

DK 666.112.7:546.442-31:546.47-31:546.27-31:536.413:620.193.4:666.199

Möglichkeiten des Boroxidersatzes in technischen Gläsern durch Erdalkalioxide und Zinkoxid

Von Gerhard Tünker und Horst Scholze, Würzburg

(Mitteilung aus dem Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 19. Februar 1981)

Bei Ersatz eines Teils des Boroxids durch Erdalkalioxide und/oder Zinkoxid gelingt es, günstige Eigenschaften von Borosilicatgläsern, wie niedrige Ausdehnungskoeffizienten und erhöhte chemische Beständigkeit, zu erhalten. Untersuchungen an bor-

oxidfreien Gläsern, die auf dem System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ aufbauen, zeigen Möglichkeiten zur Herstellung von zinkoxidhaltigen Gläsern mit ähnlich günstigen Eigenschaften wie Borosilicatgläser.

Possibilities of replacing boric oxide by alkaline earth or zinc oxides in technical glasses

Partial replacement of boric oxide by alkaline earth oxides or zinc oxide, or both, allows the advantageous properties of borosilicate glasses, such as low expansion and higher chemical durability to be maintained. Investigations of glasses free from

boric oxide based on the system $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ show the possibility of preparing glasses containing zinc oxide which have desirable properties similar to those of borosilicate glasses.

Possibilités de remplacer l'oxyde de bore dans des verres techniques par des oxydes alcalinoterreux et l'oxyde de zinc

Le remplacement d'une partie de l'oxyde de bore par des oxydes alcalinoterreux et/ou l'oxyde de zinc permet d'obtenir des verres de borosilicate intéressants ayant de bas coefficients de dilatation et de durabilité chimique élevée. Des études effectuées

sur des verres sans oxyde de bore du système $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ montrent comment il est possible de fabriquer des verres contenant de l'oxyde de zinc ayant des propriétés aussi intéressantes que celles des verres de borosilicate.

1. Einleitung

Borosilicatgläser sind wegen ihrer guten Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) und hohen chemischen Beständigkeit als Behälter- und Apparategläser in Chemie und Pharmazie weit verbreitet. Wesentliche Vertreter dieser Glasgruppe sind die 3,3-Borosilicatgläser, die sich aus dem Grundsystem $\text{R}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ableiten und in der Zusammensetzung nur eine geringe Variationsbreite mit Stoffmengengehalten zwischen 10 und 13 % B_2O_3 und um 5 % Alkalioxide besitzen. Diese Eingrenzung der Zusammensetzung resultiert vor allem aus der Forderung nach dem geringen Ausdehnungskoeffizienten (AK) $\alpha_{20/300} = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und aus dem Zwang, durch geeignete Zusammensetzungen eine Entmischung der Gläser beim Kühlen zu verhindern, die eine drastische Verschlechterung der chemischen Beständigkeit bewirken könnte. Bei Einhaltung dieser Randbedingungen erschien von Interesse, inwieweit Boroxid in dieser Glasgruppe zu ersetzen ist. Hilfsmittel zur Bestimmung aussichtsreicher Glaszusammensetzungen stellten dabei die Faktoren zur Berechnung der AK nach Appen [1] dar, die, wie ausführliche Untersuchungen [2] bestätigten, auch in Borosilicatglassystemen hinreichend genaue Schätzwerte liefern.

Technisch einsetzbare, völlig borfreie Glassysteme mit ähnlich günstigen Eigenschaften als Alternative zu Borosilicatgläsern gibt es nur wenige, so z. B. die sogenannten „eutektischen“ Gläser mit Zusammensetzungen der niedrigschmelzenden Eutektika aus den „Schlackensystemen“ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, die schon von Kalsing und Thomas [3] näher beschrieben wurden. Durch die nahe stoffliche Verwandtschaft zu den Hüttschlacken sind auch die Eigenschaften weiterer Gläser aus den genannten Systemen bestimmt, z. B. die Viskositäten [4] und die AK, die Werte zwischen 2 und $6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ annehmen können [5]. Messungen der Kristallisationsgeschwindigkeiten KG_{max} derartiger Schmelzen aus dem System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ machen jedoch deutlich, daß technisch verarbeitbare Gläser nur mit Zusammensetzungen aus der unmittelbaren Umgebung des ternären Eutektikums $\text{SiO}_2\text{-CaSiO}_3\text{-CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ und entlang der Phasengrenze von Tridymit und Anorthit herstellbar sind, wo KG_{max} um $1 \mu\text{m}/\text{min}$ gemessen wurde [6 und 7]. Ein Nachteil dieser Gläser ist vor allem der kurze Viskositäts-Temperaturverlauf mit hohem T_g (über 750°C), während die Einsinkpunkte $T_{\text{lg } \eta = 4}$ zwischen 1200 und 1300°C , also in der Größenordnung von 3,3-Borosilicatgläsern, liegen. Bedingt durch das Feh-

len von Alkaliionen im Glasnetzwerk ist der hohe Transformationspunkt erklärbar, umgekehrt wirkt sich diese Eigenheit günstig auf die chemische Beständigkeit und Wärmedehnung aus.

Ziel der Untersuchungen war die Prüfung der Frage, welche Möglichkeiten zur Beeinflussung der Viskosität dieser Gläser bestehen, ohne die guten Eigenschaften zu verschlechtern. Von Hasegawa [8] wurde bei Gläsern vergleichbarer Zusammensetzung aus dem System CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ ein deutlicher Mischerdalkaliefekt bei den Transformations-temperaturen beobachtet. Es war daher von Interesse, ob auch mit BaO ähnliche Effekte eintreten. Volf [9] nennt eine Reihe von Glaszusammensetzungen für Apparate-, Einschmelz- und Fasergläser, in denen Zinkoxid vor allem die chemische Beständigkeit verbessern soll. Systematische Zusammenhänge werden aber kaum deutlich, weshalb auch ZnO in die Untersuchungen einbezogen wurde.

2. Experimentelles

Die schwer schmelzbaren Borosilicatgläser wurden in Pt/Rh-Tiegeln im Elektroofen an Luft erschmolzen (3 h bei 1600 bis 1630 °C). Die Gemenge wurden zuvor aus analysenreinen Oxiden oder Carbonaten für jeweils 50 g Glas eingewogen, in Aceton aufgeschlämmt und in einer Achat-Kugelmühle 30 min homogenisiert. Der analysierte Verdampfungsverlust von B₂O₃ betrug bei diesen Schmelzbedingungen etwa 10 (Massengehalt in %) der eingesetzten Menge. Diese Verluste wurden bei der Berechnung des Gemenges berücksichtigt. Zur Beschleunigung von Homogenisierung und Läuterung erwies sich der Ersatz geringer Anteile des Na₂CO₃ (Massengehalt $\leq 0,4$ %) durch NaCl als sehr wirkungsvoll.

Die Versätze für die Gläser aus dem System RO-Al₂O₃-SiO₂ wurden für 150 g berechnet und nach sorgfältiger Mischung des Gemenges in

Pt/Rh-Tiegeln im Gasofen mit Erdgas und Druckluft bei 1500 bis 1550 °C geschmolzen. Nach 1 h Schmelzzeit wurde mit einem Pt/Rh-Rührer etwa 30 min gerührt und anschließend binnen 3 bis 5 h fertiggeschmolzen.

Aus den Glasschmelzen wurden für weitere Untersuchungen Stäbe (mit Durchmessern von etwa 5 mm), falls möglich auch Fäden (mit Durchmessern zwischen 0,5 und 1 mm) gezogen und der Rest ausgegossen. Anschließend wurden die Glasproben 20 bis 30 K oberhalb T_g für 30 min getempert und dann in 16 h auf Raumtemperatur gekühlt. Die Messung der AK erfolgte nach DIN 52 328 [10] an einem entspannten Stäbchen (l = 50 mm) in einem Dilatometer mit Kieselglashalterung.

Die Bestimmung der Viskositäten der Gläser erfolgte nach der Fixpunktmethode mit anschließender Berechnung der VFT-Gleichung aus drei Viskositäts-Temperaturwertepaaren. Die Wasser- und Laugenbeständigkeit wurde nach den entsprechenden Normen DIN 12 111 [11] und DIN 52 322 [12] gemessen. Zur Abschätzung der Säurebeständigkeit wurden in Anlehnung an den Wasserbeständigkeits-test 2 g Glasgrieß für 6 h bei 90 °C in 80 ml 6 N HCl gehalten, danach 50 ml der Säure abdekantiert, eingedampft und der Rückstand gravimetrisch bestimmt.

3. Ergebnisse

3.1. Einfluß von Erdalkalioxiden und Zinkoxid auf die Eigenschaften von Borosilicatgläsern

Eine Zusammenstellung der erschmolzenen Gläser zeigt Tabelle 1. Ausgehend von dem üblichen Borosilicatglas Nr. 1 ergaben Berechnungen von Glaszusammensetzungen mit AK um $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ nur wenige Varianten, bei denen Schmelzversuche sinnvoll erschienen. Die Gläser Nr. 2 bis 4 repräsentieren solche Zusammensetzungen, die sich aus Glas Nr. 1 ableiten. Es ist zu erkennen, daß sich auf diese

Tabelle 1. Zusammensetzungen nach Einwaage und gemessene Eigenschaften von Natrium-Borosilicatgläsern mit Zusätzen von Erdalkalioxiden und ZnO (Schmelzbedingungen: Elektroofen, Luft, 1630 °C, 3 h, 0,4 NaCl (Massengehalt in %) als Läutermittel)

Glas Nr.	Stoffmengengehalt der Oxide (in %)								$\alpha_{20/300}$ in 10^{-6} K^{-1}		T _g in °C	T _{lg, η=4} in °C	Wasserbeständigkeit nach DIN 12111 [11]	Laugenbeständigkeit nach DIN 52322 [12]
	Na ₂ O	MgO	CaO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	ber.	exp.				
1	4	0,5	0,5	—	—	2	10	83	3,4	3,3	560	1305	30	120
2	3	2,5	2,5	—	—	2	7	83	3,3	3,4	615	1440	30	105
3	2	—	—	4	—	2	9	83	3,3	3,3	600	1390	30	120
4	4	—	—	—	6	2	5	83	3,5	3,5	580	1435	40	100
5	4	—	—	—	—	—	11	85	3,3	3,1	520	1275	30	110
6	4	—	—	—	2	—	9	85	3,3	3,1	520	1320	30	105
7	4	—	—	—	4	—	7	85	3,4	3,2	530	1340	30	110
8	4	—	—	—	6	—	5	85	3,4	3,2	530	1370	30	95
9	4	—	—	—	8	—	3	85	3,5	3,2	530	1390	30	100

Weise durchaus Gläser mit vermindertem Borgehalt und günstigen Eigenschaften herstellen lassen. Die Realisierbarkeit der berechneten Glaszusammensetzungen wird dabei, wie aus den drastisch steigenden Einsinkpunkten bei Einführung von weiteren Oxiden zu erkennen ist, durch die sich verschlechternde Schmelzbarkeit begrenzt. Bei Ersatz von B₂O₃ durch BaO ist die Steigerung der Viskosität am stärksten, da, um die geringe Wärmedehnung beizubehalten, auch noch der Na₂O-Gehalt reduziert werden muß. In ähnlicher Weise wirkt auch die Kombination aus MgO und CaO. Die größte Senkung des Boroxidgehaltes gelingt mit dem Einsatz von ZnO in Glas Nr. 4. Die Gläser Nr. 6 bis 9 bestätigen diese Wirkung von ZnO bei äquimolarem Ersatz von B₂O₃ im ternären Natrium-Borosilicatglas Nr. 5. Es gelingt, den B₂O₃-Stoffmengengehalt von 11 auf 3 % zu senken, wobei AK und T_g nur geringfügig ansteigen und der Einsinkpunkt sich um etwa 100 K erhöht. Dieses Verhalten zeigt, daß ZnO in Glas im Vergleich zu den Erdalkalien besser das Netzwerkbildneroxid B₂O₃ zu ersetzen vermag, wie man auch aus den Kationenradien und Feldstärken ableiten kann.

Die chemische Beständigkeit aller Gläser mit den dargestellten Zusammensetzungen genügt in der Wasserbeständigkeit mit 30 bis 40 µl 0,01 N HCl Titriersäureverbrauch der hydrolytischen Klasse I und mit Auslaugverlusten Δm zwischen 100 und 130 mg/dm² der Laugenklasse II und entspricht üblichen 3,3-Gläsern. Bedingt durch SiO₂-Gehalte über 80 (Stoffmengengehalt in %) und die geringen

Alkaligehalte haben bei diesen hochvernetzten Glasstrukturen Änderungen der Zusammensetzungen in den gewählten Bereichen keinen nennenswerten Einfluß auf die chemische Beständigkeit. Auch Entmischungerscheinungen deuten sich hier nicht an.

3.2. Einfluß von Erdalkalioxiden und Zinkoxid auf die Eigenschaften von Schlackengläsern

Die Zusammensetzungen der Gläser in Tabelle 2 wurden so gewählt, daß die beiden eutektischen Gläser Nr. 12 und 23 in die Systematik mit einbezogen werden konnten. Aus den ebenfalls angegebenen gemessenen Eigenschaften ist zu erkennen, daß die AK bei den Gläsern Nr. 10 bis 13 und 28 bis 31 aus dem Dreistoffsystem CaO-Al₂O₃-SiO₂ im wesentlichen vom CaO-Gehalt bestimmt werden und Werte zwischen 4,6 und 6,1 · 10⁻⁶ K⁻¹ annehmen; bei konstantem CaO-Gehalt und Ersatz von SiO₂ durch Al₂O₃ sinkt α geringfügig. Bei den Viskositäten dieser Gläser fällt auf, daß vor allem die Transformationstemperaturen um 755 bis 800 °C sich nur wenig ändern, während Littleton- und Einsinktemperatur mit abnehmendem CaO-Anteil ansteigen.

Die chemische Beständigkeit ist, wie nicht anders zu erwarten, gut. So erfüllen fast alle Gläser die Bedingungen der hydrolytischen Klasse I, wobei der Einfluß des CaO-Gehaltes deutlich, der von Al₂O₃ nicht signifikant ist. Die Laugenbeständigkeit zeigt ebenfalls eine deutliche Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Gläser, wobei eine Erhöhung des Al₂O₃-Anteils die Laugenbeständig-

Tabelle 2. Zusammensetzungen nach Einwaage und gemessene Eigenschaften von Gläsern aus dem System RO-Al₂O₃-SiO₂ (Schmelzbedingungen: Gasofen, Luft, 1500 bis 1550 °C, 6 h, davon 30 min gerührt)

Glas Nr.	Stoffmengengehalt der Oxide in %						α _{20/300} in 10 ⁻⁶ K ⁻¹	T _g in °C	T _{lg η = 7,6} in °C	T _{lg η = 4} in °C	Wasserbeständigkeit nach DIN 12111 [11] in µl HCl/g	Laugenbeständigkeit nach DIN 52322 [12] in mg/dm ²	Bemerkungen
	CaO	MgO	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂							
10	30,2	-	-	-	9,3	60,5	6,1	755	925	1150	105	145	
11	28,0	-	-	-	9,3	62,7	5,9	760	935	1175	80	130	
12	25,5	-	-	-	9,3	65,2	5,6	770	955	1200	60	115	ternäres Eutektikum
13	22,5	-	-	-	9,3	68,2	5,1	770	970	1240	35	100	
14	17,5	5,0	-	-	9,3	68,2	4,6	760	970	1265	35	85	
15	14,5	8,0	-	-	9,3	68,2	4,4	760	980	1275	35	90	
16	17,5	-	5,0	-	9,3	68,2	5,2	760	960	1245	45	115	
17	14,5	-	8,0	-	9,3	68,2	5,4	750	965	1250	45	115	
18	17,5	-	-	5,0	9,3	68,2	4,3	750	965	1260	50	85	4,4
19	14,5	-	-	8,0	9,3	68,2	3,9	735	970	1265	40	90	7,2
20	25,5	-	-	-	11,2	63,3	5,3	770	950	1210	50	110	Stoffmengengehalt in %
21	20,5	5,0	-	-	11,2	63,3	4,9	765	950	1220	50	90	
22	17,5	8,0	-	-	11,2	63,3	4,7	755	955	1210	50	105	
23	11,2	14,3	-	-	11,2	63,3	4,5	755	955	1220	50	100	quaternäres Eutektikum
24	20,5	-	5,0	-	11,2	63,3	5,5	760	950	1205	55	140	
25	17,5	-	8,0	-	11,2	63,3	5,6	760	950	1225	40	145	
26	20,5	-	-	5,0	11,2	63,3	4,8	750	940	1205	65	110	4,8
27	17,5	-	-	8,0	11,2	63,3	4,5	740	935	1205	35	100	7,7
28	29,1	-	-	-	12,7	58,2	5,8	770	940	1170	100	170	Stoffmengengehalt in %
29	25,5	-	-	-	12,7	61,8	5,4	780	960	1215	65	140	
30	23,0	-	-	-	12,7	64,3	5,1	790	980	1270	55	130	
31	20,2	-	-	-	12,7	67,1	4,6	800	1005	1310	30	110	

Tabelle 3. Rückstand der HCl-Auslauglösung nach dem Trocknen bei 110 °C und dem Glühen bei 1100 °C

Glas Nr.	Rückstand in mg/g Grieß	
	getrocknet (110 °C)	geglüht (1100 °C)
12	2,8	1,3
13	2,2	1,0
30	5,9	2,7
31	2,7	1,3

Tabelle 4. Einfluß von ZnO, Na₂O und B₂O₃ auf α und T_g eines Schlackenglasses (Schmelzbedingungen: Gasofen, Luft, 1500 bis 1550 °C, 6 h, davon 30 min gerührt)

Glas Nr.	Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %)						$\alpha_{20/300}$ in 10^{-6} K^{-1}	T _g in °C
	CaO	ZnO	Na ₂ O	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
32	20,2	—	—	—	8,4	71,4	4,6	780
33	15,2	5	—	—	8,4	71,4	4,3	745
34	12,2	8	—	—	8,4	71,4	3,8	730
35	10,2	10	—	—	8,4	71,4	3,4	725
36	18,2	—	2	—	8,4	71,4	5,1	740
37	16,2	—	4	—	8,4	71,4	5,5	715
38	18,2	—	—	2	8,4	71,4	4,3	750
39	16,2	—	—	4	8,4	71,4	4,1	730
40	16,2	—	2	2	8,4	71,4	4,9	710

keit verschlechtert. Die Gewichtsverluste Δm zwischen 150 und 90 mg/dm² entsprechen der Laugenklasse II. Vergleichsmessungen mit Proben gleicher Geometrie aus handelsüblichem Borosilicatglas 3,3 ergaben Gewichtsverluste $\Delta m = 130 \text{ mg/dm}^2$ (Herstellerangaben 134 mg/dm²); bei Kieselglas wurden 33 mg/dm² gemessen. Die Ergebnisse der gravimetrischen Rückstandsbestimmung der HCl-Auslauglösungen an Grieß einiger ausgewählter Gläser sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Wenn auch Vergleiche mit Ergebnissen von Messungen anderer Gläser nach DIN 12 116 [13] wegen völlig anderer Oberflächenverhältnisse kaum sinnvoll sind, so wird doch aus den Ergebnissen die gute Beständigkeit der Gläser gegen sauren Angriff deutlich.

Da bei Gläsern aus dem Dreistoffsystem CaO-Al₂O₃-SiO₂ die wesentlichen Eigenschaften vom CaO-Gehalt bestimmt werden, wurde der Einfluß der weiteren Oxidzusätze MgO, BaO und ZnO bei äquimolarem Ersatz von CaO in den Gläsern Nr. 14 bis 27 (Tabelle 2) untersucht. Es ist zu erkennen, daß alle Zusätze in der Reihenfolge BaO, ZnO, MgO gringfügig die Viskositäten bei höheren Temperaturen erhöhen. Die Littletontemperaturen werden im Rahmen der Meßgenauigkeit nur wenig geändert. Die Transformationstemperaturen sinken dagegen in der Reihenfolge MgO, BaO, ZnO, allerdings nicht in der Größenordnung von über 30 K, wie von Hasegawa [8] bei Gläsern des Systems CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ mit ähnlichen Zusammensetzungen berichtet wird.

Lediglich bei Ersatz von CaO durch ZnO ist, wie die Gläser Nr. 19 und 27 erkennen lassen, eine Senkung von T_g um mehr als 30 K zu beobachten.

Aus den AK ist ersichtlich, daß ZnO gleichzeitig auch eine starke Verminderung der Wärmedehnung der Gläser bewirkt und somit die Herstellung von Gläsern mit $\alpha < 4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ermöglicht. Zusätze von MgO haben eine ähnlich günstige Wirkung auf die AK, wobei jedoch T_g nur geringfügig gesenkt wird. BaO als Ersatz für CaO steigert die Wärmedehnung.

Die Wasserbeständigkeit derartig modifizierter Gläser weist im Rahmen der Meßgenauigkeit nur wenig Unterschiede auf, was auch auf die grobe Meßmethode nach DIN 12 111 [11] zurückzuführen ist; bei allen Gläsern bleiben die guten Werte erhalten. Ähnlich geringe Änderungen erfährt die Laugenbeständigkeit bei Einführung der neuen Komponenten. Der Gewichtsverlust erhöht sich bei Einführung von BaO, während MgO und ZnO die umgekehrte Wirkung zeigen. So können Laugenbeständigkeiten der Gläser an der Grenze zur Klasse I erreicht werden. Kontrollanalysen der Zusammensetzungen der Gläser zeigten bei den Schmelzen im Gasofen nur bei Zinkoxid deutliche Verdampfungsverluste, die in Tabelle 2 zusätzlich angegeben sind.

Um die Transformationstemperaturen der Gläser weiter zu senken, können neben ZnO auch geringe Mengen Na₂O und B₂O₃ wirkungsvoll eingesetzt werden, wie eine weitere Schmelzserie, die in Tabelle 4 zusammengestellt ist, ergab.

Während bei Ersatz von CaO durch B₂O₃, wie nicht anders zu erwarten ist, sowohl die AK als auch die Transformationstemperaturen sinken, fällt bei Na₂O ein steiler Anstieg der AK auf. Um die günstigen Wärmedehnungen der Gläser zu erhalten, sollten daher nur geringe Mengen zugesetzt werden. Günstig wirkt auch eine Kombination aus B₂O₃ und Na₂O wie in Glas Nr. 40. Bei hohen ZnO-Gehalten (Stoffmengengehalt über 8 %) machte sich darüber hinaus ein Anstieg der Kristallisationsgeschwindigkeit bei den Viskositätsmessungen störend bemerkbar. Es erwies sich daher als nützlich, die letztgenannten Oxide in geringen Anteilen miteinander zu kombinieren, was zu sehr stabilen Gläsern führte, die, wie Tabelle 5 zeigt, in allen wesentlichen Eigenschaften günstigere Werte besitzen als die angegebenen Grundgläser aus dem Dreistoffsystem CaO-Al₂O₃-SiO₂, aus denen sie abgeleitet wurden.

4. Zusammenfassung und Diskussion

Schmelzen von 3,3-Gläsern aus dem System Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ mit Zusätzen von MgO, CaO, BaO und ZnO haben gezeigt, daß ein Ersatz von Boroxid bis zur Hälfte möglich ist. Gute Erfolge

Tabelle 5. Zusammensetzungen nach Einwaage und gemessene Eigenschaften von Gläsern des Systems $\text{CaO-R}_m\text{O}_n\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Schmelzbedingungen: Gasofen, Luft, 1500 bis 1550 °C, 6 h, davon 30 min gerührt)

Glas Nr.	Basis-glas Nr.	Stoffmengengehalt der Oxide (in %)							$\alpha_{20/300}$ in 10^{-6} K^{-1}	T_g in °C	$T_{lg, \eta=7,6}$ in °C	$T_{lg, \eta=4}$ in °C	Säureverbrauch nach DIN 12111 [11] in $\mu\text{l HCl/g}$	Verlust Δm nach DIN 52322 [12] in mg/dm^2
		Na_2O	MgO	CaO	ZnO	B_2O_3	Al_2O_3	SiO_2						
41	20	2	5	11,5	5	2	11,2	63,3	4,6	690	915	1195	40	100
42	13	2	5	8,5	5	2	9,3	68,2	4,3	680	940	1255	35	90
43	32	2	5	6,2	5	2	8,4	71,4	3,9	680	975	1290	30	80

zeigte der Austausch von B_2O_3 gegen ZnO , wodurch ein AK von $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ beibehalten werden kann, jedoch längere Schmelzzeiten und höhere Verarbeitungstemperaturen hingenommen werden müssen. Dieses Verhalten bestätigt die intermediäre Rolle des Zn^{2+} im Glasnetzwerk, die sich im Vergleich zu den Erdalkalien auch in der höheren Feldstärke andeutet. Umgekehrt ist dementsprechend der Beitrag des Zinkoxids zur Erhöhung der AK gering, der in der weiteren Reihenfolge MgO , CaO und BaO ansteigt.

Die Veränderungen der chemischen Beständigkeit dieser Gläser mit Alkaligehalten von 5 (Stoffmengengehalte in %) und SiO_2 -Anteilen über 80 sind bei Variation der restlichen Komponenten relativ unbedeutend, wenn Zusammensetzungen gewählt werden, die keine sekundären Effekte wie Entmischungen oder Kristallisation zeigen.

Zu einer anderen Glasgruppe gehören die alkali-freien Gläser des Typs $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, die im Bereich der besten Glasigkeit charakteristische Al_2O_3 -Stoffmengengehalte um 10 % besitzen. Die Eigenschaften dieser Gläser (hohe Viskosität, niedriger AK und gute chemische Beständigkeit) sind aus

der Zusammensetzung erklärbar, wenn man davon ausgeht, daß das Al^{3+} -Ion zum überwiegenden Teil in der Glasstruktur als Netzwerkbildner wirkt.

Dementsprechend werden die Eigenschaften der Gläser in starkem Maße vom CaO -Gehalt bestimmt. Bei sinkendem Anteil steigen T_g und Viskosität an, AK und chemische Beständigkeit werden günstig beeinflusst. Bei Ersatz von CaO durch Na_2O , MgO , BaO , ZnO und B_2O_3 ändern sich die Eigenschaften erwartungsgemäß, wobei wiederum ZnO im Hinblick auf die Verbesserung der technologisch wichtigen Glaseigenschaften auffällt, da es eine dem B_2O_3 nahekommende Wirkung zeigt, indem es gleichzeitig die Viskosität und den AK senkt. Durch eine sinnvolle Kombination der Oxidzusätze sind damit Gläser herstellbar, die in der Wärmedehnung und der chemischen Beständigkeit mit Borosilicatgläsern vergleichbar sind. Dies gilt mit Einschränkungen auch für die Viskosität; nach dem derzeitigen Stand der Technik sollten die Gläser jedoch je nach Anwendungszweck verarbeitbar sein.

Die Arbeiten wurden in dankenswerter Weise aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie gefördert.

5. Literatur

[1] Appen, A. A.: Chemie des Glases. (Orig. russ.) 2. Aufl. Leningrad: Verl. Chemie 1974. [Ref. Glastechn. Ber. 47 (1974) 74R1490.]

[2] Schnapp, J. D.; Petzold, A. und Busch, H.: Mathematische Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und einigen Eigenschaften im Glassystem $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O}$. Glastechn. Ber. 53 (1980) S. 16–25.

[3] Kalsing, H. und Thomas, M.: Versuche über die Möglichkeiten des Austausches von Borsäure und Bleioxyd in technischen Gläsern. Teil I. Glastechn. Ber. 18 (1940) S. 210–212.

[4] Machin, J. S. und Yee, T. B.: Viscosity studies of the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$: II, $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. J. Amer. ceram. Soc. 31 (1948) S. 200–204. [Ref. Glastechn. Ber. 27 (1954) S. 257.]

[5] Mazurin, O. V. und Strelcina, M. V.: Eigenschaften von Gläsern und glasbildenden Schmelzen. Bd. 3, Teil 1. Silicat-systeme mit drei Komponenten. (Orig. russ.) Leningrad: Verl. Wissenschaft 1977. [Ref. Glastechn. Ber. 51 (1978) 78R2058.]

[6] Kumm, K.-A. und Scholze, H.: Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. I. Tonind.-Ztg. 93 (1969) S. 332–337.

[7] Scholze, H. und Kumm, K.-A.: Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. II. Tonind.-Ztg. 93 (1969) S. 360–363.

[8] Hasegawa, Y.: Einfluß des Mischerdalioeffektes auf die Transformationstemperatur im Glassystem $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Glastechn. Ber. 53 (1980) S. 277–281.

[9] Volf, M. B.: Technical glasses. London: Pitman 1961. [Ref. Glastechn. Ber. 39 (1966) S. 231.]

[10] Norm DIN 52 328 (April 1967): Prüfung von Glas; Bestimmung des Längenausdehnungs-Koeffizienten. Berlin: DIN 1967. [Ref. Glastechn. Ber. 42 (1969) S. 258.]

[11] Norm DIN 12 111 (Mai 1976): Prüfung von Glas; Griefverfahren zur Prüfung der Wasserbeständigkeit von Glas als Werkstoff bei 98 °C und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. Berlin: DIN 1976. [Ref. Glastechn. Ber. 49 (1976) 76R1102.]

[12] Norm DIN 52 322 (Mai 1976): Prüfung von Glas; Bestimmung der Laugenbeständigkeit und Einteilung der Gläser in Laugenklassen. Berlin: DIN 1976. [Ref. Glastechn. Ber. 49 (1976) 76R1105.]

[13] Norm DIN 12 116 (Mai 1976): Prüfung von Glas; Bestimmung der Säurebeständigkeit (gravimetrisches Verfahren) und Einteilung der Gläser in Säureklassen. Berlin: DIN 1976. [Ref. Glastechn. Ber. 49 (1976) 76R1103.] 82R0797