

Eigenschaften von niedrigschmelzenden Phosphatgläsern¹⁾

Janis Vaivads

Lehrstuhl für Silikatechnologie, Technische Universität Riga (Lettland)

Rudolf Weißmann

Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik), Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen

Zwar ist P_2O_5 als glasbildendes Oxid gut bekannt, jedoch hat reines P_2O_5 -Glas (im Gegensatz zum SiO_2 -Glas) keine technische Bedeutung wegen seiner außerordentlich hohen Hygroskopizität. Dagegen lassen sich mehrkomponentige Phosphatgläser schmelzen, die eine praktische Anwendung finden. Die Anzahl der Zweistoffsysteme $R_xO_y-P_2O_5$, die Glasbildung zeigen, beträgt 27 [1]. R ist ein Element der Gruppen I bis VI des Periodensystems. Die Schmelztemperaturen der Alkali- und Erdalkaliphosphatgläser sind niedriger als die der entsprechenden Silicate, da die chemische Bindung in den Phosphatsystemen einen höheren ionischen Anteil hat. Entsprechend sind auch die Transformations- und Erweichungstemperaturen niedriger (Tabelle 1).

In Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad n der Phosphatanionen unterscheidet man im kristallinen Zustand Mono- (Ortho-) PO_4^{3-} , Di- (Pyro-) $P_2O_7^{4-}$, Tri-, Tetra-, usw. und Oligo-, Poly- $(PO_3)_\infty$ sowie Ultraphosphate. Dieselbe Zusammensetzung wie Polyphosphate (lineare Kettenstruktur) haben auch Meta- (Zyklo-) oder Ringphosphate ($n = 3$ bis 8). Ultraphosphate haben eine vernetzte Kettenstruktur.

Glasartig erstarren bei normaler Abkühlung nur Schmelzen mit Poly-, Meta- oder Ultraphosphat-Zusammensetzung. Dieses Merkmal der Glasbildung in binären Phosphatsystemen kann für eine Vorhersage der Glasbildung in ternären und mehrkomponentigen Systemen genutzt werden. Dazu berechnet man die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Bildung möglicher binärer Verbindungen ausgehend von der Zusammensetzung des Rohstoffgemenges. Dazu wertet man die Reaktionsprodukte und ihre Mengenverhältnisse hinsichtlich ihrer thermodynamischen Bildungswahrscheinlichkeit aus. Falls Poly-, Meta- und/oder Ultraphosphate oder andere Verbindungen (z. B. Silicate) entstehen, die als binäre Verbindungen Gläser bilden, kann eine Glasbildung beim Erstarren der betreffenden Schmelze mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Natürlich besitzt eine solche Prognose nur qualitativen Charakter, da die Glasbildung ein kinetischer Vorgang ist.

Eingegangen am 12. August 1996.

¹⁾ Posterpräsentation während der 70. Glastechnischen Tagung vom 3. bis 5. Juni 1996 in Cottbus.

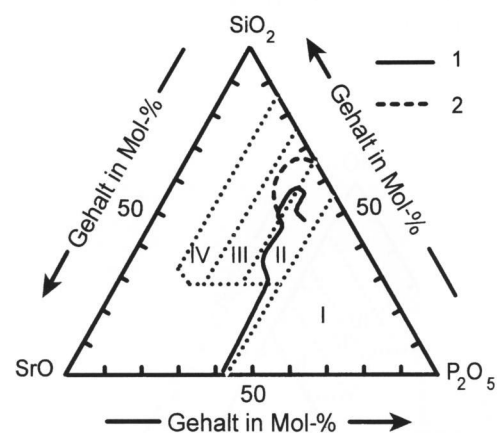


Bild 1. Glasbildungsbereich im Dreistoffsystem $SrO-SiO_2-P_2O_5$. Prognose der Glasbildung auf der Basis von: $Sr(PO_3)_2 + SiP_2O_7$ (Bereich I); SiP_2O_7 (Bereich II); $SiP_2O_7 + SiO_2$ (Bereich III); SiO_2 (Bereich IV); experimentell ermittelte Grenze des Glasbildungsbereiches: Kurve 1 – bei $1200^\circ C$ (Haltezeit 1 h), Kurve 2 – bei $1400^\circ C$ (Haltezeit 1 h).

Auf diese Weise wurde die Glasbildung von Dreistoffsystemen $RO-SiO_2-P_2O_5$ bzw. $RCO_3-SiO_2-H_3PO_4$ untersucht, wobei $R =$ Strontium und Barium war [2]. Im Strontium-Silicophosphatsystem sind als binäre Verbindungen sechs Strontiumphosphate, drei Strontiumsilicate und Siliciumpyrophosphat SiP_2O_7 bekannt. Die Kombination dieser Produkte ergibt insgesamt 55 Reaktionen. Diese Reaktionen wurden für 51 verschiedene Rohstoffgemische (in 10-Mol%-Schritten) in dem zu untersuchenden Zusammensetzungsbereich analysiert, d.h. insgesamt $55 \times 51 = 2805$ Reaktionen. Die Ergebnisse sind in Bild 1 zusammengefaßt.

Im System $BaO-SiO_2-P_2O_5$ bilden sich sechs Bariumphosphate, fünf Bariumsilicate und SiP_2O_7 , also 12 binäre Verbindungen, die in allen möglichen Kombinationen 83 Reaktionen ergeben. Die Glasbildungsanalyse wurde an 56 Rohstoffgemischen durchgeführt, d.h. für insgesamt $83 \times 56 = 4648$ Reaktionsgleichungen. Bild 2 zeigt, daß auch in diesem Fall gute Übereinstimmung mit dem Experiment in dem überprüften Temperaturbereich beobachtet wurde.

Tabelle 1. Transformationstemperaturen, T_g , und Wärmeausdehnungskoeffizienten, α , einiger Phosphatgläser (nach [1])²⁾

binäre Systeme	T_g bzw. T_g -Bereich (in °C) für die binären Systeme	T_g - und α -Werte für die Glaszusammensetzung $50R_xO \cdot 50P_2O_5$ ³⁾	
		T_g in °C	α in $10^{-7} K^{-1}$
Li ₂ O–P ₂ O ₅	335	335	145
Na ₂ O–P ₂ O ₅	130 bis 290	275 bis 280	203 bis 289
K ₂ O–P ₂ O ₅	113 bis 158	–	–
Ag ₂ O–P ₂ O ₅	154	154	195
MgO–P ₂ O ₅	500 bis 585	544 bis 563	68 bis 80
CaO–P ₂ O ₅	400 bis 540	518 bis 540	96 bis 110
ZnO–P ₂ O ₅	212 bis 520	520	67 bis 70
BaO–P ₂ O ₅	314 bis 470	462 bis 470	134 bis 145
PbO–P ₂ O ₅	133 bis 297	297	135

²⁾ Die für eine bestimmte Verbindung angegebenen Werte unterscheiden sich oft erheblich, da die untersuchten Eigenschaften abhängig sind einerseits vom Wassergehalt (der aber oft nicht bekannt ist und nach einigen Angaben sogar 10 bis 20 Mol% erreichen kann) und andererseits von der Schmelztemperatur und -dauer, die die chemische Zusammensetzung infolge der hohen Verdampfung von P₂O₅ und Alkaliphosphaten verändern.

³⁾ R_x steht für die unter binären Systemen aufgeführten Elemente.

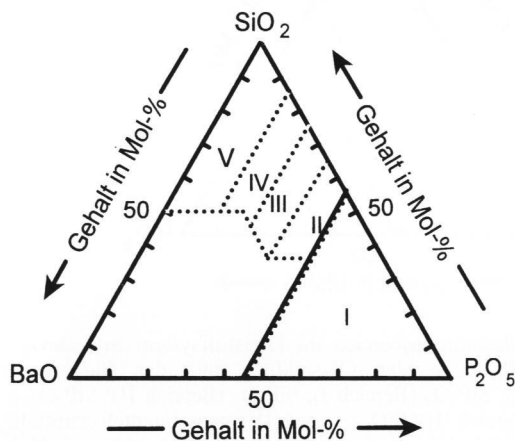


Bild 2. Glasbildungsbereich im Dreistoffsystem BaO–SiO₂–P₂O₅. Prognose der Glasbildung auf der Basis von: Ba(PO₃)₂ + SiP₂O₇ (Bereich I); SiP₂O₇ (Bereich II); SiP₂O₇ + BaSi₂O₅ (Bereich III); SiP₂O₇ + SiO₂ + BaSi₂O₅ (Bereich IV); SiO₂ + BaSi₂O₅ + SiP₂O₇ (Bereich V). Durchgezogen ist die experimentell ermittelte Grenze des Glasbildungsbereiches bei 1200 °C (Haltezeit 1 h).

Phosphatgläser haben eine Reihe von Eigenschaften, die für praktische Anwendungen vorteilhaft sind. Die Phosphatglasmatrix bietet eine geordnetere Nahordnungsstruktur für eingebaute Aktivator-Ionen als Silicatgläser. Deshalb sind mit Ionen Seltener Erden dotierte Phosphatgläser als Lasermaterialien von großem Interesse [3]. Auf Phosphatglasbasis gibt es athermale Gläser für Hochleistungslaser und Wärmeschutzgläser, die im IR-Bereich stark absorbieren. Die UV-Absorptionskante der Phosphatgläser ist zu kurzen Wellenlängen hin verschoben, deshalb eignen sie sich besonders als UV-Fenster. Auf der Basis von Metaphosphaten von Aluminium und anderen leichten Elementen sind optische Gläser mit niedriger Brechzahl und guter Wasser- und Verwitterungsbeständigkeit bekannt. Mit Silberionen dotierte Metaphosphatgläser finden in der γ -Strahlendosimetrie Anwendung. Wenn auch die Phosphatglä-

ser für ihre geringe chemische Beständigkeit bekannt sind, gegen Flußsäure sind sie beständiger als Silicatgläser, was im Spezialfall ausgenutzt werden kann.

In neuerer Zeit haben Phosphatgläser wieder Interesse aufgrund ihrer niedrighschmelzenden Eigenschaften gefunden. Anwendungen eröffnen sich in den Bereichen bleifreie Lötgläser, Glasuren und Emails, Antioxidationschichten für Stahl, Niob und seine Legierungen, bleifreie Glasfritten für Dickschichtpasten oder als Füllmaterial in Kompositen mit hochschmelzenden organischen Polymeren.

Neben den genannten Vorteilen haben reine Phosphatgläser auch schwerwiegende Nachteile:

- geringe chemische Beständigkeit und bei hoch-P₂O₅-haltigen Gläsern sogar hygroskopisches Verhalten,
- relativ hohe Kristallisationsneigung,
- starker Angriff der Phosphatglasschmelzen auf Feuerfest- und Tiegelmateriale,
- hohe Verdampfungsverluste beim Schmelzen.

Zur Minderung und sogar Beseitigung dieser Nachteile haben sich Zusätze von anderen glasbildenden Oxiden (SiO₂, B₂O₃, GeO₂, V₂O₅ und Al₂O₃) bewährt. Die Forschungsergebnisse am Lehrstuhl für Silikatechnologie der TU Riga zeigen, daß z. B. lithium-, barium, lanthan- und aluminiumhaltige Silicophosphatgläser für Neodym-Glaslaser günstige Spektral- und Lumineszenzeigenschaften haben, besonders wenn der Wassergehalt des Glases mittels Fluoridzugabe während des Schmelzvorganges reduziert wird.

Im System Na₂O–Al₂O₃–SiO₂–P₂O₅ kann man Glasuren mit effektiver Trübung, guter Oberflächenqualität und hohem Glanz herstellen, die für dichtgebrannte Erzeugnisse aus carbonatarmem Ton geeignet sind.

Aus Bariumborat- und Alumo-Silicophosphat-Systemen können Antioxidations- und Isolieremails zum Schutz von Nioblegierungen (bis 800 °C) hergestellt werden. Im Vakuum eingebrannt, behalten sie ihre Eigenschaften bei Hochtemperaturanwendung über 1000 h an Luft oder im Vakuum bei. Andere Glaszusammenset-

zungen können als Emails für Eisen-Kobaltlegierungen dienen, die die einzelnen Bleche der Transformatorenkerne untereinander verbinden, gleichzeitig elektrisch isolieren und keine Gase bei 650 bis 700 °C Betriebstemperaturen freisetzen.

Auf der Basis von Barium-Silicophosphatsystemen sind Glasuren und Emails mit einem Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = 78$ bis $120 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ und Einbrenntemperaturen von 820 bis 1050 °C entwickelt worden, die im Bereich von 735 bis 865 °C kristallisieren und als Dekore Anwendung finden.

Ionenselektive Gläser für die Bestimmung von Mangan, Kobalt oder Kupfer in wäßrigen Lösungen kann man auf der Basis der betreffenden Borphosphatsysteme herstellen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die speziellen Eigenschaften der Phosphatgläser durch Kombination mit Silicat-, Borat- und anderen Gläsern weitgehend erhalten bleiben

und gleichzeitig die Nachteile wie geringe chemische Beständigkeit der reinen Phosphatgläser soweit vermindert werden können, daß diese Gläser praktische Anwendung finden. Für die Entwicklung spezieller mehrkomponentiger Phosphatgläser hat sich gezeigt, daß die Anwendung thermodynamischen Modellrechnungen für die Voraussage der Glasbildung eine hilfreiche Methode darstellt.

Literatur

- [1] Mazurin, O. V.; Streltsina, M. V.; Shvaiko-Shvaikovskaya, T. P.: Handbook of glass data. Pt. D. Ternary non-silicate glasses. Amsterdam (et al.): Elsevier, 1991. (Physical sciences data 15.)
- [2] Vaivads, J.: Synthese, Eigenschaften und Anwendung von Natrium-, Strontium- und Barium-Silicophosphatgläsern. (Orig. Lett.) TU Riga, Diss. 1978.
- [3] Aleksejev, N. E.; Gapontsev, V. P.; Tschabotinskij, M. E. et al.: Phosphatgläser für Laser. (Orig. Russ.) Moskau: Nauka, 1980.

■ 0997T011

Anschriften der Autoren:

J. Vaivads
Technische Universität Riga
Lehrstuhl für Silikatechnologie
Azenes iela 14, LV-1048 Riga

R. Weißmann
Universität Erlangen-Nürnberg
Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik)
Martensstraße 5, D-91058 Erlangen