

DK 539.213.1:541.12.012.5

## Stand des Wissens über Struktur und Gefüge von Glas

Von HORST SCHOLZE, Berlin

(Vortrag auf der 3. Gemeinschaftstagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, der Deutschen Keramischen Gesellschaft und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 11. April 1969 in Mainz)

(Mitteilung aus dem Institut für Glas, Keramik und Bindemittel der Technischen Universität Berlin)

(Eingegangen am 7. Mai 1969)

In zusammenfassender Darstellung werden einige Gesichtspunkte zur Struktur und zum Gefüge des Glases behandelt. Für die verschiedenen Möglichkeiten der Glasstruktur werden bestimmte Begriffe vorgeschlagen. An Hand ausgewählter neuerer Veröffentlichungen wird gezeigt, welche Strukturaussagen mit Hilfe der spezifischen Wärmen oder der Phasendiagramme sowie aus Entropiebetrachtungen gemacht werden können. Dazu werden mehrere Strukturmodelle beschrieben. Weiter wird auf die metastabile Flüssig-Flüssig-Entmischung und ihre Kinetik eingegangen. Abschließend werden die mit der Kristallisation in Zusammenhang stehenden Vorgänge behandelt.

Im vorliegenden Beitrag sollen, aufbauend auf bekannten Vorstellungen, einige neuere Gesichtspunkte zur Struktur des Glases zusammengestellt werden. Es ist dabei das Ziel, nicht nur einen Überblick zu geben, sondern auch Vorschläge zur Klärung von Begriffen zu machen.

### 1. Definition des Glases

Im folgenden wird das Glas im physikochemischen Sinn als eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit aufgefaßt. Damit wird einmal die Zusammensetzung nicht begrenzt, zum anderen aber bereits ein Hinweis auf die Struktur des Glases gegeben. Dies ist einfach erkennbar, wenn man die Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Substanz betrachtet, wie es in Bild 1 dargestellt ist. Bei hohen Temperaturen liegt eine Flüssigkeit bzw. Schmelze vor, die im stabilen thermodynamischen Gleichgewicht steht. Mit sinkender Temperatur erfolgt bei der Schmelztemperatur  $T_s$  der Übergang in den stabilen Kristall oder die stetige Fortsetzung der Kurve in die metastabile unterkühlte Flüssigkeit. Durch die steigende Viskosität wird die Beweglichkeit in letzterer immer geringer, bis bei etwa  $10^{13}$  Poise das Gerüst der Struktur sich nicht mehr ändert und ein starrer Körper entsteht, das Glas. Das ist erkenntlich an einem Abbiegen der Kurve bei  $T_g$ . Daraus ergibt sich:

A) Während die unterkühlte Schmelze noch in einem metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht steht, ist für das Glas kein thermodynamisches Gleichgewicht vorhanden.

B) Da der Begriff Transformation Übergänge zwischen zwei thermodynamisch stabilen (oder metastabilen) Phasen kennzeichnet, ist hier der von SIMON [1] eingeführte Begriff Einfriervorgang vorzuziehen.

C) Der Einfriervorgang ist zeitabhängig, indem er bei um so tieferer Temperatur erfolgt, je langsamer abgekühlt wird. Man kann deshalb nur von einem Einfrierbereich (entsprechend Transformationsbereich) sprechen.

Eine bestimmte Temperatur  $T_g$  läßt sich nur durch Vereinbarung der Versuchsbedingungen angeben.

D) Eine Substanz sollte man nur dann als Glas bezeichnen, wenn sie sich unterhalb  $T_g$  befindet. (Oberhalb  $T_g$ : Glasschmelze.)

E) Die Struktur des Glases entspricht der der unterkühlten Flüssigkeit im Einfrierbereich.

### 2. Auswertung der spezifischen Wärmen

Die Enthalpie  $H$  zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie das Volumen  $V$  in Bild 1. Letztere wird durch den Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , erstere durch die spezifische Wärme  $c_p$  gekennzeichnet. In Bild 2 sind einige Meßergebnisse dargestellt. Sie wurden entsprechend der DULONG-PETITSchen Regel normiert, wonach für Festkörper bei höheren Temperaturen der Wert 1 erreicht werden soll, was auch meist erfüllt ist. Abweichungen davon werden von HAGGERTY und Mitarbeitern [2] strukturell gedeutet. Die Steilanstiege in den Kurven kennzeichnen den Einfrierbereich. ANGELL [3] bringt

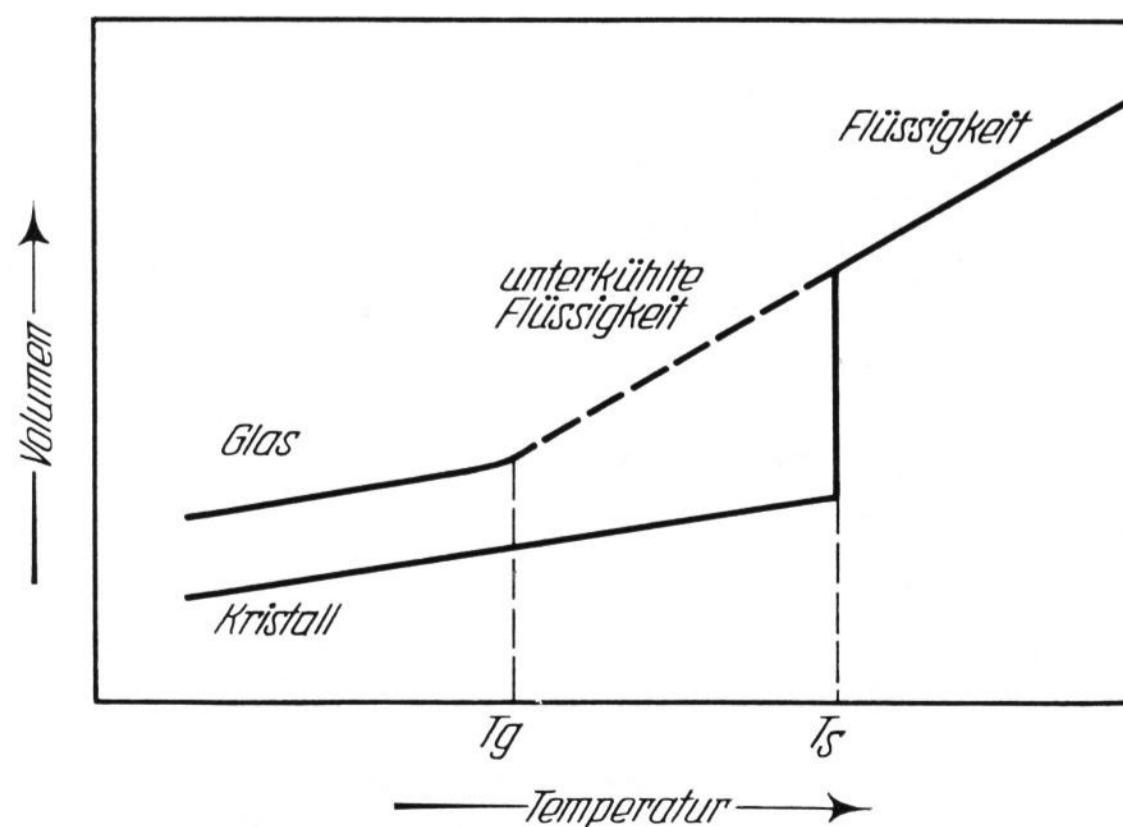


Bild 1. Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens einer Substanz.

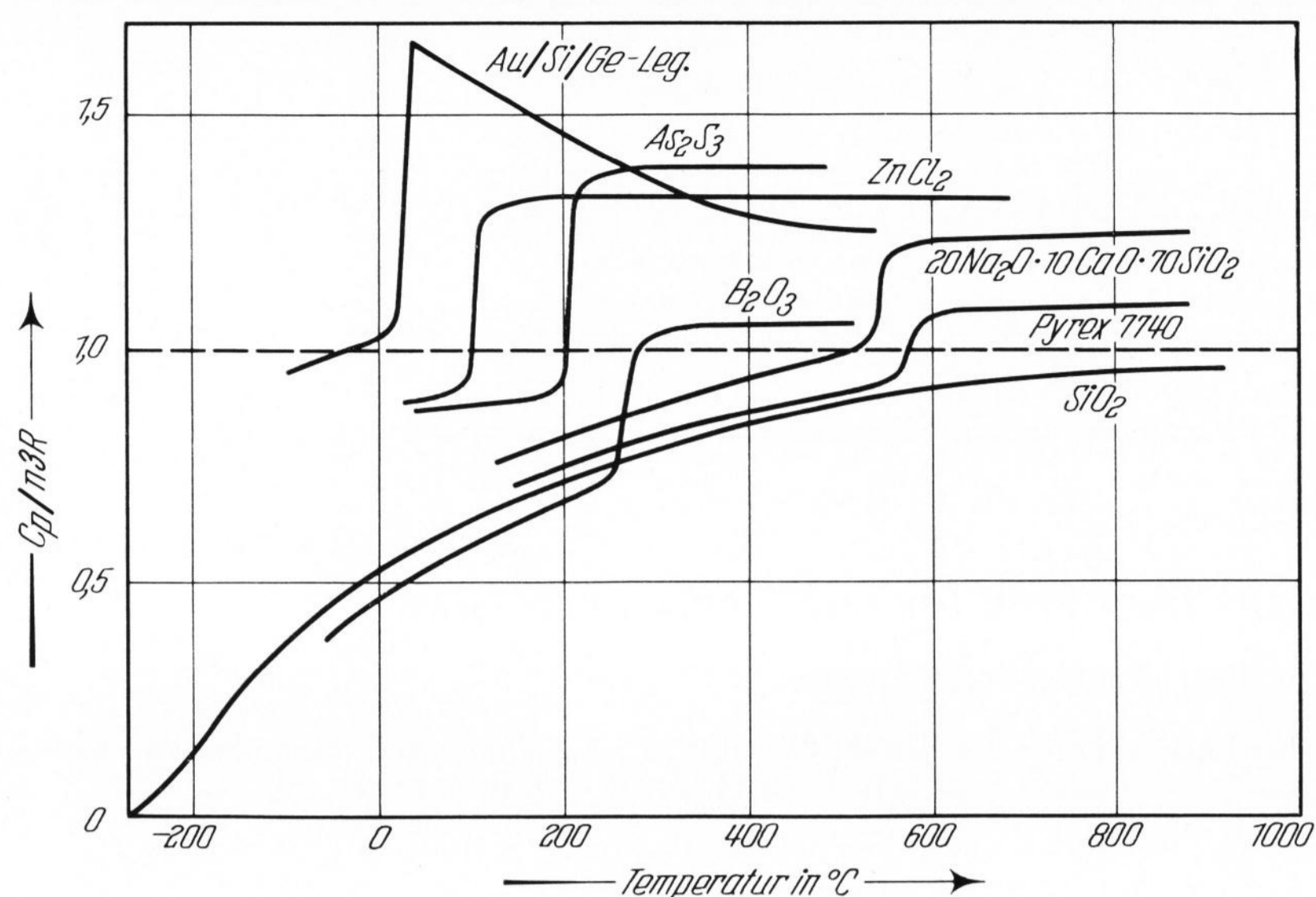


Bild 2. Spezifische Wärmen einiger Gläser nach Zusammenstellung von ANGELL [3].

dessen Temperatur in Zusammenhang mit der Größe  $T_0$  in der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung und schätzt mit der Größe des Anstieges die eingefrorene Konfigurationsentropie ab.

Von Modellvorstellungen ausgehend, hat TARASSOV versucht, den Temperaturverlauf von  $c_p$  zu berechnen. In einer neueren Arbeit [4] hat er seine frühere Forderung, wonach im  $\text{SiO}_2$ -Glas eine Kettenstruktur vorliegen soll, dahingehend korrigiert, daß die  $c_p$ -Kurve durch ein Ketten-Modell erklärbar sei. Das folgt aus dem Befund, daß Ketten- und diamantähnliche Strukturen große Verwandtschaft in den  $c_p$ -Kurven zeigen. Aus der Ähnlichkeit mit dem diamantähnlichen Cristobalit folgert aber TARASSOV jetzt weiter, daß in der  $\text{SiO}_2$ -Glas-Struktur noch eine Fernordnung von Ketten-Anordnungen entsprechend der im Cristobalit vorhanden ist.

### 3. Entropiebetrachtungen

Die Auswertung des  $c_p$ -Bereiches nahe am absoluten Nullpunkt führt zu einer Nullpunktsentropie  $S^0$  der Gläser, die sich für  $\text{SiO}_2$ -Glas aus den  $c_p$ -Messungen zu 0,9 cl ergibt. Sie ist durch den eingefrorenen Unordnungszustand und damit strukturell bedingt. Zur theoretischen Erfassung von  $S^0$  geht GUTZOW [5] von der statistischen Berechnung nach BOLTZMANN aus:

$$S^0 = k \cdot \ln Z, \quad (1)$$

mit  $k$  = Boltzmann-Konstante und  $Z$  = Zahl der unterschiedlichen Kombinationen der das System aufbauenden Strukturelemente. Mit  $N_0$  = Zahl der Gitterplätze und  $n$  = Zahl der Leerstellen ergibt sich

$$Z = \frac{(N_0 + n)!}{N_0! n!}. \quad (2)$$

In einem Mol Kristall ist  $N_0 = N_L$  = LOSCHMIDTSche Zahl, so daß  $N_L \cdot k = R$  = Gaskonstante. Wenn man weiterhin annimmt, daß  $v_0$  = Volumen eines Bausteins = Volumen einer Leerstelle, dann folgt

$$\frac{N_0 \cdot v_0}{(N_0 + n)v_0} = \frac{\text{Molvolumen Kristall}}{\text{Molvolumen Glas}} = \frac{\rho_G}{\rho_K} \quad (3)$$

mit  $\rho$  = Dichte von Glas bzw. Kristall. Die Zusammen-

fassung der Gleichungen (1) bis (3) führt zu

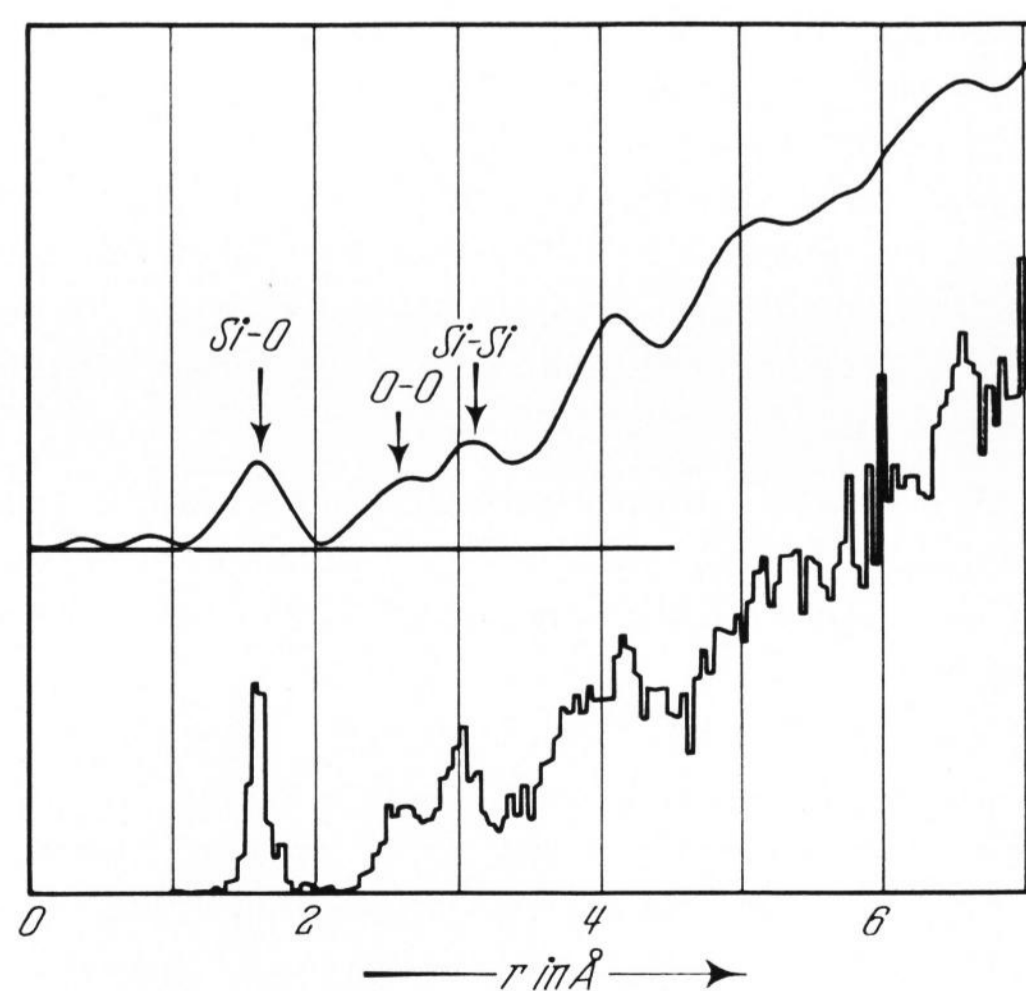
$$S^0 = R \cdot \left[ \ln \frac{\rho_K}{\rho_G} + \left( \frac{\rho_K}{\rho_G} - 1 \right) \cdot \ln \frac{\rho_K}{\rho_K - \rho_G} \right]. \quad (4)$$

Gleichung (4), auf  $\text{SiO}_2$ -Glas angewandt, führt mit dessen Dichte und der von Quarz zu  $S^0 = 1,08$  cl, was gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt, d. h. das Modell der statistischen Unordnung ist mit dem Experiment verträglich.

Interessant ist der Hinweis von GUTZOW auf Kugelpackungen. Nimmt man Kugeln mit der Dichte 1 an, dann hat die hexagonal dichteste Kugelpackung  $\rho = 0,74$  und die dichte ungeordnete Kugelpackung  $\rho = 0,637$ , woraus sich mit Gleichung (4)  $S = 0,94$  cl ergibt.

Treten Abweichungen zwischen Theorie und Experiment auf, wie z. B. beim Glycerin mit  $S_{\text{exp.}}^0 = 5$  cl und  $S_{\text{theor.}}^0 = 0,25$  cl, dann muß man ein anderes Modell verwenden und/oder weitere Beiträge zur Nullpunktsentropie berücksichtigen.

Einen anderen Weg zur Berechnung von  $S^0$  sind BELL und DEAN [6] gegangen, die zwar auch die Grund-

Bild 3. Häufigkeitsverteilung der Atomabstände von  $\text{SiO}_2$ -Glas im Modell (unten) und röntgenografisch (oben) nach BELL und DEAN [7].

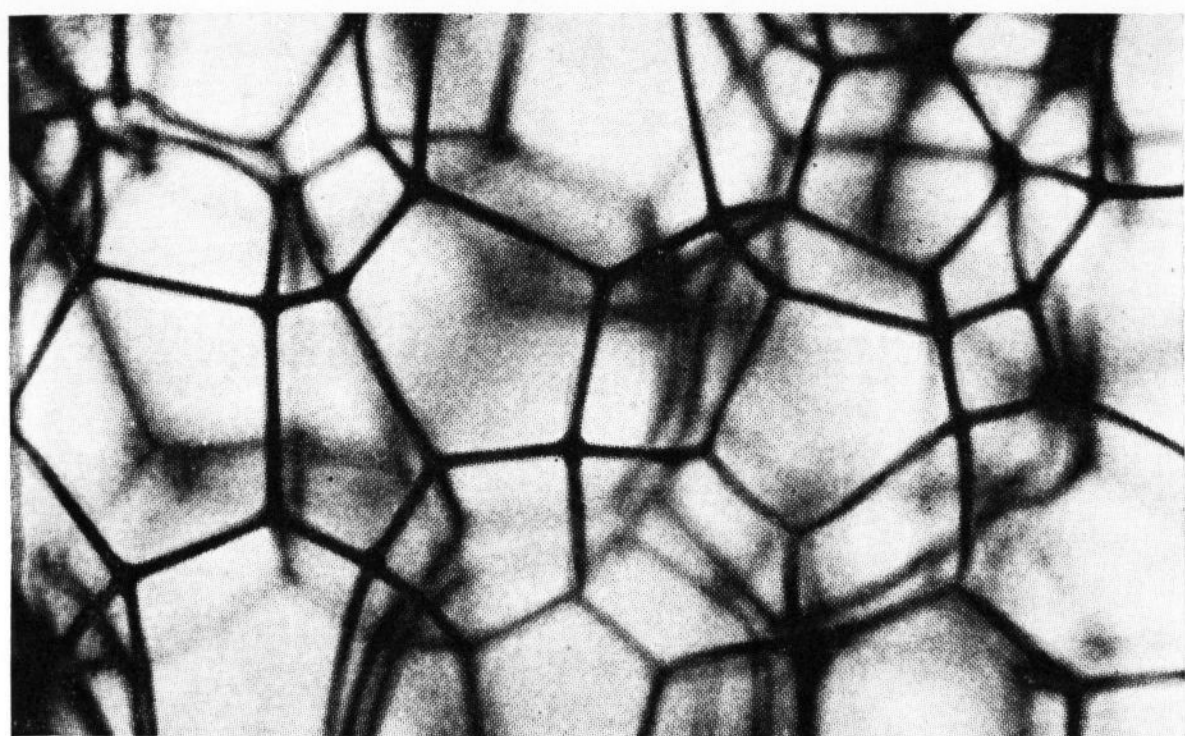


Bild 4. Polyederschaum nach MANEGOLD [11].  
(Objektgröße 0,5 × 1 cm).

gleichung (1) verwenden, aber die Erfahrungen berücksichtigen, die sie beim Aufbau eines mechanischen Modells der statistisch ungeordneten Struktur von SiO<sub>2</sub>-Glas aus SiO<sub>4</sub>-Tetraedern gemacht hatten [7]. Sowohl diese Statistik als auch eine Ringstatistik des Modells führten zu S<sup>0</sup>=0,8 cl, was ebenfalls für eine statistisch ungeordnete Struktur des SiO<sub>2</sub>-Glases spricht.

#### 4. Weitere Strukturmodelle

Ein Nachteil der Entropiebetrachtungen sind die Schwierigkeiten bei der experimentellen Bestimmung. Andere Methoden bedienen sich z. B. der Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenstrahlen. Viele Arbeiten dazu wurden im UA „Glasstruktur“ des FA I der DGG diskutiert. Eine Zusammenfassung davon durch WONDRAČEK [8] wird in Kürze zugänglich sein, weshalb hier nur darauf hingewiesen sei, daß die Auswertung der Messungen ebenfalls Modelle voraussetzt, also keine Beweise für eine bestimmte Struktur liefert. Nähere Aussagen sind nur über die nächsten Nachbarn möglich, wobei die Genauigkeit, insbesondere der Koordinationszahl, nicht sehr hoch ist.

BELL und DEAN [7] haben aus ihrem oben erwähnten Modell auch die Häufigkeitsverteilung der Atomabstände ermittelt. Bild 3 zeigt, daß diese sehr gut mit der röntgenografischen Kurve übereinstimmt. Praktisch denselben Versuch haben EVANS und KING [9] unternommen. Auch sie erhielten eine gute Übereinstimmung bei diesem Vergleich. Es ist nach diesen Arbeiten leicht möglich, ein statistisch ungeordnetes Modell der SiO<sub>2</sub>-Glas-Struktur aufzubauen. Der mittlere Si-O-Si-Winkel liegt bei etwa 150°.

Stark von diesem Modell abweichend sind die Vorschläge von TILTON [10], wonach sich im SiO<sub>2</sub>-Glas bevorzugt 5er-Ringe ausbilden sollen, die sich zu Pentagondodekaedern, den sogenannten Vitronen, zusammenlagern, die ihrerseits zu etwa 97% den Raum erfüllen. Das Auftreten solcher Anordnungen in der Natur zeigt Bild 4 am Beispiel eines Schaumes. ROBINSON [12], der dieses Modell verfeinert hat, konnte zeigen, daß die danach berechneten Atomverteilungen ebenfalls gut mit dem Röntgendiagramm übereinstimmen. Das zeigt deutlich, wie unempfindlich die Röntgenografie außerhalb der Nahordnung auf die verschiedenen Modelle reagiert. Doch kann durch Heranziehen weiterer Methoden manchmal die Entscheidung erleichtert werden. So konnte im vorliegenden Fall HICKS [13] durch Entropie-

betrachtungen zeigen, daß das Auftreten einer solchen Häufung von 5er-Ringen recht unwahrscheinlich ist.

Weitere Methoden zur Erfassung der Nahordnung sind die Infrarotspektroskopie und die magnetische Kernresonanz. So konnte z. B. mit letzterer Methode die Frage der Koordinationszahl des Bor-Ions endgültig geklärt werden.

Bisher wurde die Glasstruktur als statistisch ungeordnet diskutiert. Dies stellt einen Grenzfall der Möglichkeiten dar. Ein Glas mit einer solchen Struktur soll als ideales Glas bezeichnet werden.

#### 5. Abweichungen von der Statistik

Es liegen mehrere Anzeichen dafür vor, daß in einigen Gläsern Ballungen (oder Schwärme, clusters) von Kationen vorhanden sind, also Abweichungen von der statistischen Unordnung auftreten. So fand BROSETT [14] röntgenografisch, daß in Cs<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Gläsern die Cs-Ionen bevorzugt paarweise auftreten.

Eine nützliche Methode zur Erfassung solcher Erscheinungen ist die Auswertung von Phasendiagrammen. Man erhält dabei zunächst eine Aussage über die Struktur der Schmelze, die aber auf die des Glases übertragbar ist.

Bei Kenntnis der Schmelzwärme einer Substanz ist es möglich, den Verlauf der Liquiduskurve bei Zusatz einer anderen Substanz zu berechnen, der im Idealfall unabhängig von der Art der zweiten Substanz ist. Bild 5 zeigt aber, daß dies in binären Systemen mit SiO<sub>2</sub> nicht erfüllt ist. Der mit der experimentellen Schmelzwärme von SiO<sub>2</sub> berechnete theoretische Kurvenverlauf ist gestrichelt eingetragen. Die Art der Abweichung weist auf Ballungen hin, was auch mit Entmischungstendenz bezeichnet wird. Es ist möglich, sich dafür Modelle zu machen und durch entsprechende Entropiebetrachtungen die theoretischen Kurven den experimentellen anzunähern. Auf Grund solcher Überlegungen schließt FÖRLAND [15] auf das Vorliegen von paarweise angeordneten Rb- und Cs-Ionen in den entsprechenden binären Systemen, was mit dem oben erwähnten röntgenografischen Befund gut übereinstimmt. In Weiterführung dieser Betrachtungen mit anderen binären SiO<sub>2</sub>-haltigen Systemen schlagen EVEREST und NAPIER [16]

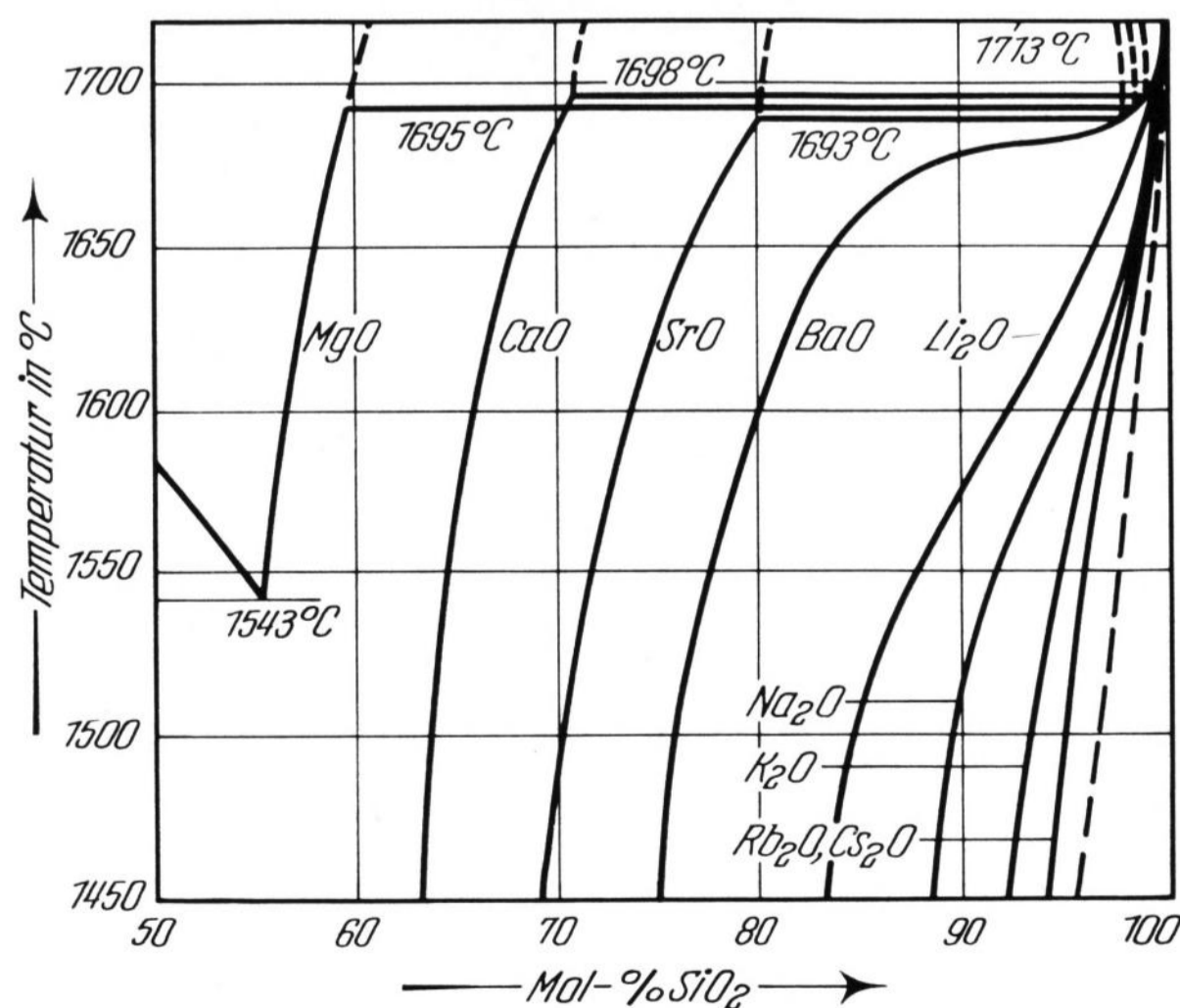


Bild 5. SiO<sub>2</sub>-reiche Seite der Systeme R<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> und RO-SiO<sub>2</sub>. Gestrichelte Kurve: Mit Schmelzwärme 1,4 kcal/Mol berechnete theoretische Liquiduskurve.

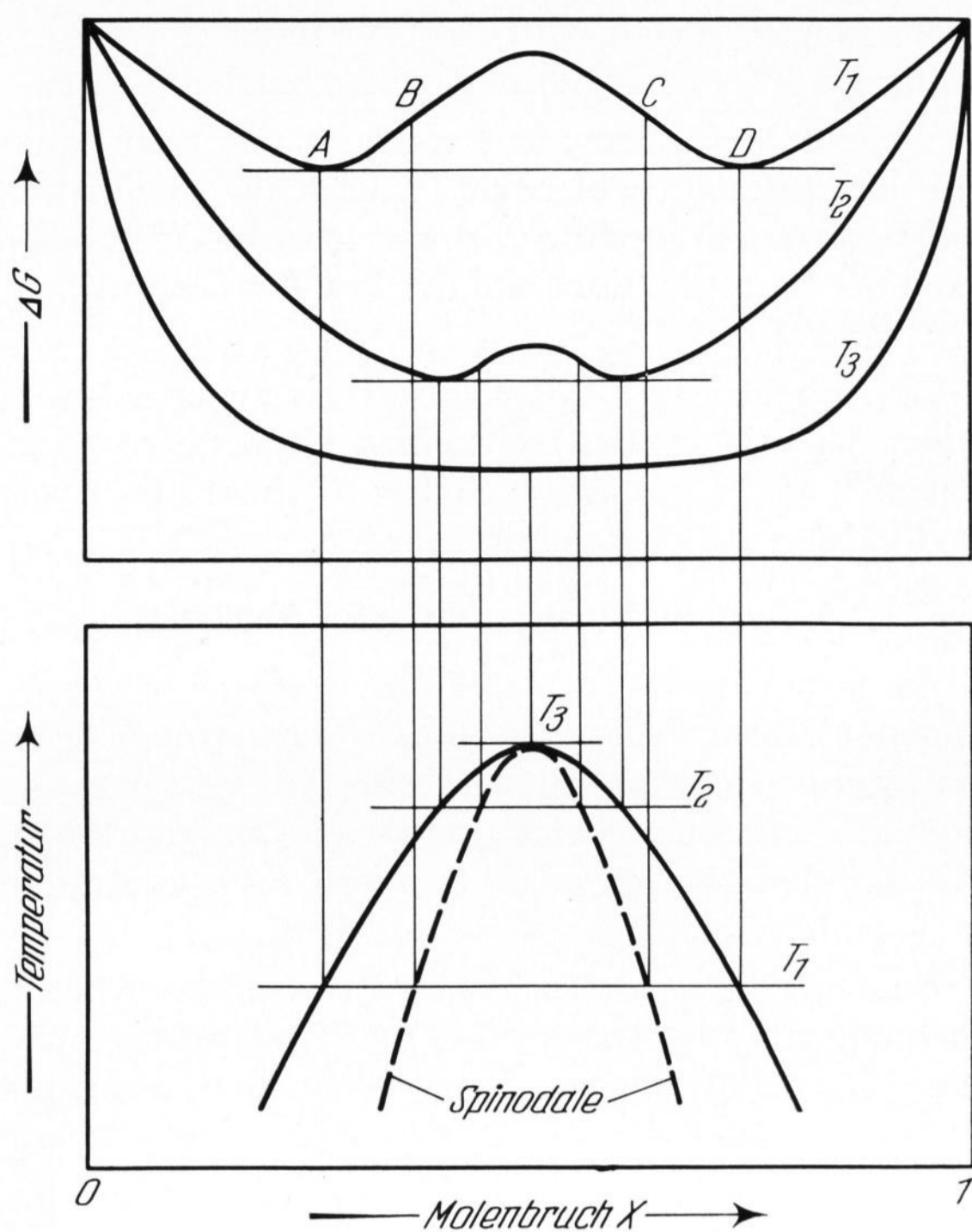


Bild 6. Freie Mischungsenthalpie  $\Delta G$  einer Schmelze und daraus sich ergebende Mischungslücke.

Strukturmodelle vor, in denen 4 Na-, 6 Li- oder 4 Ba-Ionen jeweils benachbart sind. Dann stimmen bis 5 Mol-%  $R_2O$  bzw. RO beide Kurven gut überein.

Die Verteilung der Silicatanionen kann man mit statistischen Betrachtungen berechnen, wozu LACY [17] einige Beispiele gibt, oder als Polymerisationsgleichgewichte betrachten, was PRETNAR [18] unter Berücksichtigung von geometrischen und MASSON [19] von thermodynamischen Gesichtspunkten beschreibt. Schließlich zeigt STEVELS [20], daß man durch Geometrie- und Bindungsüberlegungen zu Aussagen über erlaubte und verbotene Struktureinheiten kommt.

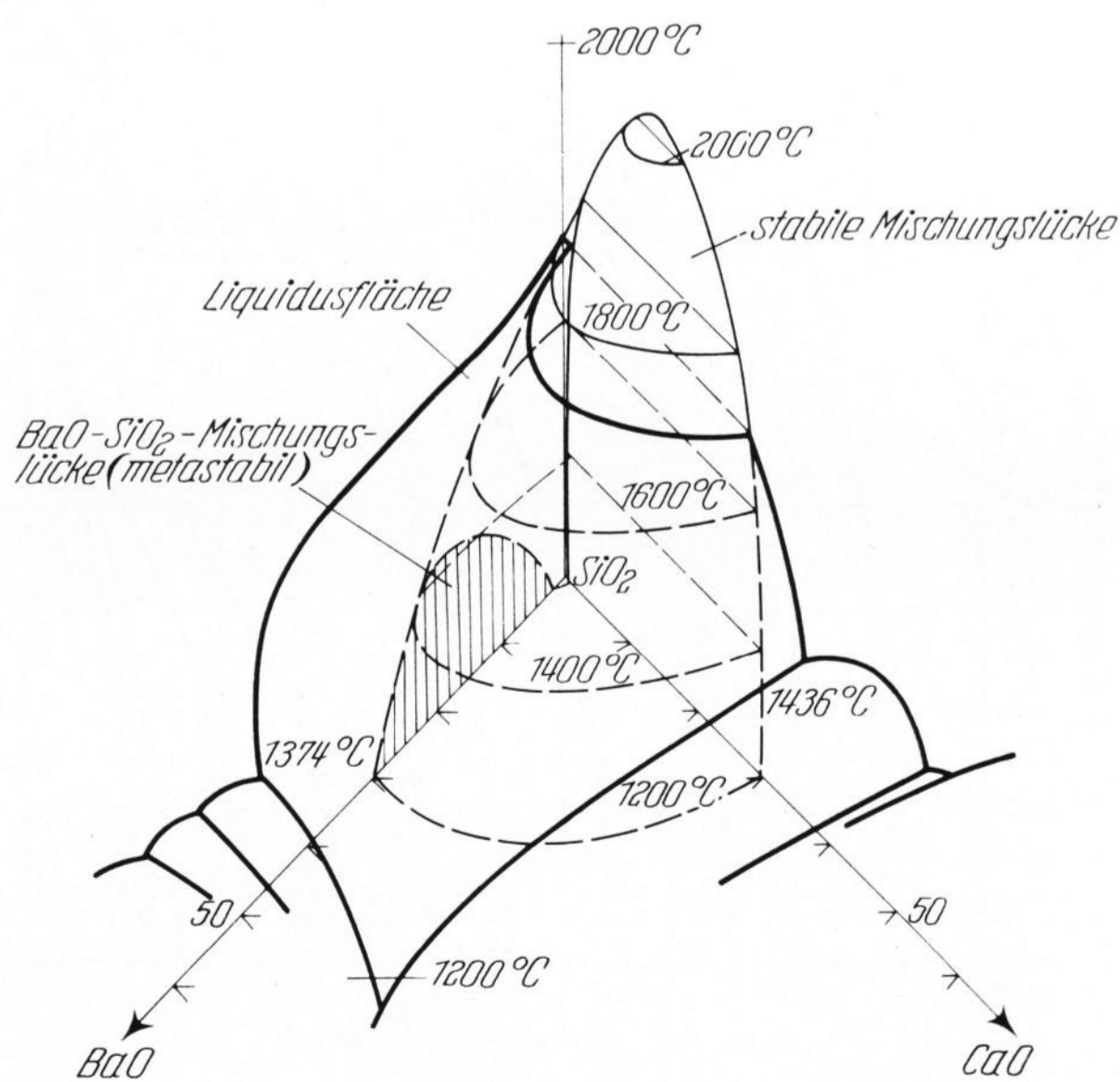


Bild 7. Auffinden der metastabilen Entmischung im System BaO-SiO<sub>2</sub> durch Extrapolation der stabilen Mischungslücke im System BaO-CaO-SiO<sub>2</sub> nach CAHN und CHARLES [24].

Jede der Methoden für sich allein vermag Aussagen über Grenzfälle und Ausschließungen zu machen. Erst durch gemeinsame Anwendung mehrerer Methoden kann man die verschiedenen möglichen Modelle weiter einengen und zu einer besseren Aussage kommen. Das ist bis jetzt jedoch kaum durchgeführt worden. Insgesamt folgt aber, daß in vielen Gläsern mit Abweichungen von der statistischen Unordnung zu rechnen ist. Im Unterschied zum idealen Glas kann man sie als reale Gläser bezeichnen<sup>1)</sup>.

### 6. Flüssig-Flüssig-Entmischung

Oben wurde erwähnt, daß die Berechnung der Liquiduskurven bis 5 Mol-%  $R_2O$  gute Übereinstimmung ergab. Bei höheren Gehalten werden zusätzliche Abweichungen beobachtet, d. h. hier ist die Ballungs- bzw. Entmischungstendenz noch größer. Bild 5 zeigt, daß im System SrO-SiO<sub>2</sub> eine Flüssig-Flüssig-Entmischung auftritt. Verantwortlich dafür ist das Auftreten einer freien Exzeßenthalpie über die freie Mischungsenthalpie einer idealen Mischung hinaus. Die sich ergebenden gesamten freien Mischungsenthalpien  $\Delta G$  eines binären Systems sind in Bild 6 oben für drei Temperaturen eingetragen ( $T_1 < T_2 < T_3$ ). Stabil sind nur Mischungen mit positiver Krümmung der  $\Delta G/x$ -Kurve, also bei  $T_3$  im ganzen Bereich. Bei  $T_1$  treten zwei Minima bei A und D auf, was zur Folge hat, daß jede Zusammensetzung dazwischen in zwei Phasen mit den Zusammensetzungen A und D entmischt. Die Bereiche bis zu den Wendepunkten, also AB und CD sind metastabil, die Entmischung erfordert hier eine Keimbildung. Dagegen hat im Bereich BC jeder benachbarte Zustand eine geringere freie Enthalpie, so daß eine spontane Entmischung erfolgt. Man muß deshalb die Mischungslücke, deren Konstruktion aus den  $\Delta G$ -Kurven in Bild 6 ersichtlich ist, unterteilen je nach Entmischungsmechanismus. Diese gestrichelt eingetragene Kurve wird als Spinodale bezeichnet. Die Lage der Spinodalen von der kritischen Entmischungstemperatur  $T_c$ , bei der die Mischungslücke sich schließt, bis herab zu  $T/T_c \approx 0,9$  kann man nach COOK und

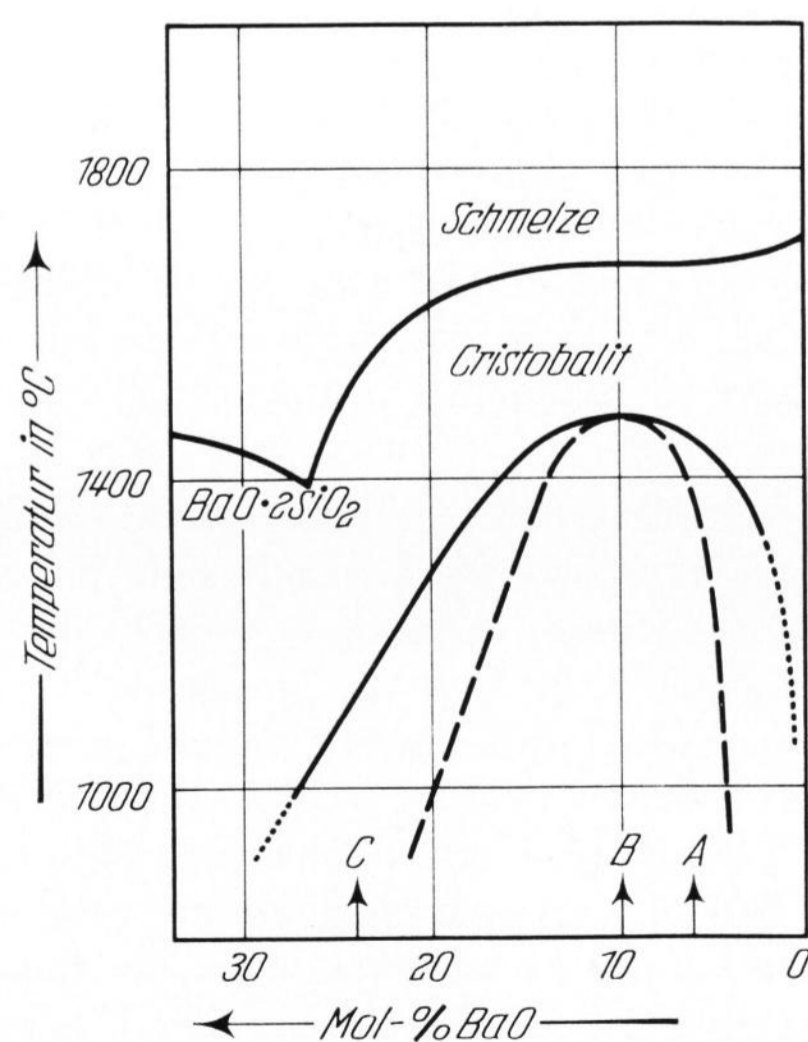
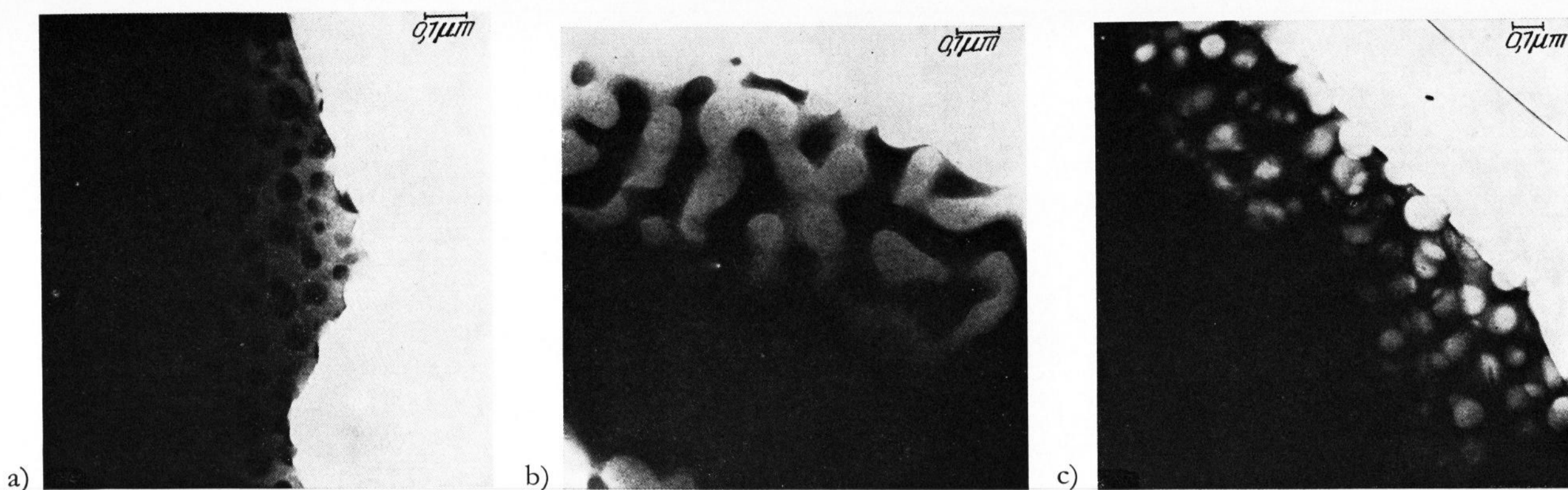


Bild 8. Experimentell ermittelte metastabile Mischungslücke im System BaO-SiO<sub>2</sub> nach SEWARD und Mitarbeitern [25].

<sup>1)</sup> Der Begriff „reales Glas“ wird damit gegenüber einer früheren Definition [21] eingengt, wo er auch das einschloß, was im folgenden als „Gefüge“ bezeichnet wird.



Bilder 9a bis c. Elektronenmikroskopische Durchstrahlungsaufnahmen von BaO-SiO<sub>2</sub>-Gläsern nach Abkühlen in Luft nach SEWARD und Mitarbeitern [26].

a) Glas A = 6 Mol-% BaO, b) Glas B = 10 Mol-% BaO, c) Glas C = 24 Mol-% BaO.

HILLIARD [22] in guter Näherung berechnen nach

$$c_s \approx c_c + \frac{c_m - c_c}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

mit  $c_s$  = Zusammensetzung der Spinodalen,  
 $c_c$  = Zusammensetzung bei  $T_c$  und  
 $c_m$  = Zusammensetzung der Entmischungsgrenze.

Zur Glasherstellung verwendet man kaum Systeme, die in der Schmelze Entmischung zeigen. Obige Betrachtungen sind aber für die Glasstruktur wichtig, weil in einigen Systemen unterhalb der Liquidustemperatur mit metastabiler Entmischung zu rechnen ist. Es ist daher wichtig zu wissen, wo solche Erscheinungen auftreten und wie schnell sie sich ausbilden.

Eine Möglichkeit zum Auffinden einer metastabilen Mischungslücke bietet die Extrapolation einer stabilen Mischungslücke in einem Dreistoffsystem auf ein binäres Randsystem. So wurde eine metastabile Entmischung im System BaO-SiO<sub>2</sub> von LEVIN und CLEEK [23] aus dem System BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> und von CAHN und CHARLES [24] aus dem System BaO-CaO-SiO<sub>2</sub> abgeleitet. Letzteres Diagramm bringt Bild 7. Die experimentelle Bestätigung durch SEWARD u. Mitarbeiter [25] zeigt Bild 8. Typisch für solche Systeme ist der S-förmige Verlauf der Liquiduskurve. Die gestrichelt eingezeichnete Spinodale wurde nach Gleichung (5) berechnet. Die am meisten angewandte Methode zum Erkennen der Entmischung ist die Elektronenmikroskopie. Drei Durchstrahlungsaufnahmen von SEWARD u. Mitarbeitern [26], deren Zusammensetzungen in Bild 8 an der Abszisse gekennzeichnet sind, bringt Bild 9. Man erkennt im Bereich der Spinodalen und bis zur Grenze der Mischungslücke tröpfchenförmige Entmischungen, die im Glas A BaO-reich und im Glas C SiO<sub>2</sub>-reich sind. Das Glas B mit einer Zusammensetzung innerhalb der Spinodalen bietet dagegen ein ganz anderes Bild mit zwei zusammenhängenden, ineinander verschlungenen Phasen, die als spinodale Entmischung bezeichnet werden.

Diese Unterschiede sind durch verschiedene Entmischungsmechanismen bedingt. Im metastabilen Randbereich erfolgt über eine Keimbildung die Bildung der Tröpfchen. Die spinodale Entmischung dagegen, deren Theorie von CAHN [24, 27] behandelt wird, setzt spontan ohne Keimbildung ein. Dazu muß eine Phase einen Anteil von mindestens 15 Vol.-% aufweisen. Andere

Verfasser führen sie auf die Vereinigung von Tröpfchen durch die BROWNSche Bewegung (SEWARD u. Mitarbeiter [25]) oder durch Fluktuation der Zusammensetzung (HALLER und MACEDO [28]) zurück. Eine endgültige Entscheidung kann noch nicht getroffen werden. Bemerkenswert ist die Folgerung CAHNS, daß keine spinodale Entmischung eintritt, wenn die Abkühlgeschwindigkeit mindestens  $10^{15} \cdot D$  grad/s (mit  $D$  = Diffusionskonstante in cm<sup>2</sup>/s) beträgt. Nimmt man z. B.  $D = 10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/s an, dann muß die Abkühlgeschwindigkeit mindestens 10 grad/s betragen. Das Erscheinungsbild der spinodalen Entmischung kann sich bei sehr langsamer Abkühlung ändern, da man immer zunächst den Bereich der Bildung von Keimen und Tröpfchen durchschreitet, die dann auch unterhalb der Spinodalen weiter wachsen.

In neuerer Zeit hat man in vielen glasbildenden Systemen metastabile Entmischung gefunden. Bild 10 zeigt diese in R<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Systemen nach der Zusammenstellung von MORIYA u. Mitarbeitern [29]. Die Breite der

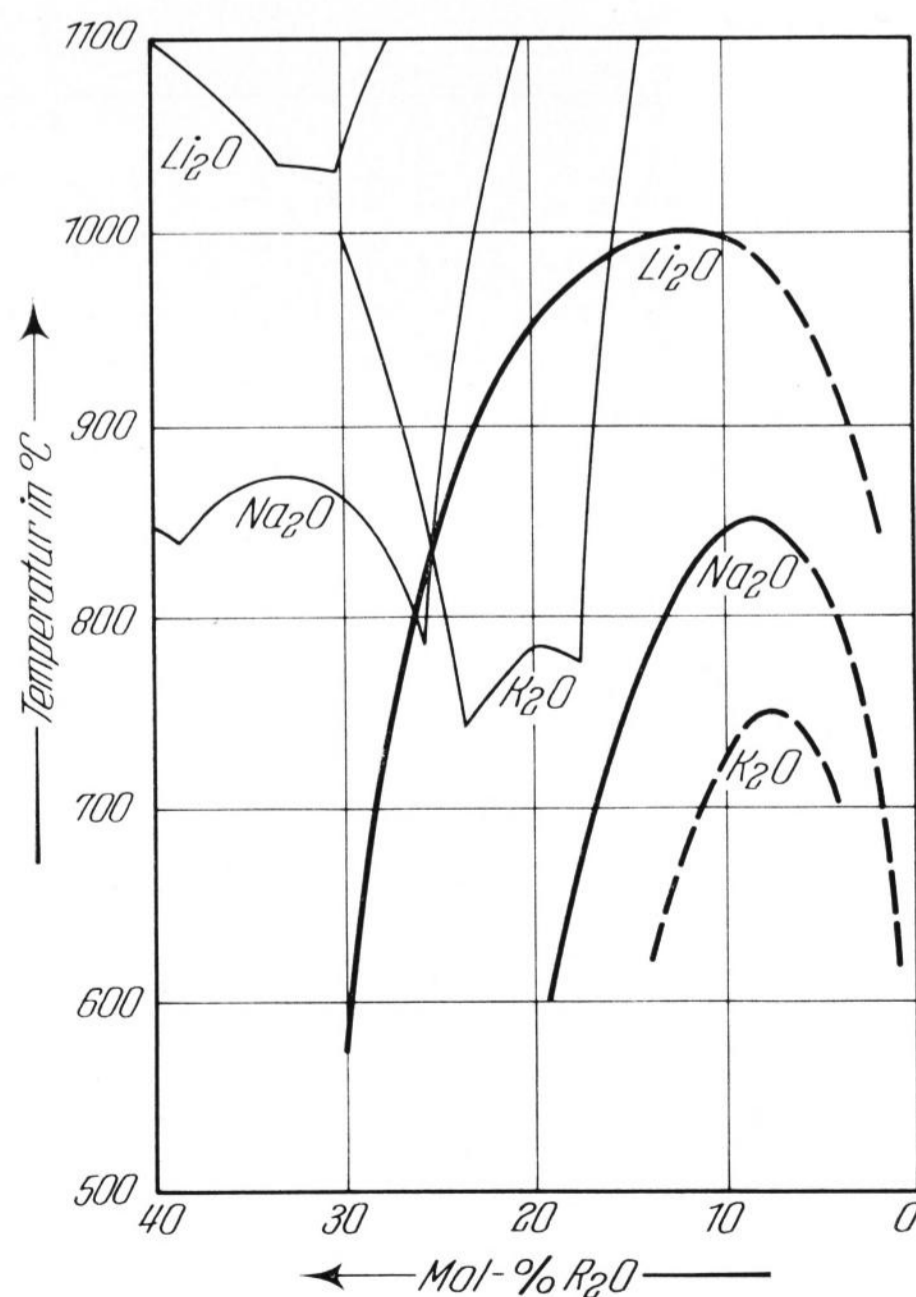


Bild 10. Metastabile Mischungslücken in Systemen R<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> nach MORIYA und Mitarbeitern [29].  
 Dünn eingetragen: Liquiduskurven.

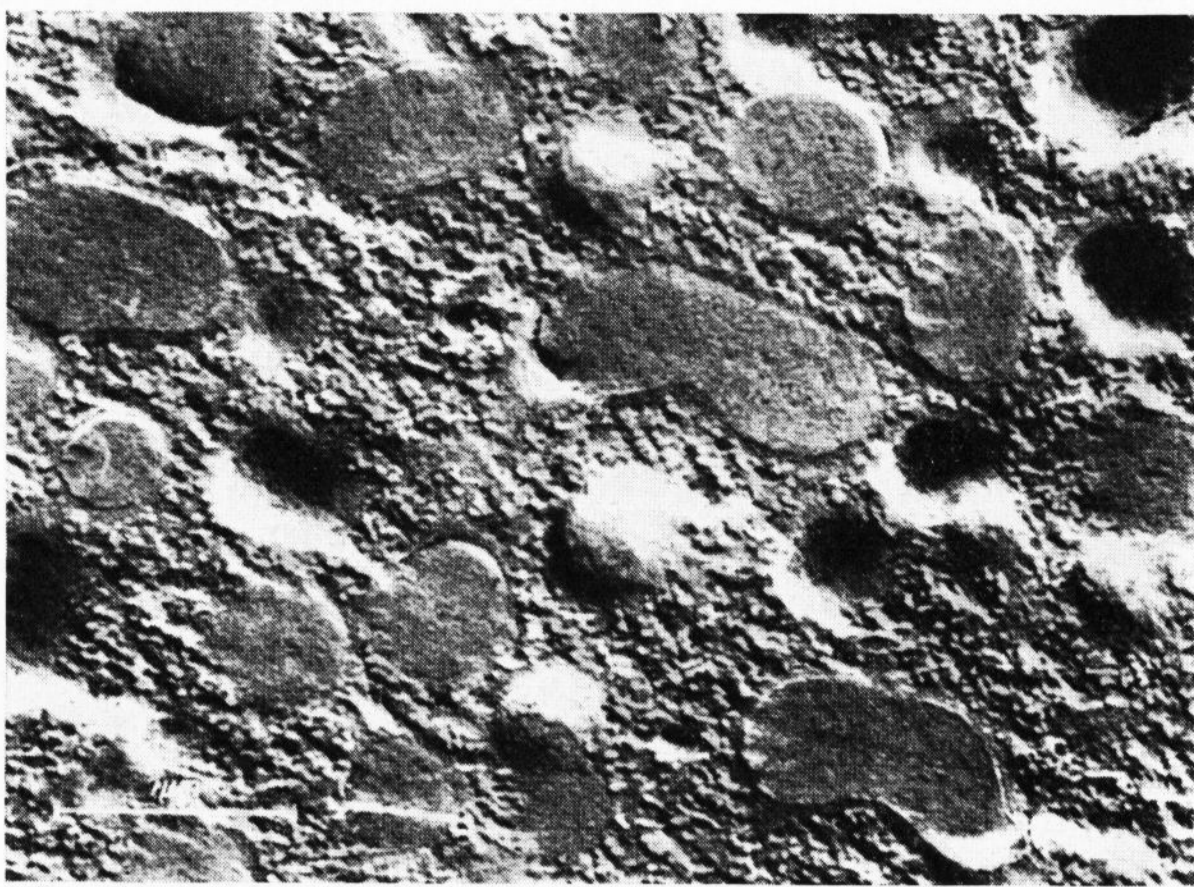


Bild 11.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glas (7:20:73 Mol-%), entmischung durch Tempern 96 h bei  $700^\circ\text{C}$ , nach KÜHNE und SKATULLA [32].

Mischungslücke nimmt vom  $\text{Li}_2\text{O}$ - über das  $\text{Na}_2\text{O}$ - zum  $\text{K}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -System ab. Letztere wurde nur extrapoliert. Natürlich ist eine Mischungslücke nur erkennbar, wenn sie oberhalb des Einfrierbereiches der entsprechenden Gläser liegt. Auf die ausführlichen Untersuchungen von VOGEL und BYHAN [30] im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  kann hier nur hingewiesen werden.

Die Einführung einer dritten Komponente ändert die Breite der Mischungslücke. So genügen nach HAGER u. Mitarbeitern [31] schon 1 Mol-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder 8 Mol-%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , um im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  die Entmischung zu verhindern. Damit kommt man zum technisch wichtigen System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , das noch einen weiteren Bereich der spinodalen Entmischung zeigt, was Voraussetzung für das Gelingen des Vycor-Prozesses ist. Eine charakteristische Aufnahme von KÜHNE und SKATULLA [32] eines solchen Glases zeigt Bild 11. Die glatten Bereiche sind eine  $\text{SiO}_2$ -reiche Glasphase, während die restliche  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -reiche Phase weiter entmischung ist, so daß hier drei flüssige Phasen nebeneinander vorgelegen haben, was mit der Phasenregel verträglich ist. Der Grund dafür liegt darin, daß auch in den binären Systemen  $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  Entmischung auftreten kann, wie es von SKATULLA u. Mitarbeitern [33] und SHAW und UHLMANN [34] beschrieben wird.

An Hand von Bild 11 ist eine grundsätzliche Bemerkung angebracht. In diesem Glas liegen drei verschiedene Glasphasen nebeneinander vor. Jede für sich hat ihre

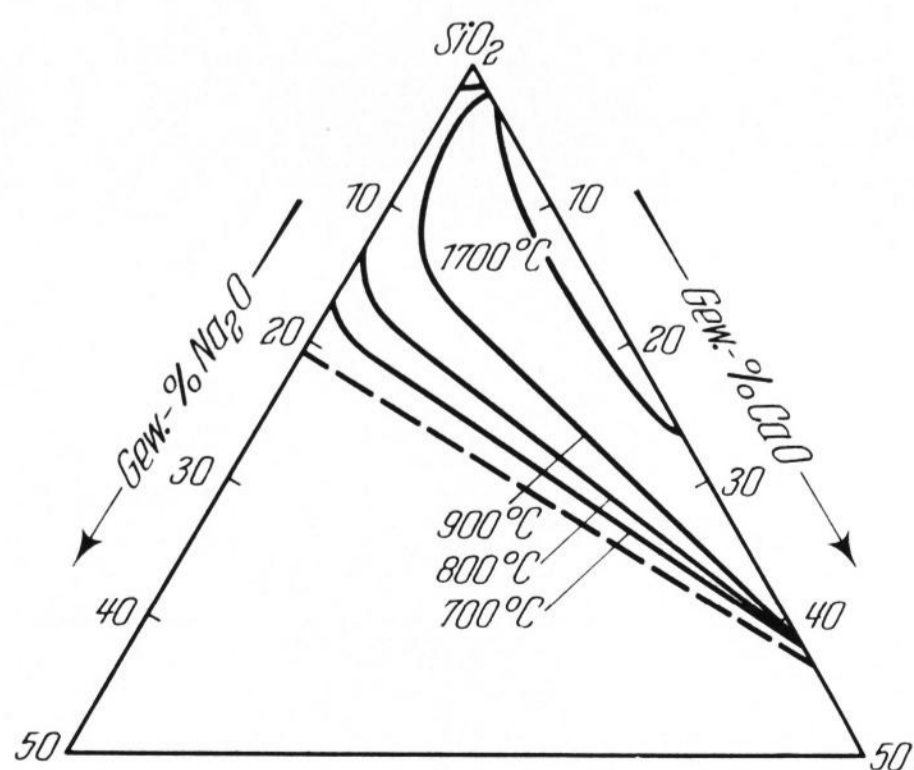


Bild 12. Entmischungsgrenzen im System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  nach OHLBERG und HAMMEL [35].

eigene Struktur. Da der Begriff Struktur damit schon vergeben ist, sollte man das Erscheinungsbild des gesamten Glases nicht ebenfalls als Struktur bezeichnen. In Analogie zur Keramik und Metallkunde, wo das Nebeneinander mehrerer Phasen als Gefüge bezeichnet wird, sollte man hier auch vom Gefüge des Glases sprechen. (Im angloamerikanischen Schrifttum gibt es dafür kein gleichwertiges Wort. Oft wird der Begriff „microstructure“ verwendet, der jetzt manchmal auch auf entmischte Gläser angewendet wird.)

Die technisch wichtigsten Gläser bauen auf dem System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  auf. Auch darin hat man metastabile Entmischung gefunden. Bild 12 zeigt die von OHLBERG und HAMMEL [35] bestimmten Entmischungsgrenzen. An diesen Gläsern gelang es HAMMEL [36], den Mechanismus der Keimbildung bei der Entmischung näher zu erfassen. Einige Daten zeigt Bild 13. Er verfolgte auch das weitere Wachstum der Keime bzw. Tröpfchen, das durch die Diffusion bestimmt wird. Für das Glas von Bild 13 ergab sich bei  $625^\circ\text{C}$  eine Diffusionskonstante  $D = 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Damit hat man einen Zahlenwert zur Verfügung, den man für die oben erwähnte Berechnung der benötigten Abkühlgeschwindigkeit zur Vermeidung der spinodalen Entmischung verwenden kann. Man erhält damit eine Größenordnung von 1  $\text{grad/s}$ , was für einige Systeme wahrscheinlich zu groß ist, da oft über Temperzeiten um 1 h berichtet wird, um Entmischung zu erreichen.

## 7. Kristallisation

Bisher wurden nur glasige Phasen behandelt. Eingangs wurde aber erwähnt, daß unterhalb der Liquidustemperatur der Kristall die stabile Phase ist, d. h. es besteht die Tendenz zur Kristallisation. Diese wird ebenfalls bestimmt durch Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit. Die Kenntnisse über die Keimbildung bei der Kristallisation von Glasschmelzen sind noch sehr gering. Meist setzt die Kristallisation an Grenzflächen ein oder wird durch Fremdkeime beeinflusst. Man könnte daran denken, für die homogene Kristallkeimbildung die oben erwähnten Untersuchungen von HAMMEL zu verwenden, doch widersprechen die in Bild 13 angeführten Keimzahlen allen praktischen Erfahrungen bei der Kristallisation. Dagegen wird man die kritischen Keimradien ungefähr übertragen können. Daraus folgt, daß Keime einen Durchmesser von über  $50 \text{ \AA}$  haben können und damit in den Bereich des elektronenoptischen Nachweises kommen. Möglicherweise liegt

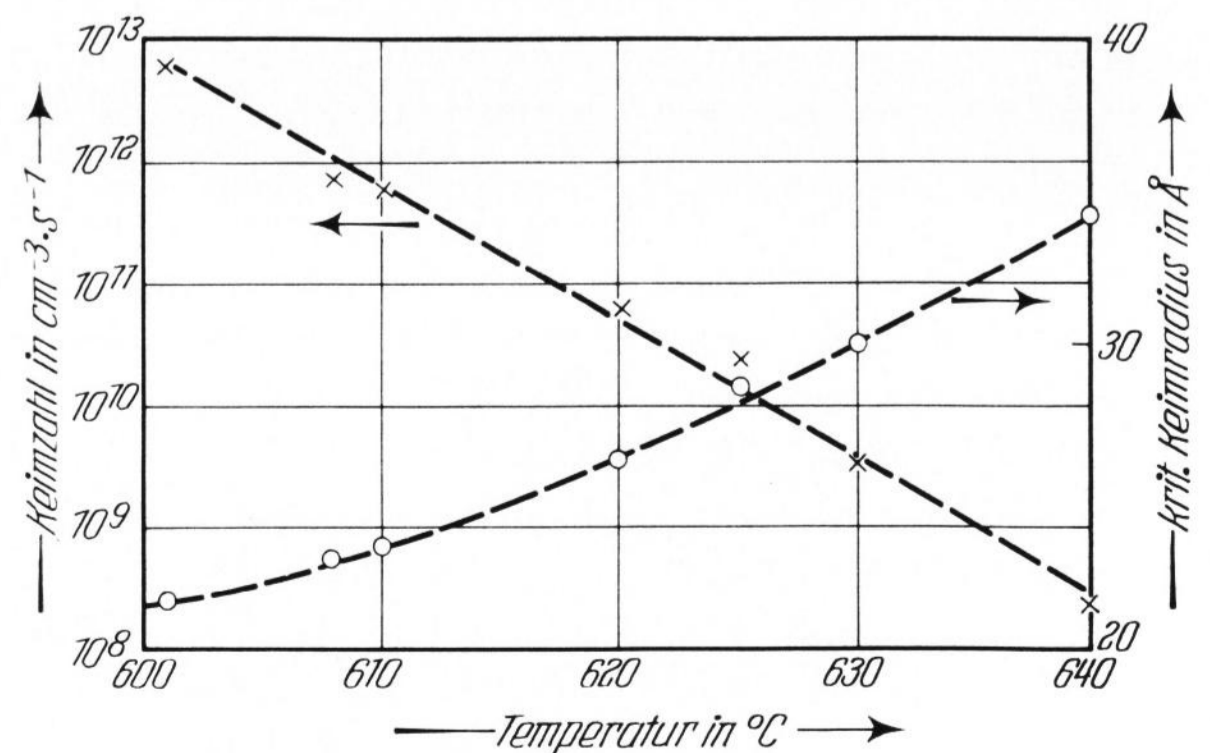


Bild 13. Keimbildung der Entmischung in einem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas (13:11:76 Mol-%) nach HAMMEL [36].

hier ein Schlüssel für die von einigen Verfassern elektronenmikroskopisch beobachteten „Strukturen“ in Gläsern ohne Entmischung.

Über die Kristallisationsgeschwindigkeit  $KG$  ist mehr bekannt. Bei der Liquidustemperatur  $T_L$  ist  $KG = 0$ . Dann nimmt sie mit dem Unterkühlungsgrad  $\Delta T$  zu, um wegen des Anstiegs der Viskosität bei tiefen Temperaturen wieder gegen Null zu gehen. Das dazwischenliegende Maximum  $KG_{max}$ , bei handelsüblichen Gläsern in der Größenordnung von  $1 \mu\text{m}/\text{min}$ , ist meist recht scharf ausgeprägt, so daß nur in einem engen Temperaturbereich mit hohen Geschwindigkeiten zu rechnen ist. Es interessiert daher die Temperatur bei diesem Maximum. Überschlagsrechnungen haben ergeben [37], daß die Differenz der natürlichen Logarithmen der Viskosität bei dieser Temperatur und bei  $T_L$  gerade = 1, was für Natron-Kalk-Gläser gut erfüllt ist. Da  $T_L$  und der Viskositätsverlauf oft bekannt sind, kann man  $T_{max}$  leicht berechnen.

Damit hängt die Frage zusammen, wie schnell man eine Schmelze abkühlen muß, um ein Glas zu erhalten. SARJEANT und ROY [38] haben abgeschätzt, daß diese Abkühlgeschwindigkeit  $Q$  sich ergibt zu

$$Q \approx \frac{T_s^2}{100 \cdot \eta}, \quad (6)$$

worin  $T_s$  = Schmelz- oder Liquidustemperatur und  $\eta$  = Viskosität bei  $T_s$ .

Diese Funktion ist in Bild 14 für einige Temperaturen dargestellt. Man erkennt, daß es mit den bis jetzt zugänglichen Abkühlgeschwindigkeiten von  $10^6 \text{ grad/s}$  nicht möglich ist,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{NaCl}$  glasig erstarren zu lassen.

Die eben erwähnten hohen Abkühlgeschwindigkeiten werden mit der Methode des „splat-quenching“ erreicht. KLEMENT u. Mitarbeiter [39] konnten damit eine glasige Au/Si-Legierung (75:25 Atom-%) herstellen, die bei Raumtemperatur nach 24 h kristallisiert. Es gibt noch andere Methoden zur Herstellung von Substanzen mit glasartiger Struktur, z. B. die Kondensation von Dämpfen. So hergestelltes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kristallisiert bei  $900^\circ\text{C}$  nach 30 min. Aus diesen Werten haben SECRIST und MACKENZIE [40] rückwärts unter Verwendung der bekannten Gleichung für die  $KG$  die entsprechenden Viskositäten berechnet, wobei sie für mehrere dieser Substanzen mit glasartiger Struktur übereinstimmend etwa  $10^{12}$  Poise erhielten. Daraus folgt, daß sich auch diese Substanzen wie unterkühlte Schmelzen verhalten

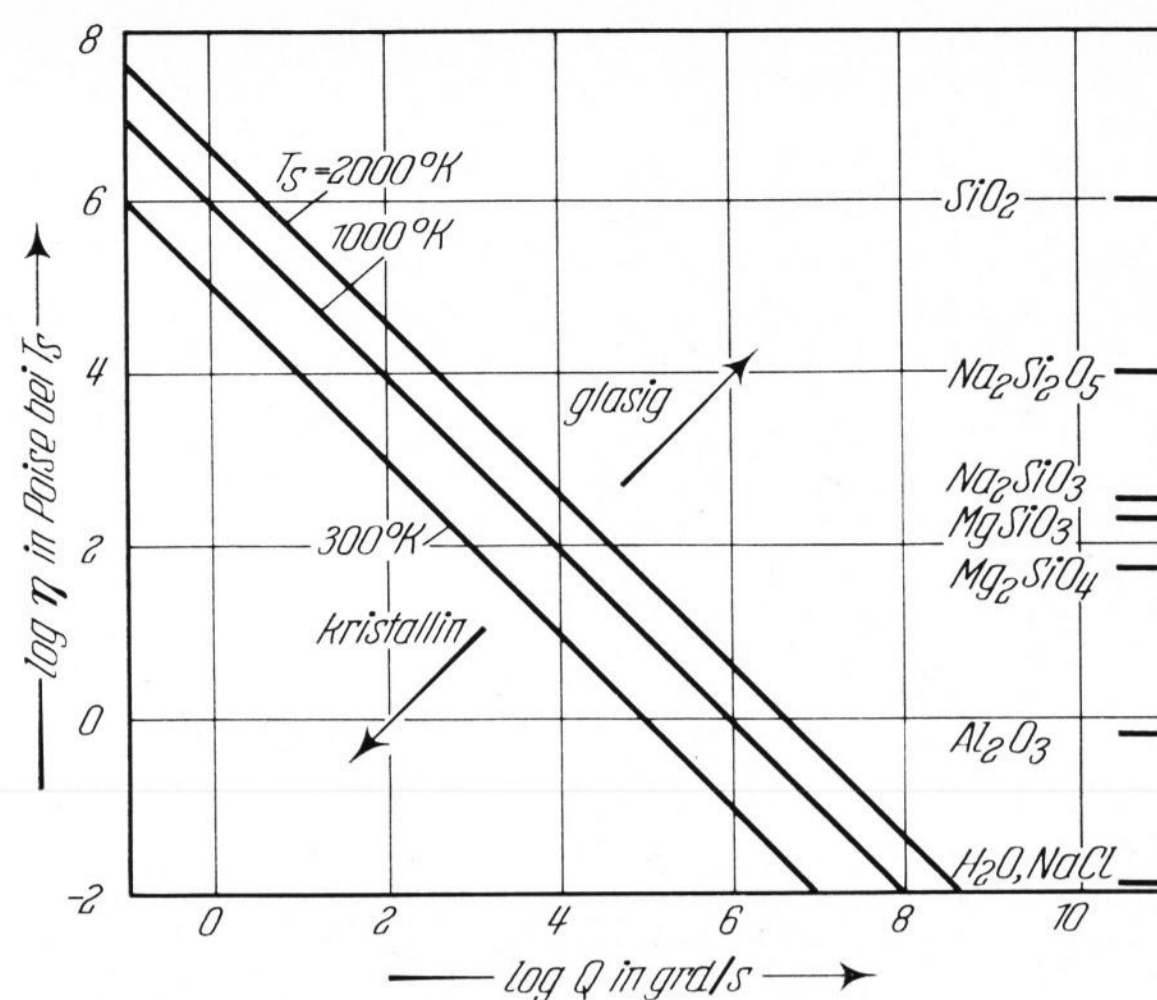


Bild 14. Kritische Abkühlgeschwindigkeit  $Q$  (siehe Gleichung (6)) zur glasigen Erstarrung nach SARJEANT und ROY [38].

und für sie ebenfalls die eingangs erwähnte Definition anwendbar ist.

## 8. Zusammenfassung

Zusammenfassend muß man feststellen, daß die jetzigen Kenntnisse über die Glasstruktur im wesentlichen auf Modellen basieren. Der Struktur des idealen Glases mit statistischer Unordnung steht die Neigung zu Ballungen in bestimmten Zusammensetzungsbereichen von Mehrkomponentengläsern gegenüber. Gläser mit solchen Strukturen werden hier als reale Gläser bezeichnet. In beiden Fällen ist die Struktur kontinuierlich. Während der Abkühlung hat die Glasschmelze die Tendenz zur Kristallisation, wobei bereits die dazu benötigten Keime im Erfassungsbereich des Elektronenmikroskops liegen können. Daneben kann auch in bestimmten Zusammensetzungsbereichen Flüssig-Flüssig-Entmischung mit unterschiedlichem Erscheinungsbild auftreten. Bei beiden Erscheinungen kann man nicht mehr von einer Struktur des Glases sprechen, da mehrere Phasen nebeneinander vorliegen, sondern von einem Gefüge des Glases.

Im Schrifttum werden die hier verwendeten Begriffe leider manchmal unterschiedlich gebraucht, so daß Mißverständnisse auftreten können. Es ist äußerst wünschenswert, daß auch auf dem Gebiet des Glases eine einheitliche Sprache gefunden wird.

## 9. Literatur

- [1] SIMON, F.: Fünfundzwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz. *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **9** (1930) S. 222–274. [Ref. *Glastechn. Ber.* **9** (1931) S. 605.]
- [2] HAGGERTY, J. S., COOPER, A. R. und HEASLEY, J. H.: Heat capacity of three inorganic glasses and supercooled liquids. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 47 bis 51. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) Nr. 7, S. 291.]
- [3] ANGELL, C. A.: Oxide glasses in the light of the "ideal glass" concept. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 117 bis 134.
- [4] TARASSOV, V. V.: Heat capacity and structure of vitreous silica and diamond-like lattices. *Physica status solidi* [Berlin] **20** (1967) S. 37–57. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 100.]
- [5] GUTZOW, I.: Über die Nullpunktsentropie des Glaszustandes. *Z. phys. Chem.* **221** (1962) S. 153–176.
- [6] BELL, R. J. und DEAN, P.: The configurational entropy of vitreous silica in the random network theory. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 125–127.
- [7] BELL, R. J. und DEAN, P.: Properties of vitreous silica: analysis of random network models. *Nature* **212** (1966) S. 1354–1356. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 100.]
- [8] WONDRAUSCHEK, H.: (In Vorbereitung.)
- [9] EVANS, D. L. und KING, S. V.: Random network model of vitreous silica. *Nature* **212** (1966) S. 1353–1354.
- [10] TILTON, L. W.: Non crystal ionic model for silica glass. *J. Res. nat. Bur. Stand.* **59** (1957) S. 139–154. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 63.]
- [11] MANEGOLD, E.: *Kapillarsysteme*. Bd. 1 (Grundlagen). Heidelberg: Straßenbau, Chemie und Technik, Verlagsges. 1955. S. 437. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 407.]
- [12] ROBINSON, H. A.: On the structure of vitreous  $\text{SiO}_2$ : I, a new pentagonal dodecahedral model. *J. Phys. Chem. Solids* **26** (1965) S. 209–222.
- [13] HICKS, J. F.: Homogeneity and the structure of glass. *Glass Ind.* **48** (1967) S. 436–439. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 257.]

- [14] BROSSET, C.: X-ray investigation of the distribution of heavy atoms in glass. *Physics Chem. Glasses* **4** (1963) S. 99–102.
- [15] FÖRLAND, T.: Thermodynamic properties of fused-salt systems. In: SUNDHEIM, B. R. (Hrsg.): *Fused salts*. New York: McGraw Hill 1964. S. 63–164.
- [16] EVEREST, D. A. und NAPIER, E.: A discussion of the microstructures of silica rich binary silicate melts and glasses. *J. inorg. nucl. Chem.* **28** (1966) S. 1813–1821.
- [17] LACY, E. D.: A statistical model of polymerisation/depolymerisation relationships in silicate melts and glasses. *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 171–180. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 157.]
- [18] PRETNAR, B.: Beitrag zur Ionentheorie der Silikat-schmelzen. *Ber. Bunsenges. phys. Chem.* **72** (1968) S. 773–778.
- [19] MASSON, C. R.: Ionic equilibria in liquid silicates. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 134–143. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 106.]
- [20] STEVELS, J. M.: Permitted and forbidden structural units in vitreous systems. *Mat. Res. Bull.* **3** (1968) S. 599–610.
- [21] SCHOLZE, H.: *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*. Braunschweig: Vieweg 1965. S. 320. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 435.]
- [22] COOK, H. E. und HILLIARD, J. E.: A simple method of estimating the chemical spinodal. *Trans. Amer. Inst. Met. Engrs.* **233** (1965) S. 142–146.
- [23] LEVIN, E. M. und CLEEK, G. W.: Shape of liquid immiscibility volume in the system barium oxide–boric oxide–silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 175–179.
- [24] CAHN, J. W. und CHARLES, R. J.: The initial stages of phase separation in glasses. *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 181–191. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 155.]
- [25] SEWARD III, T. P., UHLMANN, D. R. und TURNBULL, D.: Development of two-phase structure in glasses, with special reference to the system BaO–SiO<sub>2</sub>. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 634–643.
- [26] SEWARD, III, T. P., UHLMANN, D. R. und TURNBULL, D.: Phase separation in the system BaO–SiO<sub>2</sub>. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 278–285. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 16.]
- [27] CAHN, J. W.: The later stages of spinodal decomposition and the beginnings of particle coarsening. *Acta Met.* **14** (1966) S. 1685–1692.
- [28] HALLER, W. und MACEDO, P. B.: The origin of phase connectivity in microheterogeneous glasses. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 153–155.
- [29] MORIYA, Y., WARRINGTON, D. H. und DOUGLAS, W.: A study of metastable liquid–liquid immiscibility in some binary and ternary silicate glasses. *Physics Chem. Glasses* **8** (1967) S. 19–25. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 397.]
- [30] VOGEL, W. und BYHAN, H.-G.: Zur Struktur binärer Lithiumsilikatgläser. *Silikattechn.* **15** (1964) S. 212 bis 218, 239–244, 324–328. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 20.]
- [31] HAGER, I., HÄHNERT, M. und HINZ, W.: Beitrag zur Phasentrennung in Gläsern der Systeme Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Silikattechn.* **18** (1967) S. 360. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 416.]
- [32] KÜHNE, K. und SKATULLA, W.: Physikalische und chemische Untersuchungen an Gläsern des ternären Systems SiO<sub>2</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>O im Bereich der Gläser vom Vycor-Typ. *Silikattechn.* **10** (1959) S. 105–119. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 345.]
- [33] SKATULLA, W., VOGEL, W. und WESSEL, H.: Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat- und technischen Alkaliboratgläsern. *Silikattechn.* **9** (1958) S. 51–62. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 24.]
- [34] SHAW, R. R. und UHLMANN, D. R.: Subliquidus immiscibility in binary alkali borates. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 377–382.
- [35] OHLBERG, S. M. und HAMMEL, J. J.: Formation and structure of phase separated soda–lime–silica glasses. In: O. Verf.: *C. R. VII<sup>e</sup> Congrès International du Verre Bruxelles 1965*. I.3.2/32. S. 1–9. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 209.]
- [36] HAMMEL, J. J.: Direct measurements of homogeneous nucleation rates in a glass-forming system. *J. Chem. Phys.* **46** (1967) S. 2234–2244.
- [37] SCHOLZE, H. und KUMM, K.-A.: Die Kristallisationsgeschwindigkeit von Schlackenschmelzen im System CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>. II. Auswertung der Meßergebnisse. (In Vorbereitung.)
- [38] SARJEANT, P. T. und ROY, R.: A new approach to the prediction of glass formation. *Mat. Res. Bull.* **3** (1968) S. 265–280.
- [39] KLEMENT, W., WILLENS, R. H. und DUWEZ, P.: Non-crystalline structure in solidified gold–silicon alloys. *Nature* **187** (1960) S. 869–870.
- [40] SECRIST, D. R. und MACKENZIE, J. D.: Identification of uncommon noncrystalline solids as glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **48** (1965) S. 487–491. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 385.] (49823)

DK 541.123(084):546.33'264:546.41'264:666.1.031.13

## Phasenbildungen im System Soda-Kalk

VON HERMANN WILHELM BILLHARDT, Karlsruhe<sup>1)</sup>

(Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie der Universität (TH) Karlsruhe)

(Eingegangen am 27. Januar 1969)

Das bekannte System Soda–Kalk wurde überprüft, um die in der Literatur offengebliebenen Fragen und Vermutungen: 1. Modifikationsänderungen von Soda und Doppelcarbonat, 2. Bildung von Verbindungen der ungefähren Zusammensetzung  $9 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  und 3. Mischkristallbildung zu klären. Hierzu wurden Hochtemperatur-Röntgen- und DTA-Untersuchungen unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre sowie Röntgen-Einkristalluntersuchungen durchgeführt.

Soda tritt in drei Modifikationen auf, wobei die Tief- und Mitteltemperaturmodifikation pseudo-hexagonal und die Hochtemperaturmodifikation hexagonal ist. Das Doppelcarbonat bildet drei hexagonale Modifikationen. Die aus der Natur bekannte Verbindung  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  („Shortit“) konnte unter normalen CO<sub>2</sub>-Drucken (1 atm) nicht synthetisiert werden. Ebenso wurde die in der Literatur vermutete Verbindung der ungefähren Zusammensetzung  $9 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$  nicht erhalten. Vielmehr kristallisieren in diesem Gebiet des Systems bei höheren Temperaturen Mischkristalle, wobei die hexagonale Hochtemperaturmodifikation der Soda (S<sub>H</sub>) bis zu 27 Mol-% CaCO<sub>3</sub> lösen kann. Die Bildungstemperatur der Mischkristallphase ist gegenüber S<sub>H</sub> wesentlich erniedrigt und die Schmelztemperatur erhöht, d. h. S<sub>H</sub> wird durch den Einbau von CaCO<sub>3</sub> in sein Gitter beträchtlich stabilisiert.

Untersuchungen in dem für das Gemengesmelzen von technischen Gläsern wichtigen System Soda–Kalk wurden bisher von NIGGLI [1, 2] 1916 und 1919 und von WILBURN, METCALFE und WARBURTON [3] 1965 durchgeführt. NIGGLI [1] stellte ein Phasendiagramm auf, wie

<sup>1)</sup> Jetzt: Forschungsinstitut der Zementindustrie, Düsseldorf.

es in Bild 1 gezeigt wird. Das Diagramm wurde mittels Abkühlungskurven und mikroskopischer Beobachtungen gewonnen. Es zeigt, daß in dem System die Verbindung  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , das Doppelcarbonat (DC) entsteht und die Schmelztemperaturkurve bei ungefähr 8 Mol-% CaCO<sub>3</sub> ein Temperaturmaximum durchläuft. Die eutektische Linie gilt nicht für das gesamte Gebiet Soda