

„normalen“ Reaktion stammende dicke Alumosilicatschicht und das angrenzende alkaliverarmte Glas in den Vorgang mit hineingezogen worden sind. Die Silberkugel scheint eine hüpfende Bewegung ausgeführt zu haben. Nur so ist die Form der Alumosilicatschlieren, die hier etwa zum Beginn des oberen Drittels der Silberkugel von dieser abgestoßen, darüber aber angesaugt zu sein scheint, zu erklären. (Man wird mit dieser Vermutung an die Bewegung der Blasen erinnert, die sich in dem Film von BUSBY [4] in den in Methanol schwimmenden Eisblock hüpfend einbohrten. Siehe auch [2].)

Den Eindruck einer durch eine hüpfende Bewegung hervorgerufenen Ausstoßung aus dem Spalt nach den Seiten hat man besonders bei Betrachtung des Bildes 14, auf dem eine Silberkugel dargestellt ist, die sich in einen Korundtiegel, 3 Tage bei 1350 °C, eingefressen hat. Nach rechts und links werden die Alumosilicatschlieren (als Täler geätzt) im Bogen entfernt. Durch das letzte Herabfallen der Kugel haben sich diese Schlieren kreisförmig verformt. Im übrigen ist von dem angesaugten

Normalglas direkt am Silberkorn an beiden Seiten nur eine dünne Haut zu sehen. Das übrige Erscheinungsbild gleicht dem von Bild 13. Etwa dasselbe läßt sich von Bild 15 sagen, das eine Silberkugel zeigt, die unter einer Glasschmelze in einem Schamottetiegel einen Tag lang auf 1250 °C erhitzt wurde. Interessant ist hier die Tatsache, daß anscheinend die Alumosilicatschicht von dem an Alkali verarmten Glas von der Schamotte abgelöst wird (Pfeil).

Auch andere Stoffe ergeben ähnliche Anfressungen des Feuerfestmaterials. So ist es seit langem bekannt, daß aus Bleiglasschmelzen ausgeschiedenes metallisches Blei sich in kurzer Zeit durch die Hafentiefen (zum ersten Male beschrieben in [5]) „hindurchbohrt“. Auch die in Selenrubingläsern bei zu hoher Farbstoffzugabe sich ausscheidenden Cadmiumselenid-Phasen, die LÖFFLER [6] und DARAGAN [7] beschrieben, können sich unter Umständen in die Hafentiefen einfressen. Man kann vermuten, daß auch in diesen beiden Fällen ähnliche Verhältnisse herrschen werden wie in den hier behandelten.

Schrifttum

- [1] LÖFFLER, J.: Physikalische und chemische Reaktionen, die in Glaswannen zur Ausbildung von Spülfugen oder zum Lochfraß führen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 398 bis 405.
- [2] LÖFFLER, J.: Reaktionen zwischen Glas und feuerfesten Wänden, Teil III. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 415 bis 417.
- [3] SENDT, A.: Über die Ursache des Edelmetallangriffs auf Feuerfestmaterial in Glasschmelzen. In: O. Verf.: Comptes Rendus du VII^e Congrès International du Verre, Bruxelles 1965. Charleroi: Institut National du Verre 1965. Bd. II, S. 352.1. – 352.4.
- [4] BUSBY, T. S.: Simulative studies of upward-drilling. J. Amer. ceram. Soc. **49** (1966) S. 441 – 445.
- [5] O. Verf.: Über die Haltbarkeit der Glasschmelzgefäße. Keram. Rdsch. 1926, Nr. 9, S. 142 – 144. [Ref. Glastechn. Ber. **4** (1926/27) S. 233.]
- [6] LÖFFLER, J.: Untersuchungen über den Farbkörper des Selenrubinglases. Sprechsaal **71** (1938) S. 406 – 408. [Ref. Glastechn. Ber. **16** (1938) S. 372.]
- [7] DARAGAN, B.: Considérations au sujet de la fabrication du verre rouge au sélénium-cadmium et des phénomènes qui s'y rattachent. Verr. et Réfract. **5** (1951) Nr. 1, S. 15 – 19. [Ref. Glastechn. Ber. **25** (1952) S. 217.] (46392)

DK 666.1.031.13:541.123(084):541.124:532.135

Zusammenhang zwischen Phasendiagramm, Reaktionsverlauf und Struktur von Schmelzen

Von ADOLF DIETZEL, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Vortrag auf der 41. Glastechnischen Tagung am 9. Mai 1967 in Lübeck)

(Eingegangen am 11. Juli 1967)

Man ist gewohnt, Phasendiagramme vom Standpunkt statischer Gleichgewichte aus zu betrachten. Sie vermögen aber viel weitergehende Aussagen zu machen. An einer Reihe von Beispielen wird gezeigt, daß man mit Hilfe von Phasendiagrammen merkwürdige Erscheinungen erklären kann, wie z. B. die, daß eine Reaktion zwischen zwei Partnern nicht auf direktem Weg, sondern auf einem Umweg erfolgt, oder daß gewisse Anreicherungen beim einen Partner entstehen und dergleichen mehr. Entscheidend ist, ob etwas abseits vom direkten Weg eine Verbindung mit relativ hohem Schmelzpunkt und großem Ausscheidungsfeld liegt. In solchen Fällen verläuft die Reaktion auf diesem Umweg. Dies gibt wiederum einen Hinweis auf die Struktur von Schmelzen. Man weiß, daß diese nicht homogen ist, sondern „mikroheterogen“. An Hand der Phasendiagramme läßt sich wahrscheinlich machen, welche Struktureinheiten bei verschiedenen Temperaturen bevorzugt vorhanden sind.

Phasendiagramme geben bekanntlich Gleichgewichtszustände wieder. Diese sind gegeben durch die chemische Zusammensetzung des Systems und durch die Temperatur, wenn man vom Druck absieht, der im allgemeinen 1 atm beträgt. Die Gleichgewichtszustände werden in den untersuchten Systemen nicht immer erreicht; man kann sich aber dann mit der Erkenntnis trösten, welchem Endziel das System zustrebt, und man ist nur zu leicht geneigt, als selbstverständlich anzunehmen, daß dies auf direktem Wege geschieht. Daß es davon auch Ausnahmen gibt, ist bekannt. Es ist nur die Frage, warum diese Ausnahmen vorkommen bzw. ob es überhaupt Ausnahmen sind. Dies sei an Hand der

Gleichgewichtsdiagramme einiger Systeme als Beispiele aufgezeigt; vor allem wird dabei herausgestellt, daß die Gleichgewichtsdiagramme viel mehr aussagen als nur etwas über die Gleichgewichtszustände.

Bei den Untersuchungen über die Entstehung und Zusammensetzung von Kalkschlieren, die durch Auslagerung aus dem schmelzenden Gemenge entstehen können, hatten DIETZEL, FLÖRKE und WILLIAMS [1] gefunden (Bild 1), daß die Vermischung des Kalkes mit dem Mutterglas nicht auf direktem Wege erfolgt (entlang der gestrichelten Linie mit dem Pfeil nach CaO), sondern daß die Zusammensetzung dieser Kalkschlieren ausweicht und eindeutig auf die Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{CaO} \cdot 3 \text{SiO}_2$

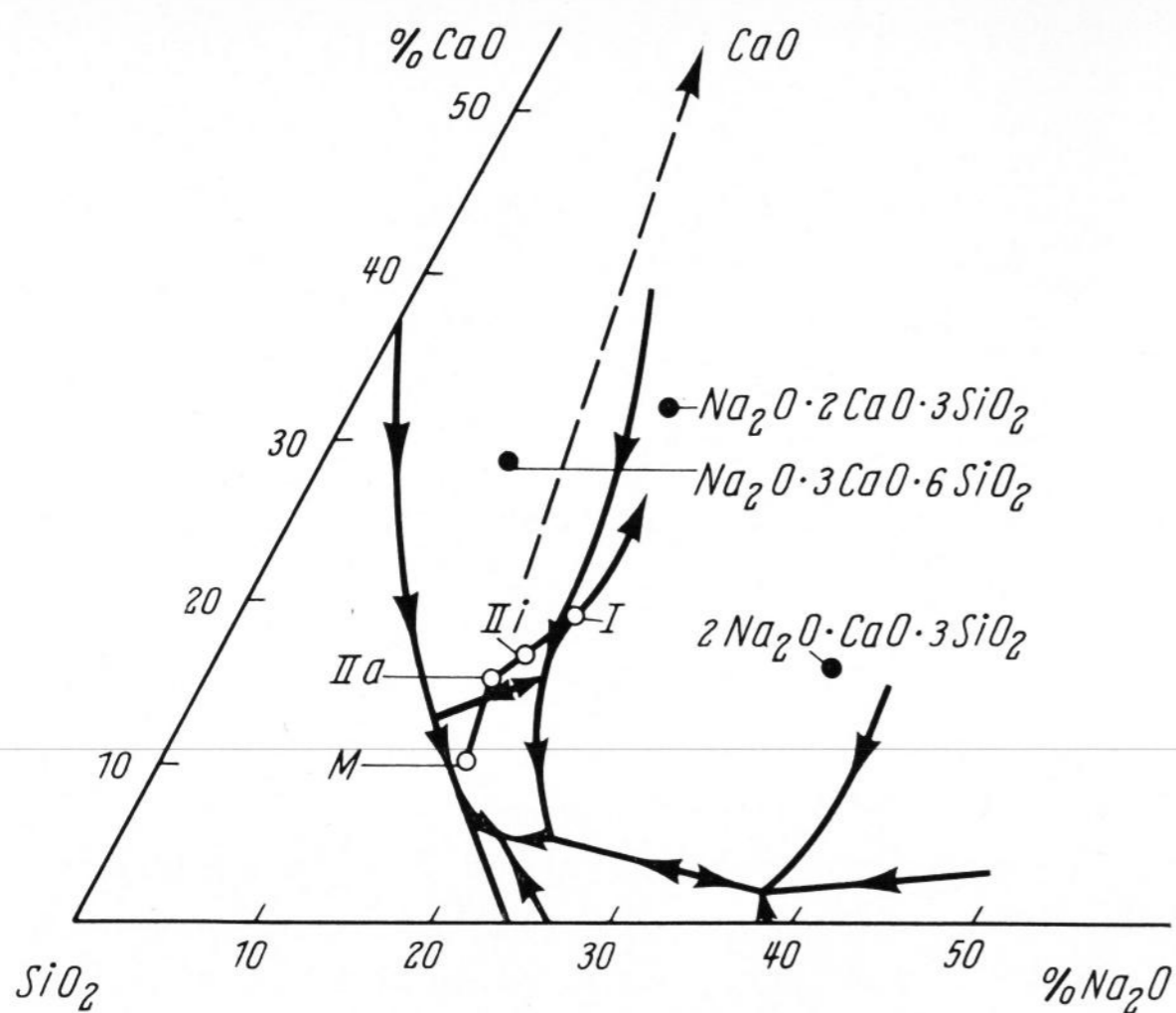


Bild 1. Änderung der Zusammensetzung bei Vermischung von Kalk mit Mutterglas M. I, II und IIa entsprechen den Schlierenanalysen.

zusteuert. Damals wurde schon darauf hingewiesen, daß in diesem System die Verbindung 1:2:3 diejenige ist, die in der Nachbarschaft der geraden (gestrichelten) Verbindungslinie weitaus das größte Ausscheidungsfeld und den höchsten Schmelzpunkt hat, also gitterenergetisch bevorzugt sein muß. Daß die Verbindung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ in der Tat eine bevorzugte Rolle in diesem Teil des Systems spielt, haben auch Untersuchungen von FRISCHAT [2, 3] gezeigt, wonach sich die Transportmechanismen und die nähere Umgebung eines Kations im Glas und Kristall der genannten Zusammensetzung sehr ähnlich sind. Wenn man ein solches Glas tempert, kristallisiert es ziemlich plötzlich. In der Schmelze müssen also schon Strukturelemente vorhanden sein, die relativ schnell diese Verbindung in kristallisiertem Zustand bilden können. Das bedeutet aber offensichtlich, daß Schmelzen auf der gestrichelten Verbindungslinie Struktureinheiten dieser Art und zum

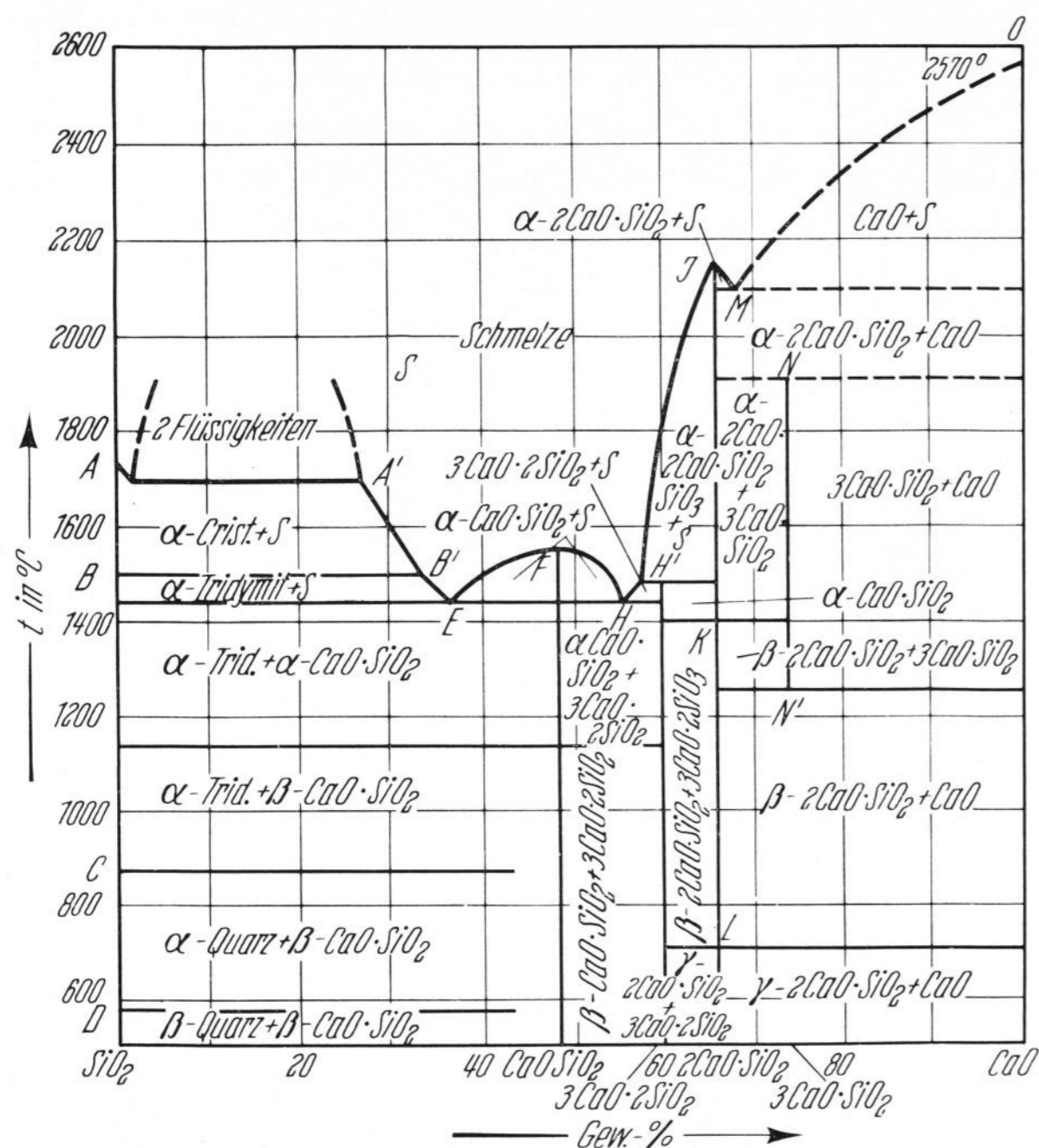


Bild 2. Schmelzdiagramm des Systems CaO-SiO₂ (nach RANKIN und GREIG).

Ausgleich kieselsäurereiche Bezirke enthalten. Das ist das, was man heutzutage als „Mikroheterogenität“ bezeichnet: Die Glasstruktur besteht aus Bezirken, in denen die eine, und solchen, in denen die andere Komponente angereichert ist.

Das gleiche sieht man an dem einfachen und bekannten System Kalk-Kieselsäure (Bild 2). Erhitzt man CaO (oder CaCO_3) + SiO_2 im Molverhältnis 1:1, so bildet sich nicht primär $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, sondern $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$; dies reagiert mit dem restlichen SiO_2 zu $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Das Aussehen des Phasendiagramms gibt die Erklärung: Das Metasilicat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ hat in dem System einen niedrigen Schmelzpunkt und eine flache Ausscheidungskurve. Das bedeutet, daß in der Schmelze seine Struktureinheiten bis zu einem gewissen Grad zerfallen sind. Demgegenüber zeigt das Orthosilicat $2\text{Ca}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ einen sehr hohen Schmelzpunkt. In der $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Schmelze werden also sicher auch einerseits Strukturelemente des Orthosilicats $2\text{Ca}^{2+} + [\text{SiO}_4]^{4-}$ und andererseits Bezirke von SiO_2 vorhanden sein.

Ein anderes bekanntes Beispiel ist die Reaktion von Glas mit feuerfestem Material. LÖFFLER [4, 5] hat — was auch vielfach bestätigt wurde — gefunden, daß in einem Glas, welches man mit feuerfestem Material reagieren läßt, nicht eine einfache Mischung zwischen diesen beiden Komponenten stattfindet, sondern daß auch diese Reaktion einen Umweg macht (Bild 3), und zwar in Richtung auf das Nephelinfeld zu. Nephelin ist die Tieftemperaturmodifikation des $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, die Hochtemperaturmodifikation ist Carnegieit.

Nephelin tritt auch häufig als Reaktionsprodukt auf. $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ hat ebenfalls einen relativ hohen Schmelzpunkt, den höchsten der ganzen Umgebung. Auch sein Ausscheidungsfeld ist das größte in der Umgebung der Verbindungslinie Feuerfest-Stein → Glas. LÖFFLER hat in seiner ersten Arbeit die Erklärung gegeben, daß das Natron, das zur Bildung von Nephelin notwendig ist, deshalb herangeführt wird, weil das Aluminium aus dem feuerfesten Stein in 4er-Koordination in Lösung geht und das Na^+ zum Valenzausgleich benötigt. LÖFFLER [6] selbst kam aber bei seinen weiteren Untersuchungen — und zwar als er den Auflösungs Vorgang eines Sand-

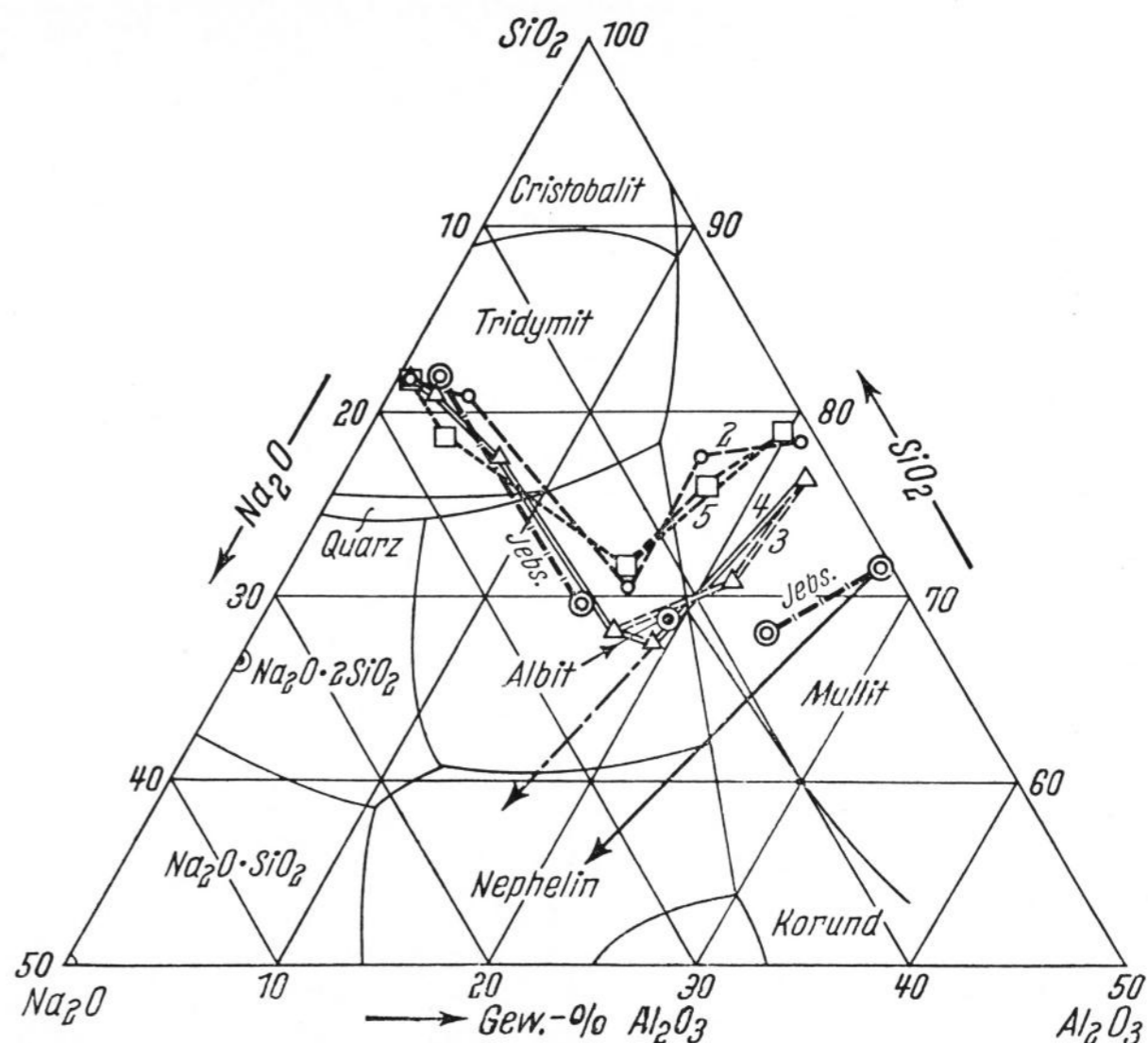


Bild 3. Reaktionsverlauf zwischen Schamottestein und Glaschmelze. Zusammenfassung mehrerer Ergebnisse (nach [3], S. 133).

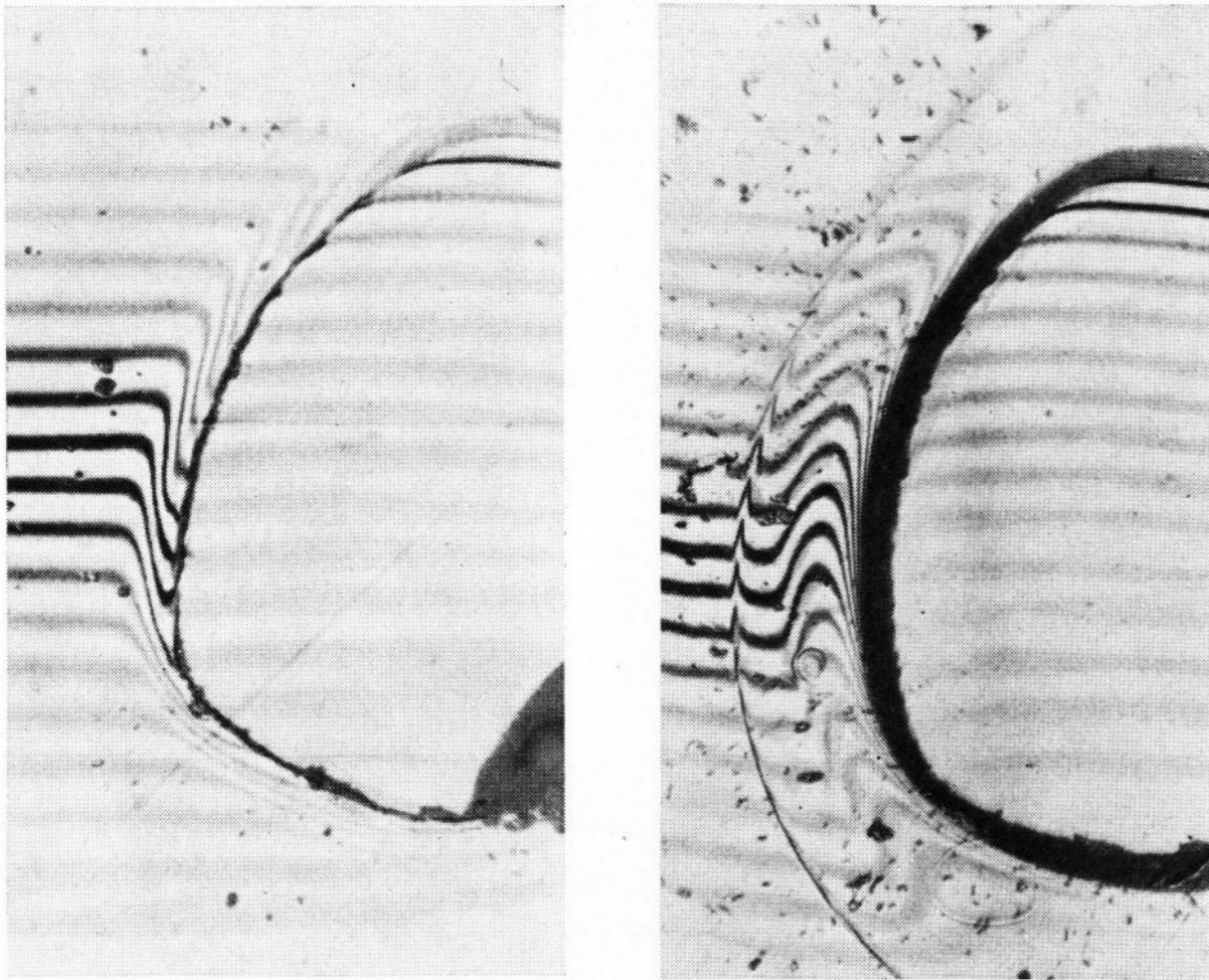
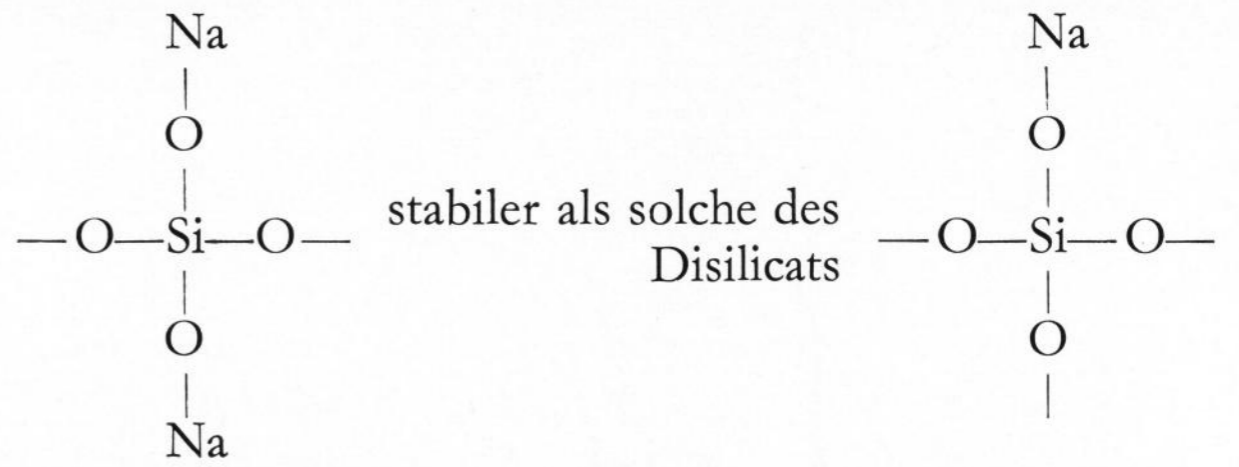


Bild 4. Alkalianreicherung um ein Sandkorn (nach LÖFFLER).

korns in Glas untersuchte (Bild 4) — zu der Erkenntnis, daß diese Erklärung offenbar nicht hinreicht. Er fand um das Sandkorn eine Alkalianreicherung. SiO₂ kann nicht im Sinne von Al₂O₃ als „Alkalipumpe“ wirken. Auch diesen Vorgang versteht man an Hand des Phasendiagramms (Bild 5). Die kieselsäurereichste Verbindung ist das Na₂O·2 SiO₂ mit einem Schmelzpunkt von 874 °C. Die nächste, alkalreichere Verbindung ist das Na₂O·SiO₂ mit einem Schmelzpunkt von 1090 °C, also trotz höheren Alkaligehalts 216 grad mehr. In der Schmelze sind also offensichtlich Strukturelemente des Metasilicats [7]



Da technisch einfache Gläser etwa dem Trisilicat-typus entsprechen, ist es verständlich, daß wiederum eine strukturelle Trennung in alkalreichere und alkaliarme — wahrscheinlich Kieselglasbezirke — stattfindet [8, 9].

Daß das Natriummetasilicat mit seinem höheren Alkaligehalt höher schmilzt, also energetisch stabiler ist, als das Natriumdisilicat, ist kein Zufall, sondern hat einen tieferen Grund, was man an Hand einer früher angegebenen Feldstärkentheorie (Tabelle 1) [8] verstehen

Tabelle 1. Zahl und Zusammensetzung kristallisierter Silicate in Abhängigkeit vom Unterschied der Feldstärken vom Fremdkation Rⁿ⁺ und Si⁴⁺

System	Feldstärkenunterschied in Δz/a ²	Bekannte Verbindungen					
		Tetra-Silicate	Di-Silicate		Meta-Silicate	Pyro-Silicate	Ortho-Silicate
K ₂ O-SiO ₂	1,44	1:4	1:2	—	1:1	?	2:1
Na ₂ O-SiO ₂	1,38	—	1:2	—	1:1	3:2	2:1
Li ₂ O-SiO ₂	1,34	—	(1:2)	—	1:1	?	2:1
BaO-SiO ₂	1,33	—	(1:2)	3:2	1:1	—	2:1
SrO-SiO ₂	1,30	—	—	—	1:1	—	2:1
CaO-SiO ₂	1,24	—	—	—	1:1	(3:2)	2:1
MgO-SiO ₂	1,12	—	—	—	(1:1)	—	2:1
ZnO-SiO ₂	0,98	—	—	—	—	—	2:1
ZrO ₂ -SiO ₂	0,79	—	—	—	—	—	(1:1)
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	0,73	—	—	—	—	—	(3:2)
BeO-SiO ₂	0,70	—	—	—	—	—	(2:1)
TiO ₂ -SiO ₂	0,32	keine Verbindung					

wird. Je größer die Feldstärke des Fremdkations ist, das mit dem Si ein oxidisches System bildet, um so geringer ist die Zahl der möglichen Verbindungen, und um so weniger SiO₂ enthält die Verbindung mit dem höchsten Schmelzpunkt (Tabelle 1, Fettgedrucktes).

Nun ist zu bedenken, daß die Feldstärken zwar darüber Auskunft geben, ob sich bei Anwesenheit bestimmter Kationen in einem oxidischen System binäre oder ternäre Verbindungen bilden können oder nicht; aber nicht immer, wenn eine Verbindungsbildung möglich ist, bildet sich auch eine. Dazu müssen auch geometrische (räumliche) Voraussetzungen erfüllt sein. Es ist heute noch sehr schwierig, dieses Problem theoretisch zu übersehen. Aber beide Faktoren — nämlich der energetische Anteil (Feldstärkenzusammenhänge) und die Raumerfüllungsfragen — machen die Phasendiagramme aus. Man hat also mit der Möglichkeit, die Phasendiagramme zu betrachten, das einfachste Mittel in der Hand, um solche Probleme zu überschauen, und deshalb verdienen sie besondere Aufmerksamkeit, auch vom Standpunkt der Theorie der Schmelze, der Entmischungserscheinungen und des Verlaufs von Reaktionen auf ein bestimmtes Ziel hin.

Zum Schluß sei ein anderes interessantes Beispiel erwähnt. TOWERS und KAY [10] haben die Viskosität im System MnO-SiO₂ im Zusammenhang mit Schlackenproblemen untersucht und dabei folgendes gefunden: Die Zähigkeit war in dem MnO-reichen Teil des Sy-

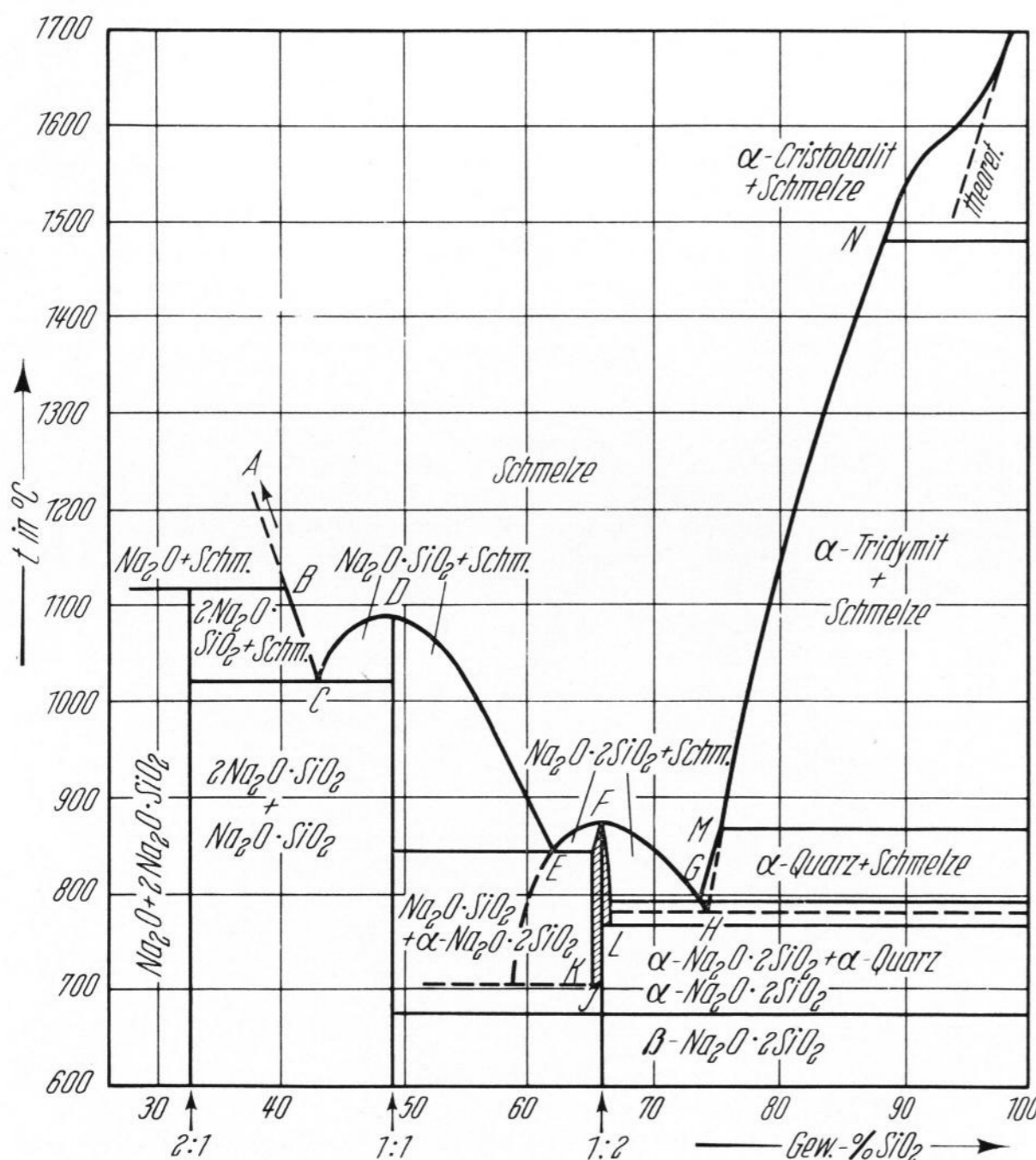
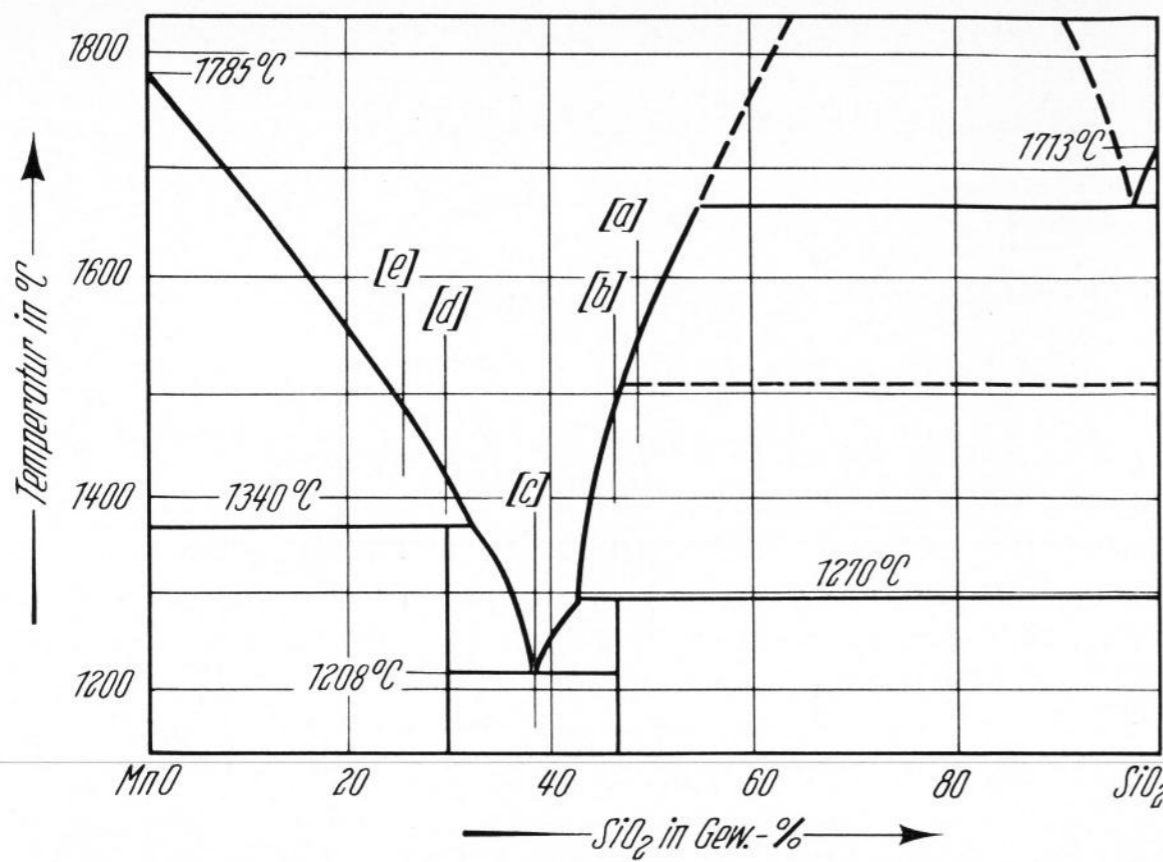


Bild 5. Zweistoffsystem Na₂O-SiO₂ (nach KRACEK).

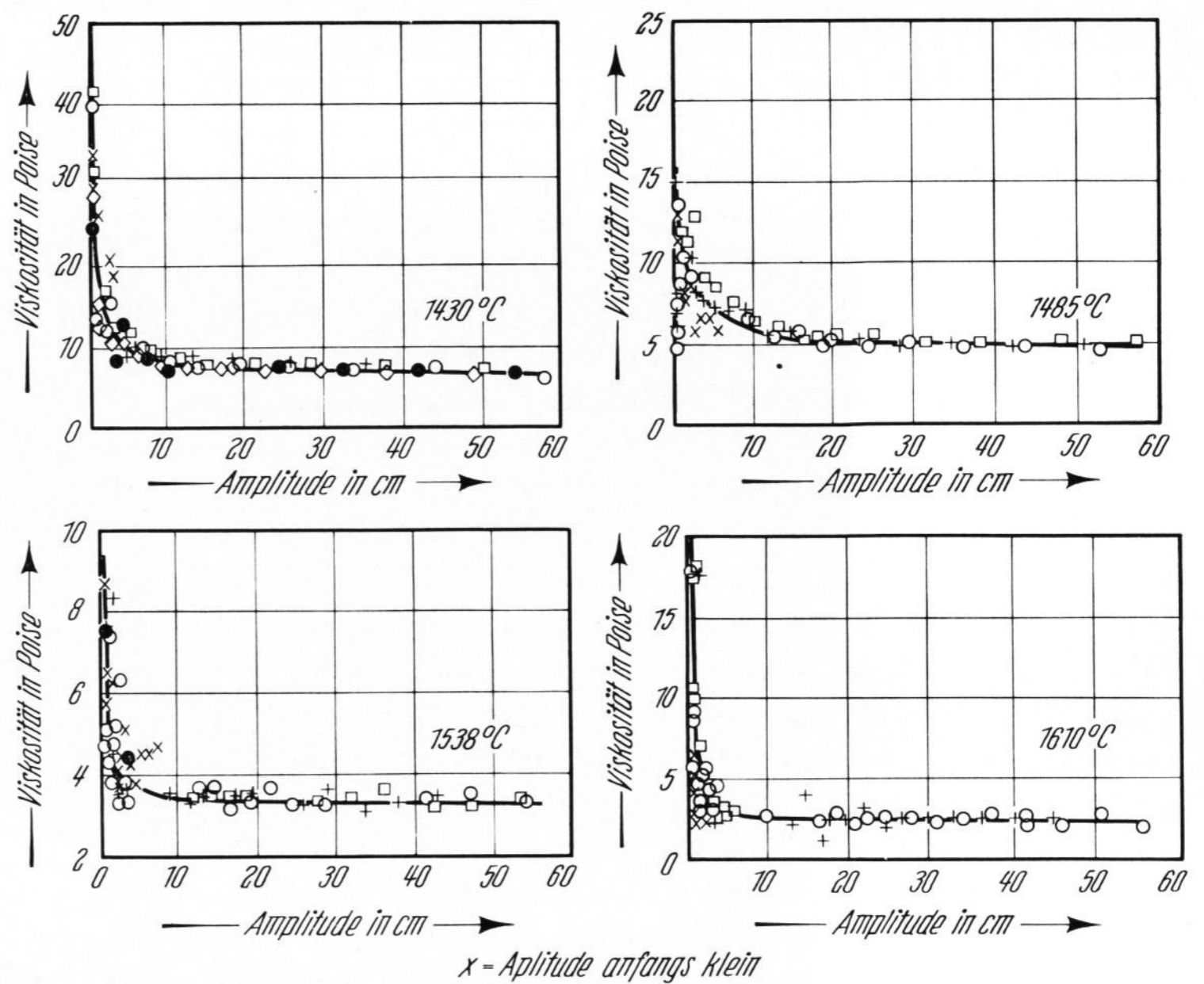


◀ Bild 6. System MnO-SiO₂ (nach WHITE, HOWAT und HAY).

Bild 7. Änderung der Zähigkeit einer Schmelze der Zusammensetzung b in Bild 6 (Rhodonit) in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit (Amplitude), nach TOWERS und KAY [10].

stems bis zum Eutektikum unabhängig von der Schergeschwindigkeit, nicht aber im SiO₂-reichen Teil (a und b in Bild 6). b entspricht dem inkongruent schmelzenden Rhodonit MnSiO₃. Daß bei den Zusammensetzungen a und b die Schmelzen bei geringer mechanischer Beanspruchung eine um ein Vielfaches höhere Zähigkeit besitzen als bei stärkerer Beanspruchung (Bild 7), erklärten die Verfasser damit, daß die in der Schmelze noch vorhandenen Reste von vernetzten metasilicatischen Strukturelementen durch die Bewegung nach dem Schema $2 \text{MnSiO}_3 \rightleftharpoons \text{Mn}_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2$ zu orthosilicatischen Inseln und kleinen SiO₂-Bereichen zerstört werden. Das inkongruente Schmelzverhalten des MnSiO₃ macht dies verständlich.

Es ergeben sich also sogar einfache Zusammenhänge zwischen Phasendiagramm und Zähigkeitsverhalten von Schmelzen.



Schrifttum

[1] DIETZEL, A., FLÖRKE, O. W. und WILLIAMS, H.: Über die Bildung von Inhomogenitäten beim Einschmelzprozeß. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 322 – 329.
 [2] FRISCHAT, G. H. und OEL, H. J.: Calcium-Selbstdiffusion in glasigem und kristallinem Na₂O · 2 CaO · 3 SiO₂. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 524 – 530.
 [3] FRISCHAT, G. H. und OEL, H. J.: Eine Restaktivitätsmethode zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Festkörpern. *Z. angew. Phys.* **20** (1966) S. 1 – 7.
 [4] LÖFFLER, J.: Diffusionsvorgänge um das Sandkorn I. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 129 – 134.
 [5] LÖFFLER, J.: Diffusionsvorgänge um das Sandkorn II. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 268 – 269.
 [6] LÖFFLER, J.: Relationen zwischen Glas und feuerfesten Wänden. Teil I: Schamottewände und Kalk-Natron-Glas. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 405 – 411.
 [7] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften III. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 212 – 224.
 [8] DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften I und II. *Glastechn. Ber.* **22** (1948/49) S. 41 – 50 und S. 81 – 86.
 [9] DIETZEL, A. und DEEG, E.: Ein dynamisches Modell der Glasstruktur. (Hier besonders die Ausbildung von Bezirken verschiedener Zusammensetzung in dem gleichnamigen Farbfilm.) *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 282 – 287.
 [10] TOWERS, H. und KAY, J.: Anomale Viskosität im System MnO-SiO₂. (Orig. eng.). *Trans. Brit. ceram. Soc.* **49** (1950) S. 341 – 349. [Ref. *Glastechn. Ber.* **24** (1951) S. 232.] (46303)