DK 539.219.3:546.33:666.113.623'33'284:539.213.1

Natrium-Selbstdiffusion in Natriumaluminosilicatgläsern

Von Günther Heinz Frischat, Würzburg

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

(Eingegangen am 15. Juni 1967)

An 6 Gläsern der Zusammensetzungen $Na_2O \cdot x\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (x = 0 bis 0,3) wurde die ^{22}Na-Diffusion zwischen 100 °C und den Transformationsbereichen gemessen. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten liegen bei allen Gläsern zwischen etwa 10^{-12} und 10^{-7} cm^2/s mit Aktivierungsenergien um 16 kcal/Mol. Der Diffusionskoeffizient nimmt mit etwas zunehmendem Na_2O-Gehalt leicht zu, er wird durch wesentlich stärker steigenden Al_2O_3-Gehalt nicht sehr beeinflußt. Dies kann aus der Rolle des Al im Glasnetzwerk für diese Zusammensetzungen $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ erklärt werden. Anders lautende Ergebnisse von Zhabrev und Moiseev werden als fehlerhafte Bestimmung der ^{22}Na-Diffusion interpretiert.

Es wird weiterhin gezeigt, daß die von Zhabrev und Moiseev [4] und von Evstropjev und Pavlovski [5] ermittelten Korrelationsfaktoren f > 10 bzw. > 1 nicht der Wirklichkeit entsprechen. Die Werte liegen < 0,5, in Übereinstimmung mit Messungen an anderen Gläsern.

Die Natrium-Selbstdiffusion an einigen Gläsern aus dem System Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 wurde von Tsekhomskii, Mazurin und Evstropjev [1], Williams und Heckman [2] und von Garfinkel und Rauscher [3] bei Temperaturen von etwa 200 bis 700 °C gemessen. Vor kurzem berichteten außerdem Zhabrev und Moiseev [4] über ^{22}Na-Diffusionsmessungen an 9 Gläsern mit den Zusammensetzungen $Na_2O \cdot x\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (x = 0 bis 0,5) von 100 bis 250 °C. Aus der gleichzeitig gemessenen spezifischen elektrischen Leitfähigkeit wurden über die Gleichung von Nernst-Einstein die Korrelationsfaktoren f der ^{22}Na-Diffusion berechnet, die sich z. B. für das Glas $Na_2O \cdot 0{,}15\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ zwischen 12,6 (100 °C) und 0,7 (250 °C) bewegen sollen. f-Werte dieser Größenordnung sind theoretisch schwer zu verstehen, daher folgte auch kurz darauf eine Arbeit von Evstropjev und Pavlovski [5], in der an dem in [4] besonders kritischen Glas $Na_2O \cdot 0{,}15\,Al_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ nachgewiesen wird, daß f fast konstant ist und für zwei verschiedene Schmelzen Werte zwischen 0,94 und 0,49 bzw. 1,33 und 0,64 von 100 bis 250 °C annimmt. Die Verfasser von [5] vermuten als Ursache der anomal hohen f-Werte eine fehlerhafte Bestimmung der ^{22}Na-Diffusion in [4].

In der vorliegenden Arbeit wird über die ^{22}Na-Diffusion an 6 der in [4] untersuchten Gläser berichtet, wobei die überdeckten Temperaturbereiche von 100 °C bis zu den Transformationsbereichen der Gläser erweitert wurden, um so möglichst genaue Daten zu erhalten. Außerdem wird die Frage der Korrelationsfaktoren noch einmal aufgegriffen, da ja auch in [5] f-Werte teilweise > 1 auftreten, was dem bisher Bekannten an anderen Gläsern widerspricht [6, 7].

1. Experimentelles

1.1. Untersuchte Gläser

Die untersuchten Gläser wurden aus den Ausgangssubstanzen 1,5 h zwischen 1300 °C (Glas 1) und 1480 °C (Glas 6) im Pt-Tiegel erschmolzen, anschließend gemörsert und nochmals 1,5 h homogen geschmolzen, in eine Form gegossen und getempert. Die Analysenwerte enthält Tabelle 1.

Tabelle 1. Analysenwerte der untersuchten Gläser in Gew.-% und einige Eigenschaftswerte

Glas	Na_2O	Al_2O_3	SiO_2	ϱ in cm^3	N in $cm^{-3} \cdot 10^{22}$	Tp in °C	n
1	34,64	—	64,72	2,493	1,68	427	1,508
2	32,91	2,09	64,75	2,493	1,60	431	1,505
3	32,75	4,17	62,76	2,497	1,59	439	$1{,}508_5$
4	32,17	7,29	60,36	2,501	1,56	447	$1{,}509_5$
5	31,21	9,23	59,33	2,494	1,51	461	1,509
6	29,88	13,82	55,95	2,504	1,45	475	$1{,}510_5$

Weiterhin enthalten in Tabelle 1 sind einige Eigenschaftswerte dieser Gläser, wie die aus dem Auftrieb bestimmten Dichten ϱ, die Zahl N der Na-Ionen/cm^3, die dilatometrisch ermittelten Transformationspunkte Tp und die Werte der Lichtbrechung[1]).

1.2. Diffusionsmessung und -auswertung

Die Na-Selbstdiffusion wurde mit Hilfe des radioaktiven Isotops ^{22}Na gemessen. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 100 °C und den Transformationspunkten (vgl. Tabelle 1). Verwendet wurde die in [8] beschriebene Restaktivitätstechnik.

Auf die polierte und geschliffene Oberfläche einer Probe (⌀ 20 mm, Höhe 4 mm) wurde ein Tropfen der aktiven $^{22}NaCl$-Lösung gebracht. Ein Sandwich, bestehend aus zwei so vorbereiteten Proben, wurde der Diffusionstemperung unterworfen. Dabei dringen die aktiven ^{22}Na-Ionen von der Oberfläche aus in die Glasprobe ein. Die Bestimmung der Restaktivität erfolgt durch Abschleifen der Probe von der Oberfläche aus und jeweilige Messung der Aktivität der Restprobe. Da ^{22}Na eine harte γ-Linienstrahlung bei 1,28 MeV besitzt, wurde diese zur Messung verwendet. Dies hat den Vorteil, daß die Absorption der Kernstrahlung in der Probe vernachlässigt werden kann [8]. Eine typische Restaktivitätskurve ist in Bild 1 dargestellt.

Die Messung der γ-Strahlung wurde mit einem Szintillationszähler, Type AX 3-840 (Siemens und Halske) durchgeführt (Tl-aktivierter NaJ-Einkristall in Al-Kapsel mit 350 mg/cm^2 Flächengewicht, Höhe und Durchmesser 1,5″). Verwendet wurde weiterhin das große Strahlenmeßgerät vom Typ GS (Siemens und Halske) mit Einkanaldiskriminator.

Die Auswertung der in Bild 1 dargestellten Restaktivität nach dem Diffusionskoeffizienten wird folgendermaßen vorgenommen: Wegen vernachlässigbarer Absorption der γ-Strahlung liegt der Fall $1/\mu \gg 2\sqrt{Dt}$ vor, d. h. die Eindringtiefe der Strahlung ist groß im Vergleich zur Diffusionstiefe, wenn μ der lineare Absorptionskoeffizient, D der Diffusionskoeffizient und t die Diffusionszeit bedeuten. Man erhält dann unter den in [8] angegebenen Randbedingungen die Gleichung

$$I(x, t) = C \cdot \left[1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)\right], \qquad (1)$$

wenn I die Restaktivität, x die Diffusionsrichtung, C eine experimentelle Konstante und Φ das Gaussche Fehlerintegral sind.

[1]) Für die n-Wert-Bestimmung dankt der Autor Frau Dipl.-Ing. N. Köppen.

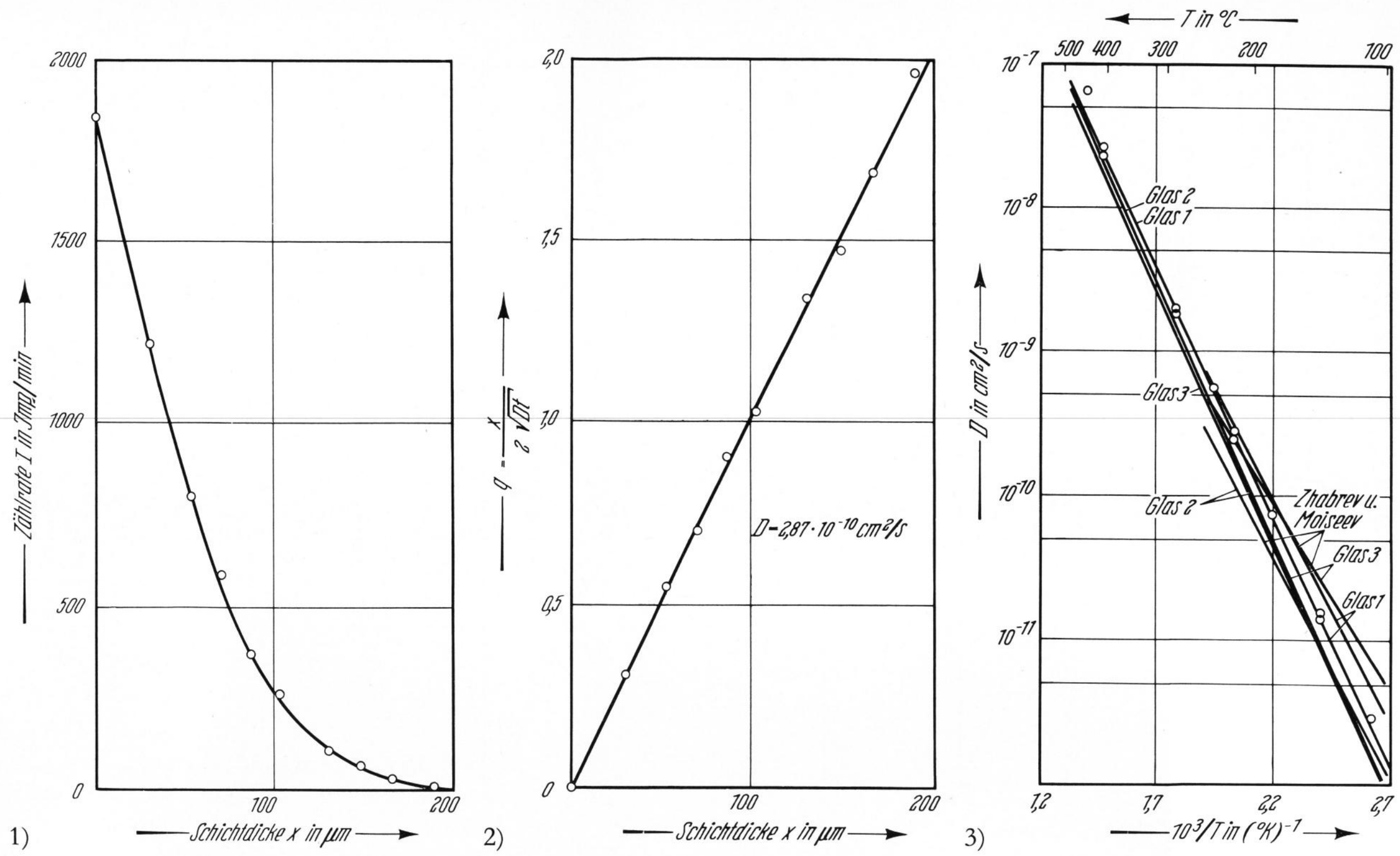


Bild 1. γ-Restaktivität, Glas 5, T = 236 °C, t = 22,25 h.

Bild 2. Auswertung des in Bild 1 dargestellten Versuchs nach dem Diffusionskoeffizienten.

Bild 3. Vergleich der ^{22}Na-Diffusion an den Gläsern 1 bis 3 mit den Ergebnissen von Zhabrev und Moiseev [4].

Zur Eliminierung von C wird auf die Intensität an der Stelle x = 0 (Oberfläche) bezogen, die sich zu I (0, t) = C ergibt, also ist

$$\frac{I(x, t)}{I(0, t)} = 1 - \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \tag{2}$$

oder mit der Substitution $q = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$,

$$F(q) = 1 - \Phi(q). \tag{3}$$

Trägt man, wie in [9] angegeben, den Parameter q gegen die Eindringtiefe x auf, so erhält man eine Gerade, aus der sich der Diffusionskoeffizient zu

$$D = \frac{x^2}{4\,q^2 \cdot t} \tag{4}$$

ergibt. Bild 2 zeigt eine derartige Auswertung des in Bild 1 dargestellten Versuches. Die Konsistenz des Auswerteverfahrens spiegelt sich in der Tatsache wider, daß der Versuch über den ganzen Bereich durch ein einziges D beschrieben wird und daß die erhaltene Gerade durch den Nullpunkt geht.

Die so ermittelten Diffusionskoeffizienten liegen in einem Fehlerbereich von etwa $\pm$ 10%.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Ergebnisse der ^{22}Na-Diffusion

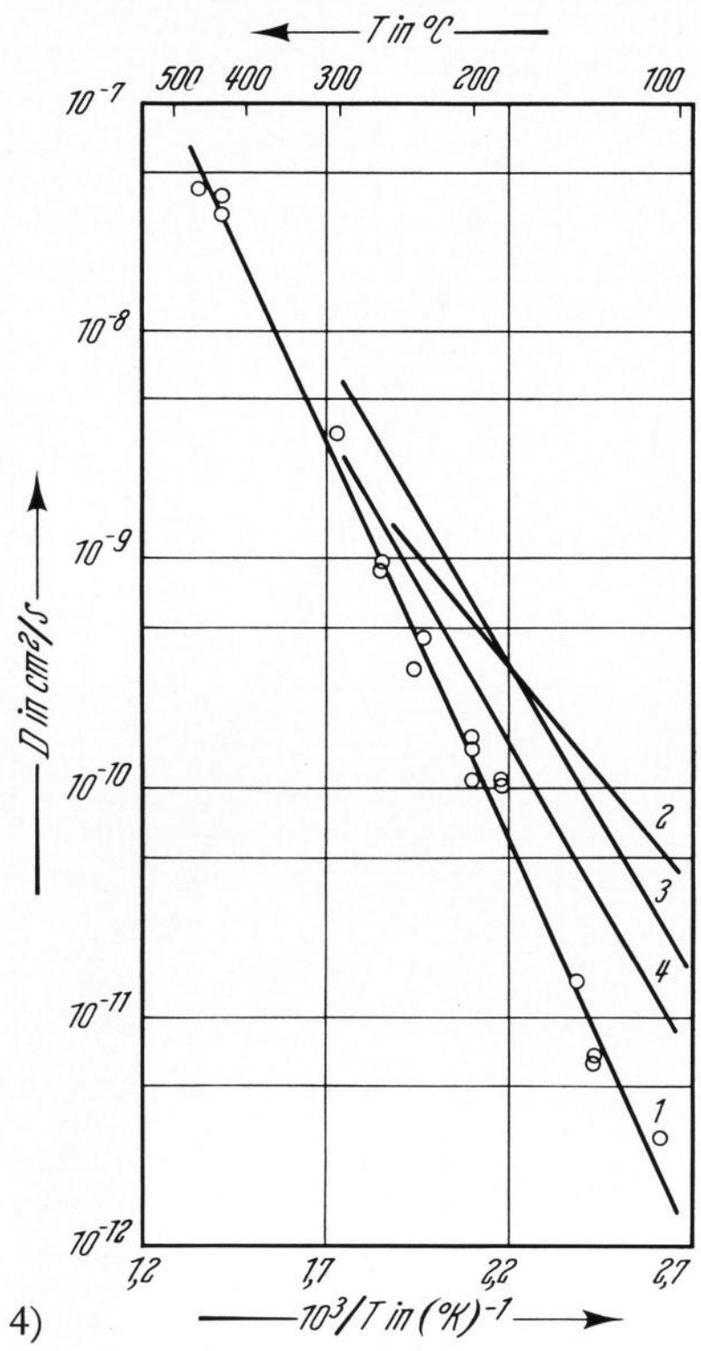
Bild 3 zeigt die Meßergebnisse an den Gläsern 1 bis 3, dargestellt als log D = f(1/T). Die Meßpunkte wurden der Übersichtlichkeit halber nur bei Glas 1 eingezeichnet, sie weichen jedoch auch bei den Gläsern 2 und 3 nicht stärker von den mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durchgelegten Geraden ab. Die relativ starke Abweichung des Meßpunktes bei der höchsten untersuchten Temperatur ist aus der Überschreitung des Transformationspunktes zu erklären. Als Vergleich eingezeichnet enthält das Bild die Messungen von Zhabrev und Moiseev [4]. Die Werte stimmen nur teilweise überein, die Abweichungen werden insbesondere z. T. oberhalb 250 °C größer, falls man die Ergebnisse in [4] extrapoliert.

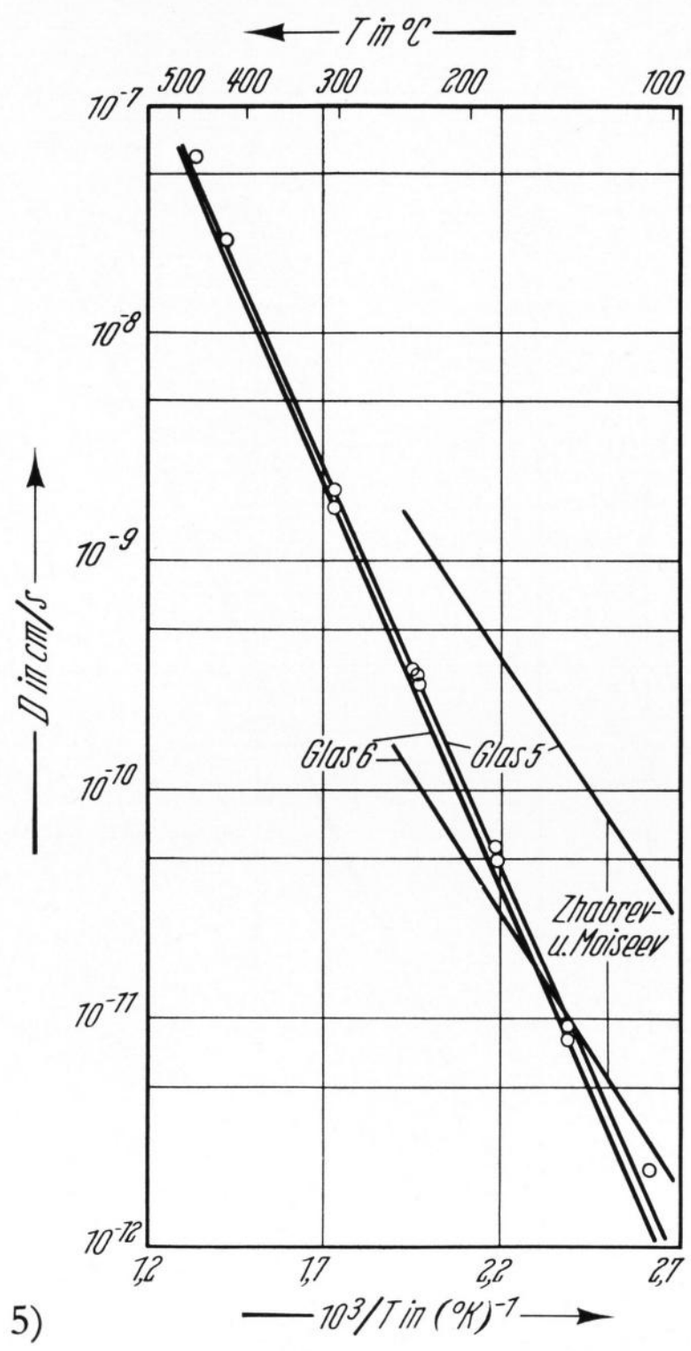
Bild 4 enthält die Messungen an dem in [4] besonders kritischen Glas 4. Es tritt hier eine etwas größere Streuung der Meßpunkte auf als bei den Gläsern 1 bis 3 in Bild 3. Kurve 2 stellt die Messung von Zhabrev und Moiseev [4] und Kurven 3 und 4 die Messungen von Evstropjev und Pavlovski [5] zwischen 100 und 350 °C dar. Die Abweichung zwischen der eigenen Messung und der in [4] ist ganz erheblich, die Abweichung zu den Untersuchungen in [5] und zwischen diesen beiden gleichen Versuchsschmelzen ebenfalls noch groß und außerhalb der Fehlergrenze.

Bild 5 stellt die Ergebnisse an den Gläsern 5 und 6 dar (Meßpunkte nur bei Glas 5 eingezeichnet) im Vergleich zu den Werten in [4]. Differenzen treten besonders deutlich bei Glas 5 auf.

Tabelle 2 enthält die charakteristischen Werte (Frequenzfaktoren D_0 und Aktivierungsenergien Q) dieser Diffusionsergebnisse entsprechend der Arrhenius-Gleichung $D = D_0 \exp(-Q/RT)$.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse in Tabelle 2 und in den Bildern 3 bis 5 wird deutlich, daß die ^{22}Na-





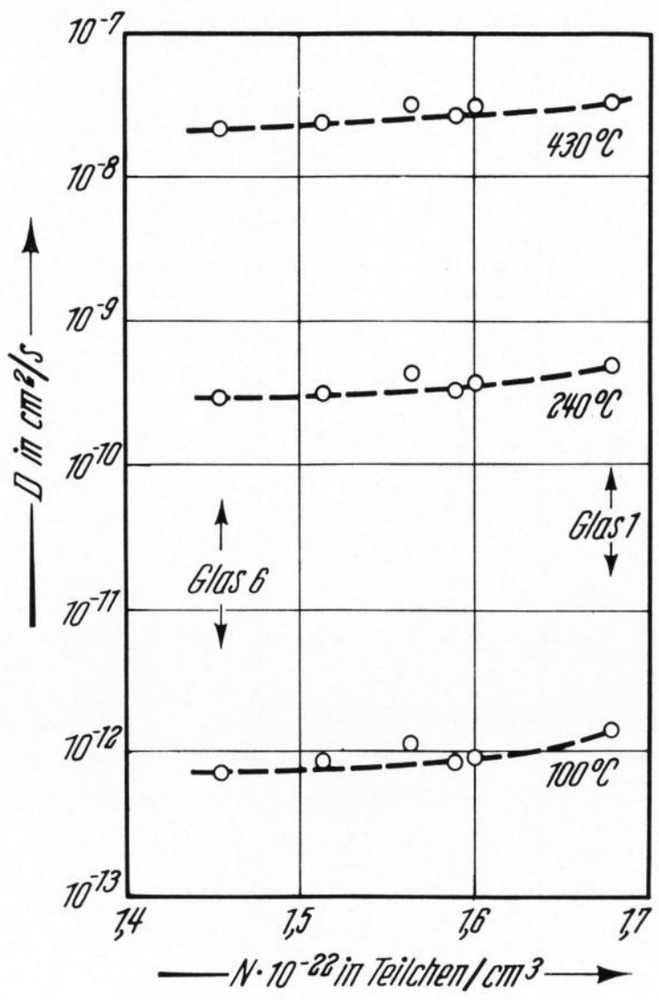


Bild 6. Abhängigkeit der ^{22}Na-Diffusion von der Zusammensetzung der Gläser. (N = Na-Konzentration.)

Bild 4. Vergleich der ^{22}Na-Diffusion an Glas 4 (Kurve 1) mit den Ergebnissen von ZHABREV und MOISEEV [4] (Kurve 2) und EVSTROPJEV und PAVLOVSKI [5] (Kurven 3 und 4).

Bild 5. Vergleich der ^{22}Na-Diffusion an den Gläsern 5 und 6 mit den Ergebnissen von ZHABREV und MOISEEV [4].

Tabelle 2. Ergebnisse der ^{22}Na-Diffusion

Glas	$D_0 \cdot 10^3$ in cm²/s	Q in kcal/Mol
1	2,91	15,8
2	3,86	16,4
3	2,95	16,2
4	3,39	16,2
5	2,54	16,1
6	2,79	16,4

Diffusion dieser Gläser nur sehr wenig vom Al_2O_3-Gehalt abhängig ist (im Gegensatz zu [4]). Auch innerhalb des untersuchten Temperaturbereichs treten keine Abweichungen auf, wieder im Gegensatz zu [4]. Dies wird veranschaulicht durch Bild 6, in dem bei drei verschiedenen Temperaturen (100, 240 und 430 °C) die Diffusionskoeffizienten gegen die Konzentration der Na-Ionen der Gläser (vgl. Tabelle 1) aufgetragen sind. Mit zunehmendem Na-Gehalt (d. h. mit mehr für einen Diffusionsaustausch möglichen Teilchen) steigt die Na-Selbstdiffusion bis zum Glas 1, das in der Zusammensetzung dem Natriumdisilicatglas entspricht, leicht an. Diese Abhängigkeit ist vernünftig, denn bei den hier vorliegenden Zusammensetzungen $Na_2O/Al_2O_3 > 1$ kann das Al im Glasnetzwerk Si ersetzen, indem $[AlO_4]$-Gruppen mit zum Ladungsausgleich gekoppeltem Na^+ gebildet werden. Für eine Änderung des Diffusionsmechanismus oder für eine Strukturanomalie in Abhängigkeit von Zusammensetzung oder Temperatur ist somit kein Grund vorhanden. Dieser Schluß wird ebenfalls durch den stetigen Verlauf der verschiedenen in Tabelle 1 enthaltenen Eigenschaften dieser Gläser unterstützt.

2.2. Korrelation der ^{22}Na-Diffusion in diesen Gläsern

Wie bereits erwähnt wurde, fanden ZHABREV und MOISEEV [4] an diesen Gläsern z. T. anomal hohe Korrelationsfaktoren der ^{22}Na-Diffusion. Auch die Überprüfung von EVSTROPJEV und PAVLOVSKI [5] an Glas 4 lieferte noch Werte, die teilweise > 1 sind. Aus dem eben Diskutierten geht hervor, daß die Diffusionsergebnisse in [4] nicht und die in [5] nur beschränkt richtig sein können. Im Gegensatz dazu stimmen die Leitfähigkeitsmessungen in [4] und in [5] an Glas 4 relativ gut überein. Unter Verwendung der eigenen Diffusionsmessungen und der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit in [4] ergibt sich für das Glas 4 ein f-Wert von 0,35, unabhängig von der Temperatur zwischen 100 und 250 °C. Bei Verwendung der Leitfähigkeitswerte von [5] ergeben sich für den dortigen Versuch 1 f-Werte von 0,18 bis 0,38 und für Versuch 2 Werte zwischen 0,13 und 0,25 im Temperaturbereich von 100 bis 350 °C. Diese Korrelationsfaktoren stimmen mit den von HAVEN und VERKERK [6] an binären Natriumsilicatgläsern zu 0,4 bis 0,5 gefundenen und mit einem f-Wert von $\approx$ 0,4[2]) eigener Messungen [7] an einem ternären Natron-Kalk-Silicatglas gut überein.

Daraus ergibt sich also der Schluß, daß auch die Korrelationsfaktoren für Natriumaluminosilicatgläser normale Größe haben, d. h. Werte $\leq$ 0,5. Aus der Größe dieses Wertes kann im Vergleich zu [6] und [7] als mögliche Erklärung der Na-Selbstdiffusion ebenfalls ein indirekter Zwischengittermechanismus herangezogen werden.

[2]) Eine Neuberechnung der in [7] gefundenen Korrelationsfaktoren der ^{22}Na-Diffusion liefert f-Werte für die dort untersuchten Substanzen zwischen 0,4 und 0,5.

3. Zusammenfassung

An 6 Gläsern der Zusammensetzungen $Na_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot 2\,SiO_2$ (x = 0 bis 0,3) wurde die ^{22}Na-Diffusion zwischen 100 °C und den Transformationsbereichen gemessen. Die Auswertung wurde aus den γ-Restaktivitätskurven vorgenommen. Die ermittelten Diffusionskoeffizienten liegen bei allen Gläsern zwischen 10^{-12} und 10^{-7} cm^2/s mit Aktivierungsenergien von etwa 16 kcal/Mol. Mit zunehmendem Na_2O-Gehalt steigt der Diffusionskoeffizient leicht an, wesentlich stärker zunehmender Al_2O_3-Gehalt beeinflußt die ^{22}Na-Diffusion nicht sehr. Dies steht im Gegensatz zu Messungen von Zhabrev und Moiseev [4], die in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Temperatur eine Strukturanomalie vermuten. Die Erklärung kann in einer fehlerhaften Bestimmung der ^{22}Na-Diffusion in [4] gefunden werden. Ebenfalls überprüft wurden die in [4] teilweise > 10 und von Evstropjev und Pavlovski [5] teilweise > 1 gefundenen Korrelationsfaktoren der ^{22}Na-Diffusion. Es kann gezeigt werden, daß die f-Werte $< 0{,}5$ sind, in Übereinstimmung mit Ergebnissen an anderen Gläsern [6, 7]. Aus der Größe der Korrelationsfaktoren kann als mögliche Erklärung der Diffusion ein indirekter Zwischengittermechanismus herangezogen werden.

Der Autor ist Herrn Priv.-Doz. Dr. H. J. Oel für Diskussionen und Herrn D. Schirdewahn für Hilfe bei den Experimenten zu Dank verpflichtet.

4. Schrifttum

[1] Tsekhomskii, A., Mazurin, O. V. und Evstropjev, K. K.: Nature of the conductivity of aluminosilicate glasses. Sov. Phys.-Solid State **5** (1963) S. 426–428. (Übers. aus Fiz. Tverd. Tela **5** (1963) S. 586–589.) [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 418.]

[2] Williams, E. L. und Heckman, R. W.: Sodium diffusion in soda-lime-aluminosilicate glasses. Phys. and Chem. Glasses **5** (1964) S. 166–171. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 303.]

[3] Garfinkel, H. M. und Rauscher, H. E.: Diffusion of radioactive sodium by the residual surface counting technique in soda-alumina-silica glasses. J. appl. Phys. **37** (1966) S. 2169–2174.

[4] Zhabrev, V. A. und Moiseev, V. V.: Self-diffusion of Na ions in aluminosilicate glasses. (Orig. russ.). Stekloobraznoe Sostoyanie, Akad. Nauk SSSR, Vses. Khim. Obshchestro, Tr. Chetvertogo Vses. Soveshch., Leningrad 1964, S. 288–291 (Publ. 1965). [Ref. Chem. Abstr. **64** (1966) S. 13884c.]
Moiseev, V. V. und Zhabrev, V. A.: Study of the diffusion of sodium ions in glasses by radioactive tracer method. Silicates ind. **30** (1965) S. 495–499. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 156.]

[5] Evstropjev, K. K. und Pavlovski, V. K.: Relation of ionic diffusion to the electrical conductivity in sodium-aluminium silicate glasses. (Orig. russ.). Zh. Prikl. Khim. **39** (1966) S. 2366–2367. [Ref. Chem. Abstr. **66** (1967) S. 13690n.]

[6] Haven, Y. und Verkerk, B.: Diffusion and electrical conductivity of sodium ions in sodium silicate glasses. Phys. and Chem. Glasses **6** (1965) S. 38–45. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 226.]

[7] Frischat, G. H. und Oel, H. J.: Transportvorgänge in glasigem und kristallinem $Na_2O \cdot 2\,CaO \cdot 3\,SiO_2$. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 50–61.

[8] Frischat, G. H. und Oel, H. J.: Eine Restaktivitätsmethode zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Festkörpern. Z. angew. Phys. **20** (1966) S. 195 bis 201.

[9] Anderson, J. S. und Richards, J. R.: The self-diffusion of lead in lead sulphide. J. chem. Soc. 1946, S. 537–541.

(46113)

DK 548.313.2:541.123.6:666.113.623'47'46'34'284

Metastabile Mischkristalle mit Quarzstruktur mit Oxidsystem Li_2O-MgO-ZnO-Al_2O_3-SiO_2

Von Jürgen Petzoldt, Mainz

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

(Mitteilung aus dem Jenaer Glaswerk Schott u. Gen., Mainz)

(Eingegangen am 28. Juni 1967)

Entsprechend den Substitutionsmöglichkeiten $Si^{4+} \rightleftharpoons Li^+, Al^{3+}$; $2\,Si^{4+} \rightleftharpoons Mg^{2+}, 2\,Al^{3+}$; $2\,Si^{4+} \rightleftharpoons Zn^{2+}, 2\,Al^{3+}$ innerhalb der Quarzstruktur wird das pseudoquaternäre System $LiAlO_2$-$MgAl_2O_4$-$ZnAl_2O_4$-SiO_2 ausgewählt. Innerhalb dieses Konzentrationsbereiches wird das Existenzgebiet metastabiler Mischkristalle mit Quarzstruktur festgelegt, wenn man deren Kristallisation aus gepulverten Gläsern, die als Keimbildner (in Gew.-%) 2 TiO_2 und 2 ZrO_2 enthalten, während einer Zeit von 22 h und bei Temperaturen zwischen 800 bis 1000 °C erfolgen läßt.

Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der so kristallisierten Gläser des Existenzbereiches der metastabilen Mischkristalle mit Quarzstruktur im genannten System werden gemessen.

Die hexagonalen Gitterkonstanten der Mischkristalle werden aus Röntgendiffraktometer-Aufnahmen mit Hilfe der Indizierung der Röntgenreflexe nach Roy [29] bestimmt; ihre Abhängigkeit von den Glaszusammensetzungen, aus denen die Mischphasen kristallisieren, wird diskutiert.

1. Problemstellung

In letzter Zeit haben kristalline Phasen, die sich durch extrem niedrige thermische Ausdehnungskoeffizienten auszeichnen, im Hinblick auf die Entwicklung glaskeramischer Werkstoffe mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit in starkem Maße an Bedeutung gewonnen. In dieser Hinsicht sind die Verbindungen Eukryptit und Spodumen und die Mischkristalle dieser beiden Phasen mit SiO_2 im ternären Oxidsystem Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 besonders interessant. Grundlegende Arbeiten über Phasengleichgewichte, Mischkristallbildung, Ausdehnungsverhalten und Struktur kristalliner Phasen sowie über Kristallisationsprodukte von Gläsern mit und ohne Keimbildner im Oxidsystem Li_2O-Al_2O_3-SiO_2 stammen von Hatch [1], Roy und Osborn [2]; Roy, Roy und Osborn [3]; Skinner und Evans [4]; Saalfeld [5]; Smoke [6, 7]; Henglein [8]; Krishna Murthy und Kirby [9]; Eppler [10]; Kondratev [11]; Alekseev und Zasolotskaya [12]; Prokopowicz und Hummel [13].

Literaturhinweise über Verwendung der Lithiumaluminiumsilicate als kristalline Phasen zur Entwicklung glaskeramischer Materialien mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit findet man bei Mc Millan [14]; Sack [15]; Sack und Scheidler [16]; Baum [17];