.3)$$

Die Konstanten A, B und T_0 werden aus drei Temperatur/Viskositätspaaren (T_i / L_i) berechnet. Zwei der verwendeten Wertepaare wurden der gemessenen Viskositätskurve entnommen, das dritte Wertepaar entspricht der Transformationstemperatur bestimmt mittels DTA-Messung und dem dazugehörigen Wert der Viskosität von $10^{13,3}$ dPa·s.

Nach Gleichung (3.3) wurden dann die entsprechenden Temperaturen berechnet, die einer Viskosität von $10^5 - 10^6$ dPa·s entsprechen.

Es wurde ein Rotationsviskosimeters VIS403 der Firma Bähr verwendet. Dazu wurden etwa 30 – 35 g des jeweiligen Glasesgrießes mit einer Korngröße von 0,5 – 1 mm eingesetzt.

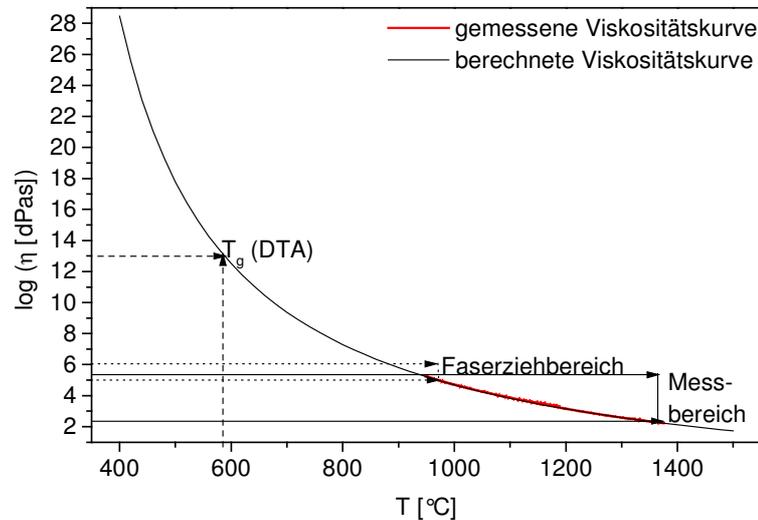


Abbildung 3.1: Viskositäts-Temperatur-Verlauf für das Glas Na25B12,5 berechnet nach Gleichung (3.3)

Abbildung 3.1 zeigt den Viskositäts-Temperatur-Verlauf berechnet nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung unter Einbeziehung der gemessenen Rotationsviskositätskurve und der Transformationstemperatur, ermittelt durch die DTA-Messung.

3.1.4 Brechzahlmessung

Die Brechungsindices der Gläser vor dem Austausch wurden mit einem Pulfrichrefraktometer (PRZ, Zeiss, Jena, Germany) gemessen. Dazu wurden Glasproben mit $10 \times 10 \times 25 \text{ mm}^3$ Abmessung präpariert, die einen 90° Winkel aufweisen. Die Brechzahlen wurden bei folgenden Wellenlängen gemessen: 435,84 nm (n_g), 479,98 nm ($n_{F'}$), 546,06 nm (n_e), 587,56 nm (n_d) und 643,83 nm (n_c). Die Abbezahl wurde nach Gleichung (3.4) berechnet.

$$v_e = \frac{(n_e - 1)}{(n_{F'} - n_c)} \quad (3.4)$$

3.1.5 Methode des gebrochenen Nahfeldes (Refracted-Near-Field-Methode-RNF)

Die Brechzahlprofile, der für 12 h ausgetauschten Glasscheiben, wurden nach der Refracted-Near-Field-Methode [79,80] aufgenommen, welche die Aufnahme von ein- und zweidimensionalen Brechzahlprofilen in einem großen Brechzahlbereich ($1,3 < n < 1,7$) mit einer hohen Genauigkeit ermöglicht [30]. Bei dem Gerät handelt es sich um einen Eigenbau des Fraunhofer Instituts für Angewandte Optik und Feinmechanik, welches sich bei der GRINTECH GmbH befindet.

Der schematische Messaufbau des RNF-Verfahrens ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

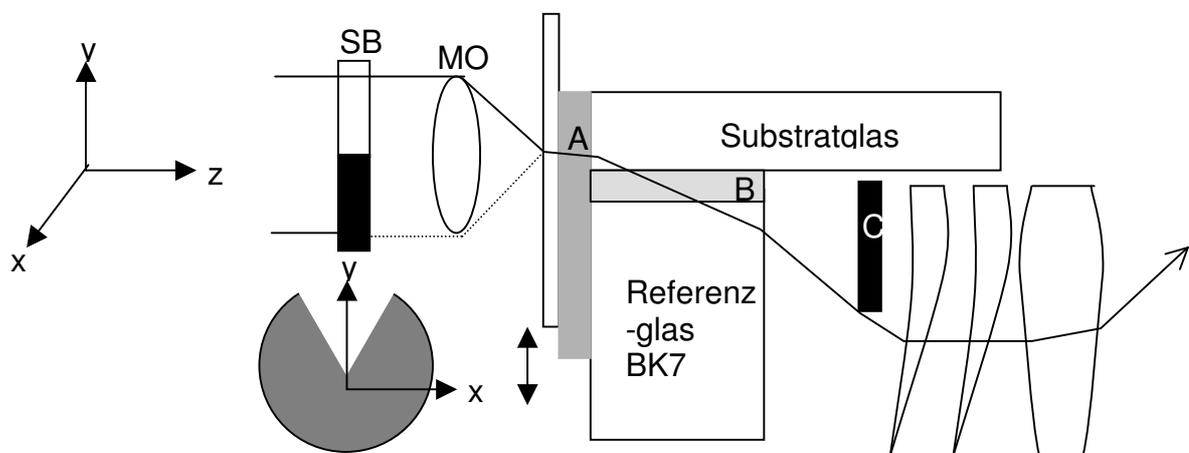


Abbildung 3.2: Schema der Brechzahlprofilmessung nach der RNF-Methode

SB – Sektorblende, MO – Mikroskopobjektiv, A – Immersionsschicht,
B – Referenzglas F2, C – Lochblende [81]

Ein fokussierter Laserstrahl wird senkrecht zum Brechzahlgradienten in das zu vermessende Substratglas eingekoppelt. Ein Teil des Lichtes wird durch die unter dem Substratglas liegenden Referenzgläser gebrochen. Anschließend wird das, die Lochblende passierende Licht, durch ein Halblinsensystem auf eine Fotodiode fokussiert [81]. Über die gemessene Lichtintensität wird dann die Brechzahl berechnet. Da die Brechzahlen der Immersionsschicht und der Referenzgläser (BK7 und F2) bekannt sind, dienen sie der Kalibrierung der Brechzahl des zu messenden Substratglases. Zur Eliminierung negativ wirkender Reflexionseffekte ist eine Sektorblende vor dem Mikroskopobjektiv angebracht. Die Probenanordnung befindet sich auf einem piezoelektrischen Präzisionsversteller, der Verschiebungen der Probe von bis zu $0,1 \mu\text{m}$ erfasst, so dass die Probe gegenüber dem Laserbündel in alle drei Richtungen verschoben werden kann.

Die Kenndaten der RNF-Methode sind folgende:

- Wellenlänge des Laserbündels: 635 nm
- Brechzahl des Referenzglases BK7: 1,5150 (21°C)
- Brechzahl des Referenzglases F2: 1,6166 (21°C)

Das Messverfahren erlaubt die Brechzahlbestimmung mit einer Genauigkeit von $2 \cdot 10^{-4}$ und einer räumlichen Auflösung von $0,5 \mu\text{m}$ [82].

Abbildung 3.3 zeigt eine typischen Aufnahme einer Brechzahlprofilmessung aufgenommen an dem Glas Na25B12,5, welches für 12 h bei 400°C ausgetauscht wurde.

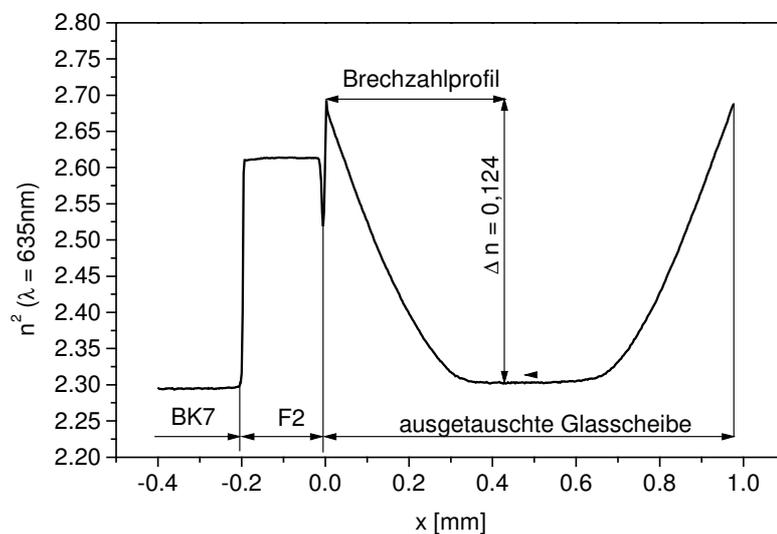


Abbildung 3.3: Brechzahlprofil aufgenommen am Glas Na25B12,5

Aus den Brechzahlprofilen werden die Brechzahldifferenzen berechnet, welche durch den Ionenaustausch an den Gläsern erzielt werden. Dazu wird der Wert der Brechzahl in der Mitte der Scheibe n_0 , die der Ausgangsbrechzahl des Substratglases entspricht, von der Brechzahl am Rand n_r , die aufgrund der hier vorliegenden höchsten Silberkonzentration ein Maximum erreicht, subtrahiert (Gleichung (3.5)). Des Weiteren wird der Diffusionskoeffizient aus dem Brechzahlprofil berechnet (siehe auch Kap. 2.2.4).

$$\sqrt{n_r^2} - \sqrt{n_0^2} = \Delta n \quad (3.5)$$

3.1.6 Transmissionsmessungen

Bei Raumtemperatur wurden Absorptions-, bzw. Transmissionsspektren mit einem Spektrometer UVPC3101 der Firma Shimadzu (Kyoto, Japan) an den Glasproben aufgenommen. Die Probendicke der Gläser vor dem Austausch betrug zum einen 10 mm und zum anderen 1 mm. Die Proben der Gläser nach dem Ionenaustausch für 12 h und 14 d waren 1 mm dick. Die Spektren wurden in einem Wellenlängenbereich von 190 – 3200 nm vermessen.

Zum Vergleich der Gläser untereinander und der Gläser vor und nach dem Ionenaustausch wurden als Kenngrößen folgende Werte aus den Spektren entnommen:

- Transmission in % bei einer Wellenlänge von 400 nm = T_{400}
- Wellenlänge in nm bei einer Transmission von 50 % = λ_{50}
- Lage der Absorptionskante, der Schnittpunkt der linearen Extrapolation des steil ablaufenden Teils der UV-Kante mit der Wellenlängenskala [83] = λ_0

λ_0 ist hier λ_{50} vorzuziehen, da es nicht von der Homogenität der Gläser abhängt [84]. Die Abbildung 3.4 zeigt die Lage dieser Kenngrößen in einem Transmissionsspektrum aufgenommen am Glas Na25B12,5 mit einer Probendicke von 1 mm.

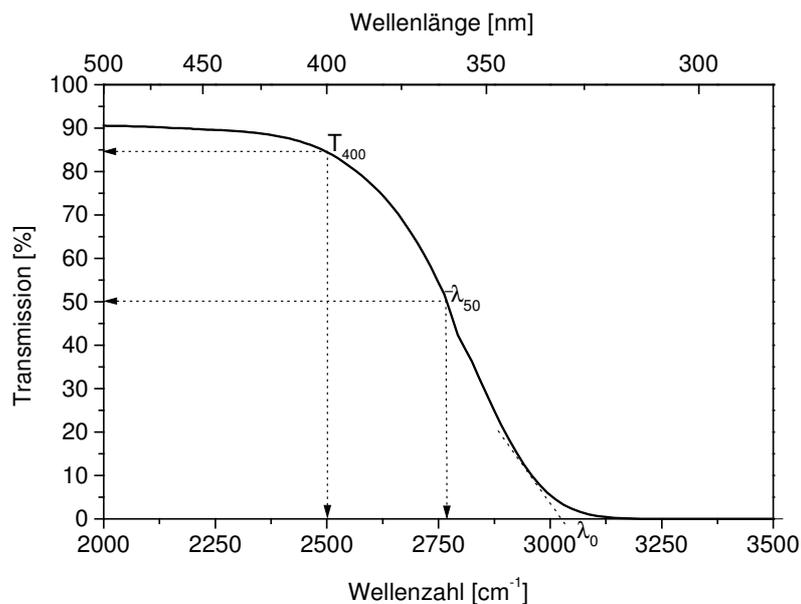


Abbildung 3.4: Lage der Kenngrößen im Transmissionsspektrum

3.1.7 Impedanzmessung

Um Aussagen zur Mobilität der Alkaliionen zu treffen, wurden die spezifische elektrische Leitfähigkeit der Gläser und deren korrespondierende Aktivierungsenergie bestimmt. Bei den hier untersuchten Gläsern handelt es sich um Ionenleiter, ihre Leitfähigkeit wird zum größten Teil durch die enthaltenen Alkaliionen bestimmt. Entscheidend für die elektrische Leitfähigkeit dieser Gläser ist die Konzentration und Größe der Ladungsträger, sowie ihre Bindung im Netzwerk (siehe auch Kap. 2.3).

Die Messungen wurden an Glasquadrern mit der Geometrie $4 \times 5 \times 70 \text{ mm}^3$ durchgeführt. Es wurde in 4-Punkt-Anordnung gemessen. Dazu waren jeweils 2 Pt-Drähte mit circa 1 mm Durchmesser an den äußeren beiden Enden der Proben befestigt. Der Kontakt wurde mit einer Ag/Pt-Paste hergestellt, die dünn zwischen Pt-Draht und Glas aufgetragen und anschließend bei 400 °C getrocknet wurde. Die äußeren beiden Pt-Drähte wurden genutzt um einen Strom anzulegen, während über die inneren beiden Drähte die resultierende Spannung gemessen wurde. Abbildung 3.5 zeigt die experimentelle Messanordnung.

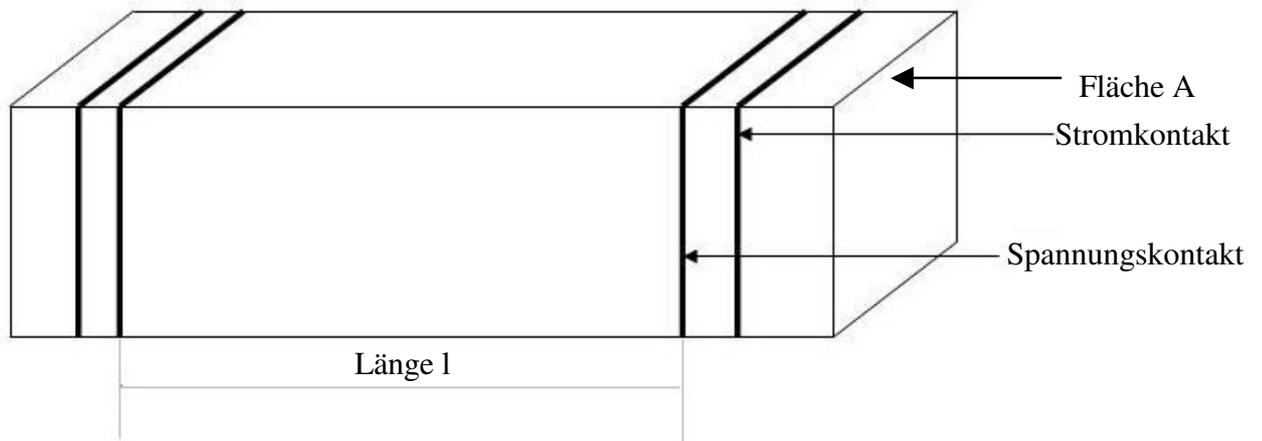


Abbildung 3.5: Experimentelle Impedanzmessanordnung

Die Impedanzspektren wurden in einem Temperaturbereich von $200 - 600 \text{ °C}$ in Schritten von 20 K aufgenommen, dabei wurde bei jeweils konstanter Temperatur in einem Frequenzbereich von $1 - 10^6 \text{ Hz}$ gemessen. Der Betrag des spezifischen elektrischen Widerstandes R und der Betrag des Phasenwinkels ϕ wurden gemessen. Ab etwa 1000 Hz nähert sich der Betrag des Phasenwinkels dem Wert 0 , und der Betrag des spezifischen elektrischen Widerstandes erreicht ein Maximum. Abbildung 3.6 zeigt ein solches Impedanzspektrum aufgenommen an dem Glas $\text{Na}_2\text{S}_5\text{B}_{12,5}$ bei 300 °C .

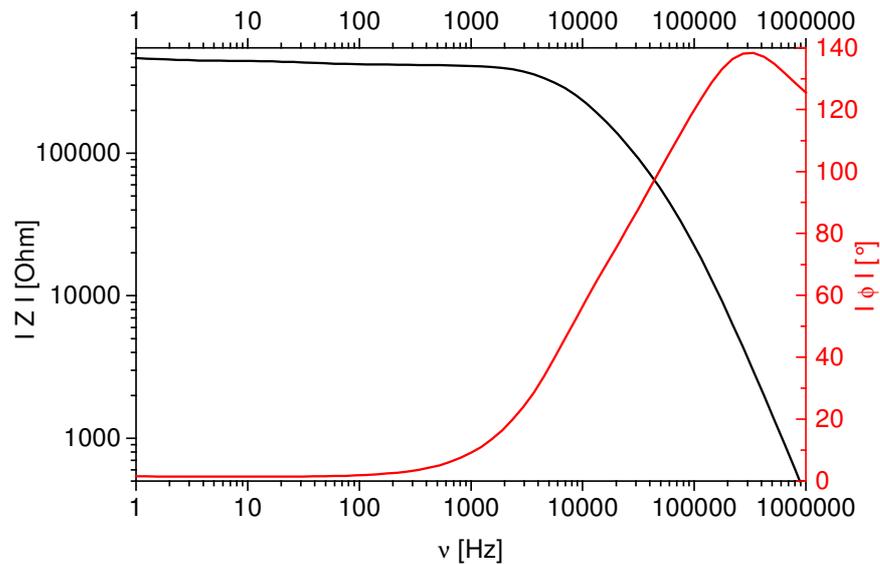


Abbildung 3.6: Impedanzspektrum für das Glas Na25B12,5 gemessen bei 300°C

Aus dem resultierenden Plateau wurden der Betrag der Impedanz und der Phasenwinkel zur Berechnung des spezifischen elektrischen Widerstandes R_e nach Gleichung (3.6) verwendet. Mit Hilfe des Widerstandes und dem Probengeometriefaktor wurde dann nach Gleichung (3.7) die spezifische elektrische Leitfähigkeit berechnet.

$$R_e = |Z| \cdot \cos \phi_e \quad (3.6)$$

$$\sigma = \frac{1}{R_e} \cdot \frac{l}{A} \quad (3.7)$$

Der Logarithmus der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wurde als Funktion der reziproken Temperatur aufgetragen (siehe Kap. 2.3). Aus dem Anstieg dieses Arrheniusplotes b_i konnte mittels Gleichung (3.8) die Aktivierungsenergie E_a in eV ($1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$) für die entsprechenden Temperaturen ermittelt werden.

$$E_{ai} = \frac{b_i \cdot k}{1,602 \cdot 10^{-19}} \quad (3.8)$$

Die Impedanzmessungen wurden mit einem Gerät der Bezeichnung IM5d der Firma Zahner Elektrik, Kronach durchgeführt.

3.1.8 Dichtemessung

Es wurden die Dichten der Gläser vor dem Ionenaustausch und die der Gläser nach dem Ionenaustausch mittels eines Heliumpyknometers (accupyc 1330, micromeritics) bestimmt. Für die Messung der Dichte der Gläser vor dem Ionenaustausch wurde Glasgrieß der Größe 310 – 500 μm verwendet, für die Dichtebestimmung der Gläser nach dem Ionenaustausch die entsprechenden Glasscheiben mit den Maßen $15 \times 20 \times 1 \text{ mm}^3$.

Aus den Dichtedifferenzen der Gläser vor und nach dem Austausch wurden die entsprechenden Silberkonzentrationen im Glas nach dem Austausch ermittelt. Dazu wurde angenommen, dass das Volumen der Gläser vor dem Ionenaustausch gleich dem nach dem Austausch ist. Durch Einsetzen der Gleichung (3.9) in Gleichung (3.10) und unter der oben genannten Bedingung erhält man nach dem Umstellen der Gleichung (3.11) Gleichung (3.12), mit deren Hilfe man die Silberkonzentration in den Gläsern nach dem Austausch berechnen kann.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.9)$$

$$n = \frac{m}{M} \quad (3.10)$$

$$\frac{\rho_1}{n_1 \cdot M_1} = \frac{\rho_2}{n_2 \cdot M_2} \quad (3.11)$$

$$n_{\text{Ag}} = \frac{\left(\frac{\rho_2}{\rho_1} - 1 \right) \cdot \overline{M}_{\text{Glas}}}{\left(M_{\text{Ag}_2\text{O}} - M_{\text{Na}_2\text{O}} \right)} \quad (3.12)$$

3.1.9 ^{27}Al -MAS-NMR

NMR-Messungen beruhen auf den Wechselwirkungen zwischen den Dipolmomenten der Atomkerne und einem angelegten magnetischen Feld [84]. Atomkerne mit einem Kernspin $I > 0$ sind magnetisch aktiv. Ihr Kern kann in einem Magnetfeld $2I + 1$ verschiedene Orientierungen einnehmen, die sich in ihrer Quantenzahl m_I unterscheiden [86]. Daraus resultieren verschiedene Energiewerte für den Kern im Magnetfeld. Ein Kern kann durch Absorption eines Photons mit einer Energie gleich der Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus der Kernspins aus einem tieferen Kernspinniveau in ein energetisch höheres Niveau wechseln. Die Frequenz dieser Energieabsorption wird auch Larmorfrequenz genannt und liegt im Radiofrequenzbereich [85]. Durch die Bewegung der Elektronen in Kernnähe wird der Kern teilweise vor dem angelegten magnetischen Feld abgeschirmt. Elektronen, die in eine chemische Bindung involviert sind, sind in ihren Bewegungen eingeschränkt. Die Abschirmung des Kernes wird dadurch gesenkt. Charakterisiert wird die Abschirmung durch die Abschirmungskonstante, die abhängig ist von der elektronischen Struktur und der Umgebung des Kernes. Es ist nicht möglich, den Absolutwert der Resonanzfrequenz ausreichend genau zu messen, um die Effekte der Abschirmung zu erfassen. Daher wird die Differenz zwischen der Resonanzfrequenz der Messsubstanz und einer Standardsubstanz bestimmt. Diese Differenz wird auch chemische Verschiebung σ genannt und in ppm angegeben. In einem Festkörper wird die Resonanzfrequenz von zahlreichen weiteren Effekten (wie beispielsweise die anisotropische chemische Verschiebung, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und bei Kernen mit einem Spin > 1 Wechselwirkungen mit dem Kernquadrupolmoment), die als Störung des beschriebenen Zeeman-Effekts angesehen werden, beeinflusst [85,87,88]. Diese Effekte führen zu einer Verbreiterung der Spektren. Insbesondere die für Aluminium ($I = 5/2$) ausgeprägten Quadrupolwechselwirkungen und die damit verbundene Spektrenverbreiterung erschweren die Auswertung von ^{27}Al -Spektren von Gläsern erheblich. Daher sind quantitative Aussagen zur Al-Koordination im Glas aus ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren nur mit starken Einschränkungen möglich [85,87,89,90].

Gemäß den Angaben in der Literatur [85,89] lassen sich die tetraedrisch und oktaedrisch koordinierten Baugruppen des Aluminiums relativ gut unterscheiden. In der Literatur werden für die chemische Verschiebung der $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraeder Werte in dem Bereich von +50 - +80 ppm und für $\text{AlO}_{6/2}$ -Oktaeder zwischen -10 - +20 ppm angegeben [85,91,92]. Es lassen sich auch Angaben zur chemischen Verschiebung von AlO_5 -Baugruppen finden, die mit +20 bis +40 angegeben werden [88,92].

Von den Gläsern Na₂₅Al₂₀, Na₂₅B_{12,5} und Na₂₅Al₃₀ (Zusammensetzung siehe Tabelle 3.2) wurden ²⁷Al-NMR-Spektren mit einem Bruker AMX 400 MAS-NMR-Spektrometer am Institut für Optik und Quantenelektronik in Jena aufgenommen. Die Proben wurden dazu auf eine mittlere Korngröße von etwa 100 µm zerkleinert. Die gewählte Impulsbreite betrug 1,5 µs. Als Standard wurde 10 M AlCl₃-Lösung verwendet. Die Wiederholzeit betrug 500 ms und die MAS-Frequenz ν_{Mas} 14 kHz.

Die ²⁷Al-NMR-Spektren wurden, wie in Abbildung 3.7 dargestellt, gefittet. Dazu wurden drei Gausskurven verwendet, deren chemische Verschiebung mit der in der Literatur beschriebenen chemischen Verschiebung der entsprechenden Aluminiumbaugruppen übereinstimmt.

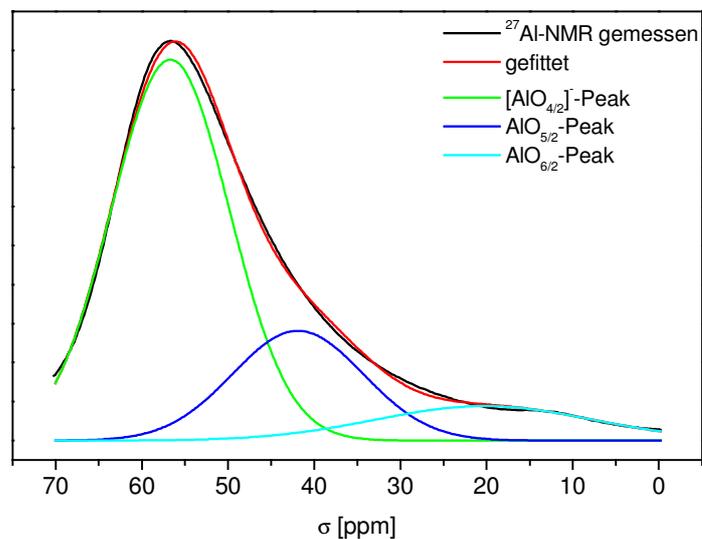


Abbildung 3.7 ²⁷Al-MAS-NMR-Spektrum von Glas Na₂₅Al₂₀ mit dem entsprechenden Spektrenfit für die verschiedenen koordinierten Aluminiumspezies

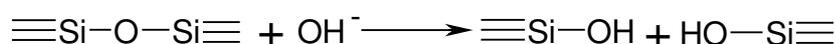
3.1.10 Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit

Die hydrolytische Beständigkeit der Gläser wurde bestimmt nach DIN/ISO 719 [93]. Dazu wurden jeweils 6 g Glasgrieß der Korngröße 315 – 500 µm hergestellt, gründlich mit Ethanol gewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Zur Dreifachbestimmung wurden jeweils 2 g mittels einer Feinwaage abgewogen. Der Grieß wurde in einen 100 ml Glaskolben überführt, und dieser wurde mit bidestillierten Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Anschließend wurde das Glas im Maßkolben für 60 min bei 99 °C gehalten. Nach dem Abkühlen wurden 20 ml der Lösung mit einer Pipette aus dem Maßkolben entnommen und in einen Erlenmeyerkolben überführt. Der Lösung wurden 2 Tropfen des Indikators Methylrot zugegeben. Danach wurde mit 0,01 M HCl Lösung unter ständigem Schütteln bis zum Farbumschlag titriert, wobei die Menge an Titerlösung auf 0,25 ml genau abgelesen wurde. Von den erhaltenen Werten wurde der Blindwert abgezogen, und anschließend wurde aus den drei Werten der Mittelwert bestimmt.

Nach dem Verbrauch der 0,01 M HCl-Lösung wurde dem Glas die entsprechende hydrolytische Klasse zugewiesen. Folgende hydrolytische Klassen werden einen Verbrauch von 0,01 M HCl-Lösung zugeordnet:

hydrolytische Klasse 1	≡	bis 0,1 ml
hydrolytische Klasse 2	≡	0,1 bis 0,2 ml
hydrolytische Klasse 3	≡	0,2 bis 0,85 ml
hydrolytische Klasse 4	≡	0,85 bis 2,0 ml
hydrolytische Klasse 5	≡	≥ 2 ml

Für die langsame Auflösung, bzw. Auslaugung von Glas in Wasser sind im Wesentlichen zwei Reaktionen verantwortlich. Zum einen erfolgt ein Ionenaustausch zwischen Netzwerkwandlorkationen (z.B. Natrium) im Glas gegen Protonen aus der Lösung, zum anderen kommt es zu einer Netzwerkaufspaltung des Glases durch Wasser, wobei es zum Aufspalten der Sauerstoff-Silicium-Brücken kommt.



Formal können alle vier Bindungen des [SiO₄]-Tetraeders aufgespalten werden, wodurch sich die lösliche monomere Kieselsäure Si(OH)₄ bildet [32].

3.2 Experimentelle Arbeiten

3.2.1 Glaszusammensetzungen

Ausgehend von dem Grundglas Na25B12,5 (25 % Na₂O, 25 % Al₂O₃, 12,5 % B₂O₃, 37,5 % SiO₂), zu welchen bereits ausgiebige Untersuchungen zum Ag/Na-Ionenaustausch vorliegen, wurden Gläser mit Zusätzen an Erdalkalien und ZnO erschmolzen. MgO, CaO, BaO und ZnO wurden zu je 2,5 % und 5 % auf Kosten der SiO₂-Konzentration in das Glas eingebracht. Des Weiteren wurden Gläser mit je 2,5 % an CaO, BaO und ZnO und 2,5 % an MgO untersucht. Das Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis dieser Gläser entspricht 1. In Tabelle 3.1 sind die Zusammensetzungen dieser Gläser aufgeführt.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen (mol%)

Name	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	CaO	BaO	ZnO
Na25Mg1	25	25	12,5	35	2,5	-	-	-
Na25Mg2	25	25	12,5	32,5	5	-	-	-
Na25Ca1	25	25	12,5	35	-	2,5	-	-
Na25Ca2	25	25	12,5	32,5	-	5	-	-
Na25MgCa	25	25	12,5	32,5	2,5	2,5	-	-
Na25Ba1	25	25	12,5	35	-	-	2,5	-
Na25Ba2	25	25	12,5	32,5	-	-	5	-
Na25MgBa	25	25	12,5	32,5	2,5	-	2,5	-
Na25Zn1	25	25	12,5	35	-	-	-	2,5
Na25Zn2	25	25	12,5	32,5	-	-	-	5
Na25MgZn	25	25	12,5	32,5	2,5	-	-	2,5

Des Weiteren wurden zwei Glassysteme mit unterschiedlichen Mengen an Na₂O erschmolzen. In beiden Systemen wurde sowohl der Gehalt an Al₂O₃ als auch der Gehalt an B₂O₃ auf Kosten der SiO₂-Konzentration schrittweise erhöht. Bei den Gläsern mit variierten B₂O₃-Gehalt wurde im ersten System von einem Glas mit der Zusammensetzung 25 % Na₂O, 25 % Al₂O₃, 10 % B₂O₃ und 40 % SiO₂ und im zweiten System von einem Glas der Zusammensetzung 30 % Na₂O, 30 % Al₂O₃, 10 % B₂O₃ und 30 % SiO₂ ausgegangen und die B₂O₃-Konzentration in Schritten von 2,5 % von 10 % auf 20 % erhöht.

Für die Gläser der Zusammensetzung 25 % Na₂O, 25 % Al₂O₃, 12,5 % B₂O₃, 37,5 % SiO₂ und 30 % Na₂O, 30 % Al₂O₃, 15 % B₂O₃, 25 % SiO₂ wurde der Al₂O₃-Gehalt von 25, bzw. 30 % auf 30, bzw. 35 % in Schritten von 2,5 % angehoben. Zusätzlich wurde ein Glas mit 20 % Na₂O und einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 1,125 erschmolzen und eines mit einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 0,8.

Die entsprechenden Glaszusammensetzungen sind der Tabelle 3.2 zu entnehmen.

Tabelle 3.2: Zusammensetzung der Gläser mit erhöhtem B₂O₃- und Al₂O₃-Gehalt (mol%)

Name	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂
Na25B10	25	25	10	40
Na25B12,5	25	25	12,5	37,5
Na25B15	25	25	15	35
Na25B17,5	25	25	17,5	32,5
Na25B20	25	25	20	30
Na25Al20	25	20	12,5	42,5
Na25Al27,5	25	27,5	12,5	35
Na25Al30	25	30	12,5	32,5
Na30B10	30	30	10	30
Na30B12,5	30	30	12,5	27,5
Na30B15	30	30	15	25
Na30B17,5	30	30	17,5	22,5
Na30B20	30	30	20	20
Na30Al32,5	30	32,5	15	22,5
Na30Al35	30	35	15	20
Na20Al22,5	20	22,5	12,5	45

3.2.2 Schmelzen der Gläser

Die Gläser wurden aus den Rohstoffen B(OH)₃, Al(OH)₃, SiO₂ und Na₂CO₃ geschmolzen. Bei den Gläsern mit Zusatz an zweiwertigen Kationen wurden zum einen die Carbonate der Erdalkalien: Magnesium (MgCO₃), Calcium (CaCO₃) und Barium (BaCO₃) eingesetzt, so wie Zinkoxid.

Die Gemenge wurden entsprechend der Zusammensetzung aus den jeweiligen Rohstoffen für eine Glasmenge von 400 g hergestellt und homogenisiert. Zum Schmelzen wurde ein Ofen

mit MoSi₂- Heizelementen genutzt. Das Einlegen der Gemenge erfolgte bei 1300 °C in einen Platintiegel. Nach dem Einlegen wurde die Schmelze für 2,5 Stunden bei 1500 °C geläutert. Anschließend erfolgte das Gießen der Schmelze in eine auf 500 °C vorgewärmte Graphitform. Der Glasblock wurde dann in einen Muffelofen gegeben und dort mit einer Geschwindigkeit von 30 K·h⁻¹ von 600 °C auf Raumtemperatur abgekühlt.

3.2.3 Silber/Natrium-Ionenaustausch

Der Silber/Natrium-Ionenaustausch wurde an polierten Glasscheiben vorgenommen, die eine Dicke von 1 mm aufwiesen und 20 mm lang, sowie 15 mm breit waren. Der Ionenaustausch erfolgte bei 400 °C in einer AgNO₃/NaNO₃-Schmelze, die 20 mol% AgNO₃ enthielt. Die Gläser wurden zum einen für 12 h ausgetauscht und zum anderen für 14 d.

Bei dem Austausch für 12 h werden die Natriumionen nur teilweise durch die Silberionen ersetzt, so dass ein parabolisches Silberkonzentrationsprofil entsteht. Dieses Konzentrationsprofil verursacht ein Brechzahlprofil, mit den Maxima an den Oberflächen des Glases und einem Minimum in der Mitte. Diese Maxima entsprechen den maximalen Konzentrationen der Silberionen an den Glasoberflächen (siehe auch Kap. 2.2.1). Das Minimum ist gekennzeichnet durch ein Plateau, an welchem die Natriumkonzentration am höchsten ist und das der im Glas vor dem Austausch entspricht. An diesen 12 h ausgetauschten Gläsern wurden die Brechzahlprofile aufgenommen (siehe Kap. 3.1.5).

Der Austausch für 14 d führt zu einem homogenen Glas, bei dem die Silber- und Natriumkonzentrationen über das gesamte Volumen der Glasscheibe konstant sind. Hier erreicht man den maximalen Grad der Silberkonzentration, der unter den gegebenen Austauschbedingungen möglich ist, und damit auch die maximale Brechzahlanhebung. Des Weiteren wurden Transmissions- und Dichtemessungen durchgeführt.

An einigen Gläsern (Na25B12,5, Na25B15, Na25B17,5, Na25B20, Na30B15, Na30B17,5, Na30B20 und Na30A132,5) wurden Austauschversuche in Salzschnmelzen mit unterschiedlichen AgNO₃/NaNO₃-Verhältnis durchgeführt. Die Salzzusammensetzungen sind in Tabelle 3.3 zu sehen. Die Gläser wurden bei 400 °C für 14 d ausgetauscht. Es wurden Scheiben mit unterschiedlichen Silberkonzentrationen erhalten, bei denen das Ag₂O homogen im Glasvolumen verteilt war. Die chemischen Gleichgewichtskonstanten zwischen Salzschnmelze und Glas wurden wie in Kap. 2.2.3 beschrieben berechnet. Die Gläser (Na25B15, Na25B20, Na30B15 und Na15A132,5) wurden genutzt, um die Beziehung von Silberkonzentration im Glas und Brechzahl zu bestimmen. Dazu wurden an den Scheiben die

Brechzahlen bestimmt, die Dichten wurden gemessen und so die Silberkonzentration in den Scheiben ermittelt.

Tabelle 3.3: Zusammensetzung der Salzschnmelzen für den Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch

	S1	S2	S3	S4	S5
$\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ Molverhältnis	0,5/99,5	1/99	1,9/98,1	9/91	20/80
$\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ Masseverhältnis	1/99	2/98	4/96	16,5/83,5	33,3/66,7

4 Ergebnisse

4.1 Die Transformationstemperatur, der Ausdehnungskoeffizient und die Viskosität

4.1.1 Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Für die Transformationstemperatur gilt im Allgemeinen, dass der Zusatz an zweiwertigen Kationen zum Grundglas mit einer Abnahme von T_g verbunden ist. Das Glas Na25Zn1 mit 2,5 mol% ZnO bildet eine Ausnahme. Der T_g entspricht mit einem Wert von $568 \pm 6 \text{ °C}$ innerhalb der Fehlergrenzen dem des Grundglases ($569 \pm 6 \text{ °C}$).

Bei dem Zusatz von BaO zum Grundglas ist ein Sinken der Transformationstemperatur am deutlichsten ausgeprägt ($\text{Na25MgBa} = 546 \pm 6 \text{ °C} > \text{Na25Ba1} = 535 \pm 5 \text{ °C} > \text{Na25Ba2} = 524 \pm 5 \text{ °C}$). Die Transformationstemperaturen der Gläser mit Zusatz an 2,5 und 5 mol% MgO und CaO (Na25Mg1, Na25Mg2, Na25Ca1 und Na25Ca2) liegen etwa 15 K unter denen des Grundglases, sind aber innerhalb der Fehlergrenzen untereinander gleich und weisen einen Wert in dem Bereich von $555 \pm 6 \text{ °C}$ auf. Die Transformationstemperatur der Gläser mit je 2,5 mol% MgO und 2,5 mol% CaO bzw. ZnO (Na25MgCa und Na25MgZn) sind kleiner als die Transformationstemperaturen der Gläser, bei denen SiO₂ ausschließlich gegen eines dieser Kationen ausgetauscht wurde.

Für den Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{100-300 \text{ °C}}$ hat der Zusatz nur eines zweiwertigen Kations zum Grundglas keine signifikanten Auswirkungen, die Werte für die entsprechenden Gläser und die des Grundglases liegen in einem Bereich von $107 \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Abweichende Werte zeigen jedoch die Gläser Na25Ba2 mit $92 \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und Na25Zn2 mit $113 \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Die Gläser mit je 2,5 mol% MgO und 2,5 mol% CaO, BaO bzw. ZnO haben größere Ausdehnungskoeffizienten als das Grundglas und die anderen Gläser mit nur einem zweiwertigen Kation, der Wert für $\alpha_{100-300 \text{ °C}}$ liegt bei $116 \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Tabelle 4.1 enthält die Transformationstemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 100 – 300 °C und 100 – 500 °C für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen.

Tabelle 4.1: Transformationstemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Name	T _g (Dil.) in °C	α _(100-300 °C) in 1/K	α _(100-500 °C) in 1/K
Na25B12,5	569	106·10 ⁻⁷	117·10 ⁻⁷
Na25Mg1	558	107·10 ⁻⁷	112·10 ⁻⁷
Na25Mg2	553	109·10 ⁻⁷	114·10 ⁻⁷
Na25Ca1	555	105·10 ⁻⁷	115·10 ⁻⁷
Na25Ca2	554	105·10 ⁻⁷	111·10 ⁻⁷
Na25MgCa	543	117·10 ⁻⁷	124·10 ⁻⁷
Na25Ba1	535	109·10 ⁻⁷	127·10 ⁻⁷
Na25Ba2	524	92·10 ⁻⁷	103·10 ⁻⁷
Na25MgBa	546	117·10 ⁻⁷	123·10 ⁻⁷
Na25Zn1	568	107·10 ⁻⁷	112·10 ⁻⁷
Na25Zn2	540	113·10 ⁻⁷	116·10 ⁻⁷
Na25MgZn	534	115·10 ⁻⁷	124·10 ⁻⁷
Fehler	1 %	5 %	5 %

In jedem Fall führt der Zusatz an zweiwertigen Kationen zu einer Abnahme der Viskosität. Diese Abnahme ist proportional zur Menge an im Glas enthaltenen Erdalkalien bzw. ZnO.

Für einen Vergleich der Viskositäten der Gläser untereinander wurden die Temperatur mittels Gleichung (3.3) berechnet, bei der das entsprechende Glas eine Viskosität von 10^{5,5} dPa·s beträgt, da in einem Viskositätsbereich von 10⁵ – 10⁶ dPa·s das Faserziehen für die Herstellung der Stablinsen erfolgt (siehe Kap. 1). Für die Gläser mit einem Zusatz an zweiwertigen Kationen von 2,5 mol% ergibt sich dann folgende Reihenfolge: Na25Zn1 (T_{10^{5,5} dPa_s} = 911 ± 9 °C) > Na25Ba1 (T_{10^{5,5} dPa_s} = 899 ± 9 °C) > Na25Mg1 (T_{10^{5,5} dPa_s} = 896 ± 9 °C) > Na25Ca1 (T_{10^{5,5} dPa_s} = 890 ± 9 °C). Für die Gläser mit Zusatz von 5 mol% an zweiwertigen Kationen einer Kationenspezies liegt der Wert für die Gläser Ca2, Ba2 und Zn2 bei T_{10^{5,5} dPa_s} = 866 ± 9 °C, nur für das Glas Na25Mg2 liegt der Wert für T_{10^{5,5} dPa_s} mit 880 ± 9 °C über denen der anderen Gläser mit 5 mol% Erdalkalien bzw. ZnO.

Die Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft die nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (3.3) berechneten Viskositätskurven der Gläser mit 2,5 und 5 mol% BaO im Vergleich zum Grundglas, im Graph enthalten sind die Messpunkte der Rotationsviskositätsmessungen und die Transformationstemperaturen der Gläser.

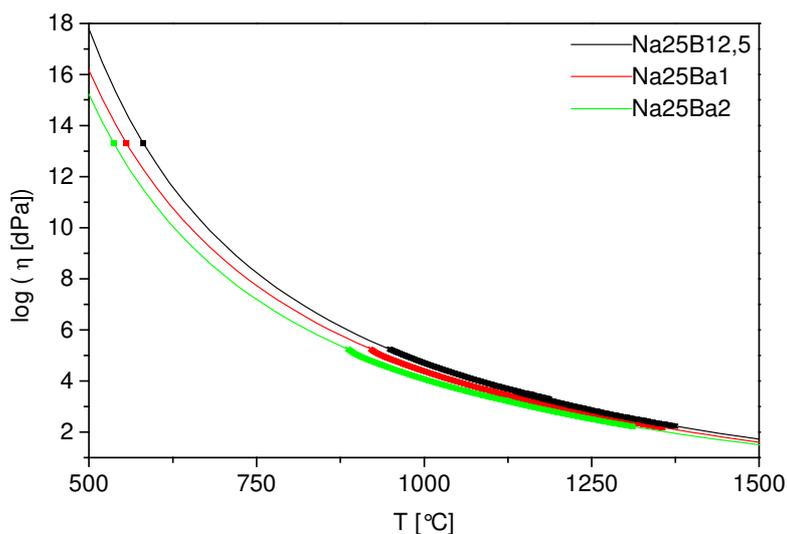


Abbildung 4.1: Die Viskositätskurven berechnet nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (3.3) für Glas Na25B12,5 und die Gläser mit Zusatz an BaO

Der Tabelle 4.2 können die Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, die Werte für die Temperaturen, die einer Viskosität von 10^5 bzw. 10^6 entsprechen, und der Logarithmus der Viskosität bei 900 °C für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen entnommen werden.

Tabelle 4.2: Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, Logarithmus der Viskosität bei 900 °C und Temperaturen für die Viskositäten 10^5 und 10^6 dPa·s für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Name	A	B	T_0	$\log(\eta/\text{dPa}\cdot\text{s})$ (900 °C)	$T(\eta = 10^5)$ dPa·s	$T(\eta = 10^6)$ dPa·s
Na25B12,5	-3,011	6127,36	205,3 °C	5,81	970 °C	885 °C
Na25Mg1	2,740	5599,31	215,9 °C	5,45	933 °C	852 °C
Na25Mg2	-2,766	5219,33	248,14 °C	5,24	920 °C	844 °C
Na25Ca1	-2,471	5188,48	239,0 °C	5,38	933 °C	852 °C
Na25Ca2	-2,208	4713,36	254,1 °C	5,09	908 °C	828 °C
Na25MgCa	-2,241	4756,10	243,0 °C	5,00	900 °C	820 °C
Na25Ba1	-3,062	6159,24	179,6 °C	5,49	944 °C	859 °C
Na25Ba2	-2,744	5554,62	190,8 °C	5,09	908 °C	826 °C
Na25MgBa	-3,041	5764,93	202,2 °C	5,22	919 °C	840 °C
Na25Zn1	-3,126	5930,45	223,0 °C	5,73	960 °C	880 °C
Na25Zn2	-2,629	5046,61	246,2 °C	5,09	908 °C	831 °C
Na25MgZn	-2,811	5271,07	236,8 °C	5,14	912 °C	835 °C
Fehler				$\pm 0,05$	1 %	1 %

4.1.2 Gläser mit erhöhter der B₂O₃-Konzentration

Aus Abbildung 4.2 wird sichtbar, dass die Transformationstemperatur mit steigenden B₂O₃-Konzentrationen erheblich abnimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen ist der Verlauf dieser Abnahme sowohl für die Gläser mit 25 mol% als auch für die Gläser mit 30 mol% Na₂O annähernd linear. Die Gläser Na₂₅B₁₅ und Na₃₀B_{12,5} weichen jedoch von diesem Verhalten ab und zeigen eine größere Abnahme von T_g als die Regressionsgeraden erwarten lassen. Die beiden Regressionsgeraden verlaufen parallel mit einem Abstand von 7 K. Es wird außerdem sichtbar, dass die Konzentration an B₂O₃ größeren Einfluss auf die Transformationstemperaturen hat als die Konzentration an Na₂O (bei [Na₂O] = [Al₂O₃]).

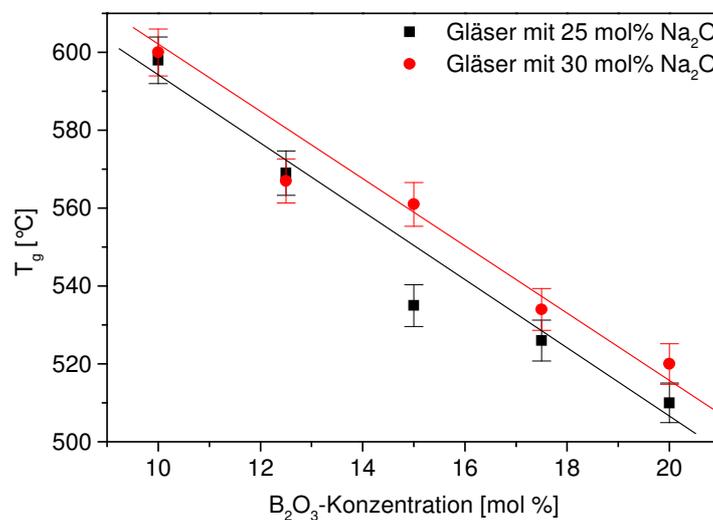


Abbildung 4.2: Transformationstemperaturen der Gläser mit 25 und 30 mol% Na₂O als Funktion der Boroxidkonzentration

Auf die Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_{100-300\text{ °C}}$ und $\alpha_{100-500\text{ °C}}$ hat die B₂O₃-Konzentration keinen entscheidenden Einfluss. Für die Gläser mit 25 mol% Na₂O und 10 bis 17,5 mol% B₂O₃ ergibt sich für $\alpha_{100-300\text{ °C}}$ ein Wert von $104 \pm 5 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, ähnlich bei den Gläsern mit 30 mol% Na₂O und 10 bis 17,5 mol% B₂O₃ mit einem Wert für $\alpha_{100-300\text{ °C}}$ von $126 \pm 7 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. In beiden Glassystemen bilden die Gläser mit 20 mol% B₂O₃ eine Ausnahme und weisen niedrigere Werte für $\alpha_{100-300\text{ °C}}$ mit $97 \pm 5 \cdot 10^{-7}$ (25 mol% Na₂O) und $117 \pm 6 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ (30 mol% Na₂O) auf. Die Konzentration an Na₂O hat für die Gläser mit einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 1 sichtbaren Einfluss auf die Ausdehnungskoeffizienten, so liegen die Werte für $\alpha_{100-300\text{ °C}}$ bei den Gläsern mit 25 mol% Na₂O etwa 20 % unter denen der Gläser mit 30 mol% Na₂O. In Tabelle 4.3 sind die Transformationstemperaturen sowie die Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturbereich von 100 – 300 °C und 100 – 500 °C für die Gläser mit steigenden B₂O₃-Konzentrationen dargestellt.

Tabelle 4.3: Transformationstemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten für die Gläser mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen

Name	T_g in °C	$\alpha_{100-300\text{ °C}}$ in K^{-1}	$\alpha_{100-500\text{ °C}}$ in K^{-1}
Na25B10	598	$105 \cdot 10^{-7}$	$106 \cdot 10^{-7}$
Na25B12,5	569	$106 \cdot 10^{-7}$	$117 \cdot 10^{-7}$
Na25B15	535	$102 \cdot 10^{-7}$	$109 \cdot 10^{-7}$
Na25B17,5	536	$104 \cdot 10^{-7}$	$112 \cdot 10^{-7}$
Na25B20	510	$97 \cdot 10^{-7}$	$104 \cdot 10^{-7}$
Na30B10	600	$126 \cdot 10^{-7}$	$132 \cdot 10^{-7}$
Na30B12,5	567	$125 \cdot 10^{-7}$	$113 \cdot 10^{-7}$
Na30B15	561	$126 \cdot 10^{-7}$	$121 \cdot 10^{-7}$
Na30B17,5	534	$127 \cdot 10^{-7}$	$131 \cdot 10^{-7}$
Na30B20	520	$117 \cdot 10^{-7}$	$117 \cdot 10^{-7}$
Fehler	1 %	5 %	5 %

Der schrittweise Ersatz von SiO_2 gegen B_2O_3 führt zu einer kontinuierlichen Abnahme der Viskosität der Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O .

Die berechneten Viskositätskurven (siehe Kap. 3.1.3) der Gläser mit 25 mol% Na_2O und steigenden B_2O_3 -Konzentrationen sind stellvertretend für die beiden Glassysteme in Abbildung 4.3 dargestellt, der Graph enthält die Ergebnisse der Rotationsviskositätsmessungen und die Transformationstemperaturen der Gläser.

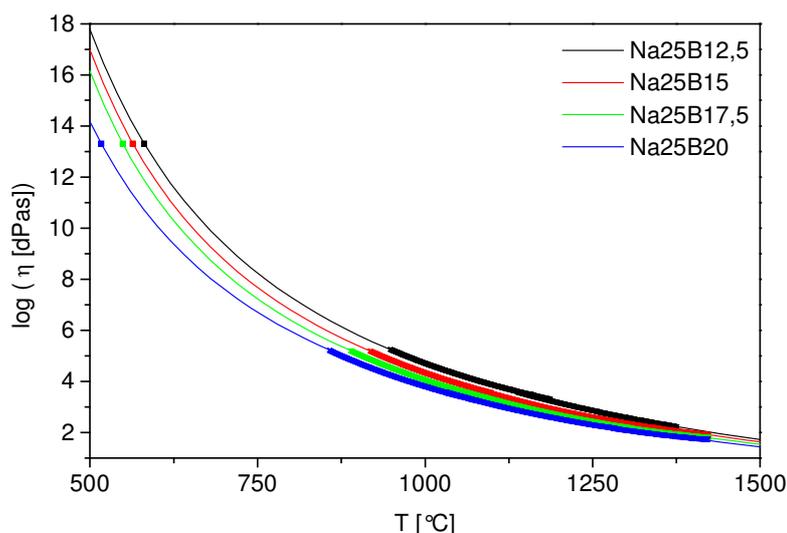


Abbildung 4.3: Die Viskositätskurven berechnet nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (3.3) für die Gläser mit steigender B_2O_3 -Konzentration und 25mol% Na_2O

Um die Viskositäten der Gläser in Abhängigkeit von deren Boroxidkonzentration auf einen Blick vergleichen zu können, wurden in Abbildung 4.4 die Temperaturen, bei denen die Gläser eine Viskosität von $10^{5,5}$ dPa·s besitzen, über die B_2O_3 -Konzentration aufgetragen. Der Verlauf der Viskositätsabnahme mit steigenden Boroxidkonzentrationen ist für die Gläser mit 25 mol% Na_2O linear, für die Gläser mit 30 mol% ist eine solche lineare Abhängigkeit nicht zu verzeichnen, das Glas Na30B12,5 weicht vom linearen Verhalten ab.

Es zeigt sich weiterhin, dass die Gläser mit 25 mol% Na_2O geringfügig niedrigere Viskositäten besitzen als die mit höheren Konzentrationen an Na_2O und gleichen B_2O_3 -Konzentrationen. Wie bereits bei den Transformationstemperaturen übt die B_2O_3 -Konzentration einen größeren Einfluss auf die Viskosität aus als die Na_2O -Konzentration.

Tabelle 4.4 enthält die Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, die Werte für die Temperaturen, die einer Viskosität von 10^5 bzw. 10^6 dPa·s entsprechen, und den Logarithmus der Viskosität bei 900 °C für die Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O und steigenden B_2O_3 -Konzentrationen.

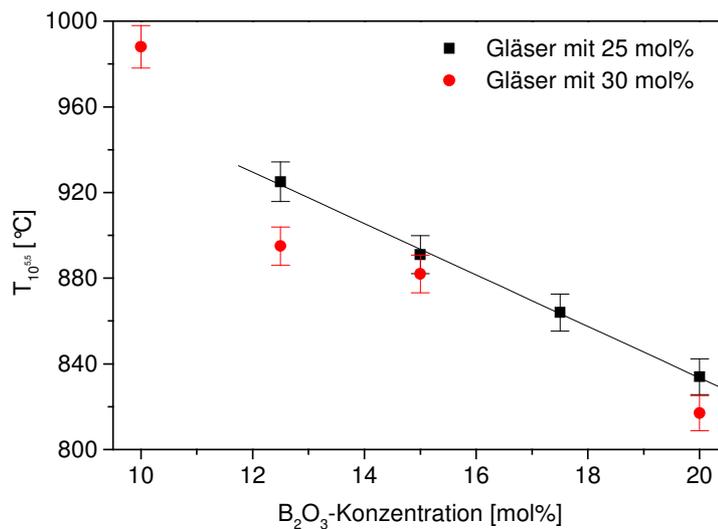


Abbildung 4.4: Temperatur, bei der die Viskosität $10^{5,5}$ dPa·s erreicht, als Funktion der B_2O_3 -Konzentration

Tabelle 4.4: Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, Logarithmus der Viskosität bei 900 °C und Temperaturen für die Viskositäten 10^5 und 10^6 dPa·s für die Gläser mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen

Name	A	B	T_0	$\log(\eta/\text{dPa}\cdot\text{s})$ (900 °C)	$T(\eta = 10^5)$ dPa·s)	$T(\eta = 10^6)$ dPa·s)
Na25B12,5	-3,011	6127,36	205,3 °C	5,81	970 °C	885 °C
Na25B15	-2,610	5414,33	223,7 °C	5,40	935 °C	853 °C
Na25B17,5	-2,420	5029,66	229,1 °C	5,08	907 °C	826 °C
Na25B20	-2,490	5134,51	191,8 °C	4,76	877 °C	797 °C
NA30B10	-5,716	10059,33	90,9 °C	6,72	1030 °C	950 °C
Na30B12,5	-2,735	5203,77	263,5 °C	5,44	936 °C	859 °C
Na30B15	-3,887	6417,91	198,6 °C	5,26	921 °C	848 °C
Na30B20	-2,524	4506,78	255,2 °C	4,47	854 °C	784 °C
Fehler				$\pm 0,05$	1 %	1 %

4.1.3 Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration

In Abbildung 4.5 sind die Transformationstemperaturen über das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis für die Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O aufgetragen.

Die Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses von 0,8 über 1 auf 1,1 im Glassystem mit 25 mol% Na_2O führt zu einem nahezu linearen Anstieg der Transformationstemperatur T_g , bei einer weiteren Erhöhung auf 1,2 kommt es jedoch wieder zu einem Absinken von T_g . Der Verlauf der Punkte weist auf ein Maximum von T_g für einen Wert des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses zwischen 1,1 und 1,2 hin.

Bei den Gläsern mit einer Na_2O -Konzentration von 30 mol% führt eine Erhöhung der Al_2O_3 -Konzentration von 30 auf 32,5 und später auf 35 mol% zu einer Zunahme von T_g .

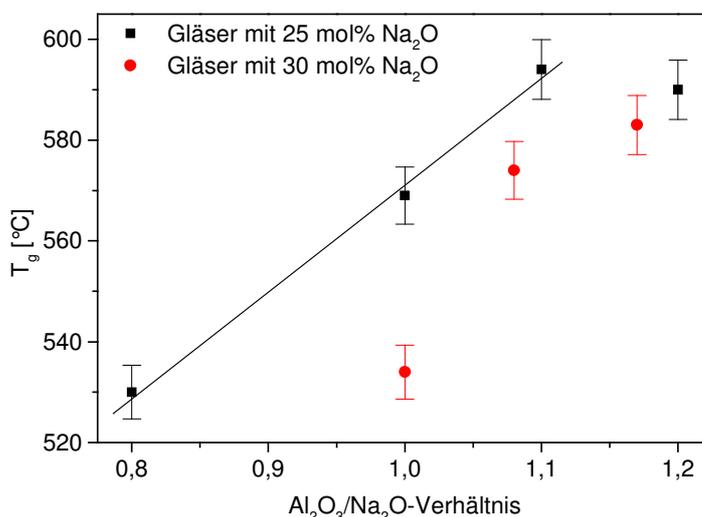


Abbildung 4.5: Transformationstemperaturen der Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses

Bei den Gläsern mit 25 mol% Na_2O kommt es erst ab einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis $> 1,1$ zu einer signifikanten Abnahme der Ausdehnungskoeffizienten der Gläser. Bei den Gläsern mit 30 mol% Na_2O kommt es bei der Erhöhung von 30 auf 32,5 mol% Al_2O_3 zu einer signifikanten Abnahme der Ausdehnungskoeffizienten, wird das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis weiter angehoben (von 1,08 auf 1,17) sinken $\alpha_{100-300\text{ °C}}$ und $\alpha_{100-500\text{ °C}}$ nur noch geringfügig. Tabelle 4.5 enthält die Werte für die Transformationstemperaturen und die Ausdehnungskoeffizienten in dem Temperaturbereich von 100 – 300 °C und 100 – 500 °C für die Gläser mit ansteigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis.

Tabelle 4.5: Transformationstemperaturen und Ausdehnungskoeffizienten für die Gläser mit steigenden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis

Name	T_g in $^\circ\text{C}$	$\alpha_{100-300\text{ }^\circ\text{C}}$ in K^{-1}	$\alpha_{100-500\text{ }^\circ\text{C}}$ in K^{-1}
Na25Al20	530	$110 \cdot 10^{-7}$	$114 \cdot 10^{-7}$
NA25B12,5	569	$106 \cdot 10^{-7}$	$117 \cdot 10^{-7}$
Na25Al27,5	594	$108 \cdot 10^{-7}$	$112 \cdot 10^{-7}$
Na25Al30	590	$87 \cdot 10^{-7}$	$94 \cdot 10^{-7}$
Na30B15	561	$126 \cdot 10^{-7}$	$121 \cdot 10^{-7}$
Na30Al32,5	574	$107 \cdot 10^{-7}$	$111 \cdot 10^{-7}$
Na30Al35	583	$100 \cdot 10^{-7}$	$104 \cdot 10^{-7}$
Fehler	1 %	5 %	5 %

Bei der Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses von 1 auf 1,1 bzw. 1,08 kommt es zuerst zu einem Anstieg der Viskosität der Gläser, dies gilt sowohl für die Gläser mit 25 als auch für die mit 30 mol% Na_2O . Der weitere Zusatz von 2,5 mol% Al_2O_3 auf Kosten der SiO_2 -Konzentration führt dann wiederum zu einem Absinken der Viskosität.

Abbildung 4.6 zeigt exemplarisch die nach Gleichung (3.3) berechneten Viskositätskurven der Gläser mit 30 mol% Na_2O , 15 mol% B_2O_3 und steigender Al_2O_3 -Konzentration mit den entsprechenden Ergebnissen der Rotationsviskositätsmessungen und den Transformationstemperaturen.

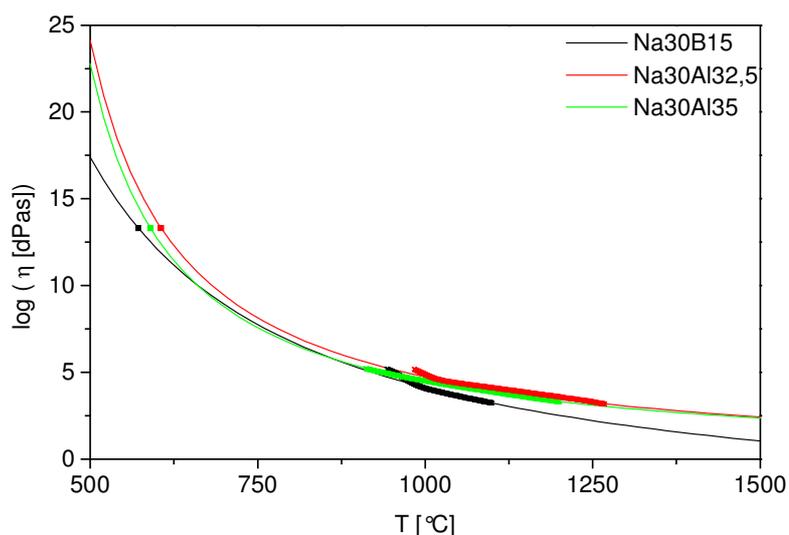


Abbildung 4.6: Die Viskositätskurven berechnet nach der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (3.3) für die Gläser mit steigenden Al_2O_3 -Konzentrationen

Die Temperatur, bei der die Gläser eine Viskosität von $10^{5,5}$ dPa·s erreichen, ist in Abhängigkeit vom $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis in Abbildung 4.7 dargestellt. Auch hier steigt bei

steigendem Verhältnis die Temperatur zuerst an, um bei einem weiteren Zusatz von Al_2O_3 wieder abzunehmen. Der Verlauf der Punkte deutet bei den Gläsern mit 25 und 30 mol% Na_2O auf die Existenz eines Maximums der Viskosität bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zwischen 1 und 1,2 hin. In Tabelle 4.6 sind die Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, der Logarithmus der Viskosität bei 900 °C und die Temperaturen für die Viskositäten 10^5 und 10^6 dPa·s für die Gläser mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis enthalten.

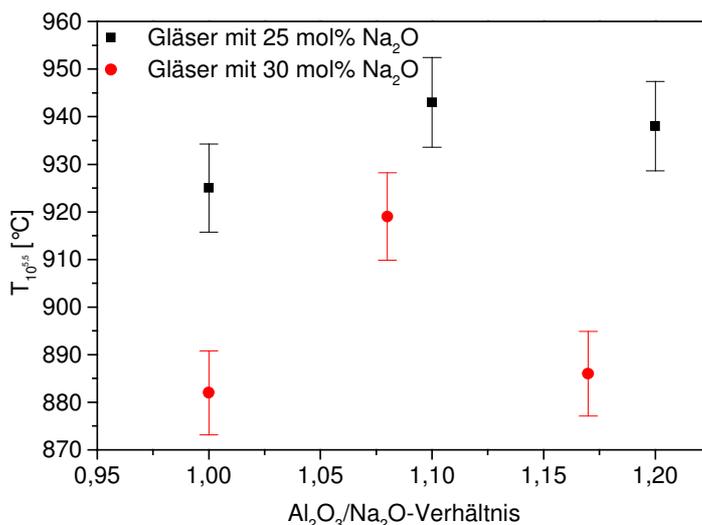


Abbildung 4.7: Temperatur, bei der die Viskosität $10^{5,5}$ dPa·s erreicht, als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses

Tabelle 4.6: Parameter der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, Logarithmus der Viskosität bei 900 °C und Temperaturen für die Viskositäten 10^5 und 10^6 dPa·s für die Gläser mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis

Name	A	B	T_0	$\log(\eta/\text{dPa}\cdot\text{s})$ (900 °C)	$T(\eta = 10^5)$ dPa·s	$T(\eta = 10^6)$ dPa·s
Na25B12,5	-3,011	6127,36	205,3 °C	5,81	970 °C	885 °C
Na25Al27,5	-3,101	5916,36	255,3 °C	6,08	986 °C	905 °C
Na25Al30	-2,820	5693,78	253,8 °C	5,99	982 °C	899 °C
Na30B15	-3,887	6417,91	198,6 °C	5,26	921 °C	848 °C
Na30Al32,5	-0,502	3328,62	364,8 °C	5,72	970 °C	877 °C
Na30Al35	-0,272	2972,96	371,0 °C	5,35	935 °C	845 °C
Fehler				$\pm 0,05$	1 %	1 %

4.2 Das Kristallisationsverhalten der Gläser

4.2.1 Die Kristallphasen

In den Gläsern mit einer Konzentration von mindestens 20 mol% Na₂O wurde beim Tempern (siehe Kap. 3.1.2) NaAlSiO₄ als Kristallphase ausgeschieden. Es sind zwei Morphologien der NaAlSiO₄-Phase bekannt, zum einen das Nephelin – rhombisch oder hexagonal - und zum anderen das Carnegieit – kubisch oder triklin.

Abbildung 4.8 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Proben Na25B12,5 und Na30B12,5 getempert bei 800 °C für 30 min und anschließend bei 950 °C für 120 min. Die beiden Phasen können nicht eindeutig auseinandergehalten werden, da die Reflexe des Carnegieit im Röntgendiffraktogramm unter denen des Nephelins liegen. Die Intensität des Röntgenreflexes bei $2\Theta = 21$ im Röntgendiffraktogramm von Glas Na25B12,5 deutet jedoch die Anwesenheit beider Phasen nebeneinander an. Wohingegen das Fehlen der entscheidenden Nephelinreflexe ($2\Theta = 23$ und 30) in dem Diffraktogramm von Glas Na30B12,5 darauf hinweist, dass nur Carnegieit vorliegt. Die ausgewählten Diffraktogramme sind für die Gläser der Gruppe mit 25 bzw. 30 mol% Na₂O exemplarisch. Es kann also davon ausgegangen werden, dass in den Gläsern mit 25 mol% Na₂O bei dem entsprechenden Temperprogramm beide Phasen von NaAlSiO₄ vorliegen, in den Gläsern mit 30 mol% Na₂O jedoch nur Carnegieit.

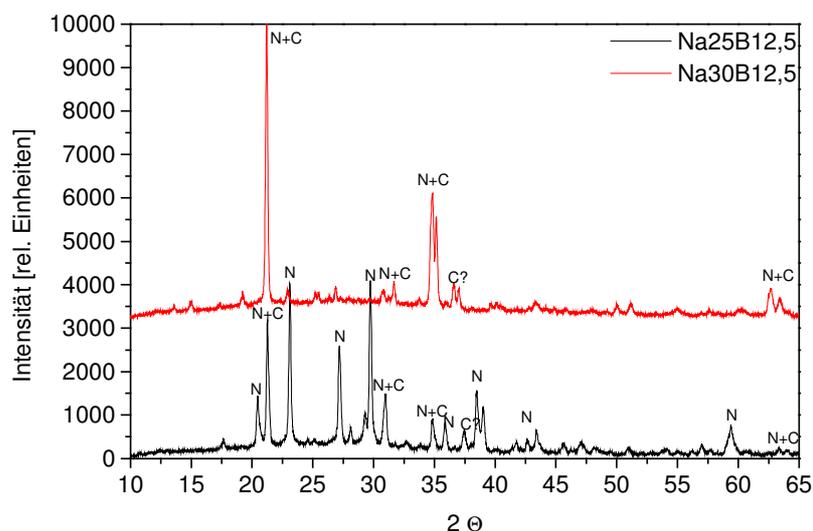


Abbildung 4.8: Röntgendiffraktogramme der Gläser Na25B12,5 und Na30B12,5 (N = Nephelin, C = Carnegieit)

In Glas Na25Mg2 wird zusätzlich zu der NaAlSiO₄-Hauptphase eine MgSiO₃-Phase (Clinoenstatit) ausgeschieden. In den Gläsern mit Zusatz an CaO findet man zusätzlich

Gehlenit ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) und eine ZnAl_2O_4 -Phase (Gahnit) tritt in den Gläsern $\text{Na}_{25}\text{Zn}_2$ und $\text{Na}_{25}\text{ZnMg}$ neben dem Nephelin auf.

4.2.2 Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Generell kommt es bei allen Gläsern zu einem exponentiellen Anstieg der Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit der Temperatur.

Betrachtet man die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Gläser mit Zusatz an MgO und CaO als Funktion der Temperatur und vergleicht diese mit denen des Glases $\text{Na}_{25}\text{B}_{12,5}$ (Abbildung 4.9), dann wird deutlich, dass der Zusatz an MgO und CaO nicht mit der gewünschten Senkung der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten verbunden ist, sondern im untersuchten Temperaturbereich diese prinzipiell ansteigen. Eine Ausnahme bildet das Glas $\text{Na}_{25}\text{Ca}_2$ mit 5 mol% CaO, in den getemperten Proben dieses Glases konnten über den gesamten Temperaturbereich keine Kristalle gefunden werden. Bei dem Glas mit Zusatz von je 2,5 mol% MgO und CaO treten Kristalle bereits in den bei 700 °C getemperten Proben auf, während in dem Grundglas $\text{Na}_{25}\text{B}_{12,5}$, sowie den Gläsern $\text{Na}_{25}\text{Mg}_1$, $\text{Na}_{25}\text{Mg}_2$ und $\text{Na}_{25}\text{Ca}_1$ die Kristallisation erst zwischen 700 und 750 °C einsetzt. Erst bei einer Temperatur von 950 °C zeigen die Gläser mit 2,5 und 5 mol% MgO sowie 2,5 mol% CaO geringere Kristallisationsgeschwindigkeiten als das Grundglas.

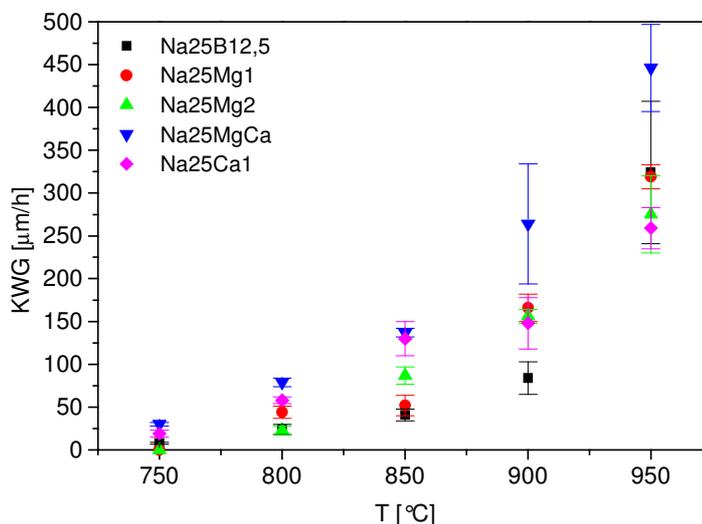


Abbildung 4.9: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit Zusatz an MgO und CaO als Funktion der Temperatur

Abbildung 4.10 zeigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Gläser mit Zusatz an BaO im Vergleich zu denen des Grundglases als Funktion der Temperatur. Es ist zu erkennen, dass sich ein Zusatz von BaO generell erhöhend auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser auswirkt. Die Kristallisation dieser Gläser setzt bereits bei Temperaturen unterhalb 750

°C ein. Eine höhere Konzentration an BaO ist dabei mit einer höheren Kristallisationsgeschwindigkeit verbunden. Bei 900 °C und 950 °C zeigen die drei Gläser mit BaO sehr ähnliche Werte für die Kristallwachstumsgeschwindigkeit.

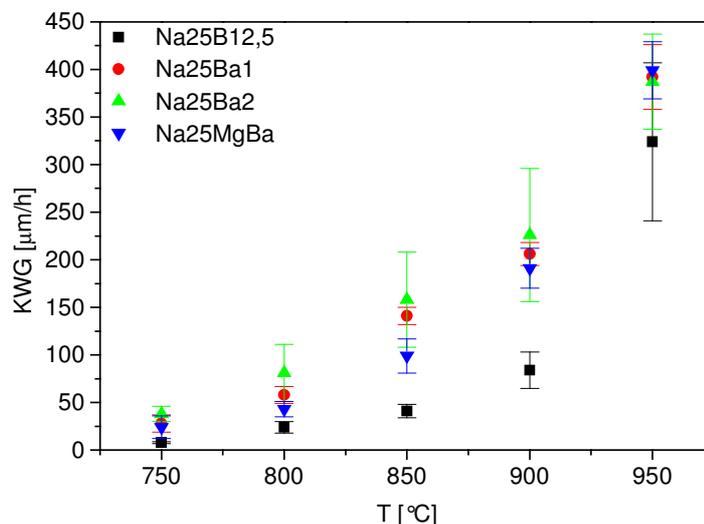


Abbildung 4.10: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit BaO-Zusatz als Funktion der Temperatur

Der Zusatz von ZnO auf Kosten der SiO₂-Konzentration des Grundglases wirkt sich im Sinne einer Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser positiv aus (siehe Abbildung 4.11). Bei einer Temperatur von 950 °C zeigen alle drei Gläser mit ZnO geringere Kristallwachstumsgeschwindigkeiten als das Grundglas. Bei dem Glas mit 2,5 mol% ZnO ist dies für den gesamten Temperaturbereich zu beobachten.

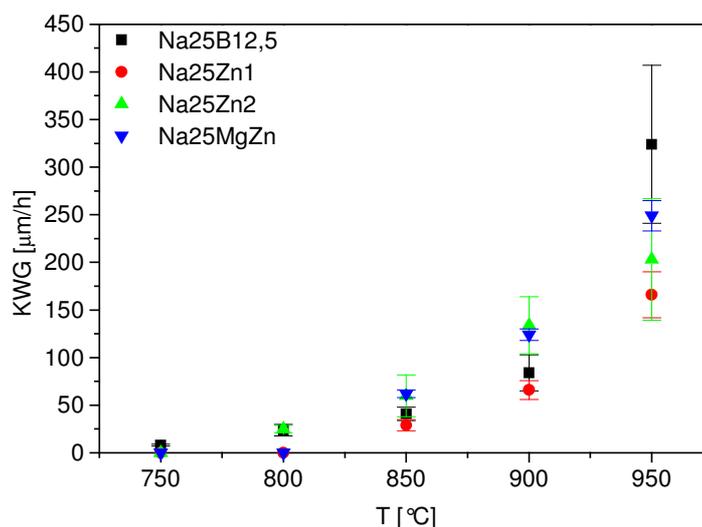


Abbildung 4.11: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit ZnO-Zusatz als Funktion der Temperatur

Vergleicht man die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen untereinander und mit dem Grundglas, dann ergibt sich für die Gläser mit 2,5 mol% MO und Na25B12,5 für eine Temperatur von 900 °C folgende Reihenfolge: Na25Zn1 ($66 \pm$

$10 \mu\text{m/h} < \text{Na25B12,5} (84 \pm 19 \mu\text{m/h}) < \text{Na25Ca1} (148 \pm 30 \mu\text{m/h}) < \text{Na25Mg1} (166 \pm 16 \mu\text{m/h}) < \text{Na25Ba1} (206 \pm 12 \mu\text{m/h})$.

Sinnvoll – im Hinblick auf den Herstellungsprozess der Linsen speziell den Faserziehprozess – ist jedoch eine Betrachtung der Kristallisationsgeschwindigkeit im Zusammenhang mit der Viskosität der Gläser, da der Zusatz an zweiwertigen Kationen zum Grundglas prinzipiell mit einer Viskositätssenkung verbunden ist (siehe Kap.4.1.1) und daher die Faserziehtemperatur verringert werden kann.

Dabei ergibt sich für die Gläser mit Zusatz an ZnO in dem untersuchten Temperaturbereich eine Verringerung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit bezogen auf die Viskosität im Vergleich zum Grundglas (siehe Abbildung 4.12). Um die Gläser miteinander zu vergleichen wurden die Werte für die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten bei einer Viskosität von $10^{5,5}$ dPa·s interpoliert. Im Sinne einer Senkung der viskositätsabhängigen Kristallisationsgeschwindigkeit kommt es durch den Zusatz an zweiwertigen Kationen zum Grundglas in nahezu allen Fällen zu einer Verbesserung. Folgende Reihe lässt sich nun aufsteigend festhalten: $\text{Na25Ca2} (0 \mu\text{m/h}) < \text{Na25Zn1} (77 \mu\text{m/h}) < \text{Na25MgZn} (80 \mu\text{m/h}) < \text{Na25Zn2} (83 \mu\text{m/h}) < \text{Na25Mg2} (119 \mu\text{m/h}) < \text{Na25MgBa} (139 \mu\text{m/h}) < \text{NaMg1} (151 \mu\text{m/h}) > \text{Na25Ca1} (154 \mu\text{m/h}) > \text{Na25MgCa} (158 \mu\text{m/h}) > \text{Na25Ba2} = \text{Na25B12,5} (168 \mu\text{m/h}) < \text{Na25Ba1} (221 \mu\text{m/h})$.

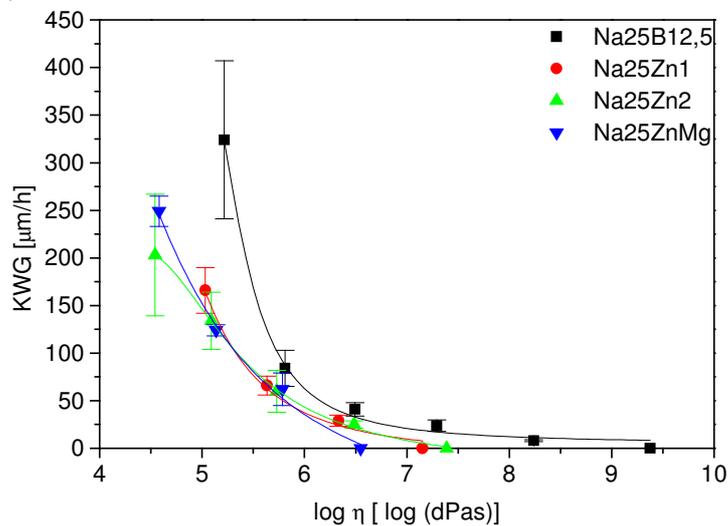


Abbildung 4.12: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit Zusatz an ZnO als Funktion der Viskosität

4.2.3 Gläser mit erhöhter B₂O₃-Konzentration

Die schrittweise Erhöhung der B₂O₃-Konzentration auf Kosten der SiO₂-Konzentration ist verbunden mit einer deutlichen Senkung der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Gläser, sowohl bei den Gläsern mit einer Na₂O-Konzentration von 25 mol% als auch bei den Gläsern mit 30 mol% Na₂O. Abbildung 4.13 zeigt die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Gläser mit 25 mol% Na₂O und ansteigender B₂O₃-Konzentration als Funktion der Temperatur, Abbildung 4.14 zeigt die der Gläser mit 30 mol% Na₂O und steigender B₂O₃-Konzentration.

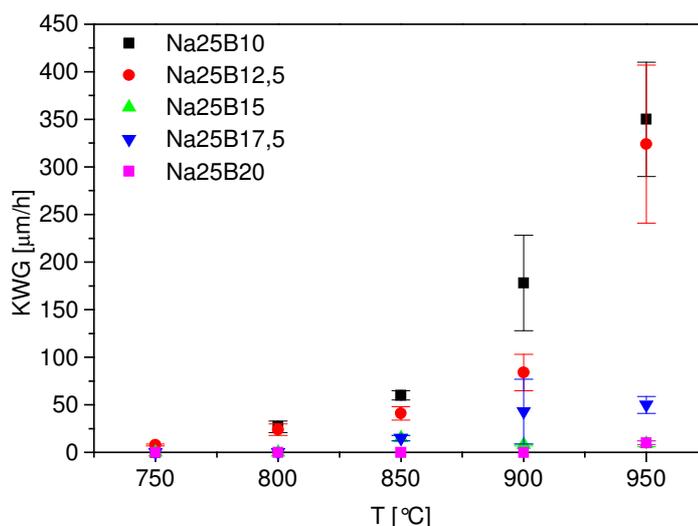


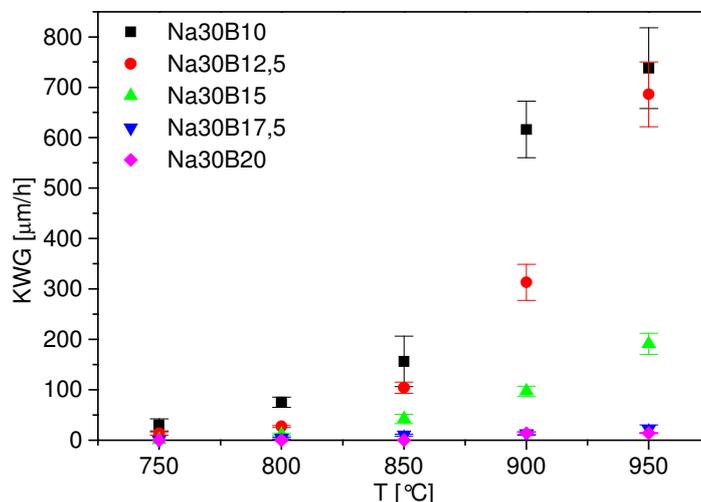
Abbildung 4.13: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 25 mol% Na₂O und steigendem B₂O₃-Konzentrationen als Funktion der Temperatur

Während in den Gläsern Na25B10 und Na25B12,5 die Kristallisation bereits bei Temperaturen unterhalb 750 °C einsetzt, konnten in den Gläsern mit 15 und 17,5 mol% B₂O₃ erst in den bei 850 °C getemperten Proben Kristalle gefunden werden. Die Kristallisation in dem Glas mit 20 mol% B₂O₃ ist weitestgehend unterdrückt, Kristallisation konnte nur in der bei 950 °C getemperten Probe beobachtet werden.

Die Senkung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit mit Erhöhung der B₂O₃ Konzentration in den Gläsern mit 30 mol% Na₂O ist besonders ausgeprägt. So bewirkt die Erhöhung der B₂O₃-Konzentration um 2,5 mol% von 10 auf 12,5 bei einer Temperatur von 900 °C bereits eine Abnahme der Kristallwachstumsgeschwindigkeit um die Hälfte und bei einer Erhöhung um 5 mol% von 10 auf 15 mol% kommt es zu einer Reduktion um das Sechsfache.

Die Kristallisation bei den Gläsern mit 10 und 12,5 mol% B₂O₃ setzt bei einer Temperatur unterhalb 750 °C ein, bei den Gläsern Na30B15 und Na30B17,5 bei Temperaturen unterhalb 800 °C und bei dem Glas mit 20 mol% B₂O₃ bei einer Temperatur oberhalb 800 °C.

Bei dem Vergleich der Kristallisationsgeschwindigkeiten der Gläser mit 25 und 30 mol% Na₂O fällt auf, dass die Kristallisation bei den Gläser mit vergleichbaren B₂O₃-Konzentrationen und höheren Gehalt an Na₂O ausgeprägter ist als bei den Gläsern mit 25 mol% Na₂O (siehe auch Kap. 4.2.4).



Abbildungung 4.14: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 30 mol% Na₂O und steigendem B₂O₃-Konzentrationen als Funktion der Temperatur

Die sinkenden Kristallwachstumsgeschwindigkeiten mit steigenden B₂O₃-Konzentrationen werden auch bei der Betrachtung der viskositätsabhängigen Kristallisationsgeschwindigkeit bestätigt, bei einer Viskosität von 10⁶ dPa·s ergibt sich für die Gläser mit 30 mol% Na₂O folgende Reihe: Na30B20 (0 µm/h) < Na30B15 (37 µm/h) < Na30B12,5 (121 µm/h) < Na30B10 (726 µm/h), während bei einer Viskosität von 10^{5,5} dPa·s die Reihe für die Gläser mit 25 mol% Na₂O folgendermaßen aussieht: Na25B20 (0 µm/h) < Na25B15 (8 µm/h) < Na25B17,5 (23 µm/h) < Na25B12,5 (168 µm/h).

4.2.4 Gläser mit erhöhter Al₂O₃-Konzentration

Abbildungung 4.15 zeigt die Kristallisationsgeschwindigkeit der Gläser mit 25 mol% Na₂O und ansteigender Al₂O₃-Konzentration als Funktion der Temperatur. Abbildung 4.16 zeigt analog dazu die Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 30 mol% Na₂O. Bei einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 0,8 (Glas Na25Al20) setzt die Kristallisation bereits unterhalb 750 °C ein, während die Gläser mit Überschuss an Al₂O₃ erst bei Temperaturen größer 800 °C kristallisieren. Es wird deutlich, dass mit steigender Al₂O₃-Konzentration die Kristallisationsneigung sinkt, in dem Glas mit einem Überschuss von 5 mol% Al₂O₃ gegenüber dem Na₂O ist die Kristallisation nahezu unterdrückt.

Auch bei dem Vergleich der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Gläser bezogen auf die Viskosität liegen die Werte für die Gläser mit höheren Al_2O_3 -Konzentrationen unter denen des Grundglases Na25B12,5, obwohl eine Viskosität von $10^{5,5}$ dPa·s mit steigenden Al_2O_3 -Konzentrationen erst bei höheren Temperaturen erreicht wird (siehe Kap.4.1.3). Es ergibt sich folgende Reihe der Kristallisationsgeschwindigkeiten bei einer Viskosität von $10^{5,5}$ dPa·s (Gläser mit 25 mol% Na_2O): Na25Al30(18 $\mu\text{m}/\text{h}$) < Na25Al27,5 (65 $\mu\text{m}/\text{h}$) < Na25B12,5 (168 $\mu\text{m}/\text{h}$); (Gläser mit 30 mol% Na_2O): Na30Al35 (17 $\mu\text{m}/\text{h}$) < Na30Al32,5 (48 $\mu\text{m}/\text{h}$) < Na30B15 (72 $\mu\text{m}/\text{h}$).

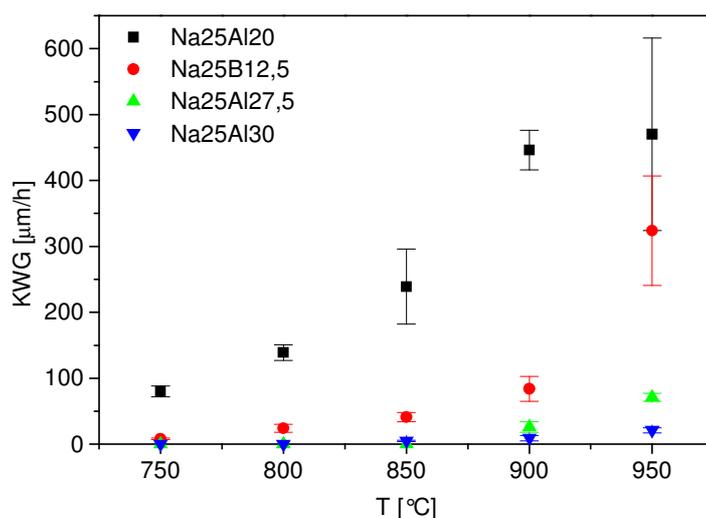


Abbildung 4.15: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 25 mol% Na_2O und ansteigender Al_2O_3 -Konzentration als Funktion der Temperatur

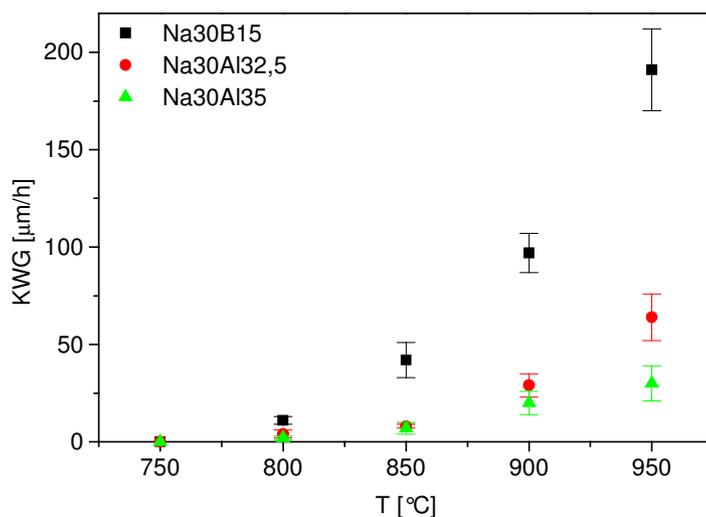


Abbildung 4.16: Kristallwachstumsgeschwindigkeit der Gläser mit 30 mol% Na_2O und ansteigender Al_2O_3 -Konzentration als Funktion der Temperatur

4.2.5 Vergleich der Gläser mit unterschiedlichen Na₂O-Konzentrationen

Bei Betrachtung der Abbildung 4.17, welche die Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Gläser mit unterschiedlichen Na₂O-Konzentrationen und einem Al₂O₃-Überschuss von 2,5 mol% als Funktion der Temperatur zeigt, wird deutlich, dass mit steigender Na₂O-Konzentration die Kristallwachstumsgeschwindigkeit zunimmt. Während die Kristallisation bei Glas Na30Al32,5 bereits bei Temperaturen unterhalb 800 °C einsetzt, beginnt die Kristallisation in Proben des Glases Na25Al27,5 erst bei Temperaturen unterhalb 900 °C, bei Glas Na20Al22,5 konnten Kristalle nur in der bei 950 °C getemperten Probe gefunden werden.

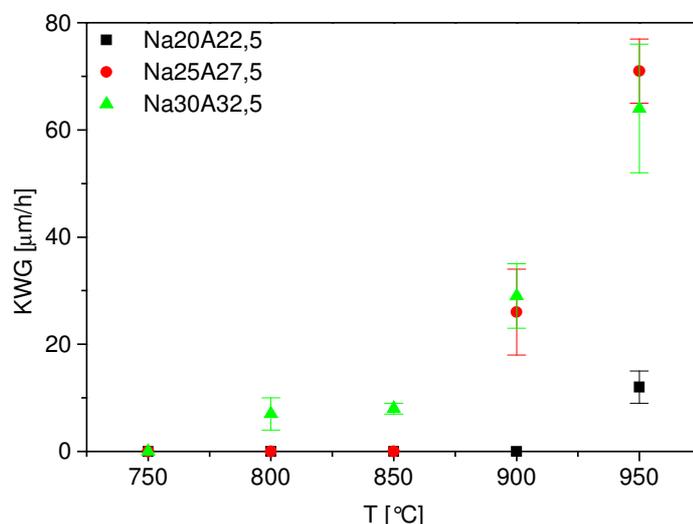


Abbildung 4.17: Kristallwachstumsgeschwindigkeiten der Gläser mit verschiedenen Na₂O-Konzentrationen und einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis > 1 als Funktion der Temperatur

4.3 Die hydrolytische Beständigkeit und die Dichte der Gläser

4.3.1 Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Prinzipiell kommt es durch den Zusatz von Erdalkalien bzw. ZnO zum Grundglas zu einer Erhöhung der hydrolytischen Beständigkeit, ausgenommen davon sind die Gläser Na₂₅Mg₁ mit einem Verbrauch an 0,01 M Salzsäure von $2,67 \pm 0,06$ ml und Na₂₅MgBa mit einem Verbrauch von $2,03 \pm 0,16$ ml. Diese beiden Gläser sowie das Grundglas Na₂₅B_{12,5} ($2,03 \pm 0,12$ ml) werden in der hydrolytischen Klasse 5 zugeordnet, alle anderen Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen gehören mit einem Salzsäureverbrauch von weniger als 2 ml der hydrolytischen Klasse 4 an.

Weiterhin gilt: Je mehr zweiwertige Kationen im Glas enthalten sind, umso geringer ist der Verbrauch an 0,01 M HCl und umso höher ist die hydrolytische Beständigkeit der Gläser. Bei den Gläsern mit je 2,5 mol% MgO und 2,5 mol% CaO, BaO bzw. ZnO ist der Verbrauch an Salzsäure höher, als bei den Gläsern, die 5 mol% nur eines dieser Kationen enthalten. Den niedrigsten Verbrauch an Salzsäure und damit die höchste hydrolytische Beständigkeit besitzt das Glas Na₂₅Mg₂ ($1,29 \pm 0,03$ ml), gefolgt von den Gläsern Na₂₅Ba₂ ($1,58 \pm 0,08$ ml), Na₂₅Zn₂ ($1,63 \pm 0,10$ ml) und Na₂₅Ca₂ ($1,65 \pm 0,05$ ml). Innerhalb ihrer Fehlergrenzen liegt der Verbrauch an 0,01 M HCl für die Gläser Na₂₅Ca₂, Na₂₅Ba₂ und Na₂₅Zn₂, sowie der für die Gläser Na₂₅Ca₁, Na₂₅Ba₁ und Na₂₅Zn₁ im gleichen Bereich.

Die Dichte der Gläser steigt signifikant mit Zusatz an zweiwertigen Kationen. Dabei gilt auch hier, je höher die Konzentration an den jeweiligen Kationen, desto höher ist der Dichtezuwachs. Der Effekt der Dichteerhöhung nimmt in der Reihe Ba²⁺ > Zn²⁺ > Ca²⁺ > Mg²⁺ ab.

Tabelle 4.7 enthält die Werte für den Verbrauch an 0,01 M Salzsäure und der Dichte der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen.

Tabelle 4.7: Verbrauch an 0,01 M Salzsäure und Dichte der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Glas	Na25B12,5	Na25Mg1	Na25Mg2
Verbrauch an 0,01 M HCl [ml]	2,03 ± 0,12	2,67 ± 0,06	1,29 ± 0,03
Dichte [g/cm ³]	2,4437 ± 0,0043	2,4444 ± 0,0003	2,4528 ± 0,0039
Glas	Na25Ca1	Na25Ca2	Na25MgCa
Verbrauch an 0,01 M HCl [ml]	1,95 ± 0,05	1,65 ± 0,05	1,93 ± 0,03
Dichte [g/cm ³]	2,4591 ± 0,0005	2,4798 ± 0,0006	2,4629 ± 0,0008
Glas	Na25Ba1	Na25Ba2	Na25MgBa
Verbrauch an 0,01 M HCl [ml]	1,70 ± 0,06	1,58 ± 0,08	2,03 ± 0,16
Dichte [g/cm ³]	2,5420 ± 0,003	2,6155 ± 0,0027	2,5303 ± 0,0012
Glas	Na25Zn1	Na25Zn2	Na25MgZn
Verbrauch an 0,01 M HCl [ml]	1,85 ± 0,09	1,63 ± 0,10	1,51 ± 0,11
Dichte [g/cm ³]	2,4889 ± 0,0014	2,5315 ± 0,0003	2,4993 ± 0,0012

4.3.2 Gläser mit erhöhter B_2O_3 -Konzentrationen

Die hydrolytische Beständigkeit der Gläser ist signifikant abhängig von der B_2O_3 -Konzentration. Der Verbrauch an 0,01 M HCl nimmt deutlich mit steigender B_2O_3 -Konzentration zu, dies gilt sowohl für die Gläser mit 25 als auch für die mit 30 mol% Na_2O . In Abbildung 4.18 ist der Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion der B_2O_3 -Konzentration dargestellt: zu beachten ist, dass die Gläser mit 25 mol% auf die linke Y-Achse skaliert sind und die Gläser mit 30 mol% Na_2O auf die rechte rot dargestellte Y-Achse. In beiden Glassystemen ist der Anstieg des Verbrauches an 0,01 M Salzsäure nicht linear. Bei den Gläsern mit 25 mol% Na_2O nimmt der Verbrauch mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen bis 17,5 mol% exponentiell zu. Bei einer B_2O_3 -Konzentration von 17,5 mol% erreicht der Verbrauch an Salzsäure einen maximalen Wert und nimmt dann bei einer weiteren Erhöhung der B_2O_3 -Konzentration wieder ab. In dem System mit 30 mol% Na_2O kommt es durch die Anhebung der B_2O_3 -Konzentration von 10 auf 12,5 mol% zuerst zu einem Anstieg des Verbrauches an 0,01 M HCl um den Faktor 0,5. Durch den weiteren Zusatz an 2,5 mol% B_2O_3 zu Glas Na30B12,5 steigt der Verbrauch von Salzsäure um etwa das Dreifache. Bei den Gläsern Na30B17,5 und Na30B20 erreicht der Verbrauch einem Grenzwert von etwa 42 ml.

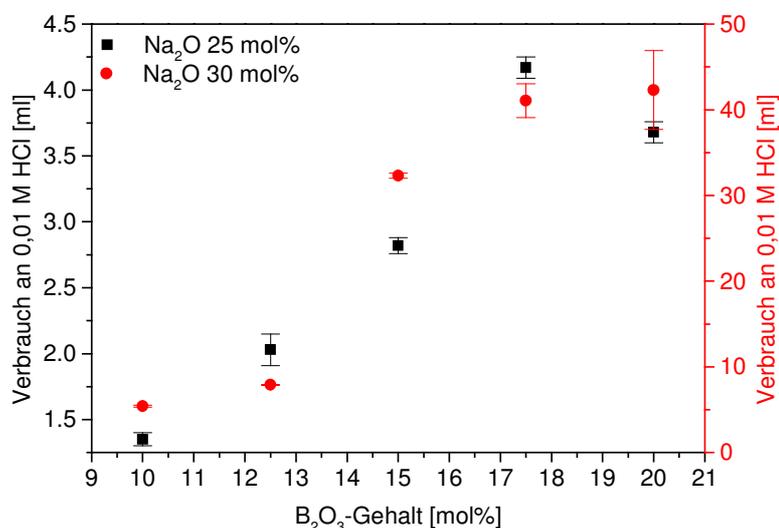


Abbildung 4.18: Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion der B_2O_3 -Konzentration (linke Ordinatenachse = Gläser mit 25 mol% Na_2O , rechte Ordinatenachse = Gläser mit 30 mol% Na_2O)

Die Dichte der Gläser ist stark von der B_2O_3 -Konzentration abhängig. Bei dem schrittweisen Ersatz von SiO_2 gegen B_2O_3 nimmt die Dichte sowohl in den Gläsern des Glassystems mit 25 mol% Na_2O als auch in denen aus dem Glassystem mit 30 mol% Na_2O ab.

Abbildung 4.19 zeigt die Dichte der Gläser mit 25 und 30 mol% Na₂O und einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 1 als Funktion der B₂O₃-Konzentration. Der Verlauf der Dichteabnahme mit steigenden B₂O₃-Konzentrationen ist für beide Glassysteme linear. Die Regressionsgeraden der beiden Glassysteme verlaufen nahezu parallel und ihr Abstand beträgt etwa 0,029 g/cm³. Die Dichte der Gläser mit 30 mol% Na₂O ist höher als die der Gläser mit 25 mol% Na₂O und gleichen B₂O₃-Konzentrationen.

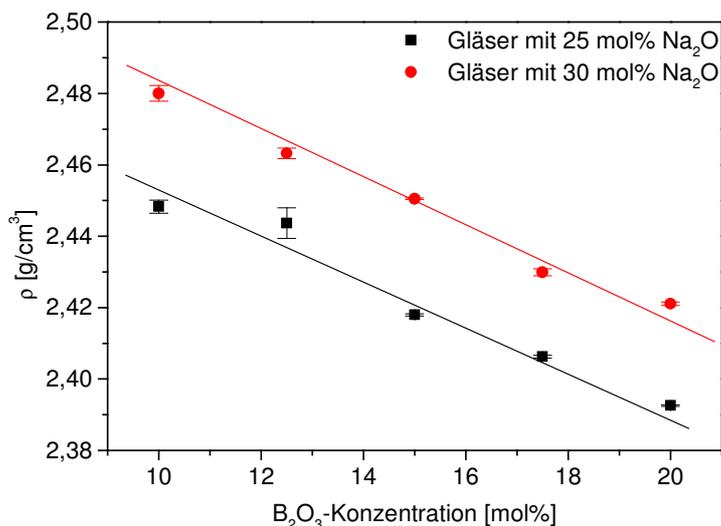


Abbildung 4.19: Dichte der Gläser mit 25 und 30 mol% Na₂O und einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 1 als Funktion der B₂O₃-Konzentration

4.3.3 Gläser mit erhöhter Al₂O₃-Konzentration

Bei der Erhöhung des Al₂O₃/Na₂O-Verhältnisses zeigen die Gläser mit 25 und 30 mol% unterschiedliches Verhalten. Glas Na25Al20 mit einem Verbrauch an 0,01 M Salzsäure von $1,43 \pm 0,08$ ml und Glas Na25Al30 ($1,08 \pm 0,03$ ml) werden der hydrolytischen Klasse 4 zugeordnet, die Gläser mit einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis zwischen 0,8 und 1,2 aufgrund eines höheren Salzsäureverbrauches der hydrolytischen Klasse 5. Wird die Al₂O₃-Konzentration in den Gläsern mit 25 mol% Na₂O von 20 über 25 auf 27,5 mol% erhöht, nimmt der Verbrauch an Salzsäure linear zu und erreicht bei einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 1,1 einen maximalen Wert von $2,50 \pm 0,05$ ml, um bei einem Verhältnis von 1,2 wiederum abzunehmen.

Bei den Gläsern mit 30 mol% Na₂O sinkt der Verbrauch an 0,01 M HCl durch die Erhöhung des Al₂O₃/Na₂O-Verhältnisses von 1 auf 1,08 auf etwa ein Drittel, nimmt jedoch bei einer weiteren Erhöhung der Al₂O₃-Konzentration wieder zu.

Abbildung 4.20 zeigt den Verbrauch an 0,01 M HCl in Abhängigkeit vom $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis, die linke Y-Achse entspricht den Gläser mit 25 mol% die rechte rot dargestellte Y-Achse den Gläser mit 30 mol% Na_2O .

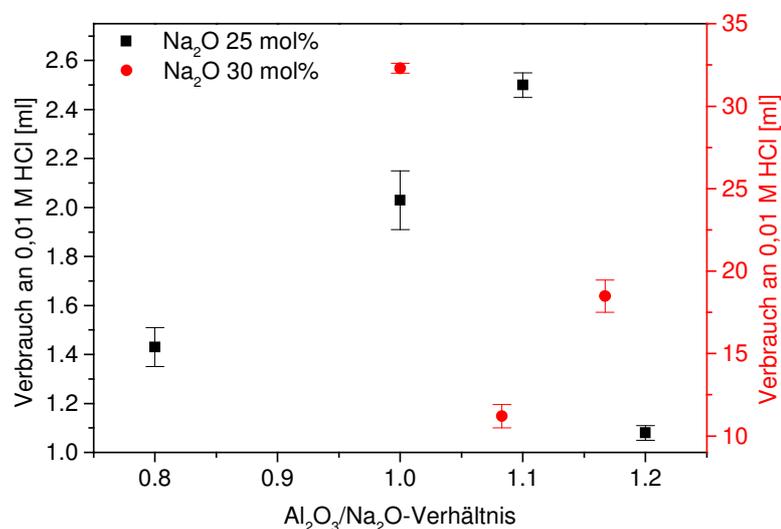


Abbildung 4.20: Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses (linke Ordinatenachse = Gläser mit 25 mol% Na_2O , rechte Ordinatenachse = Gläser mit 30 mol% Na_2O)

Die Al_2O_3 -Konzentration bzw. das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis haben nur geringen Einfluss auf die Dichte der Gläser. In Abbildung 4.21 ist die Dichte der Gläser mit 25 mol% Na_2O und 12,5 mol% B_2O_3 und die mit 30 mol% Na_2O und 15 mol% B_2O_3 als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses dargestellt. In beiden Glassystemen kommt es mit der Erhöhung der Al_2O_3 -Konzentration zuerst zu einem Anstieg der Dichte, wird jedoch ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ Verhältnis von 1,1 (25 mol% Na_2O) bzw. 1,08 (30 mol% Na_2O) überschritten, dann nimmt die Dichte wieder ab.

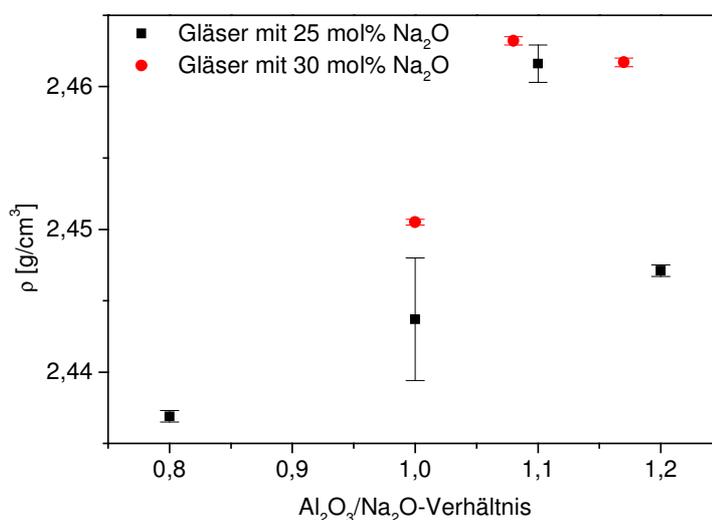


Abbildung 4.21: Dichte der Gläser mit 25 mol% Na_2O und 12,5 mol% B_2O_3 bzw. 30 mol% Na_2O und 15 mol% B_2O_3 als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses

4.3.4 Vergleich der Gläser mit verschiedenen Na₂O-Konzentrationen

Die Konzentration an Na₂O ist ebenfalls entscheidend für die hydrolytische Beständigkeit der Gläser. Dabei gilt, je höher die Na₂O-Konzentration, desto schlechter ist die hydrolytische Beständigkeit der Gläser und umso höher ist der Verbrauch an 0,01 M Salzsäure. Liegt der Salzsäureverbrauch für die Gläser mit 10 und 12,5 mol% B₂O₃ und 30 mol% Na₂O um mehr als das Vierfache über dem der Gläser mit 25 mol% Na₂O und gleichen B₂O₃-Konzentrationen, erhöht sich der Verbrauch an 0,01 M HCl durch die Zunahme der Na₂O-Konzentration um 5 mol% bei den Gläsern mit 15 und mehr mol% B₂O₃ um mehr als eine Zehnerpotenz. Das Glas Na₂₀Al_{22,5} wird mit einem Verbrauch an 0,01 M Salzsäure von $0,42 \pm 0,03$ ml, der deutlich unter dem der Gläser mit höheren Na₂O-Konzentrationen liegt, als einziges der erschmolzenen Gläser in die hydrolytische Klasse 3 eingestuft.

Wie bereits in Abschnitt 4.3.2 erwähnt ist die Dichte der Gläser mit höheren Konzentrationen an Na₂O höher als die der Gläser mit geringeren Na₂O-Konzentrationen und gleichen B₂O₃-Konzentrationen (siehe auch Abbildung 4.19). Die Dichte nimmt in der Reihe Na₂₀Al_{22,5} ($2,4083 \pm 0,0120$ g/cm³) < Na₂₅B_{12,5} ($2,4437 \pm 0,0122$ g/cm³) < Na₃₀B_{12,5} ($2,4632 \pm 0,0123$ g/cm³) mit steigenden Na₂O- und Al₂O₃-Konzentrationen zu.

4.4 Leitfähigkeit und Diffusion

4.4.1 Chemisches Gleichgewicht zwischen Salzschnmelze und Glas

Im Rahmen der in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Untersuchungen wurde nicht nur der Zusammenhang von Brechzahl und Silberkonzentration im Glas untersucht, sondern auch das chemische Gleichgewicht zwischen Glas und Salzschnmelze für die entsprechenden Gläser. Abbildung 4.22 und Abbildung 4.23 zeigen die Molenbrüche für Silber im Glas als Funktion der normierten Silberkonzentration in der Salzschnmelze für die untersuchten Gläser mit 25 mol% Na₂O bzw. 30 mol% Na₂O.

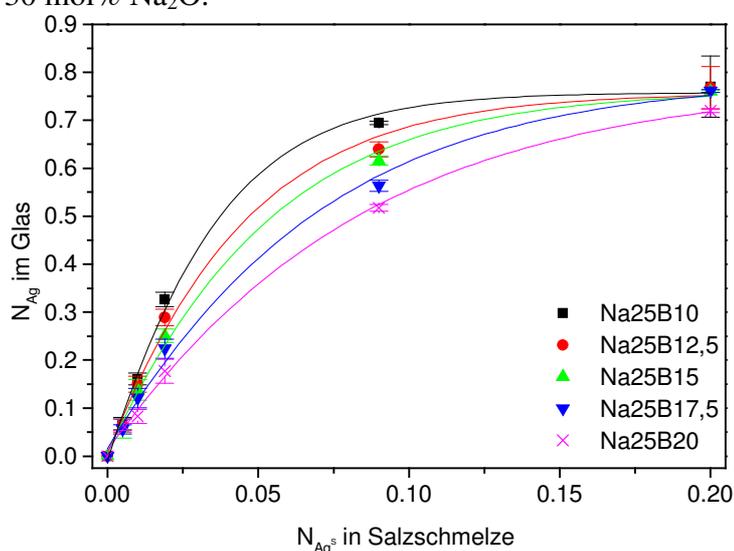


Abbildung 4.22: Normierte Silberkonzentration im Glas als Funktion der normierten Silberkonzentration in der Salzschnmelze bei 400 °C für die Gläser mit 25 mol% Na₂O

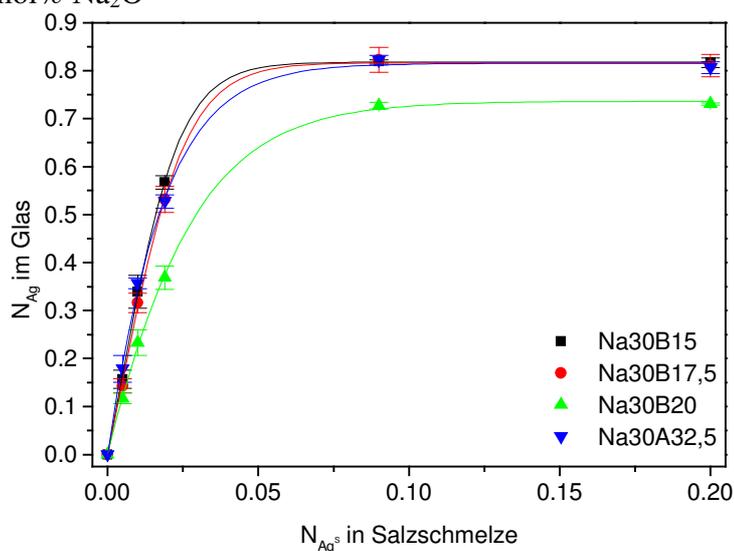


Abbildung 4.23: Normierte Silberkonzentration im Glas als Funktion der normierten Silberkonzentration in der Salzschnmelze bei 400 °C für die Gläser mit 30 mol% Na₂O

Wie auch schon in der Literatur von Messerschmidt [30] und Kaps [42] für das Glas Na25B12,5 beschrieben, ist das chemische Gleichgewicht zwischen Glas und Salzschnmelze eine stark nichtlineare Funktion der Silberkonzentration in der Salzschnmelze. Für alle untersuchten Gläser ist ein ähnlicher Kurvenverlauf erkennbar, der auch schon von Garfinkel [52] für andere Glassysteme gefunden wurde. Die „Selektivität“ der Gläser für Silberionen nimmt jedoch mit steigender B_2O_3 -Konzentration ab. Dies zeigt sich auch deutlich bei der Betrachtung der Gleichgewichtskonstanten K_{AB} , die nach dem Ansatz von Rothmund und Kornfeld entsprechend Gleichung (2.8) beschrieben wurden und in Abbildung 4.24 für das Glas Na25B12,5 dargestellt ist.

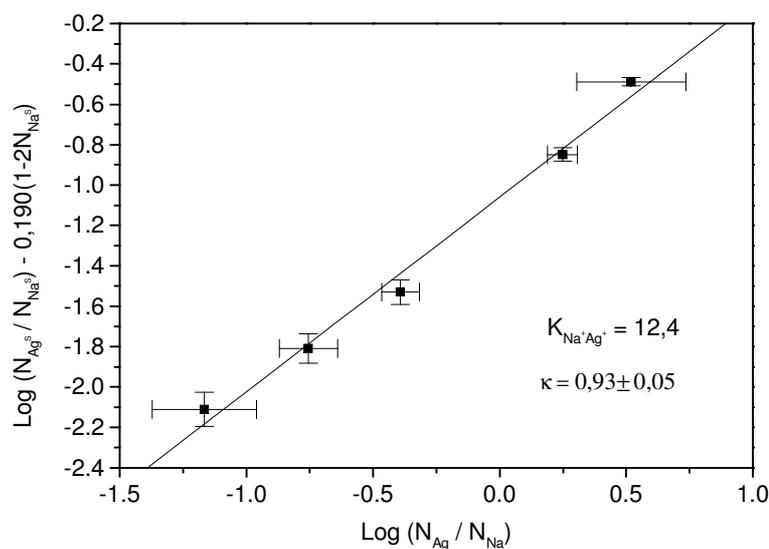


Abbildung 4.24: Darstellung der Gleichgewichtskonzentration nach dem Ansatz von Rothmund und Kornfeld (Gleichung (2.8)) für das Glas Na25B12,5

Aus der Regressionsgeraden wurden die Gleichgewichtskonstanten und κ -Werte berechnet. In Tabelle 4.8 sind die entsprechenden Werte enthalten. Der Wert für die Gleichgewichtskonstante K_{AB} für das Glas Na25B12,5 liegt mit $12,4 \pm 1,1$ unter dem, der von Messerschmidt [30] berechnet wurde und 18,9 beträgt. Es ist zu erkennen, dass die Werte für K_{AB} mit steigender B_2O_3 -Konzentration abnehmen, dies gilt sowohl für die Gläser mit 25 mol% Na_2O als auch für die mit 30 mol% Na_2O . Die Werte für κ sind innerhalb ihrer Fehlergrenzen nahezu gleich und streuen um den Wert 0,95.

Es ist nötig den Zusammenhang von Brechzahl und Silberkonzentration im Glas zu kennen, um die aufgenommenen Brechzahlprofile mit dem Diffusionsprozess in Beziehung zu setzen. Für Glas Na25B15 und Na30B15 ist das Quadrat der Brechzahl als Funktion der Silberkonzentration im Glas dargestellt (Abbildung 4.25). Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, die für das Glas Na25B12,5 bereits von Messerschmidt [30] beschrieben

wurde. Aufgrund dieser Linearität kann das Quadrat der Brechzahl anstelle der Silberkonzentration verwendet werden, um den Diffusionskoeffizient zu simulieren.

Tabelle 4.8: Werte für die Gleichgewichtskonstante und κ berechnet nach Gleichung (2.8)

Glas	K_{AB}	κ
Na25B10	$15 \pm 1,1$	$0,88 \pm 0,05$
Na25B12,5	$12,4 \pm 1,1$	$0,93 \pm 0,05$
Na25B15	$11,2 \pm 1,1$	$0,93 \pm 0,04$
Na25B17,5	$9,2 \pm 1,0$	$0,97 \pm 0,03$
Na25B20	$7,5 \pm 1,1$	$0,97 \pm 0,07$
Na30B15	$32,6 \pm 1,1$	$0,97 \pm 0,10$
Na30B17,5	$30,5 \pm 1,1$	$0,93 \pm 0,07$
Na30B20	$18,9 \pm 1,0$	$0,99 \pm 0,03$
Na30A32,5	$33,4 \pm 1,1$	$1,00 \pm 0,05$

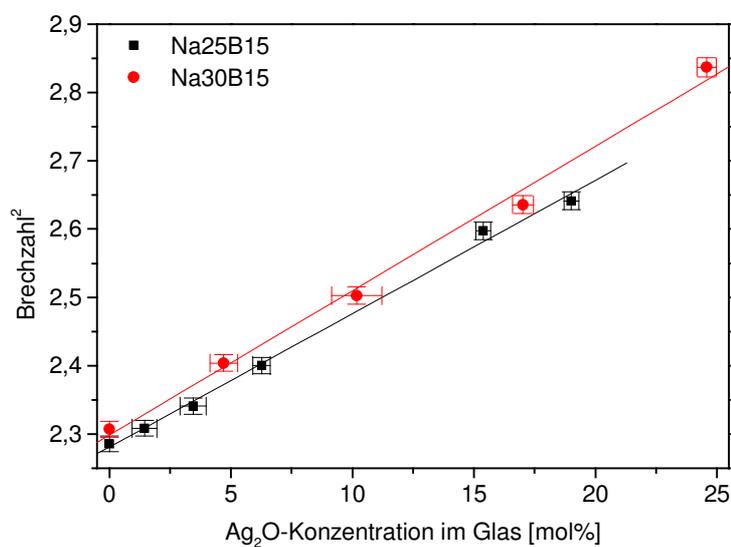


Abbildung 4.25: Quadrat der Brechzahl als Funktion der Silberkonzentration im Glas für die Gläser Na25B15 und Na30B15

4.4.2 Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Prinzipiell lässt sich feststellen, dass mit dem Zusatz von Erdalkalien bzw. ZnO zum Grundglas Na₂₅B_{12,5} auf Kosten des SiO₂ die spezifische elektrische Leitfähigkeit abnimmt. Des Weiteren sinkt die Leitfähigkeit der Gläser mit steigender Konzentration von zweiwertigen Kationen. Am stärksten ausgeprägt ist die Abnahme der Leitfähigkeit beim Zusatz von CaO. Für den Effekt der Leitfähigkeitsabnahme lässt sich für die zweiwertigen Kationen jedoch keine eindeutige Reihenfolge festlegen, da es zu unterschiedlichen Auswirkungen bei dem Zusatz von 2,5 bzw. 5 mol% kommt, so wirkt sich der Zusatz von 2,5 mol% ZnO auf die Leitfähigkeit des Glases nur gering senkend aus, der Zusatz von 5 mol% ZnO führt jedoch zu einer erheblichen Abnahme der Leitfähigkeit. Auch ein Vergleich der Werte für die Leitfähigkeiten bei 400 °C und 600 °C resultieren in unterschiedlichen Reihen für die Zusätze.

Die Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei 400 °C sind für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen höher als die des Glases Na₂₅B_{12,5}. Gleiches gilt für die entsprechenden Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeit bei 600 °C, wobei die Gläser Na₂₅Zn₁ und Na₂₅Zn₂ eine Ausnahme bilden.

Es zeigt sich, dass durch den Zusatz an zweiwertigen Kationen auch der Silberdiffusionskoeffizient der Gläser abnimmt (siehe Tabelle 4.9). Für die entsprechenden Kationen kann weiterhin festgestellt werden, dass die Abnahme des Silberdiffusionskoeffizienten umso größer ist, je höher die Konzentration an zweiwertigen Kationen im Glas ist. Für die Gläser mit Zusatz von 2,5 mol% Erdalkalien bzw. ZnO sinkt der Silberdiffusionskoeffizient innerhalb der Reihe ZnO > BaO > MgO > CaO von $3,45 \cdot 10^{-9} \pm 0,35 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ auf $1,87 \cdot 10^{-9} \pm 0,19 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und bestätigt die Reihenfolge für die Abnahme der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C für diese Gläser. Die Silberdiffusionskoeffizienten der Gläser mit Zusatz von je 2,5 mol% MgO und CaO, BaO bzw. ZnO sind wie schon die Leitfähigkeiten der entsprechenden Gläser höher als die der Gläser mit Zusatz nur eines der entsprechenden Kationen, mit Ausnahme von Glas Na₂₅Mg₂. Tabelle 4.9 enthält die Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, der Transformationstemperatur und 600 °C, die Aktivierungsenergien für die Leitfähigkeiten bei 400 und 600 °C, sowie den Silberdiffusionskoeffizienten bei 400 °C.

Tabelle 4.9: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur der Gläser und bei 600 °C, Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei 400 und 600 °C, sowie die Silberdiffusionskoeffizienten bei 400 °C für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Name	$\sigma_{400\text{ °C}}$ [S/m]	σ_{T_g} [S/m]	$\sigma_{600\text{ °C}}$ [S/m]	$E_{a,400\text{ °C}}$ [eV]	$E_{a,600\text{ °C}}$ [eV]	D_{Ag} [cm ² ·s ⁻¹]
Na25B12,5	0,029	0,346	0,602	0,685	1,133	4,452·10 ⁻⁹
Na25Mg1	0,021	0,235	0,520	0,697	1,182	2,422·10 ⁻⁹
Na25Mg2	0,014	0,184	0,495	0,730	1,312	2,366·10 ⁻⁹
Na25Ca1	0,015	0,192	0,458	0,739	1,205	1,870·10 ⁻⁹
Na25Ca2	0,008	0,107	0,277	0,767	1,285	-
Na25MgCa	0,012	0,136	0,423	0,766	1,225	1,398·10 ⁻⁹
Na25Ba1	0,022	0,218	0,528	0,693	1,154	2,820·10 ⁻⁹
Na25Ba2	0,013	0,135	0,456	0,768	1,212	1,945·10 ⁻⁹
Na25MgBa	0,012	0,123	0,545	0,791	1,178	1,541·10 ⁻⁹
Na25Zn1	0,024	0,294	0,493	0,711	1,022	3,449·10 ⁻⁹
Na25Zn2	0,009	0,090	0,262	0,781	1,127	2,625·10 ⁻⁹
Na25MgZn	0,016	0,138	0,461	0,758	1,159	2,368·10 ⁻⁹
Fehler	5 %	5 %	5 %	1 %	1 %	10 %

4.4.3 Gläser mit erhöhter B₂O₃-Konzentration

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit sinkt mit steigenden B₂O₃-Konzentrationen sowohl für die Gläser mit 25 mol% Na₂O als auch für die mit 30 mol% Na₂O. Besonders ausgeprägt ist diese Abnahme der Leitfähigkeit bei den Gläsern mit 30 mol% Na₂O. So nimmt bei einer Erhöhung der B₂O₃-Konzentration um 5 mol% von 10 auf 15 mol% die Leitfähigkeit bei 400 °C um den Faktor drei ab, eine Erhöhung von 10 auf 20 mol% B₂O₃ führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit von 0,094 S/m auf 0,014 S/m. Wie zu erwarten war, weisen die Gläser mit höherer Na₂O-Konzentration höhere Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit auf als die Gläser mit 25 mol% Na₂O und vergleichbarer B₂O₃-Konzentration. Abbildung 4.26 zeigt die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C für die Gläser mit 25 und 30 mol% Na₂O in Abhängigkeit von deren B₂O₃-Konzentrationen. Für die Gläser mit 30 mol% Na₂O ist die Abnahme der Leitfähigkeit bei 400 °C mit Erhöhung der B₂O₃-Konzentration nahezu linear. Bei der Erhöhung der B₂O₃-Konzentration von 10 auf 12,5 mol% kommt es bei den Gläsern mit 25 mol% Na₂O für die Leitfähigkeiten bei 400 °C nur zu einer geringfügigen

Veränderung, die Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen gleich. Eine weitere Erhöhung der B_2O_3 -Konzentration resultiert dann in einer nahezu linearen Abnahme der Leitfähigkeit, wobei das Glas Na25B15 von diesem linearen Verhalten leicht abweicht.

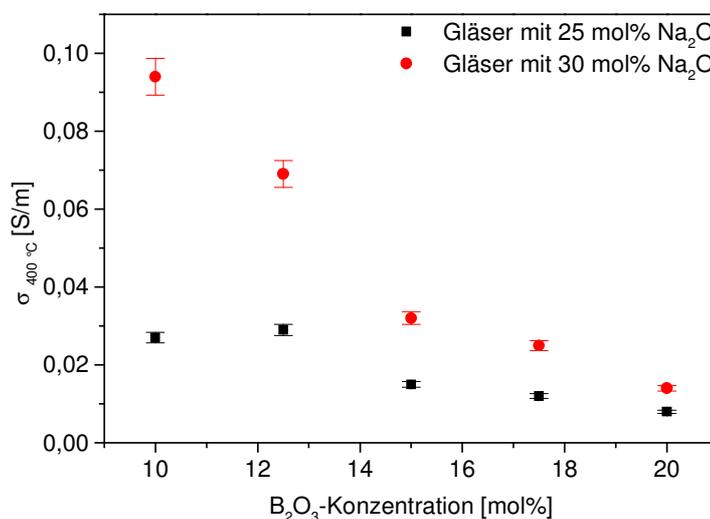


Abbildung 4.26: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion der B_2O_3 -Konzentration

In Abbildung 4.27 sind die Aktivierungsenergien, die dem Leitfähigkeitsprozess bei 400 °C entsprechen, für die Gläser mit 25 und 30 mol% als Funktion der B_2O_3 -Konzentration aufgetragen. Für die Gläser mit 30 mol% Na_2O ergibt sich ein exponentieller Anstieg für die Aktivierungsenergien mit steigender B_2O_3 -Konzentration. Die Aktivierungsenergien steigen von 0,630 eV (Na30B10) auf 0,760 eV (Na30B20). Bei den Gläsern mit 25 mol% Na_2O existiert ein Minimum für die Aktivierungsenergie bei einer B_2O_3 -Konzentration von 12,5 mol%. Die Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei Temperaturen oberhalb T_g sind höher als die für den Leitfähigkeitsprozess bei Temperaturen unterhalb T_g , wie aus Tabelle 4.10 entnommen werden kann.

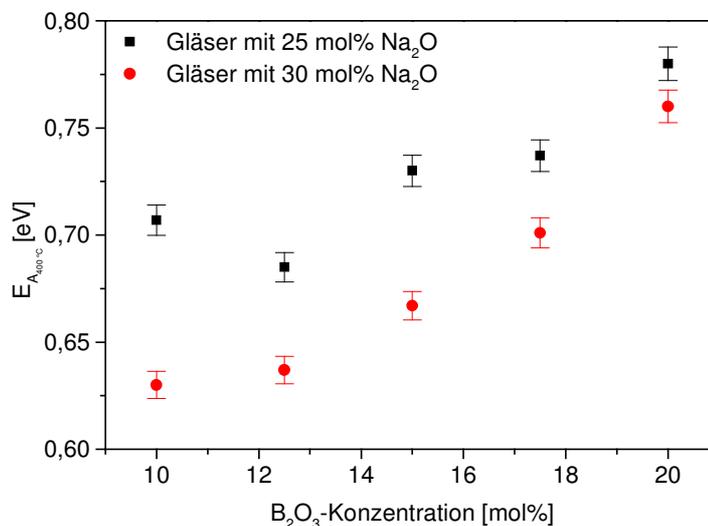


Abbildung 4.27: Aktivierungsenergie für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion der B_2O_3 -Konzentration

In Abbildung 4.28 ist der Silberdiffusionskoeffizient als Funktion der B_2O_3 -Konzentration dargestellt. Bei einem Vergleich der Silberdiffusionskoeffizienten mit den elektrischen Leitfähigkeiten der Gläser mit steigendem B_2O_3 -Konzentrationen wird deutlich, dass der Verlauf der Funktionen für die Gläser der entsprechenden Systeme (25 und 30 mol% Na_2O) sehr ähnlich ist. Für die Gläser mit 30 mol% Na_2O kommt es mit steigender B_2O_3 -Konzentration zu einer nahezu linearen Abnahme des Silberdiffusionskoeffizienten. Bei den Gläsern mit 25 mol% Na_2O ergeben sich für Glas Na25B10 und Na25B12,5 ähnliche Silberdiffusionskoeffizienten, bei der weiteren Erhöhung der B_2O_3 -Konzentration kommt es dann zu einer signifikanten Abnahme des Silberdiffusionskoeffizienten. Der Verlauf dieser Abnahme ist wiederum nahezu linear, aber auch hier weicht der Silberdiffusionskoeffizient des Glases Na25B15 vom linearen Verhalten ab.

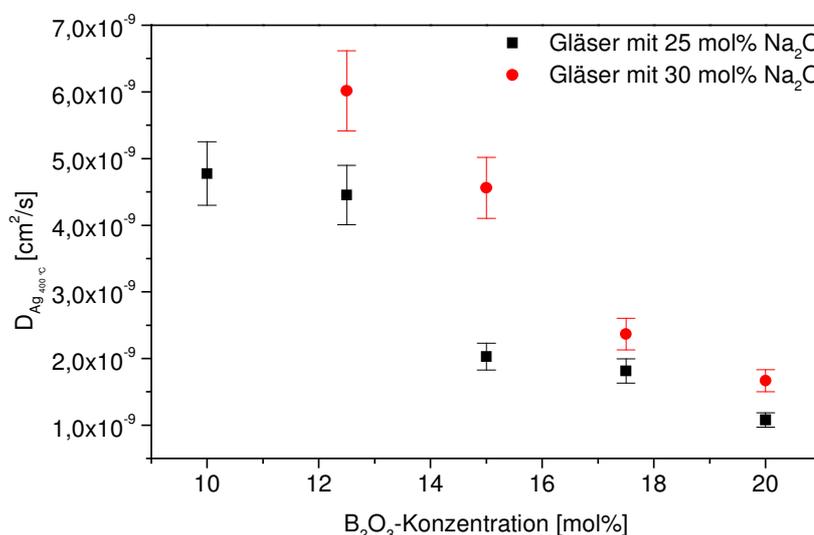


Abbildung 4.28: Konzentrationsunabhängiger Silberdiffusionskoeffizient als Funktion der B_2O_3 -Konzentration

Aus Tabelle 4.10 können die Werte für die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur und bei 600 °C, die dazugehörigen Aktivierungsenergien bei 400 °C und 600 °C, sowie der Silberdiffusionskoeffizient bei 400 °C entnommen werden.

Tabelle 4.10: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur der Gläser und bei 600 °C, Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei 400 und 600 °C, sowie die Silberdiffusionskoeffizienten bei 400 °C für die Gläser mit steigender B₂O₃-Konzentration

Name	$\sigma_{400\text{ °C}}$ [S/m]	σ_{T_g} [S/m]	$\sigma_{600\text{ °C}}$ [S/m]	$E_{a\ 400\text{ °C}}$ [eV]	$E_{a\ 600\text{ °C}}$ [eV]	D_{Ag} [cm ² ·s ⁻¹]
Na25B10	0,027	0,430	0,440	0,707	0,707	4,775·10 ⁻⁹
Na25B12,5	0,029	0,346	0,602	0,685	1,133	4,452·10 ⁻⁹
Na25B15	0,015	0,121	0,401	0,730	1,244	2,028·10 ⁻⁹
Na25B17,5	0,012	0,093	0,432	0,737	1,258	1,815·10 ⁻⁹
Na25B20	0,008	0,058	0,380	0,780	1,230	1,079·10 ⁻⁹
Na30B10	0,094	1,232	1,232	0,630	0,704	-
Na30B12,5	0,069	0,694	1,177	0,637	1,003	6,016·10 ⁻⁹
Na30B15	0,032	0,310	0,572	0,677	0,985	4,560·10 ⁻⁹
Na30B17,5	0,025	0,225	0,757	0,701	1,118	2,368·10 ⁻⁹
Na30B20	0,014	0,098	0,496	0,760	1,243	1,667·10 ⁻⁹
Fehler	5 %	5 %	5 %	1 %	1 %	10 %

4.4.4 Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration

In Abbildung 4.29 ist die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C in Abhängigkeit vom $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis der Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O abgebildet. Für die Gläser mit 25 mol% nimmt die Leitfähigkeit mit Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses zu Beginn zu, bis bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,1 ein Maximum erreicht wird, danach nimmt die Leitfähigkeit mit einer weiteren Erhöhung der Al_2O_3 -Konzentration wieder ab. Bei den Gläsern mit 30 mol% Na_2O sinkt die Leitfähigkeit kontinuierlich mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis, der Verlauf der Punkte ist linear.

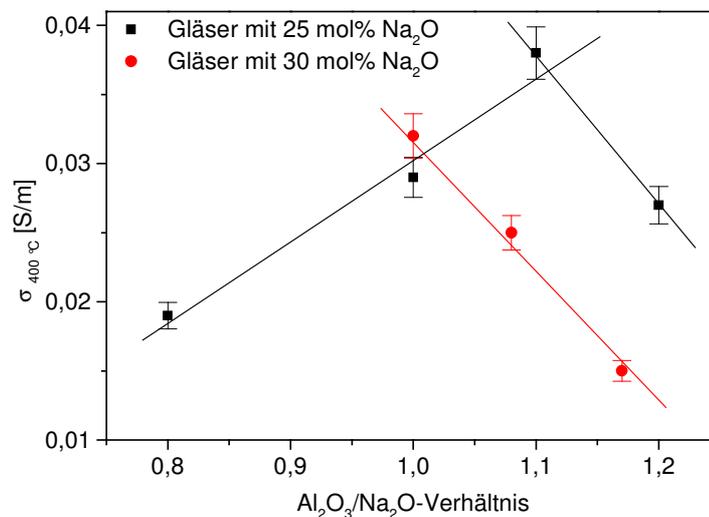


Abbildung 4.29: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses

Die zu den entsprechenden Leitfähigkeiten bei 400 °C zugehörigen Aktivierungsenergien für die Gläser mit steigender Al_2O_3 -Konzentration sind in Abbildung 4.30 ebenfalls als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses dargestellt. Für die Gläser mit 25 mol% Na_2O ist ein Minimum für die Aktivierungsenergie bei einer Al_2O_3 -Konzentration von 27,5 mol% zu erkennen, während es bei den Gläsern mit 30 mol% Na_2O zu einem Ansteigen der Aktivierungsenergie mit steigenden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis kommt.

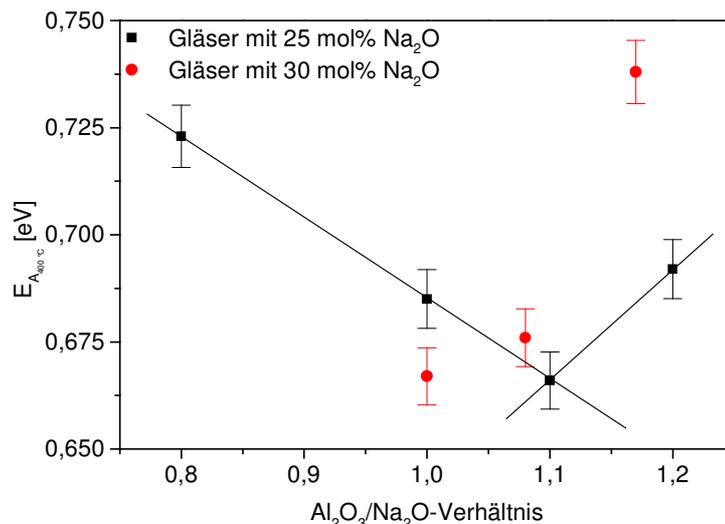


Abbildung 4.30: Aktivierungsenergie für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C als Funktion des Al₂O₃/Na₂O-Verhältnisses

Der Silberdiffusionskoeffizient ist in Abhängigkeit vom Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis in Abbildung 4.31 dargestellt. Es wird deutlich, dass mit steigendem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis der Silberdiffusionskoeffizient für die Gläser mit 25 und 30 mol% Na₂O sinkt. Wie bereits bei der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C ist die Abnahme des Silberdiffusionskoeffizienten für die Gläser mit 30 mol% Na₂O nahezu linear. Die Gläser mit 25 mol% Na₂O zeigen betreffend des Silberdiffusionskoeffizienten einen anderen Verlauf, als die Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit erwarten lassen. Hier ist der Silberdiffusionskoeffizient von Glas Na25B12,5 mit einem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis von 1 größer als der von Glas Na25Al27,5 mit einem Verhältnis von 1,1.

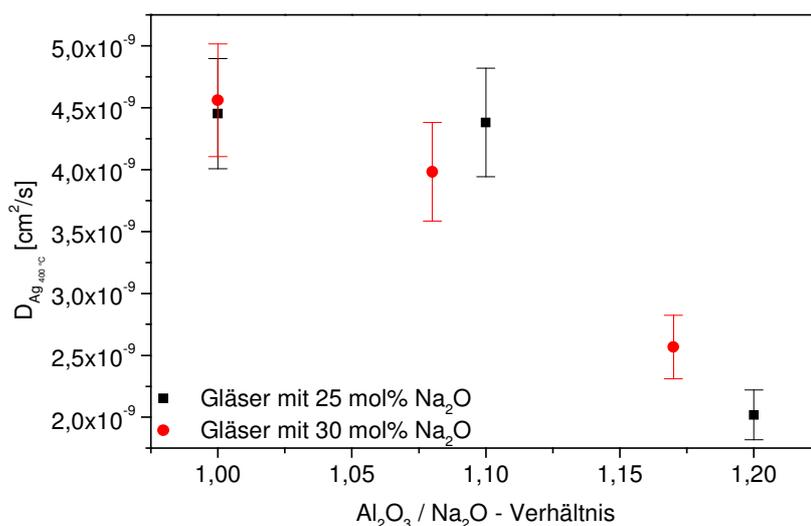


Abbildung 4.31: Konzentrationsunabhängiger Silberdiffusionskoeffizient als Funktion des Al₂O₃/Na₂O-Verhältnisses

Die Werte für die spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur und bei 600 °C, die Aktivierungsenergien für 400 °C und 600 °C, sowie der Silberdiffusionskoeffizient bei 400 °C sind in Tabelle 4.11 aufgeführt.

Tabelle 4.11: Spezifische elektrische Leitfähigkeit bei 400 °C, bei der Transformationstemperatur der Gläser und bei 600 °C, Aktivierungsenergien für den Leitfähigkeitsprozess bei 400 und 600 °C, sowie die Silberdiffusionskoeffizienten bei 400 °C für die Gläser mit steigendem Al₂O₃/Na₂O-Verhältnis

Name	$\sigma_{400\text{ °C}}$ [S/m]	σ_{T_g} [S/m]	$\sigma_{600\text{ °C}}$ [S/m]	$E_{a\ 400\text{ °C}}$ [eV]	$E_{a\ 600\text{ °C}}$ [eV]	D_{Ag} [cm ² ·s ⁻¹]
Na25Al20	0,019	0,164	0,643	0,723	1,182	-
Na25B12,5	0,029	0,346	0,602	0,685	1,133	4,452·10 ⁻⁹
Na25Al27,5	0,038	0,415	0,743	0,667	0,875	4,380·10 ⁻⁹
Na25Al30	0,027	0,326	0,461	0,692	0,929	2,019·10 ⁻⁹
Na30B15	0,032	0,310	0,572	0,677	0,985	4,560·10 ⁻⁹
Na30Al32,5	0,025	0,273	0,411	0,676	0,676	3,982·10 ⁻⁹
Na30Al35	0,015	0,226	0,296	0,738	1,011	2,567·10 ⁻⁹
Na20Al22,5	0,010	0,131	0,199	0,728	0,865	1,410·10 ⁻⁹
Fehler	5 %	5 %	5 %	1 %	1 %	10 %

4.5 Die optischen Eigenschaften der Gläser

4.5.1 Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen

Die Hauptbrechzahlen n_e des Grundglases und der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen liegen zwischen 1,512 und 1,531. Die Brechzahlen steigen mit Zusatz an Erdalkalien bzw. Zinkoxid zum Grundglas an. Es gilt: Je mehr Erdalkalien bzw. ZnO im Glas enthalten sind, desto höher sind die Brechzahlen. Wie zu erwarten war, steigen die Brechzahlen mit steigenden Molmassen der zugesetzten Kationen an, so ergibt sich folgende Reihe: $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Zn^{2+} < Ba^{2+}$. Die Gläser mit je 2,5 mol% MgO und 2,5 mol% CaO, BaO bzw. ZnO haben höhere Brechzahlen als die Gläser mit nur 2,5 mol% des entsprechenden Kations, die Brechzahlen sind jedoch kleiner als die der Gläser mit 5 mol% des entsprechenden Kations (ausgenommen Na25Mg2).

Die Abbezahlen der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen nehmen in dem Maß ab, wie ihre Brechzahlen zunehmen und sind kleiner als die Abbezahl des Grundglases.

Der Zusatz an zweiwertigen Kationen zum Grundglas ist verbunden mit einer leichten Abnahme der Transmission und einer geringfügigen Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen.

Die Brechzahldifferenzen für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen, die durch den Ionenaustausch in den Gläsern eingestellt werden können, unterscheiden sich nur geringfügig voneinander und von der Brechzahldifferenz, die im Glas Na25B12,5 erzielt wird. Es ist kein Trend bezüglich der Art und Menge an zugesetzten Kationen zu erkennen. Die Brechzahldifferenzen, die bei dem Austausch in einer Nitratschmelze mit 20 mol% $AgNO_3$ eingestellt wurden, liegen zwischen $0,1253 \pm 0,0013$ und $0,1347 \pm 0,0014$ (siehe Tabelle 4.12).

Die Transmission der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen nach dem Ionenaustausch nimmt signifikant ab, weist das Glas Na25B12,5 nach dem 14-tägigen Ionenaustausch für eine Wellenlänge von 400 nm noch eine Transmission von 75 % (1 mm Schichtdicke) auf, so besitzt das Glas Na25Ba2 nur noch eine Transmission von 1 %. Dieser Effekt kann nicht auf die Menge an Silber zurückgeführt werden, die in das Glas eingebaut wurde, da diese für die Gläser ähnlich ist und zum Teil Gläser mit höheren Mengen an Silber höhere Werte für die Transmission besitzen. Die Abnahme der Transmission und die Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen nach dem Ionenaustausch ist umso größer, je

mehr zweiwertigen Kationen im Glas enthalten sind. Der Effekt nimmt in der Reihe von $\text{Zn}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ zu.

Tabelle 4.12 enthält die optischen Parameter der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen vor und nach dem Austausch, sowie die Menge an Silber, das bei dem 14-tägigen Ionenaustausch in das Glas eingebaut wurde.

Tabelle 4.12: Optische Parameter der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen vor und nach dem Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch (n_e = Hauptbrechzahl, v_e = Abbezahl, T_{400} = Transmission bei 400 nm, λ_0 = Lage der Absorptionskante), sowie die Stoffmenge an Silber

Name	Gläser vor dem Austausch				Gläser nach dem Austausch			
	n_e	v_e	T_{400} [%] (10 mm)	λ_0 [nm] (10 mm)	n_{Ag} [mol%]	Δn	T_{400} [%] (1 mm)	λ_0 [nm] (1 mm)
Na25B12,5	1,512	$57,1 \pm 3,2$	87	312	$21,3 \pm 1,1$	0,1264	75	355
Na25Mg1	1,516	$56,7 \pm 0,6$	85	321	$18,91 \pm 1,06$	0,1278	60	366
Na25Mg2	1,520	$56,3 \pm 0,3$	83	317	$22,09 \pm 0,32$	0,1260	28	375
Na25Ca1	1,518	$57,0 \pm 1,3$	87	319	$17,69 \pm 1,7$	0,1253	39	371
Na25Ca2	1,524	$56,3 \pm 0,3$	79	319	-	-	-	-
Na25MgCa	1,522	$56,2 \pm 0,1$	83	319	$18,37 \pm 1,32$	0,1284	40	378
Na25Ba1	1,522	$56,6 \pm 0,1$	84	315	$22,64 \pm 0,25$	0,1347	27	378
Na25Ba2	1,531	$55,6 \pm 0,6$	81	317	$21,99 \pm 0,17$	0,1279	1	405
Na25MgBa	1,525	$55,9 \pm 0,1$	83	318	$22,42 \pm 0,19$	0,1291	14	387
Na25Zn1	1,520	$56,1 \pm 0,3$	81	320	$20,73 \pm 0,39$	0,1263	71	358
Na25Zn2	1,525	$55,0 \pm 0,3$	80	322	$20,69 \pm 0,32$	0,1331	33	373
Na25MgZn	1,522	$55,7 \pm 0,3$	77	320	$21,02 \pm 0,18$	0,1278	27	376
Fehler	0,05 %		1 %	1 %		0,0004	1 %	1 %

4.5.2 Gläser mit erhöhter B_2O_3 -Konzentration

Die Erhöhung der B_2O_3 -Konzentration hat nur eine geringe Auswirkung auf die Brechzahlen der Gläser. Die Hauptbrechzahl n_e nimmt mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen leicht ab, dies gilt sowohl für die Gläser mit 25 mol% Na_2O als auch für die mit 30 mol% Na_2O . Abbildung 4.32 zeigt die Brechzahlen der Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O in Abhängigkeit der B_2O_3 -Konzentration. Für beide Glassysteme ist der Verlauf der Abnahme mit zunehmenden B_2O_3 -Konzentrationen linear. Die Gläser mit 30 mol% Na_2O haben stets höhere Werte für die Hauptbrechzahl n_e als die Gläser mit 25 mol% Na_2O .

Die Abbezahlen der Gläser mit 25 mol% Na_2O streuen innerhalb ihrer Fehlergrenzen um den Wert 57,2. Bei den Gläsern mit 30 mol% Na_2O liegt der Mittelwert für die Abbezahl mit $54,9 \pm 0,5$ unter dem der Gläser mit niedrigeren Na_2O -Konzentrationen.

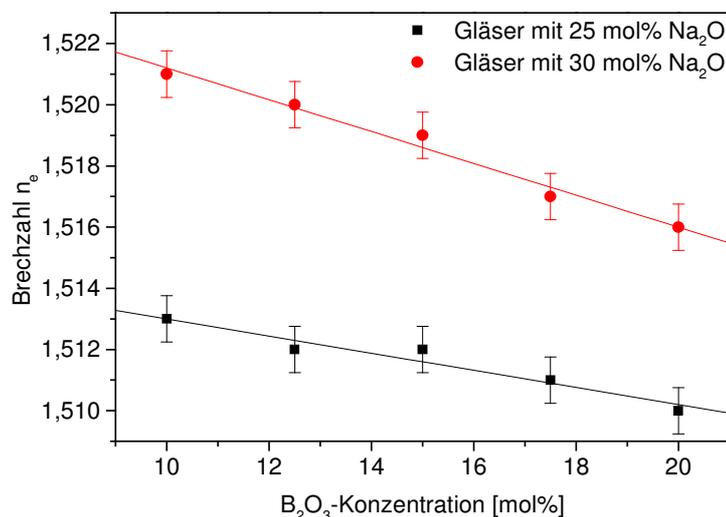


Abbildung 4.32: Brechzahl n_e der Gläser mit 25 und 30 mol% als Funktion der B_2O_3 -Konzentration

Die Transmission der Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O beträgt bei einer Probenschichtdicke von 1 mm und einer Wellenlänge von 400 nm $90 \pm 1 \%$, für eine Schichtdicke von 10 mm $88 \pm 1 \%$ für die Gläser mit 25 mol% Na_2O und $83 \pm 2 \%$ für die Gläser mit 30 mol% Na_2O . Jedoch verschiebt sich λ_0 mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen für die Gläser aus beiden Glassystemen zu höheren Wellenlängen.

Die Brechzahl der Gläser nach dem Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch nimmt ebenfalls nahezu linear mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen ab, wobei der Wert für das Glas Na25B10 vom linearen Verhalten abweicht. Daraus ergeben sich für die Gläser mit höheren B_2O_3 -Konzentrationen kleinere Brechzahldifferenzen, die durch den Ionenaustausch im Glas eingestellt werden können. Der Grund für die Abnahme der Brechzahl im ausgetauschten Glas mit steigender

B_2O_3 -Konzentration ist die Abnahme der maximalen Silbermenge, welche in das Glas eingebaut werden kann (siehe Tabelle 4.13). Abbildung 4.33 zeigt die durch den Ionenaustausch maximal einstellbaren Brechzahldifferenzen der Gläser in Abhängigkeit von der B_2O_3 -Konzentration. Bei den Gläsern mit 25 mol% Na_2O liegen die Brechzahldifferenzen zwischen 0,1002 und 0,1264, für die Gläser mit 30 mol% Na_2O liegen sie aufgrund der höheren Silberkonzentrationen zwischen 0,1358 und 0,1630. Die beiden Regressionsgeraden für die Brechzahldifferenzen der Gläser mit 25 bzw. 30 mol% Na_2O verlaufen nahezu parallel, ihr Abstand liegt bei etwa 0,03. Der Wert für Glas Na25B10 wurde nicht mit einbezogen in die lineare Regression.

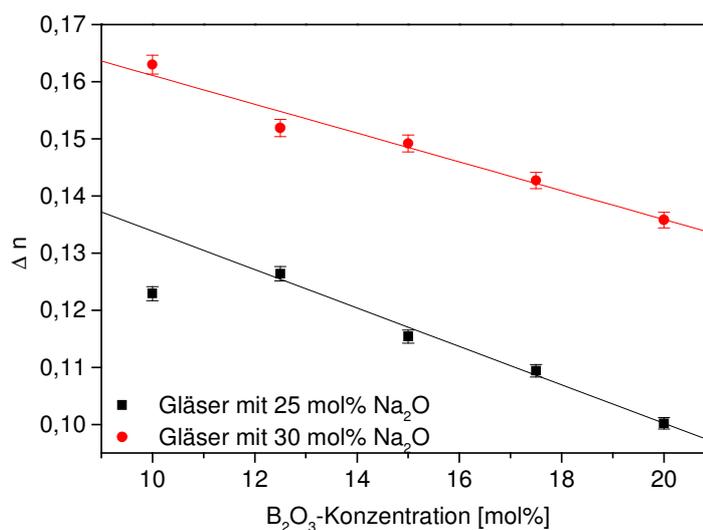


Abbildung 4.33: maximal einstellbare Brechzahldifferenz als Funktion der B_2O_3 -Konzentration

Die Absorptionskante der silberhaltigen Gläser wird zu höheren Wellenlängen verschoben. Diese Verschiebung ist proportional zur Konzentration an eingebauten Silber (siehe auch Abbildung 5.10). Für die Transmission der Gläser nach dem Ionenaustausch gilt ebenfalls: Je höher die Konzentration an eingebauten Silber, desto größer ist die Abnahme der Transmission der Gläser. Die Transmission bei 400 nm ist für die Gläser mit höheren B_2O_3 -Konzentrationen größer als die der Gläser mit geringeren B_2O_3 -Konzentrationen, es fällt jedoch auf, dass sowohl bei den Gläsern mit 25 als auch bei denen mit 30 mol% Na_2O die Werte für die Transmission bei 400 nm und für λ_0 bei den Gläsern mit 10 und 12,5 mol% B_2O_3 in etwa gleich groß sind und auch die für die Gläser mit 15 und 17,5 mol% B_2O_3 .

In Abbildung 4.34 ist die Lage der Absorptionskante λ_0 als Funktion der B_2O_3 -Konzentration der Gläser mit 25 und 30 mol% dargestellt. Tabelle 4.13 enthält die Werte für die optischen Parameter der Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O und steigenden B_2O_3 -Konzentrationen vor

dem Austausch und nach dem 14-tägigen Austausch, sowie die in diesen Gläsern maximal einstellbaren Brechzahldifferenzen.

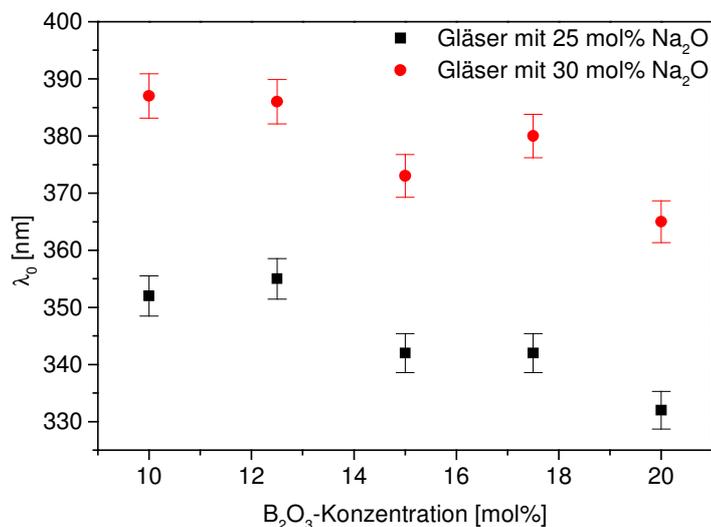


Abbildung 4.34: Lage der Absorptionskante der Gläser mit 25 und 30 mol% Na₂O nach dem Ionenaustausch für 14 d als Funktion der B₂O₃-Konzentration

Tabelle 4.13: Optische Parameter der Gläser mit steigender B₂O₃-Konzentration vor und nach dem Ag⁺/Na⁺-Ionenaustausch (n_e = Hauptbrechzahl, v_e = Abbezahl, T₄₀₀ = Transmission bei 400 nm, λ₀ = Lage der Absorptionskante) und Menge an Silber

Name	Gläser vor dem Austausch				Gläser nach dem Austausch			
	n _e	v _e	T ₄₀₀ [%] (10 mm)	λ ₀ [nm] (10 mm)	n _{Ag} [mol%]	Δn	T ₄₀₀ [%] (1 mm)	λ ₀ [nm] (1 mm)
Na25B10	1,513	57,3 ± 0,3	88	321	18,96 ± 1,21	0,1229	53	352
Na25B12,5	1,512	57,1 ± 3,2	87	312	21,3 ± 1,1	0,1264	75	355
Na25B15	1,512	57,5 ± 3,2	87	329	19,01 ± 0,06	0,1154	63	342
Na25B17,5	1,511	56,6 ± 3,1	88	329	19,02 ± 0,08	0,1094	78	342
Na25B20	1,510	57,5 ± 0,1	88	329	17,99 ± 0,08	0,1002	78	337
Na30B10	1,521	54,3 ± 0,3	81	309	27,36 ± 0,19	0,1630	24	387
Na30B12,5	1,520	54,8 ± 0,6	83	310	26,31 ± 3,2	0,1519	25	386
Na30B15	1,519	54,8 ± 0,6	83	326	24,50 ± 0,3	0,1492	41	373
Na30B17,5	1,517	55,1 ± 0,1	82	321	24,32 ± 0,7	0,1427	26	380
Na30B20	1,516	55,7 ± 0,6	85	326	21,92 ± 0,08	0,1358	56	365
Fehler	0,05 %		1 %	1 %		0,0004	1 %	1 %

4.5.3 Gläser mit erhöhter Al_2O_3 -Konzentration

Bei der Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses von 0,8 auf 1 bleibt die Hauptbrechzahl n_e für die Gläser mit 25 mol% Na_2O gleich, während die Abbezahl sinkt. Eine weitere Erhöhung der Al_2O_3 -Konzentration bei den Gläsern aus diesem System ist verbunden mit einer Anhebung der Brechzahl und einer Abnahme der Abbezahlen. Für die Gläser mit 30 mol% Na_2O kommt es mit zunehmendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 auf 1,08 zu einer Zunahme der Brechzahl und einer Abnahme der Abbezahl, bei einer Erhöhung des Verhältnisses von 1,08 auf 1,17 bleibt die Brechzahl jedoch konstant, während die Abbezahl zunimmt. Abbildung 4.35 zeigt die Hauptbrechzahl n_e für die Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O in Abhängigkeit von deren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis.

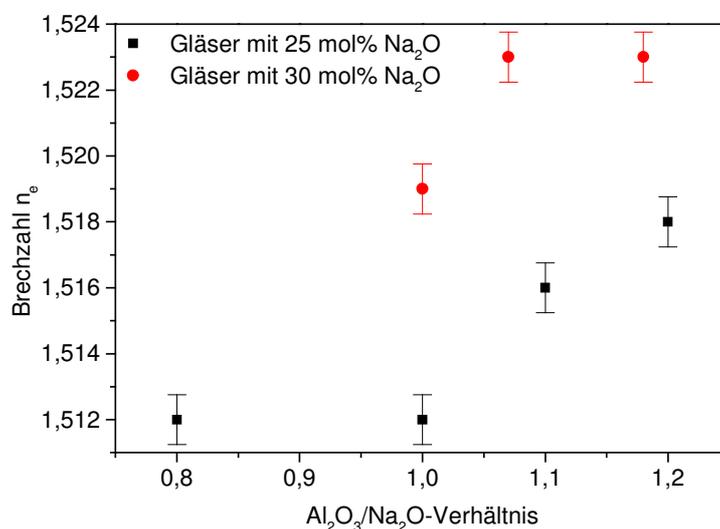


Abbildung 4.35: Brechzahl n_e der Gläser mit 25 und 30 mol% als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses

Die Transmission bei einer Wellenlänge von 400 nm nimmt mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis für die Gläser mit 25 mol% Na_2O von 90 % bis auf 79 % kontinuierlich ab. Die Absorptionskante verschiebt sich mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zu höheren Wellenlängen.

Die Brechzahlen der Gläser nach dem Austausch nehmen mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis in beiden Glassystemen ab. Dies widerspiegelt sich in geringeren Brechzahldifferenzen nach dem Ionenaustausch. Die Ursache liegt wie schon bei den Gläsern mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen in den geringeren Mengen an Silber im Glas nach dem Ionenaustausch. Die Unterschiede in den Brechzahldifferenzen sind jedoch für die Gläser Na25B12,5 / Na25Al27,5 und für die Gläser Na30B15 / Na30Al32,5 nur gering. In Abbildung 4.36 sind die Brechzahldifferenzen, welche maximal in den Gläsern nach dem

Austausch eingestellt werden können, als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses dargestellt. Für die Gläser mit 30 mol% Na_2O ist die Abnahme der Brechzahldifferenz mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis nahezu linear.

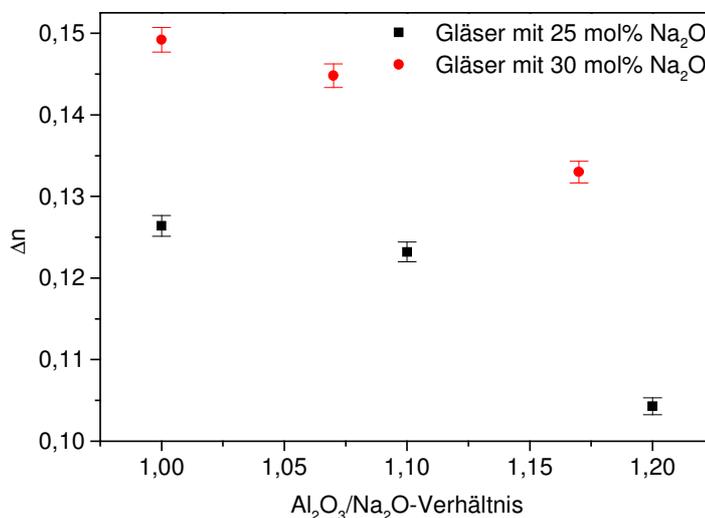


Abbildung 4.36: Maximal einstellbare Brechzahldifferenz als Funktion des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses

Der Austausch von Natriumionen durch Silberionen bewirkt auch bei diesen Gläsern generell eine Abnahme der Transmission der Gläser, und die Absorptionskante verschiebt sich zu höheren Wellenlängen. Aufgrund der nur geringen Konzentrationsunterschiede an Silber in den Gläsern $\text{Na}_{25}\text{B}_{12,5}$ und $\text{Na}_{25}\text{Al}_{27,5}$ ($20,07 \pm 1,22$ mol%) liegen die Werte für die Transmission bei einer Wellenlänge von 400 nm und die Lage der Absorptionskante innerhalb der Fehlergrenzen für die ausgetauschten Gläser bei $74 \pm 1\%$ und 354 ± 4 nm, für das Glas $\text{Na}_{25}\text{Al}_{30}$ beträgt die Transmission bei einer Wellenlänge von 400 nm ebenfalls $74 \pm 1\%$, allerdings liegt die Absorptionskante aufgrund der kleineren Silberkonzentration im Glas bei einer Wellenlänge von 338 ± 3 nm. Bei den ausgetauschten Gläsern mit 30 mol% Na_2O steigt die Transmission bei 400 nm und die Absorptionskante wird zu niedrigeren Wellenlängen verschoben, wenn das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 auf 1,17 erhöht wird. Aus Tabelle 4.14 können die optischen Parameter der Gläser mit unterschiedlichen $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis entnommen werden. Die Tabelle enthält die Werte für die Hauptbrechzahl n_e , die Abbezahl v_e , die Transmission bei 400 nm vor dem Ionenaustausch (Probendicke 10 mm), die Lage der Absorptionskante (Probendicke 10 mm), sowie die maximal einstellbare Brechzahldifferenz, die Transmission bei 400 nm nach dem Austausch (Probendicke 1 mm), die Lage der Absorptionskante gemessen an den ausgetauschten Scheiben (Probendicke 1 mm), sowie die Menge an Silber, das während des 14-tägigen Ionenaustausches in die Gläser eingebracht wird.

Tabelle 4.14: Optische Parameter der Gläser mit steigender Al_2O_3 -Konzentration vor und nach dem Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch (n_e = Hauptbrechzahl, v_e = Abbezahl, T_{400} = Transmission bei 400 nm, λ_0 = Lage der Absorptionskante), Menge an Silber

Name	Gläser vor dem Austausch				Gläser nach dem Austausch			
	n_e	v_e	T_{400} [%] (10 mm)	λ_0 [nm] (10 mm)	n_{Ag} [mol%]	Δn	T_{400} [%] (1 mm)	λ_0 [nm] (1 mm)
Na25Al20	1,512	$58,5 \pm 0,1$	90	308	-	-	-	-
Na25B12,5	1,512	$57,1 \pm 3,2$	87	312	$21,3 \pm 1,1$	0,1264	75	355
Na25Al27,5	1,516	$56,5 \pm 0,6$	83	325	$20,93 \pm 0,42$	0,1232	74	353
Na25Al30	1,518	$56,3 \pm 0,6$	79	338	$15,65 \pm 1,30$	0,1043	74	338
Na30B15	1,519	$54,8 \pm 0,1$	83	326	$24,5 \pm 0,3$	0,1492	41	376
Na30Al32,5	1,523	$54,4 \pm 0,3$	82	317	$24,19 \pm 0,37$	0,1448	46	370
Na30Al35	1,523	$55,4 \pm 0,6$	78	337	$18,44 \pm 1,55$	0,1330	56	368
Na20Al22,5	1,509	$57,5 \pm 0,1$	84	347	$12,54 \pm 0,05$	0,0737	69	339
Fehler	0,05 %		1 %	1 %		0,0004	1 %	1 %

4.6 Ergebnisse der ^{27}Al -MAS-NMR-Messung

Abbildung 4.37 zeigt die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der Gläser Na25Al20, Na25B12,5 und Na25Al30. Das ausgeprägte Maximum bei einer chemischen Verschiebung von etwa 56 – 57 ppm, welches in allen drei Spektren auftritt, weist darauf hin, dass der überwiegende Teil des Aluminiums als $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder in die Glasstruktur eingebaut ist. Das Vorhandensein eines Peaks, dessen Maximum einer chemischen Verschiebung von 15 – 16 ppm zugeordnet werden kann, spricht dafür, dass Aluminium bereits bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 0,8 Aluminium in Form von AlO_6 -Oktaedern in das Glas eingebaut wird (siehe Kap. 3.1.9), ihr Anteil ist jedoch nur gering. Mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis nimmt die Intensität des „ AlO_6 -Peaks“ zu. Dies lässt darauf schließen, dass der Anteil an oktaedrisch koordiniertem Aluminium mit steigendem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis zunimmt.

Die Spektren sind, wie in Kap. 3.1.9 beschrieben, gefittet. Die chemische Verschiebung und die relativen Intensitäten für die entsprechenden Peakfits sind in Tabelle 4.15 dargestellt. Die chemische Verschiebung von 39 – 41 ppm wird fünffach-koordiniertem Aluminium zugeschrieben (siehe Kap. 3.1.9).

An dieser Stelle sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die quantitativen Aussagen, die anhand dieser Spektrenfits getroffen wurden, stark fehlerbehaftet sind und lediglich zur Orientierung dienen, bzw. um den generellen Trend aufzuzeigen, der bei der Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses zu beobachten ist.

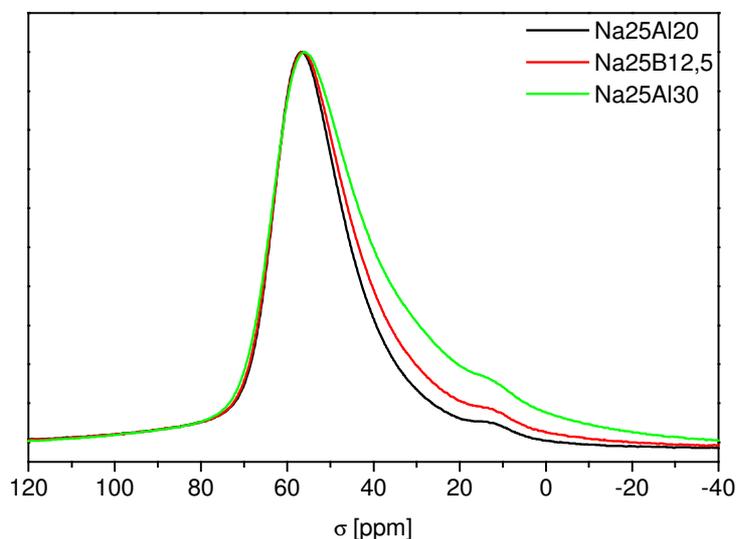


Abbildung 4.37: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der Gläser mit ansteigenden $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis

Tabelle 4.15: Chemische Verschiebung und relative Intensitäten für die entsprechenden Aluminiumbaugruppen berechnet aus den Spektrenfits der ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren

Glas und Al/Na-Verhältnis	σ [ppm]	I/I_{total} [%]	Koordination
Na25Al20 0,8	57	72	$[\text{AlO}_{4/2}]^-$ Tetraeder
	41	22	AlO_5
	16	6	$\text{AlO}_{6/2}$ -Oktaeder
Na25B12,5 1	57	68	$[\text{AlO}_{4/2}]^-$ Tetraeder
	41	24	AlO_5
	16	8	$\text{AlO}_{6/2}$ -Oktaeder
Na25Al30 1,2	56	64	$[\text{AlO}_{4/2}]^-$ Tetraeder
	39	25	AlO_5
	16	12	$\text{AlO}_{6/2}$ -Oktaeder

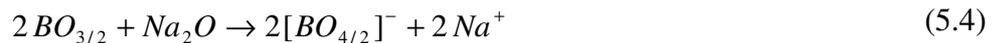
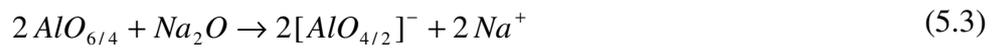
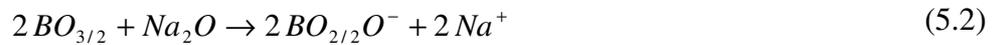
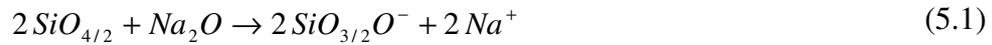
5 Diskussion der Ergebnisse

5.1 Die Glasstruktur

Um die Eigenschaften und die Eigenschaftsänderungen von Gläsern zu diskutieren, ist es sinnvoll eine Vorstellung der Glasstruktur zu entwickeln und den Einfluss, den die Änderung der Zusammensetzung auf die Glaseigenschaften hat, in Bezug auf die Änderungen der Glasstruktur zu sehen. An dieser Stelle soll eine strukturelle Vorstellung des Glases Na₂₅B_{12,5} entwickelt werden, dazu werden die bereits vorliegenden Ergebnisse [42] zu diesem Glas verglichen mit den Ergebnissen, die durch Strukturuntersuchungen an Natriumalumosilicat-, Natriumborosilicat- [94] und Natriumalumoboratgläsern [95,96] gewonnen wurden. Zuerst werden die Regeln erläutert, die beschreiben, auf welche Art und Weise die einzelnen Kationen in das Glas eingebaut werden und wie die entsprechenden Baugruppen untereinander vernetzt sind.

1. Das SiO₂ fungiert im Glas als Netzbildner und wird als SiO_{4/2}-Tetraeder eingebaut, wobei der Grad der Vernetzung der Tetraeder von der Anzahl der Trennstellensauerstoffe abhängt.
2. Das Al₂O₃ kann als sogenanntes Zwischenoxid zum einen als Netzwandler in Form von AlO_{6/4}-Oktaedern eingebaut werden oder als Netzbildner in vierfach koordinierten [AlO_{4/2}]⁻-Tetraedern, wobei die formale Ladung durch entsprechende Kationen (z.B. Alkalien und/oder Erdalkalien) kompensiert werden muss. Die Art des Einbaus von Aluminium in ein Netzwerk ist daher abhängig von der Anzahl der im Glas enthaltenen Ladungskompensatoren. Steht nicht genügend Alkali oder Erdalkali zur Verfügung, dann können die Al³⁺-Ionen auch als Tricuster [97,98] eingebaut werden.
3. Das dreiwertige Bor wird in das Netzwerk entweder in dreier Koordination als BO_{3/2} – wobei auch hier die Bildung von Trennstellensauerstoffen möglich ist entsprechend BO_{2/2}O⁻ (Metaborat) und BO_{1/2}O₂⁻ (Pyroborat) [99] – oder wenn Kationen zum Ladungsausgleich vorhanden sind vergleichbar dem Aluminium als [BO_{4/2}]⁻-Tetraeder eingebaut.
4. Das Natrium kann als Netzwandler sowohl zur Bildung von Trennstellensauerstoffen führen (Gleichung (5.1) und (5.2)), als auch zur

Ladungskompensation dienen und stabilisiert dadurch die $[\text{RO}_{4/2}]^-$ -Tetraeder (R = Al, B) entsprechend Gleichung (5.3) und (5.4) (siehe auch Abbildung 2.2).



Folgende Regeln für die Bildung von Baugruppen (z.B. $\text{SiO}_{4/2}$, $[\text{AlO}_{4/2}]^-$, $\text{BO}_{3/2}$) und deren Bindungen untereinander wurden aufgrund von Strukturuntersuchungen aufgestellt:

Bei dem Zusatz von Na_2O zu Alumoborat- oder Alumoborosilicatgläsern wird die Bildung von $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraedern der Bildung von $[\text{BO}_{4/2}]^-$ -Tetraedern vorgezogen [95,96]. Die Reaktion entsprechend Gleichung (5.3) erfolgt so lange, bis ein Al/Na-Verhältnis von 1 überschritten wird, das überschüssige Aluminium wird als $\text{AlO}_{6/4}$ -Oktaeder eingebaut. Erst ab einem Al/Na-Verhältnis < 1 kommt es zur Reaktion entsprechend Gleichung (5.4) [96].

^{11}B -, ^{27}Al - und ^{23}Na -NMR-Untersuchungen an Gläsern aus dem Natriumalumoborat-System (NAB) zeigen, dass die Bevorzugung der $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraederbildung nur in erster Näherung gilt [95,96]. Die Ergebnisse dieser Messungen weisen auf die Anwesenheit von $[\text{BO}_{4/2}]^-$ -Tetraedern hin trotz Al/Na-Verhältnissen von ≥ 1 , so dass ein kleiner Teil der Na^+ -Ionen trotz Überschuss an Aluminium entsprechend Gleichung (5.4) reagiert. Dafür sprechen auch die Ergebnisse, dass in Gläsern mit einem Überschuss an Natrium gegenüber Aluminium geringe Mengen an sechsfach koordinierten Al^{3+} -Ionen nachgewiesen wurden [95,96]. Des Weiteren entsprechen die von Bertmer und Züchner ermittelten Konzentrationen an sechsfach koordinierten Al^{3+} -Ionen in Gläsern mit Al/Na-Verhältnissen > 1 nicht den theoretischen Konzentrationen, die sich ergeben, wenn alle überschüssigen Al^{3+} -Ionen als Oktaeder eingebaut werden. Daher gehen sie davon aus, dass überschüssiges Aluminium in Form von Triclustern eingebaut wird [95,96]. Auch Hunold und Brückner [100] gehen aufgrund von Eigenschaftsänderungen von Natriumalumosilicatgläsern von oktaedrisch koordinierten Al^{3+} -Ionen erst bei Al/Na-Verhältnissen > 1 aus. Shelby [101] untersuchte diesbezüglich Lithiumalumosilicatgläser und kommt zu dem Schluss, dass Eigenschaftsänderungen, die für einen $\text{AlO}_{6/4}$ -Einbau sprechen, erst bei einem Al/Li-Verhältnis von 1,05 – 1,1 auftreten.

IR/Raman-Untersuchungen an Gläsern aus dem Natriumalumosilicat- (NAS) und dem Natriumborosilicat-System (NBS) zeigen, dass die Konzentration an Al-O-Si-Bindungen höher ist als die an B-O-Si-Bindungen in den entsprechenden Gläsern [94]. Dies wird bestätigt durch die Ergebnisse von XPS-Untersuchungen an Gläsern aus dem Natriumalumosilicat- und Natriumborosilicat-System [102]. Die Bildung von Sauerstoffbrückenbindungen Al-O-Si sind gegenüber B-O-Si also bevorzugt [94]. Dies lässt darauf schließen, dass NAS-Gläser eine höhere mikroskopische Homogenität aufweisen als die entsprechenden NBS-Gläser [94]. Auch die beschriebenen Subliquidus-Entmischungen in NBS-Gläsern [103,104] weisen darauf hin.

Bindungen zwischen $[\text{BO}_{4/2}]^-$, $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraedern bzw. Bindungen der Form $[\text{BO}_{4/2}]^- - [\text{AlO}_{4/2}]^-$ sind energetisch ungünstiger als Bindungen zwischen $\text{BO}_{3/2} - [\text{RO}_{4/2}]^-$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{B}$) [96,105,106], wobei die Bindung zwischen $[\text{BO}_{4/2}]^-$ und $\text{BO}_{3/2}$ bei entsprechend geringer Konzentration an $\text{BO}_{3/2}$ -Gruppen bevorzugt wird und demzufolge auch Bindungen zwischen Aluminiumtetraedern vorkommen können [95].

Für das Glas $\text{Na}_2\text{5B12,5}$ kann aufgrund der Ergebnisse der ^{27}Al -MAS-NMR (siehe Kap. 4.6), der Annahme, dass keine Trennstellensauerstoffe im Glas enthalten sind [42], und unter Berücksichtigung der oben getroffenen Aussagen eine Struktur entsprechend Abbildung 5.1 postuliert werden.

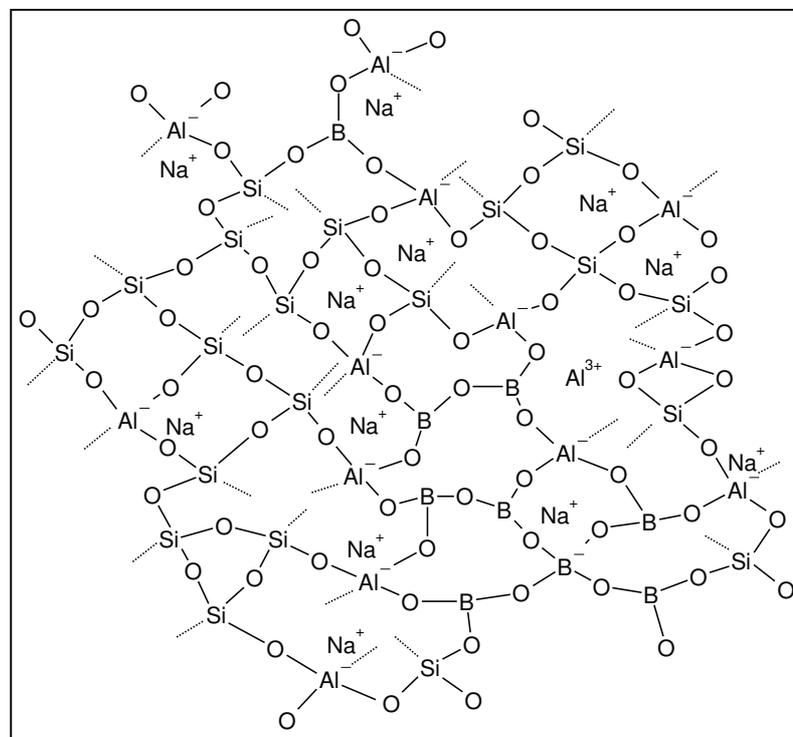


Abbildung 5.1: Mögliche Struktur des Glases $\text{Na}_2\text{5B12,5}$ (unterbrochene Linien stehen für Bindungen aus der Ebene heraus)

Die Anzahl der Sauerstoffbrücken zwischen Si und B wird unter dem Wert liegen, der einer statistischen Verteilung entsprechen würde, während die Anzahl der Si-O-Al-Verbindung höher sein wird, als bei einer statistischen Verteilung angenommen werden kann. Mit zunehmender Substitution von SiO_2 gegen B_2O_3 nimmt der Vernetzungsgrad der Glasstruktur ab, da das Bor hauptsächlich als $\text{BO}_{3/2}$ -Baugruppe eingebaut wird. Es ist möglich, dass bei der Abnahme des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses auch das Verhältnis von $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ zu $[\text{BO}_{4/2}]^-$ -Tetraedern abnimmt, also mehr Na^+ -Ionen zur Ladungskompensation von $[\text{BO}_{4/2}]^-$ -Baugruppen herangezogen werden. Die Natriumionen, die zur Ladungskompensation der $[\text{BO}_{4/2}]^-$ -Tetraeder dienen, sind stärker in das Netzwerk gebunden als Na^+ -Ionen, die für den Ladungsausgleich der $[\text{AlO}_{4/2}]^-$ -Tetraeder sorgen.

Für den Einbau von zweiwertigen Kationen Me^{2+} in die Netzwerkstruktur eines Natriumalumborasilicatglases gibt es vier prinzipielle Möglichkeiten, die zum einen von der Zusammensetzung des Glases und zum anderen von der Art der Me^{2+} -Ionen abhängen. Diese vier Anordnungsmöglichkeiten sind in Abbildung 5.2 dargestellt [107]. Die zweiwertigen Kationen können im Glas wie folgt angeordnet sein:

1. als Netzwerkwandler an zwei benachbarten Trennstellensauerstoffen (NBO)
2. koordiniert an einem NBO und an einem $[\text{RO}_{4/2}]^-$ -Tetraeder ($\text{R} = \text{B}, \text{Al}$) als Ladungskompensator
3. als Ladungskompensator an zwei $[\text{RO}_{4/2}]^-$ -Tetraedern
4. als Netzbildner in Form eines $[\text{MeO}_{4/2}]^{2-}$ -Tetraeders

Als $[\text{MeO}_{4/2}]^{2-}$ -Tetraedern können nur die zweiwertigen Kationen mit einer Feldstärke von mindestens 0,49 in das Glas eingebaut werden, d.h. Beryllium, Magnesium und Zink [108]. Sie können jedoch nur dann in vierfach-Koordination eingebaut werden, wenn der Überschuss an Ladungskompensatoren (Alkali- oder Erdalkaliionen) sehr groß ist. In den untersuchten Gläsern mit einem $\text{R}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis $\geq 1,5$ ist die Bildung von $[\text{MeO}_{4/2}]^{2-}$ -Tetraedern nicht wahrscheinlich.

Tabelle 5.1 enthält die Koordinationszahlen, Ionenradien und Dietzelschen Feldstärken für die zweiwertigen Kationen, die dem Grundglas $\text{Na}_25\text{B}_{12,5}$ im Austausch gegen SiO_2 zugesetzt wurden. Die Werte wurden aus [108] entnommen.

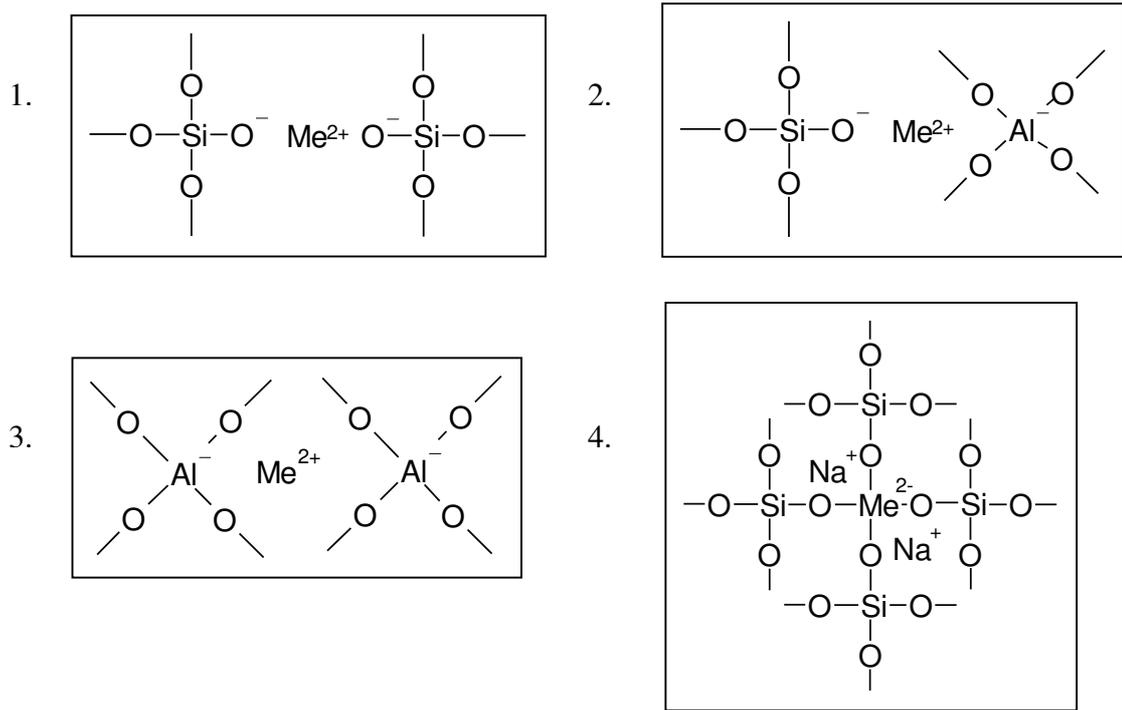


Abbildung 5.2: Anordnungsmöglichkeiten der zweiwertigen Kationen in der Glasstruktur [107]

Tabelle 5.1: Koordinationszahl, Ionenradius und Feldstärke einiger zweiwertiger Kationen [108]

Kationen	Koordinationszahl	Ionenradius [pm]	Feldstärke nach Dietzel
Mg^{2+}	4	78	0,51
	6		0,45
Ca^{2+}	6	106	0,35
	8		0,33
Ba^{2+}	8	143	0,24
Zn^{2+}	4	83	0,59
	6		0,52

5.2 Der Zusatz an zweiwertigen Kationen

Die Substitution von SiO_2 gegen zweiwertige Kationen MeO im Glas $\text{Na}_2\text{5B}_{12,5}$ ist in jedem Fall verbunden mit einem Anstieg der Dichte, wobei dieser Effekt der Dichteerhöhung innerhalb der Reihe $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Zn} < \text{Ba}$ zunimmt (siehe Kap. 4.3.1). Die Dichte der Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen ist in Abbildung 5.3 in Abhängigkeit von den Molmassen der Me^{2+} -Ionen dargestellt. Mit steigenden Molmassen der Me^{2+} -Ionen ist zunächst ein linearer Anstieg der Dichte zu beobachten, die Gläser mit BaO -Zusatz weichen von diesem linearen Verhalten jedoch leicht ab. Die Dichte ist nicht allein abhängig von der mittleren Molmasse des Glases, sondern auch von der Art und Weise wie das Netzwerk aufgebaut ist. Mit einem Ionenradius von 143 ppm ist das Ba^{2+} -Ion das größte der zugesetzten Me^{2+} -Ionen und führt aufgrund seiner hohen Raumbeanspruchung zu einer stärkeren Aufweitung der Netzwerkstruktur [[108,32].

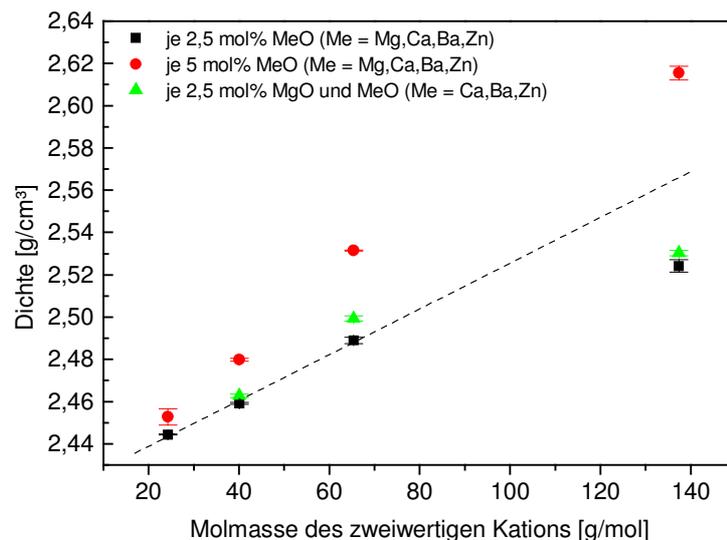


Abbildung 5.3: Dichte in Abhängigkeit der Molmassen der zugesetzten zweiwertigen Kationen Me^{2+}

Bei dem Ersatz von SiO_2 gegen MeO nimmt mit der Dichte der Gläser auch die Brechzahl zu. Auch hier steigt der Effekt innerhalb der Reihe $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Zn} < \text{Ba}$ an (siehe Kap. 4.5.1). Eine Darstellung der Brechzahl n_e in Abhängigkeit von den Molmassen der zugesetzten Kationen Me^{2+} ist in Abbildung 5.4 gezeigt.

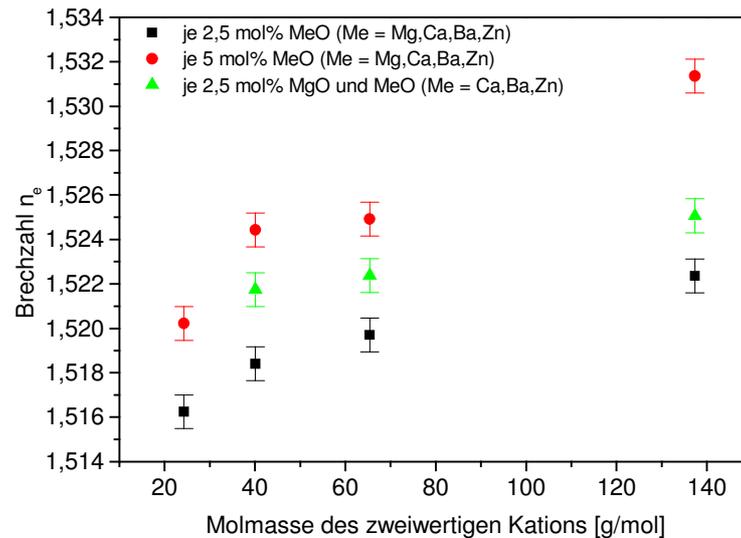


Abbildung 5.4: Darstellung der Brechzahl als Funktion der Molmassen der zugesetzten zweiwertigen Kationen Me^{2+}

Das Ansteigen der Transformationstemperaturen der Gläser und das Sinken der Viskosität der Schmelzen durch den Zusatz an zweiwertigen Kationen zum $Na_2O/Al_2O_3/B_2O_3/SiO_2$ -System auf Kosten des SiO_2 spricht generell für eine Auflockerung des Netzwerkes. Der Effekt der Senkung von T_g tritt besonders deutlich bei dem Zusatz von BaO auf (siehe Kap. 4.1.1). Ein Grund hierfür ist die - im Vergleich zu den anderen eingesetzten Me^{2+} -Ionen – geringe Feldstärke. So wirken die anderen Me^{2+} -Kationen aufgrund ihrer höheren Bindungskräfte bei tiefen Temperaturen verfestigend auf das Glasnetzwerk. Bei hohen Temperaturen kehrt sich der Effekt jedoch um und die kontrapolarisierende Wirkung der Kationen mit hohen Feldstärken führt zu einer rascheren Aufspaltung des Glasnetzwerkes also niedrigeren Viskositäten, die Gläser werden „kürzer“ [109]. Wahrscheinlich ist, dass der teilweise Ersatz des SiO_2 durch MeO zur Bildung von Trennstellensauerstoffen gemäß Abbildung 5.2.1 und 5.2.2 führt. Aufgrund der höheren Feldstärken bzw. Polarisierbarkeiten der Zn^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen und auch der Ca^{2+} -Ionen im Vergleich zum Ba^{2+} werden diese Trennstellensauerstoffe stärker überbrückt und die Änderungen in der Transformationstemperatur sind für die Gläser mit Zusatz an diesen Ionen geringer [32].

Der Zusatz von zweiwertigen Kationen zum $Na_2O/Al_2O_3/B_2O_3/SiO_2$ -System ist verbunden mit einer Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und der Diffusionskoeffizienten, sowie einer Zunahme der Aktivierungsenergien des Leitfähigkeitsprozesses (siehe Kap. 4.4.2). Dieser Effekt wird in der Literatur für Natriumsilicat- [110,111] und Alkalialumosilicatgläser [107,112-114] beschrieben. Hähnert und Hinz stellen für den Einfluss der Abnahme des K^+/Na^+ -Diffusionskoeffizienten bei 400 °C für Natriumsilicat- und Natriumalumosilicatgläser

folgende Reihenfolge für zweiwertige Kationen auf: $\text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$ [112-114]. Diese Reihenfolge wird in den Messungen, die im Rahmen dieser Arbeit stattfanden, nicht bestätigt. Der Effekt der Verringerung der elektrischen Leitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten fällt bei Zusatz von BaO wesentlich geringer aus, während sich der Zusatz von CaO am deutlichsten auswirkt (siehe Kap. 4.4.2).

Roling und Ingram [110,111] kamen bei Leitfähigkeitsmessungen und durch DMTA-Messungen an Natriumsilicatgläsern zu dem Ergebnis, dass die Mobilität der Natriumionen durch den Zusatz von Erdalkalien erheblich gesenkt wird. Bei dem Zusatz von zwei unterschiedlichen Arten an Erdalkalien verstärkt sich der Effekt der Leitfähigkeitsabnahme zusätzlich [110,111]. Auch bei denen in dieser Arbeit untersuchten Gläsern konnte festgestellt werden, dass das Einbringen zweier unterschiedlicher Me^{2+} -Kationen verbunden ist mit einer deutlicheren Abnahme der Leitfähigkeit und des Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu den Gläsern, die nur eines dieser Me^{2+} -Ionen in gleicher Konzentration enthalten (siehe Kap. 4.4.2). Roling und Ingram [110] sprechen von einem Erdalkalimischeffekt ähnlich dem Alkalimischeffekt. Zur Begründung führen sie das Modell der dynamischen Struktur an [115,116]. Dieses Modell geht davon aus, dass Kationen unterschiedlicher Art entsprechend ihrer Größe und ihrer physiko-chemischen Eigenschaften (z.B. Elektronennegativität und Feldstärke) die Lochplätze im Glas formen. Bei dem Sprung der Kationen in ein Loch, welches zuvor von einer anderen Kationenart besetzt war, benötigt es eine höhere Aktivierungsenergie um die Umgebung anzupassen. Mit Hilfe des Modells der dynamischen Struktur lässt sich auch die generell beobachtete Abnahme von Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient bei Zufuhr von Me^{2+} -Ionen zum Grundglas Na25B12,5 erklären.

In Abbildung 5.5 ist die Abhängigkeit zwischen der elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C und dem Diffusionskoeffizienten bei 400 °C dargestellt. Es ist eine annähernd lineare Abhängigkeit erkennbar, wobei das Glas Na25Zn2 deutlich von diesem Verhalten abweicht.

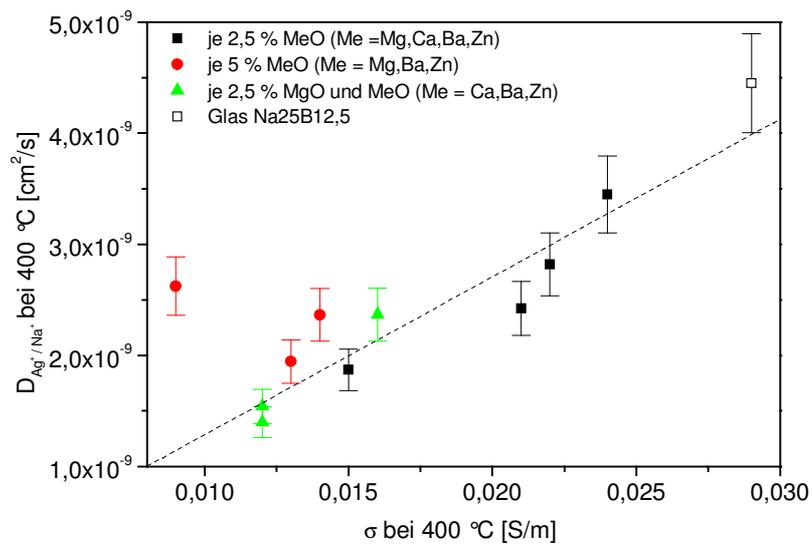


Abbildung 5.5: Darstellung der Ag/Na-Interdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C für die Gläser mit Zusatz an MeO

Die Konzentrationen an Silber nach dem 14-tägigen Ionenaustausch für die Gläser mit Zusatz an zweiwertigen Kationen entsprechen in etwa der Konzentration an Silber, die im Glas Na25B12,5 erzielt werden kann (siehe Kap. 4.4.2). Da die maximal einstellbare Brechzahldifferenz Δn wesentlich von der maximalen Konzentration an Silber abhängt, liegen die Werte für Δn der Gläser mit MeO mit $0,1254 \pm 0,0013$ im Bereich des Wertes von Glas Na25B12,5 ($0,1264 \pm 0,0013$), lediglich Glas Na25Ba1 und Na25Zn2 weisen geringfügig höhere Brechzahldifferenzen auf ($0,1347 \pm 0,0014$).

Jedoch wird deutlich, dass insbesondere für die Gläser mit CaO und BaO die Transmission der ausgetauschten Gläser signifikant abnimmt und die Lage der Absorptionskante dieser Gläser zu höheren Wellenlängen verschoben wird (siehe Kap. 4.5.1). Wie in Kap. 2.2.2 beschrieben kann dieser Effekt durch die Reduktion von Silberionen zu metallischen Silber erklärt werden. Als ein Grund für die vermehrt auftretende Reduktion von Silberionen beschreibt Araujo [39,40] die Anwesenheit von Trennstellensauerstoffen im Glas (siehe auch Kap. 2.2.2). Daher kann das Sinken der Transmission und die Verschiebung der Absorptionskante zu höheren Wellenlängen als ein Indiz zur Bildung von Trennstellensauerstoffen durch die Substitution von SiO_2 gegen MeO gesehen werden.

5.3 Die Erhöhung der B_2O_3 - und Al_2O_3 -Konzentration

Die Abnahme der Viskosität, der Transformationstemperatur und der Dichte mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen bei konstanten Al_2O_3/Na_2O -Verhältnis wird für beide Glassysteme beobachtet (siehe Kap. 4.1.2 und 4.3.2.). Eine Erklärung hierfür kann in dem Einbau von B_2O_3 als dreifach-koordiniertes $BO_{3/2}$ in das Glasnetzwerk gesehen werden. Die $SiO_{4/2}$ -Tetraeder werden durch $BO_{3/2}$ -Baugruppen ersetzt, die nur über drei Polyederecken verknüpft sind. Dadurch kommt es zur Auflockerung des Netzwerkes.

Auch die geringfügige Abnahme der Brechzahl, die bei der Substitution von SiO_2 gegen B_2O_3 beobachtet wird (siehe Kap. 4.5.2), kann durch die sinkende Dichte bzw. die Auflockerung des Netzwerkes erklärt werden. Auf eine Verfestigung der Glasstruktur durch die gleichzeitige Substitution von SiO_2 gegen Na_2O und Al_2O_3 zu gleichen Teilen weisen die höheren Transformationstemperaturen, Dichten und Brechzahlen der Gläser mit vergleichbaren B_2O_3 -Konzentrationen hin (siehe Kap. 4.1.2, 4.3.2, 4.3.4 und 4.5.2).

Die Substitution von SiO_2 gegen Al_2O_3 und damit das Ansteigen des Al_2O_3/Na_2O -Verhältnisses im Glassystem mit 25 mol% Na_2O von 0,8 auf 1 und 1,1 bewirkt zuerst eine Zunahme der Viskosität, der Transformationstemperatur, der Dichte und der Brechzahl (siehe Kap. 4.1.3, 4.3.3, 4.5.3). dies spricht für die Verfestigung des Glasnetzwerkes. Entsprechendes gilt auch für die Erhöhung des Al_2O_3/Na_2O -Verhältnisses bei den Gläsern mit 30 mol% Na_2O von 1 auf 1,08. Der Trend ist jedoch für beide Glassysteme rückläufig, wenn das Al/Na -Verhältnis $> 1,1$ wird. Dies impliziert, dass trotz fehlender Ladungskompensatoren in Form von Na^+ -Ionen zusätzliches Al_2O_3 bis zu einem Al/Na -Verhältnis von 1,1 als $[AlO_{4/2}]^-$ -Tetraeder eingebaut wird und/oder es zur Bildung von Triclustern kommt, wie es in Kapitel 5.1 beschrieben ist. Bei dem Zusatz von Al_2O_3 über ein Verhältnis von 1,1 hinaus fungiert das überschüssige Al_2O_3 dann als Netzwerkwandler und wird als $AlO_{6/4}$ -Oktaeder in die Netzwerkstruktur eingebaut und lockert diese auf.

Als Kristallphase wird sowohl in den Gläsern mit 25 mol% Na_2O als auch mit 30 mol% Na_2O eine $NaAlSiO_4$ -Phase ausgeschieden (siehe Kap. 4.2.1). Es konnte festgestellt werden, dass durch die Substitution von SiO_2 gegen B_2O_3 oder Al_2O_3 in beiden Glassystemen die Kristallisationsgeschwindigkeit erheblich abnimmt (siehe Kap. 4.2.3, 4.2.4). In Abbildung 5.6 ist die Kristallisationsgeschwindigkeit bei 900 °C als Funktion des $([Al_2O_3] + [B_2O_3]) / [Na_2O]$ -Verhältnisses dargestellt.

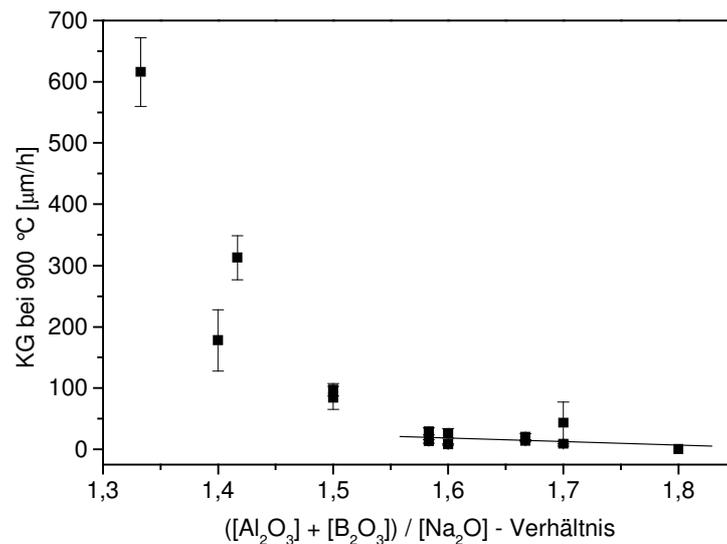


Abbildung 5.6: Kristallisationsgeschwindigkeit bei 900 °C als Funktion des $([Al_2O_3] + [B_2O_3]) / [Na_2O]$ -Verhältnisses (ausgeschiedene Kristallphase = $NaAlSiO_4$)

Ein Absinken des $([Al_2O_3] + [B_2O_3]) / [Na_2O]$ -Verhältnisses ist zuerst mit einem linearen Ansteigen der Kristallisationsgeschwindigkeit verbunden. Wird ein Verhältnis von 1,5 erreicht, dann kommt es zu einem signifikanten Sprung und die Kristallisationsgeschwindigkeit steigt drastisch an. Mit zunehmender Substitution von SiO_2 gegen B_2O_3 nimmt auch die Viskosität der Gläser stetig ab (siehe Kap. 4.1.2), daher ist die Abnahme der Kristallisationsgeschwindigkeit bei einer konstanten Viskosität, die in Bezug auf das Ziehen der Linsenstäbe angebracht ist, um einiges deutlicher ausgeprägt als die Abnahme bei konstanter Temperatur (siehe Kap. 4.1.2). Dieser Effekt kann durch die zunehmende Abweichung der Glaszusammensetzung von der Zusammensetzung der ausgeschiedenen Kristallphase ($NaAlSiO_4$) erklärt werden [117]. Das Verhältnis $Na_2O : Al_2O_3 : SiO_2$ entspricht im Kristall 1 : 1 : 2 und steht einem Verhältnis von 1 : 1 : 1,6 im Glas $Na_{25}B_{10}$ bzw. 1 : 1 : 1 im Glas $Na_{30}B_{10}$ gegenüber, mit steigenden B_2O_3 - und Al_2O_3 -Konzentrationen entfernt sich das Verhältnis im Glas stetig weiter von dem des Kristalls.

Die hydrolytische Beständigkeit der Gläser mit 25 und 30 mol% Na_2O sinkt mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen. Die Gläser mit 30 mol% Na_2O besitzen eine deutlich geringere hydrolytische Beständigkeit als die mit 25 mol% Na_2O (siehe Kap. 4.3.2, 4.3.4). Diese Abhängigkeit von der Zusammensetzung spiegelt sich deutlich in Abbildung 5.7 wider, in welcher der Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion vom $[Na_2O] / (2 * [Al_2O_3] + [SiO_2])$ -Verhältnis dargestellt ist.

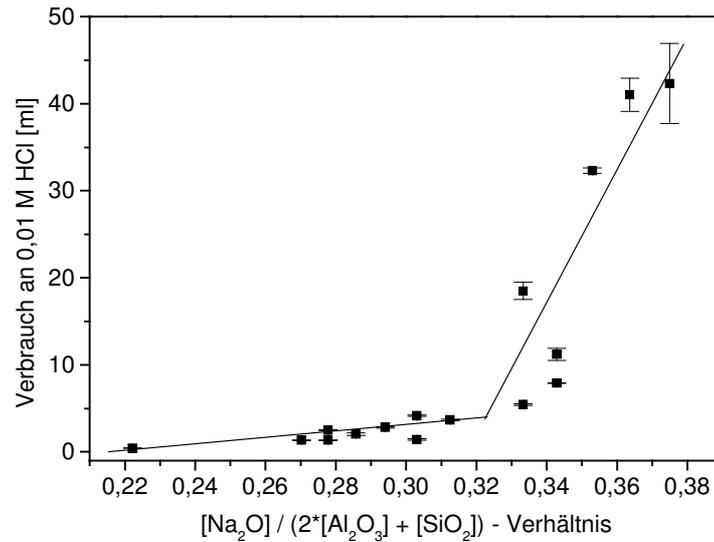


Abbildung 5.7: Verbrauch an 0,01 M HCl als Funktion des $[\text{Na}_2\text{O}]/(2*[\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{SiO}_2])$ -Verhältnisses

Ein Ansteigen des $[\text{Na}_2\text{O}]/(2*[\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{SiO}_2])$ -Verhältnisses bis etwa 0,34 ist verbunden mit einer geringen, annähernd linearen Abnahme der chemischen Beständigkeit. Ab einem $[\text{Na}_2\text{O}]/(2*[\text{Al}_2\text{O}_3]+[\text{SiO}_2])$ -Verhältnis von $\geq 0,34$ steigt der Verbrauch an 0,01 M Salzsäure drastisch an und die chemische Beständigkeit dieser Gläser sinkt erheblich. Für die chemische Beständigkeit der Gläser gilt ebenfalls: Je fester die Struktur der Gläser, desto höher ist deren Beständigkeit [118]. Die Erhöhung der Al_2O_3 -Konzentration für die Gläser mit 25 mol% Na_2O von 20 bis auf 27,5 mol% und für die Gläser mit 30 mol% Na_2O von 30 auf 32,5 mol% ist verbunden mit einer Zunahme der chemischen Beständigkeit (siehe Kap. 4.3.3). Eine weitere Erhöhung der Al_2O_3 -Konzentration auf ein $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis $> 1,1$ resultiert in beiden Glassystemen in einem Anstieg des Verbrauches an 0,01 M HCl. Dies unterstützt die Annahme einer Netzwerkverfestigung durch den Zusatz an Al_2O_3 bis zu einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,1 für die Gläser mit 25 mol% Na_2O bzw. 1,07 für die Gläser mit 30 mol% Na_2O und einem Einbau von sechsfach koordinierten Al^{3+} -Ionen bei der Substitution von SiO_2 über diese $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisse hinaus.

Da sowohl die elektrische Leitfähigkeit als auch der Diffusionskoeffizient von der Mobilität der Natriumionen abhängen, werden sie zusammen diskutiert. Die Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und der Diffusionskoeffizienten bzw. der Anstieg der entsprechenden Aktivierungsenergien mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen wird in beiden Glassystemen beobachtet (siehe Kap. 4.4.3). Eine Auflockerung des Netzwerkes ist in den meisten Fällen mit der Erhöhung der Ladungsträgermobilität bzw. mit der Abnahme der Aktivierungsenergie verbunden. Bei den untersuchten Gläsern kommt es jedoch trotz Auflockerung des

Netzwerkes zu einer Abnahme der Mobilität der Ladungsträger. Denkbar ist, dass aufgrund der Erhöhung der B_2O_3 -Konzentration die Abstände der Löcher zunehmen und es dadurch zu einer Erhöhung der Sprungdistanz kommt. Eine zweite Möglichkeit wäre, dass bei der Senkung des Al_2O_3/B_2O_3 -Verhältnisses $[BO_{4/2}]^-$ -Tetraeder im Austausch gegen $[AlO_{4/2}]^-$ -Tetraeder eingebaut werden und die Na^+ -Ionen an diese stärker gebunden sind.

Die Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Selbstdiffusionskoeffizient der Ladungsträger ist in der Nernst-Einstein-Gleichung beschrieben (siehe Kap. 2.3). Abbildung 5.8 zeigt die Ag/Na-Interdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C.

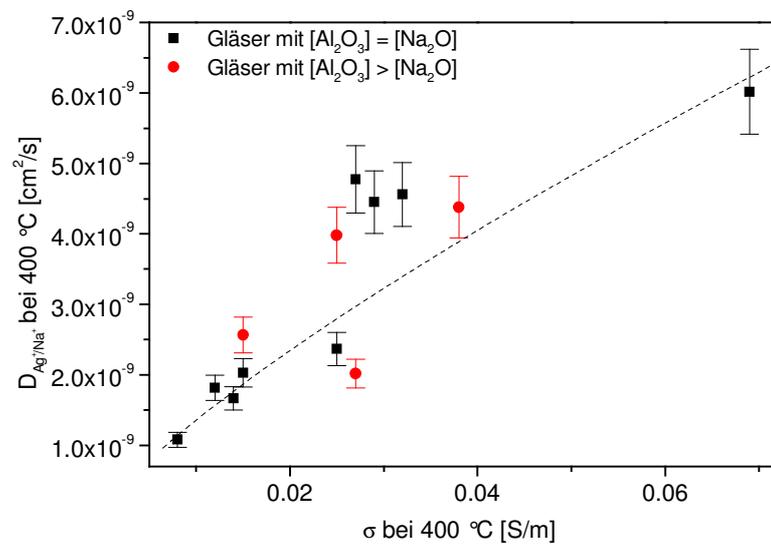


Abbildung 5.8: Darstellung der Ag/Na-Interdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei 400 °C

Es besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen beiden, so dass durch Messungen der Leitfähigkeit bereits im Vorfeld gute Vorhersagen über die Größe des Interdiffusionskoeffizienten und damit über den Austauschprozess getroffen werden können.

In Abbildung 5.9 sind die maximal einstellbaren Brechzahldifferenzen in Abhängigkeit von der Dichte der Gläser mit einem Al_2O_3/Na_2O -Verhältnis von 1 nach dem 14-tägigen Ionenaustausch dargestellt. Die Brechzahldifferenzen sind stark abhängig von der Konzentration an Silberionen im Glas und demzufolge abhängig von der Konzentration an Natriumionen, die sich am Austausch beteiligen. Die Brechzahldifferenzen von 0,1002 bis 0,1264 für die Gläser mit 25 mol% Na_2O sind demzufolge auch kleiner als die Brechzahldifferenzen der Gläser mit 30 mol% Na_2O ($\Delta n = 0,1330 - 0,1630$). Da mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen die Silberkonzentration im Glas nach dem 14-tägigen Austausch kontinuierlich abnehmen, sinken auch die maximal im Glas einstellbaren Brechzahldifferenzen mit steigenden B_2O_3 -Konzentrationen (siehe Kap. 4.4.3 und 4.5.2). Dies

geht auch deutlich aus Abbildung 5.9 hervor. Gleichzeitig wird die Absorptionskante mit steigender Silberoxidkonzentration zu längeren Wellenlängen verschoben, für die Gläser mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 dargestellt in Abbildung 5.10.

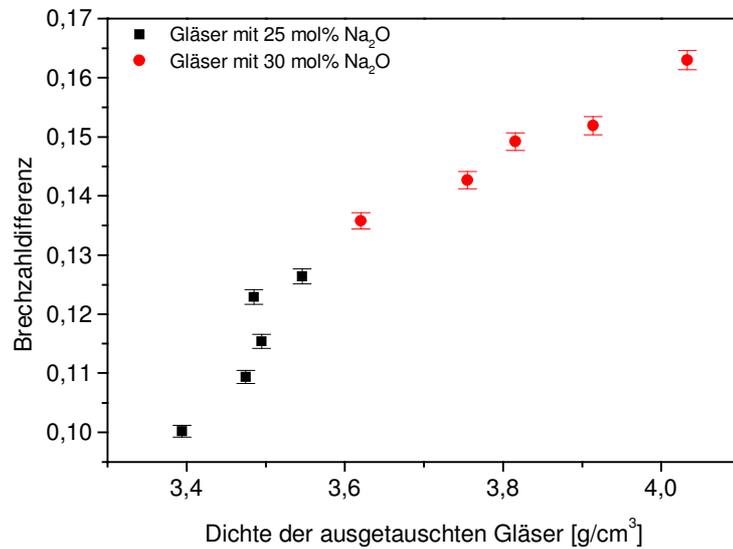


Abbildung 5.9: Brechzahldifferenz in Abhängigkeit der Dichte nach dem 14-tägigen Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch (für die Gläser mit $[\text{Al}_2\text{O}_3] = [\text{Na}_2\text{O}]$)

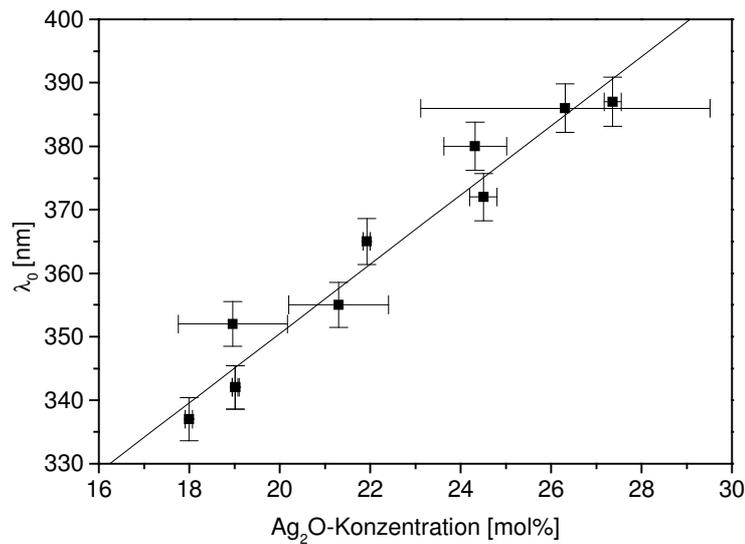


Abbildung 5.10: Lage der Absorptionskante nach dem Ionenaustausch für 14 d als Funktion der maximalen Ag_2O -Konzentration für die Gläser mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1

6 Zusammenfassung

Mikrooptische Gradientenindexlinsen zeichnen sich gegenüber sphärischen Linsen durch ihre planen optischen Oberflächen, leichte Montierbarkeit und gute Miniaturisierung aus. Diese Eigenschaften verschaffen den Gradientenindexlinsen Vorteile bei der Anwendung im Bereich der Hochleistungsdiodenlasertechnik, der Mikrosystemtechnik und der Endoskopie.

Silicatgläser sind aufgrund ihrer hohen chemischen Beständigkeit, ihrer hervorragenden optischen Eigenschaften und ihrer mechanischen Stabilität besonders geeignet für die Herstellung solcher Linsen. Die benötigten Brechzahldifferenzen werden durch Ionenaustauschprozesse in den Linsen eingestellt. Für Gradientenindexlinsen mit hohen Brechzahldifferenzen werden Kationen mit hoher Polarisierbarkeit in das Glas eingebracht. Hierbei hat sich vor allen Dingen der Na^+/Tl^+ -Ionenaustausch bewährt, dem aber aufgrund der hohen Toxizität der Thalliumverbindungen Grenzen in der Anwendung gesetzt sind. Der Ersatz von Thallium gegen Silber führt bei einem Na^+/Ag^+ -Ionenaustausch zu ähnlich hohen Brechzahldifferenzen ohne die Nachteile der umwelt- und gesundheitsschädigenden Thalliumverbindungen.

Das Potential der Silberionen zur Reduktion zum metallischen Silber ist besonders in Anwesenheit von Trennstellensauerstoffen recht hoch. Damit verbunden ist eine Abnahme der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich, somit wird die Anwendung von silberhaltigen Linsen in diesem Spektralbereich eingeschränkt. Um dem entgegenzuwirken sollte das Glas frei sein von Trennstellensauerstoffen, gleichzeitig muss die Konzentration an austauschbaren Kationen (Na^+) hoch sein, um die Einstellung hohe Brechzahldifferenzen und ausreichend hoher Diffusionskoeffizienten zu gewährleisten. Durch die Einführung von Al_2O_3 in ein Natriumsilicatglas werden die durch Natrium verursachten Trennstellensauerstoffe durch die Bildung von $[\text{AlO}_{4/2}]$ -Tetraeder, deren Ladungsausgleich durch die Natriumionen gewährleistet wird, abgebaut. Theoretisch ist ein Minimum an Trennstellensauerstoffen bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 gegeben. In der Praxis liegt dieses Minimum oft bei leicht höheren $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnissen, wie auch bei den untersuchten Gläsern nachgewiesen wurde. Da die Viskosität von Natriumalumosilicatgläsern mit hohen Konzentrationen an Al_2O_3 und SiO_2 sehr hoch ist, wird B_2O_3 zu dem Glas gegeben, um die Schmelz- und Verarbeitungstemperaturen zu senken.

Unter diesen Gesichtspunkten wurde ein Glas der Zusammensetzung 25 mol% Na_2O , 25 mol% Al_2O_3 , 12,5 mol% B_2O_3 und 37,5 mol% SiO_2 entwickelt und bezüglich seiner Eignung zur Herstellung von Gradientenindexlinsen mittels Na^+/Ag^+ -Ionenaustausch in vorangegangenen

Arbeiten bereits eingehend untersucht. Als hauptsächliches Problem bei der Verwendung dieses Glassystems gestaltete sich die hohe Kristallisationsneigung des Glases während des Stabziehprozesses.

Das Hauptziel der Arbeit bestand daher darin durch Modifikation der Glaszusammensetzung die Kristallisationsneigung des Glassystems zu reduzieren ohne dabei die für den Ionenaustausch wesentlichen Eigenschaften zu ändern. Des Weiteren wurden Glaszusammensetzungen untersucht, die es ermöglichen höhere Brechzahldifferenzen als bisher ($\Delta n > 0,125$) im Glas einzustellen.

Von dem Grundglassystem 25 mol% Na₂O, 25 mol% Al₂O₃, 12,5 mol% B₂O₃ und 37,5 mol% SiO₂ ausgehend wurde untersucht, wie sich Zusätze an MgO, CaO, BaO und ZnO auf die Glaseigenschaften auswirken. In den Glassystemen mit 25 mol% Na₂O, 25 mol% Al₂O₃, 10 mol% B₂O₃ und 40 mol% SiO₂, sowie 30 mol% Na₂O, 30 mol% Al₂O₃, 10 mol% B₂O₃ und 30 mol% SiO₂ wurde die B₂O₃-Konzentration im Austausch gegen SiO₂ schrittweise erhöht und die resultierenden Glaseigenschaften bestimmt. Die Auswirkungen der Erhöhung des Al₂O₃/Na₂O-Verhältnisses auf die Glaseigenschaften waren ebenfalls Gegenstand der Untersuchungen.

Als relevante Glaseigenschaften wurden das Kristallisationsverhalten, die Viskosität, die Brechzahl und die Transmission, die Diffusionskoeffizienten und die hydrolytische Beständigkeit untersucht. Der Na⁺/Ag⁺-Ionenaustausch wurde in Natrium-/Silbernitratmelzen durchgeführt. Zum einen wurden Gläser mit homogener Silberverteilung im Volumen hergestellt, zum anderen wurden Gläser mit Silberbrechzahlprofilen erzeugt. Da es sich um einen 1 : 1-Ionenaustausch handelt und eine lineare Abhängigkeit der Brechzahl von der Silberkonzentration nachgewiesen werden konnte, wurden die aufgenommenen Brechzahlprofile zur Modellierung der Diffusionskoeffizienten verwendet. Der Zusammenhang zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Diffusionskoeffizient wurde untersucht.

Der Zusatz von zweiwertigen Kationen ist verbunden mit einer Abnahme der Transformationstemperaturen der Gläser und der Viskosität der Schmelzen, sowie einem Anstieg der Dichte und der Brechzahl und einer Verbesserung der chemischen Beständigkeit. Der Effekt der Dichte- und Brechzahlzunahme kann gut mit den steigenden Molmassen der zweiwertigen Kationen korreliert werden.

In allen untersuchten Gläsern wurde eine NaAlSiO₄-Phase ausgeschieden. Der Zusatz zweiwertigen Kationen war verbunden mit geringfügig kleineren Kristallisationsgeschwindigkeiten der Gläser gegenüber dem Grundglas Na25B12,5 bezogen

auf eine konstante Viskosität, mit Ausnahme der Gläser mit Zusatz an 2,5 und 5 mol% BaO. Die Kristallisationsneigung dieser Gläser ist aber nach wie vor hoch. Die elektrischen Leitfähigkeiten und die Diffusionskoeffizienten der Gläser mit MeO-Zusatz sind kleiner als die des Grundglases. Es wurde ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen beiden Größen gefunden. Die maximale Konzentration an Silber nach dem Ionenaustausch entspricht in etwa der, die im Grundglas eingestellt werden kann, und liegt bei maximal 85 - 90 % der Na₂O-Konzentration in den Gläsern vor dem Austausch. Von Nachteil ist die signifikante Abnahme der Transmission nach dem Ionenaustausch bei den Gläsern mit MeO, besonders ausgeprägt ist dieser Effekt bei Zusatz von CaO und BaO.

Die Substitution von SiO₂ gegen B₂O₃ ist mit einer Abnahme der Transformationstemperatur der Gläser und der Viskosität der Glasschmelzen verbunden. Die Transformationstemperaturen der Gläser mit höheren Na₂O-Konzentrationen und vergleichbaren B₂O₃-Konzentrationen bzw. die Viskositäten dieser Glasschmelzen sind höher als die der Gläser mit 25 mol% Na₂O. Des Weiteren sinkt die Dichte und die Brechzahl mit steigenden B₂O₃-Konzentrationen in beiden Glassystemen annähernd linear. Auch hier ist die Substitution von SiO₂ gegen Na₂O und Al₂O₃ zu gleichen Teilen mit höheren Dichten und Brechzahlen verbunden. Die Kristallisationsgeschwindigkeit kann durch die Erhöhung der B₂O₃-Konzentration gesenkt werden. In beiden Glassystemen kann die Kristallisationsneigung bei einer B₂O₃-Konzentration von 20 mol% nahezu vollständig unterdrückt werden. Auch bei der Betrachtung der viskositätsabhängigen Kristallisationsgeschwindigkeit werden durch die Erhöhung der B₂O₃-Konzentration in beiden Glassystemen erheblich kleinere Werte erzielt. Die Kristallisationsneigung in den Gläsern mit 30 mol% Na₂O ist höher als die in den Gläsern mit 25 mol% Na₂O. Durch die Erhöhung der Na₂O- und der B₂O₃-Konzentration kommt es zu einer drastischen Verschlechterung der hydrolytischen Beständigkeit. Ein Maximum im Verbrauch an 0,01 M Salzsäure tritt bei den Gläsern mit 25 mol% bei einer B₂O₃-Konzentration von 17,5 mol% auf. Die elektrische Leitfähigkeit und der Ag⁺/Na⁺-Interdiffusionskoeffizient sinken mit steigender Substitution von SiO₂ gegen B₂O₃. Die Gläser mit höheren Na₂O-Konzentrationen besitzen höhere Leitfähigkeiten und Ag⁺/Na⁺-Interdiffusionskoeffizienten. Bei der Erhöhung der B₂O₃-Konzentration nimmt die Selektivitäts- bzw. Gleichgewichtskonstante zwischen Glas und Nitratschmelze ab. In beiden Glassystemen sinkt demzufolge die maximale Konzentration an Silberionen im Glas nach dem Austausch mit steigenden B₂O₃-Konzentrationen von etwa 90 % auf 70 % der Na₂O-Konzentration vor dem Austausch. Dadurch nehmen auch die Brechzahldifferenzen mit steigender Substitution von SiO₂ gegen B₂O₃ ab. In den Gläsern mit

einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 und 25 mol% Na_2O können Brechzahldifferenzen von 0,1264 – 0,1004 eingestellt werden. Die Brechzahldifferenzen für die Gläser mit einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 und 30 mol% Na_2O liegen zwischen 0,1630 – 0,1358.

Bei der Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses für die Gläser mit 25 mol% von 0,8 auf 1,2 ist bis zu einem Verhältnis von 1,1 ein Anstieg in der Transformationstemperatur und der Viskosität der Glasschmelzen zu verzeichnen. Bei einem Verhältnis $> 1,1$ kommt es wiederum zur Abnahme der Transformationstemperatur und der Viskosität. Dieses Verhalten mit der Bildung eines Maximums bei einem $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1,1 zeigt sich auch bei der Dichte, der hydrolytischen Beständigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit. Die Brechzahl steigt mit zunehmender Substitution von SiO_2 gegen Al_2O_3 . Der Ag^+/Na^+ -Interdiffusionskoeffizient nimmt bei der Erhöhung des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnisses von 1 auf 1,1 zuerst nur leicht ab, wird das Verhältnis von 1,1 auf 1,2 erhöht sinkt der Interdiffusionskoeffizient um mehr als die Hälfte. Dieser Verlauf mit Erhöhung der Al_2O_3 -Konzentration zeigt sich auch bei der Konzentration an Silberionen nach dem Ionenaustausch und der Brechzahldifferenzen. Die Konzentration an Silberionen im Glas nach dem Ionenaustausch beträgt für die Gläser mit 25 mol% Na_2O und 12,5 mol% B_2O_3 90 bis 63 % der Na_2O -Konzentration und die Brechzahldifferenzen liegen zwischen 0,1264 – 0,1043.

Für die Gläser mit 30 mol% Na_2O wird das $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ -Verhältnis von 1 über 1,08 auf 1,17 erhöht. Ein Maximum bei einem Verhältnis von 1,08 ist nur bei der Viskosität der Glasschmelze deutlich ausgeprägt. Die hydrolytische Beständigkeit weist bei diesem Verhältnis ein Minimum auf. Die Transformationstemperatur, die Dichte und die Brechzahl nehmen für das Glassystem mit 30 mol% mit steigender Al_2O_3 -Konzentration zu, während die elektrische Leitfähigkeit, der Ag^+/Na^+ -Interdiffusionskoeffizient, die maximale Konzentration an Silberionen nach dem Austausch und die Brechzahldifferenzen abnehmen. In den Gläsern mit 30 mol% Na_2O und 15 mol% B_2O_3 werden 82 bis 62 % der Na^+ -Ionen während des Ionenaustausches durch Ag^+ -Ionen ersetzt. Die maximal einstellbaren Brechzahldifferenzen liegen zwischen 0,1492 und 0,1330.

Als optimierte Glaszusammensetzung für die Herstellung von Gradientenindexlinsen mit Brechzahldifferenzen zwischen 0,12 und 0,13 kann ein Glas mit 25 mol% Na_2O , 27,5 mol% Al_2O_3 , 12,5 – 15 mol% B_2O_3 und 32,5 – 35 mol% SiO_2 angesehen werden, für Brechzahldifferenzen zwischen 0,14 und 0,15 dementsprechend ein Glas mit 30 mol% Na_2O , 32,5 mol% Al_2O_3 , 12,5 – 15 mol% B_2O_3 und 22,5 – 25 SiO_2 .

7 Literatur

- 1 T. Yamagashi, *Fabrication of new gradient-index rod lens with high performance*. J. Non-Cryst. Solids 47, (1982): p. 283.
- 2 T. H. Tomkins, *Rigid endoscopic relay systems: a comparative study*. Appl. Opt. 35, (1996): p. 6674.
- 3 S. Gloeckner, *Micro-opto-mechanical beam deflectors*. Opt. Eng. 36, (1997): p. 1339.
- 4 T. A. Birks, *2*2 Single-mode fiber routing switch*. Opt. Lett. 21, (1996): p. 722.
- 5 P. Loosen, *High-power diode-lasers and their direct industrial applications*. Laser Diodes and Applications, Proc. SPIE 2382, (1995): p. 78.
- 6 S. Eguchi, A. Kannke, M. Ilamoto, *Selective formation of gradient-index profiles inside a planar polymer substrate by lithographic technique*. Appl. Opt 33, (1994): p. 8078.
- 7 M. A. Pickering, *Gradient infrared optical material prepared by chemical vapor deposition process*. Appl. Opt. 25, (1986): p. 3364.
- 8 Y. Koike, *Plastic axial gradient-index lens*. Appl. Opt. 24, (1985): p. 4321.
- 9 I. Heinemann, G. H. Frischat, *The sodium transport mechanism in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ glass determined by the Chemla experiment*. Phys. Chem. Glasses 34, (1993): p. 255.
- 10 R. Terai, *The mixed alkali effect in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{Cs}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ glasses*. J. Non-Cryst. Solids 6, (1971): p. 121.
- 11 G. H. Frischat, *Sperrwirkung ionenausgetauschter Glasoberflächen*. Glastechn. Ber. 44, (1971): p. 113.
- 12 G. H. Frischat, *Selbstdiffusion in Gläsern*. Glastechn. Ber. 52, (1979): p. 143.
- 13 C. Kaps, *Peculiarities of alkali/thallium ion exchange in oxide glasses: aspects of thermodynamics and kinetics for generation of optical waveguide layers*. J. Non-Cryst. Solids 123, (1990): p. 315.
- 14 J. Jackel, Appl.Phys. Lett. 37, (1980): p. 739.
- 15 T. Izawa, *Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates*. Appl.Phys. Lett. 21, (1972): p. 584.
- 16 T. Findakaly, *Glass waveguides by ion exchange: a review*. Opt. Eng. 24, (1985): p. 244.
- 17 L. Ross, *Integrated optical components in substrate glasses*. Glastechn. Ber. 62,

- (1989): p. 285.
- 18 B. Messerschmidt, B. L. McIntyre, S. N. Houde-Walter, C. H. Hsieh, *Ionic mobility in an ion exchanged silver-sodium boroaluminosilicate glass for micro-optics applications*. J. Non-Cryst. Solids 217, (1997): p. 264.
- 19 B. Messerschmidt, B. L. McIntyre, S. N. Houde-Walter, *Desired concentration-dependent ion exchange for micro-optic lenses*. Appl. Opt. 35, (1996): p. 5670.
- 20 B. Messerschmidt, T. Possner, R. Goering, *Colorless gradient index cylindrical lenses with high numerical apertures by silver-ion exchange*. Appl. Opt. 34, (1995): p. 7825.
- 21 B. Messerschmidt, U. Possner, S. N. Houde-Walter, *Fabrication tolerances and metrology requirements for ion-exchanged micro-optic lenses: What's good enough?* Appl. Opt. 36, (1997): p. 8145.
- 22 A. Feltz, P. Popp, C. Kapps, R. Göring, *Optisches Glas mit hohen Kationendiffusions-koeffizienten*. (18.03.1986), DE 3608967 A1.
- 23 T. Possner, G. Schreiter, R. Müller, *Special glass for integrated and microoptics* Glastechn. Ber. 64, (1991): p. 185.
- 24 C. Kaps, A. Feltz, R. Göring, P. Popp, *Verfahren zur Erzeugung großer Brechzahlunterschiede in kompakten Gläsern*. (30.09.1985), DD 269615 A1.
- 25 J. Yamsguchi, S. Kittaka, *Graded Index Lens*. (01.12.2000), EP 1106586 A1.
- 26 S. N. Houde-Walter, J. M. Inman, A. J. Dent, G. N. Greaves, *Sodium and silver environments and ion-exchange process in silicate and aluminosilicate glasses*. J. Phys. Chem. 97, (1993): p. 9330.
- 27 G. A. Spierings, M. J. Bommel, *Ag⁺-Na⁺ ion exchange in boroaluminosilicate glasses*. J. Non-Cryst. Solids 113, (1989): p. 37.
- 28 T. Possner, G. Schreiter, *Herstellung von Multimodewellenleitern durch Ag⁺-Na⁺-Ionenaustausch in Spezialglas 25C und deren optische Charakterisierung*. Dissertation, FSU-Jena, (1989).
- 29 S. N. Houde-Walter, B. L. McIntyre, *Dependence of refractive index on silver concentration in gradient-index glass*. J. Non-Cryst. Solids 107, (1989): p. 316.
- 30 B. Messerschmidt, *Mikrooptische Gradientenindexkomponenten hoher numerischer Apertur - Physikalische Aspekte der Ionenaustauschprozesse, Modellierung und Charakterisierung*, Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertation (1999)
- 31 J. M. Inman, J. L. Bentley, S. N. Houde-Walter, *Modeling ion-exchanged glass photonics: the modified quasi-chemical diffusion coefficient*. J. Non-Cryst. Solids

- 191, (1995): p. 209.
- 32 H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. 3. Auflage (1988), Berlin: Springer-Verlag.
- 33 M. L. Huggins, *The refractive index of silicate glasses as a function of composition*. J. Opt. Soc. Am. 30, (1940): p. 495.
- 34 S. D. Fantone, *Refractive index and spectral models for gradient-index materials*. Appl. Opt. 22, (1983): p. 432.
- 35 M. L. Huggins, K.-H. Sun, *Calculation of density and optical constants of glass from its composition in weight percentage*. J. Am. Ceram. Soc. 26, (1943): p. 4.
- 36 D. S. Kindred, *Gradient-index silver alumina phosphate glasses by exchange of Na^+ for Ag^+* . Appl. Opt. 29, (1990): p. 4051.
- 37 J. E. Samuels, D. T. Moore, *Gradient-index profile control from mixed molten salt*. Appl. Opt. 29, (1990): p. 4042.
- 38 S. Ohmi, H. Sakai, S. Nakayama, Y. Yoneda, T. Itzumitani, *Gradient-index rod lens made by a double ion-exchange process*. Appl. Opt. 27, (1988): p. 496.
- 39 R. Araujo, M. D. Trotter, *High silver borosilicat glasses*. WO 02/14233 A1 (21.02.2002).
- 40 R. Aurajo, *Colorless glasses containing ion-exchanged silver*. Appl. Opt. 25, (1992): p. 5221.
- 41 G. H. Frischat, *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*. (1975), Aedermannsdorf: Trans Tech.
- 42 C. Kaps, W. Fliegel, *Sodium/Silver ion exchange between a non-bridging oxygen-free boroaluminosilicate and nitrate melts*. Glastechn. Ber. 64, (1991): p. 199.
- 43 A. J. Burggraaf, J. Cornelissen, *The strengthening of glass by ion-exchange Part I*. Phys. Chem. Glasses 5, (1964): p. 123.
- 44 R. Terai, *Self-diffusion of sodium ions and electrical conductivity in sodium aluminosilicate glasses*. Phys. Chem. Glasses 10, (1969): p. 146.
- 45 Y. H. Yun, P. J. Bray, *Nuclear magnetic resonance studies of glasses in the system $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$* . J. Non-Cryst. Solids 27, (1978): p. 363.
- 46 V. Rothmund, G. Kornfeld, *Der Basenaustausch in Permutit*. Z. Anorg. Allg. Chem. 103, (1918): p. 129.
- 47 A. G. Keenan, K. Notz, F. L. Wilox, *Pyrex membrane potential in binary nitrate melts*. J. Phys. Chem. 72, (1968): p. 1085.
- 48 R. H. Doremus, *Electrical potential of glass electrodes in molten salts*. J. Phys.

- Chem. 72, (1968): p. 2877.
- 49 R. H. Doremus, *Glass Science*. (1973), New York: Wiley.
- 50 K. H. Stern, *Membrane potentials of fused silica in molten salts*. J. Phys. Chem. 74, (1970): p. 1323.
- 51 K. H. Stern, *The effect of anions on sodium-determined glass - membrane potentials in molten salts*. J. Phys. Chem. 74, (1970): p. 1329.
- 52 H. M. Garfinkel, *Ion-Exchange equilibrium between glass and molten salts*. J. Phys. Chem. 72, (1968): p. 4175.
- 53 V. V. Moiseev, *Ion exchange and constitution of glass*. J. Non-Cryst. Solids 42, (1980): p. 589.
- 54 B. Locardi, A. Lama, *A thermodynamic approach to glass - molten salt exchange process*. Phys. Chem. Glasses 11, (1970): p. 71.
- 55 G. Eisenmann, *Biophys. J.* 2, (1962): p. 259.
- 56 R. H. Doremus, *Ion exchange in glasses*. In: J. A. Marinsky: Ion exchange Vol 2 (1969), New York: Dekker. 20.
- 57 T. Forland, *Fused Salts*. (1964), New York: McGraw-Hill.
- 58 A. Fick, *Über Diffusion*. *Analen der Physik und Chemie* 170, (1855): p. 59.
- 59 J. B. Fourier, *Theorie analytique de la chaleur (1822)*. (1955), New York: Dover Publ.
- 60 J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. 2. Aufl. ed. (1975), New York: Oxford University Press.
- 61 E. Rasch, W. Hinrichsen, *Über eine Beziehung zwischen elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur*. *Z. Elektrochem.* 14, (1908): p. 41.
- 62 J. M. Stevels, *The electrical properties of glass*. In: S. Fluege Handbuch der Physik 20 (1957), Berlin: Springer-Verlag. 350.
- 63 A. B. Lidiard, *Ionic Conductivity*. In: S. Fluege Handbuch der Physik 20 (1957), Berlin: Springer-Verlag.
- 64 W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*. (1995), New York: J. Wiley & Sons.
- 65 H. Jain, *Measurement of electrical conductivity of glasses*. In: C. J. Simmons Experimental techniques of glass science (1993), Ohio: Am. Ceram. Soc.
- 66 O. L. Anderson, D. A. Stuart, *Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods*. *J. Am. Ceram. Soc.* 37, (1954): p. 573.
- 67 B. B. Owen, *The electrical properties of glasses*. In: W. Van Gool, Fast ion

- transport in solids (1973), Amsterdam. p. 372.
- 68 D. E. Day, *Mixed alkali glasses*. J. Non-Cryst. Solids 21, (1976): p. 343.
- 69 J. A. Isard, *The mixed alkali effect in glass*. J. Non-Cryst. Solids 1, (1969): p. 235.
- 70 M. D. Ingram, *Ionic conductivity in glass*. Phys. Chem. Glasses 28, (1987): p. 215.
- 71 M. Tomazawa, *Alkali ionic transport in mixed alkali glasses*. J. Non-Cryst. Solids 152, (1993): p. 59.
- 72 G. Tammann, *Der Glaszustand*. (1933), Leipzig: L. Voss Verlag.
- 73 D. Turnbull, *Formation of crystal nuclei in liquid metals*. J. Appl. Phys. 21, (1950): p. 1022.
- 74 D. R. Uhlmann, *Crystal growth in glass-forming systems - a review*. In: L. L. Hench, S. W. Freiman: *Advances in nucleation and crystallisation in glasses* (1971), Columbus (Ohio): Am. Ceram. Soc. 91.
- 75 G. Partridge, *An overview of glass ceramics I*. Glass Technol. 35, (1994): p. 116.
- 76 G. Partridge, *An overview of glass ceramics II*. Glass Technol. 35, (1994): p. 171.
- 77 S. M. Ohlberg, D. V. Strichler, J. Am. Ceram. Soc. 45, (1962): p. 170.
- 78 H. Kirschner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rüttelmethode - Eine Einführung*. 5. Auflage ed, ed. Trieder. (1994), Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft GmbH.
- 79 R. Göring, M. Rothardt, *Application of refracted near-field technique to multimode planar and channel waveguides in glass*. J. Opt. Commun. 7, (1986): p. 82.
- 80 M. J. Saunders, *Optical fiber profiles using the refracted near-field technique: a comparison with other methods*. Appl. Opt. 20, (1981): p. 1645.
- 81 W. Karthe, *Integrierte Optik*. (1991), Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G.
- 82 S. Hecht-Mijic, *Brechzahländerung durch Ionenaustausch in strukturierten Glasbauteilen*, Techn.-Universität Ilmenau, Dissertation (2003).
- 83 D. Goedeke, *Untersuchungen zum Lichtabsorptions- und Emmisionsverhalten silicatischer Gläser bei Temperaturen bis 1400 °C*. Friedrich-Schiller-Universität Jena, Dissertaion (2002)
- 84 E. Kordes, *Lichtdispersion, ultraviolette Eigenschwingungen und Lichtdurchlässigkeit im Ultraviolett von oxydischen Gläsern I*. Glastechn. Ber. 38, (1965): p. 242.
- 85 R. J. Kirkpatrick, T. Dunn, S. Schramm, K. . Smith, R. Oestrike, G. Turner, *Magic-Angle Sample-Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of glasses: a*

- review. In: G. Wolfram, A.Revez: Structure and bonding in non-crystalline solids. (1986), NY: Plenum Press: p. 303.
- 86 P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*. (1990). VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim.
- 87 E. Hallas, U. Haubenreißer, M. Hähnert, D. Müller. *NMR-Untersuchungen an Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Gläsern mit Hilfe der chemischen Verschiebung von ²⁷Al-Kernen*. Glastechn. Ber. 56, (1983): p. 63.
- 88 J. J. Fitzgerald, *Solid-State NMR Spectroscopy of inorganic materials*. (1998). Washington: American Chemical Society.
- 89 G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F. G. Wihsmann, M. Mägi, A. Samson, E. Lippmaa. *Structural studies of calcium aluminosilicate glasse by high solid state ²⁹Si and ²⁷Al magic angle spinning nuclear magnetic resonance*. Phys. Chem. Glasses 26, (1985): p. 157.
- 90 G. Kunath-Fandrei, D. Ehrt, C. Jäger, *Progress in structural elucidation of glasses by ²⁷Al and ¹¹B satellite transition NMR spectroscopy*. Z. Naturforsch. 50a, (1995): p. 413.
- 91 P.J. Bray, E. J. Holupka, *The potential of NMR techniques for studies the effects of thermal history on glass structure*. J. Non-Cryst. Solids 71, (1985): p. 411.
- 92 S. Sen, Z. Xu, J. F. Stebbins, *Temperature dependent structural changes in borate, borosilicate and boroaluminate liquids: high-resolution ¹¹B, ²⁹Si and ²⁷Al NMR studies*. J. Non-Cryst. Solids 226, (1998): p. 29.
- 93 DIN/ISO719, *Wasserbeständigkeit von Glasgrieß bei 98 °C*. (12/1998).
- 94 E. I. Kamitsos, J. A. Kapoutsis, H. Jain, C.H. Hsieh, *Vibrational study of the role of trivalent ions in sodium trisilicate glass*. J. Non-Cryst. Solids 171, (1994): p. 31.
- 95 M. Bertmer, L. Züchner, J. C. C. Chan, H. Eckert, *Short and medium range order in sodium aluminoborate glasses. 2. site connectivities and cation distributios studies by rotational echo double resonance NMR spectroscopy*. J. Phys. Chem. B 104, (2000): p. 6541.
- 96 L. Züchner, J. C. C. Chan, W. Müller-Warmuth, H. Eckert, *Short range and site connectivities in sodium aluminoborate glass: 1. quantification of local environments by high-resolution ¹¹B, ²³Na and ²⁷Al solid-state NMR*. J. Phys. Chem. B 102, (1998):p. 4495.
- 97 E. D. Lacy, *Aluminium in glasses and in melts*. Phys. Chem. Glasses 4, (1963): p. 234.

- 98 T. D. Taylor, G. E. Rindone, J. Am. Ceram. Soc. 4, (1947): p. 692.
- 99 P. J. Bray, M. L. Lui, *NMR study and bonding in glasses*. In: G. E. Walrafen, A. G. Revesz, Structure and bonding in glasses (1986), NY: Plenum Press. p. 285.
- 100 K. Hunold, R. Brückner, *Physikalische Eigenschaften und struktureller Feinbau von Natrium-Alumosilicatgläsern und -schmelzen*. Glastechn. Ber. 53, (1980): p. 149.
- 101 J. E. Shelby, *Viscosity and thermal expansion of lithium aluminosilicate glasses*. J. Appl. Phys. 49, (1978): p. 5885.
- 102 D. M. Zirl, S. H. Garofalini, J. Am. Ceram. Soc. 73, (1990): p. 2848.
- 103 A. Flügel, C. Rüssel, *Kinetics of phase separation in a 6.5 Na₂O*33.5 B₂O₃*60 SiO₂ glass*. Glass Sci. Technol. 73, (2000): p. 73.
- 104 A. Flügel, C. Rüssel, *Graded pore size ion exchange of phase-separated 6.5 Na₂O*33.5 B₂O₃*60 SiO₂*. Glass Sci. Technol. 73, (2000): p. 204.
- 105 R. Araujo, *Statistical mechanical model of boron coordination*. J. Non-Cryst. Solids 42, (1980): p. 209.
- 106 T. Abe, *Borosilicate glasses*. J. Am. Ceram. Soc. 35, (1952): p. 284.
- 107 W. Müller, M. Hähnert, *Zum Mechanismus des Alkalitransports in Gläsern*. Silikattechnik 32, (1981): p. 55.
- 108 W. Vogel. *Glaschemie*. 3. Auflage (1992) Berlin Heidelberg: Springer-Verlag
- 109 A. Dietzel, *Strukturchemie des Glases*. Naturwissenschaften 29 (1941): p. 537.
- 110 B. Roling, M. D. Ingram. *Mixed alkaline-earth effects in ion conducting glasses*. J. Non-Crystal. Solids 265. (2000): p. 113.
- 111 B. Roling, M. D. Ingram. *Determination of divalent cation mobilities in glass by dynamic mechanical thermal analysis (DMTA): evidence for cation coupling effects*. Solid State Ionics 105. (1998): p. 47.
- 112 M. Hähnert, W. Hinz, W. Müller. *Zum Kationenaustausch in Silicatgläsern (II)*. Silikattechnik 20, (1969): p. 8.
- 113 M. Hähnert, W. Hinz. *Zum Kationenaustausch in Silicatgläsern (III)*. Silikattechnik 20, (1969): p. 116.
- 114 W. Müller, M. Hähnert, E. Gehrke. *Elektrische Leitfähigkeit von MeO-haltigen Natriumsilicatgläsern*. Silikattechnik 32. (1981): p. 117.
- 115 A. Bunde, M. D. Ingram, P. Maass. *The dynamic structure model for ion transport in glasses*. J. Non-Crystal. Solids 172 – 174. (1994): p. 1222.
- 116 A. Bunde, K. Funke, M. D. Ingram. *A unified site relaxation model for ion mobility*

- in glassy materials*. Solid State Ionics 86 – 88. (1996): p. 1311.
- 117 S. Hornschuh, C. Rüssel. *Glasses for preparation of gradient index lenses in the system Na₂O/Al₂O₃/B₂O₃/SiO₂ – hydrolytic durability, thermal and optical properties*. Glass Sci. Technol. (2004), in Druck
- 118 H. J. Oel, H. A. Schaeffer. *Glas: Leitfaden zur Vorlesung Glas und Keramik II*. 2. Aufl. (1981), Erlangen

Herrn Prof. C. Rüssel danke ich für die Möglichkeit, diese Dissertation am Otto-Schott-Institut für Glaschemie anfertigen zu können, die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit.

Für das Erstellen des Zweitgutachtens danke ich Frau Prof. D. Stachel.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Otto-Schott-Institutes für deren Hilfsbereitschaft und Unterstützung bedanken, insbesondere bei Angelika Hacker, Delia Brauer und Ruzha Harizanova für das angenehme Arbeitsklima und die ständige Diskussionsbereitschaft.

Mein besonderer Dank gilt:

Frau G. Möller für die Bearbeitung zahlreicher Proben,

Frau E. Wagner und Frau S. Ebbinghaus für die Messung der Röntgendiffraktogramme,

Frau G. Lösche für die Durchführung der DTA-Messungen,

Herrn B. Keinert für die Durchführung der Brechzahl- und Viskositätsmessungen,

Frau B. Hartmann für die Aufnahme der Transmissionsspektren.

Ich danke den Mitarbeiter des industriellen Kooperationspartners, der Firma GRINTECH GmbH Jena, insbesondere Herrn Dr. B. Messerschmidt, Herrn U. Possner und Herrn Dr. T. Possner für die fruchtbare Zusammenarbeit, die Durchführung der Ionenaustauschversuche und die Aufnahme der Brechzahlprofile.

Dem Bundesministerium für Bildung und Forschung danke ich für die finanzielle Unterstützung des Projektes „GRIMOS,, im Rahmen des Wachstumskernes „Fanimat“.

Meiner Familie danke ich für den steten moralischen Beistand und die finanzielle Unterstützung, die sie mir über die gesamte Studienzeit gewährt haben. Danken möchte ich auch meinem Freund Alvimar Assis Campos für seine Geduld, sein Vertrauen und die schönen gemeinsamen Stunden.

Selbständigkeitserklärung

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

Jena, den 29.11.2004

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Sandra Hornschuh
geboren am 23. Februar 1978 in Erfurt
Familienstand ledig

Schulbildung

1984 – 1988 Grundschule Ingersleben
1988 – 1991 Oberschule Neudietendorf
1991 – 1996 staatl. Gymnasium Neudietendorf
06/1996 Abschluss: Abitur

Studium

1996 – 2001 Fachrichtung Chemie (Umweltchemie) an der
Friedrich-Schiller-Universität Jena
08/1999 – 11/1999 Forschungsarbeit an der Universität Lund (Schweden)
09/2001 Abschluss: Diplomchemikerin (Umweltchemie)
2001 - 2004 Promotionsstudium am Otto-Schott-Institut für Glaschemie
der Friedrich-Schiller-Universität Jena
02/2004 – 05/2004 Forschungsaufenthalt am Departamento de Engenharia de
Materiais der Universidade Federal de São Carlos, Brasilien

Jena, den 29.11.2004