

DK 539.213.1:666.11.016.242:666.113.623'41:666.113.623'42:666.113.623'431:666.1.038.3

Glasbildung in den Systemen $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ durch Abschrecken schmelzflüssiger Tröpfchen

VON BERTHOLD FRANK UND JOSEF LIEBERTZ, Aachen

(Mitteilung aus dem Philips Zentrallaboratorium GmbH, Laboratorium Aachen)

(Eingegangen am 19. März 1968)

Um im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ den Glasbereich zu erweitern und in den Systemen $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ überhaupt Gläser zu erhalten, wurden in einer Verneuil-Apparatur gesinterte, kristalline Pulver aufgeschmolzen und anschließend abgeschreckt. Dieses Verfahren läßt hohe Abkühlgeschwindigkeiten erwarten. Die so gewonnenen Proben bestanden aus kugelförmigen Teilchen von etwa $100\ \mu\text{m}$ Durchmesser, die entweder rein glasig, glasig-kristallin oder auch völlig kristallisiert waren. Die Verteilung auf diese drei Gruppen wechselte mit der Zusammensetzung. Hoher Glasanteil wurde nur bei mittleren Molverhältnissen beobachtet, und zwar bei den Calcium- und Strontiumaluminaten ausgeprägter als bei den Bariumaluminaten.

Während im System $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ein enger Glasbereich in der Umgebung der Zusammensetzung $12\ \text{CaO} \cdot 7\ \text{Al}_2\text{O}_3$ seit längerem bekannt ist [1 bis 4], wird über Glasphasen in den Systemen $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3$ nichts berichtet. Die genannten Calciumaluminatgläser lassen sich wegen der starken Kristallisationsneigung nur durch schnelles Abkühlen kleiner Volumina ($\leq 1\ \text{cm}^3$) gewinnen. Um hier den Glasbereich zu erweitern und in den beiden anderen Systemen überhaupt Glasbildung zu erreichen, schien es notwendig, die Abkühlungsgeschwindigkeit wesentlich zu steigern. Dies gelingt durch starke Verkleinerung der Teilchengröße, da das damit vergrößerte Verhältnis von Oberfläche zu Volumen den Wärmeübergang begünstigt. So wurden von KRAUTH und MEYER [5] im System $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Glaspulver erhalten.

Zum Aufschmelzen von Oxidpulvern mit dem Ziel der Einkristallzüchtung hat sich das Verneuil-Verfahren [6] vielfältig bewährt, so daß seine Anwendung für diese Zwecke nahe lag. In jüngster Zeit bedienten sich SARJEANT und ROY [7] unter anderem ebenfalls dieser Methode, um Hochtemperaturphasen abzuschrecken.

1. Experimentelles

Als Ausgangskomponenten zur Herstellung der Pulver dienten Oxide (Al_2O_3 , MgO , SiO_2) und Carbonate (CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3), die in einer Korundmühle im gewünschten Verhältnis gemischt und bei 1000 bis $1100\ ^\circ\text{C}$ calciniert wurden. Nach anschließendem einständigen Mahlen mit Wasser wurde bei Temperaturen gesintert, die etwa 100 bis 300 grd unterhalb der Schmelzpunkte der jeweiligen Zusammensetzungen lagen. Danach folgte eine Korngrößen-Fraktionierung durch Sieben. Auf diese Weise konnten fließfähige keramische Pulver mit Korndurchmessern von 75 bis $200\ \mu\text{m}$ erhalten werden.

Die Arbeitsweise der Verneuil-Apparatur [8] veranschaulicht Bild 1. Das feinteilige Ausgangspulver befindet sich in dem Substanzbehälter, der unten durch einen Siebboden mit angesetztem Trichter verschlossen ist. Ein regelbarer elektromagnetischer Vibrator bewirkt, daß das Pulver durch das innere O_2 -Rohr und die Knallgasflamme rieselt. Um Pulverablagerungen zu vermeiden, sind alle Teile innen sorgfältig poliert. Das äußere Rohr dient der Zufuhr von H_2 . Die Gasströme (maximal $1000\ \text{l/h}$ H_2 und $400\ \text{l/h}$ O_2) sind über Flostat-Regler einstellbar. Die Ofenkammer wird von einem Keramikrohr (6 cm Durchmesser, 30 cm lang) gebildet, in das oben die Brennerdüse hineinragt und das unten zur Verschärfung des Temperaturgradienten durch ein Edelstahl-

rohr fortgeführt wird. Nur hierin und im Wegfall des Kristallhalters unterscheidet sich die gewählte Anordnung von der bei der Kristallzüchtung üblichen.

Die Apparatur mußte mit weicher Flamme betrieben werden, um eine große Aufenthaltswahrscheinlichkeit und damit ein möglichst vollständiges Aufschmelzen der Pulver zu gewährleisten. Unter den gewählten Versuchsbedingungen war der Anteil an nicht aufgeschmolzenen Partikeln gering.

Die so gewonnenen Proben wurden unter dem Polarisationsmikroskop untersucht: Sie bestanden aus kugelförmigen Teilchen mit einem mittleren Durchmesser von etwa $100\ \mu\text{m}$, die in der Regel frei von Gasblasen und entweder rein glasig, glasig-kristallin oder auch vollständig kristallisiert waren. Die Verteilung auf diese drei Gruppen wechselte mit der chemischen Zusammensetzung. Der Anteil an rein glasigen Kugeln wurde durch Auszählen bestimmt. Ferner wurden die Brechungsindizes der Gläser nach der Einbettungsmethode ermittelt.

2. Ergebnisse

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, die für die jeweils stöchiometrisch ge-

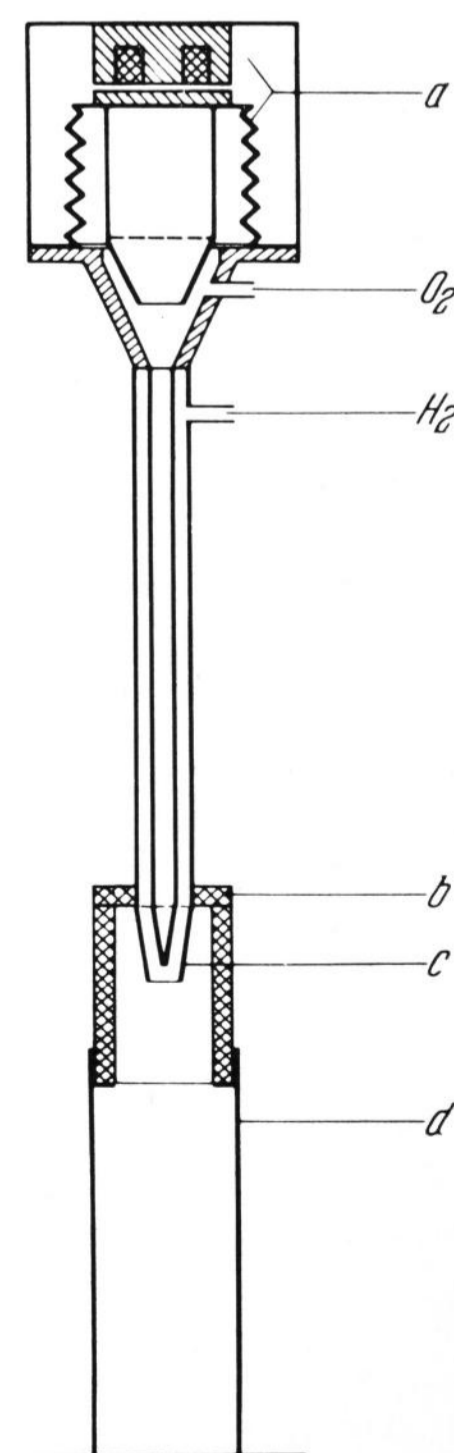


Bild 1. Verneuil-Apparatur.

a = Vibrator, b = Keramikmantel, c = Brenner, d = Stahlrohr.

Tabelle 1. Brechungsindizes und Glasanteil der Proben

Zusammensetzung	Liquidustemperatur in °C nach [10]	Kristallsystem	Brechungsindex		Glasanteil in %
			Kristall [11]	Glas	
3 CaO · Al ₂ O ₃ CaO · Al ₂ O ₃	≈ 1660*)	kubisch	n = 1,710	1,682	30
	≈ 1615*)	rhombisch	n _α = 1,647 n _β = 1,655 n _γ = 1,663	1,646	80
CaO · 2 Al ₂ O ₃	≈ 1820*)	tetragonal	n _α = 1,617 n _γ = 1,652	1,643	10
CaO · 6 Al ₂ O ₃	≈ 1900*)	hexagonal	n _α = 1,667 n _γ = 1,702	—	—
3 SrO · Al ₂ O ₃ SrO · Al ₂ O ₃	1660	kubisch	n = 1,728	—	—
	1790	pseudo-hexagonal	n _α = 1,633 n _γ = 1,649	1,650	50
SrO · 2 Al ₂ O ₃	1870	monoklin	n _α = 1,614 n _γ = 1,640	1,643	75
SrO · 6 Al ₂ O ₃	≈ 1950*)	hexagonal	n _α = 1,694 n _γ = 1,702	—	—
3 BaO · Al ₂ O ₃ BaO · Al ₂ O ₃ BaO · 6 Al ₂ O ₃	1620	kubisch	n = 1,735	—	—
	1815	hexagonal	n = 1,683	1,678	10
	1915	hexagonal	n _α = 1,694 n _γ = 1,704	—	—
2 CaO · Al ₂ O ₃ · SiO ₂ (Gehlenit)	1595	tetragonal	n _α = 1,658 n _γ = 1,669	1,634	80
4 MgO · 5 Al ₂ O ₃ · 2 SiO ₂ (Sapphirin)	≈ 2010*)	monoklin	n _α = 1,705 n _β = 1,709 n _γ = 1,711	1,617	40

*) inkongruent schmelzend.

wählte Zusammensetzung Liquidustemperatur, Kristallsystem, Brechungsindizes der kristallisierten Phase und des Glases und den Prozentsatz an reinen Glaskörpern angibt. Wie Tabelle 1 zeigt, gelang es nach dem hier beschriebenen Verfahren, das allerdings auf Pulver beschränkt ist, den Glasbereich im System CaO-Al₂O₃ wesentlich zu erweitern. In den Systemen SrO-Al₂O₃ und

BaO-Al₂O₃ konnte erstmalig Glasbildung beobachtet werden. Gleiches gilt für 2 CaO · Al₂O₃ · SiO₂ (Gehlenit) und 4 MgO · 5 Al₂O₃ · 2 SiO₂ (Sapphirin). Die Glasbildung der SiO₂-freien Proben war nur bei mittleren Molverhältnissen stark ausgeprägt und bei den Bariumaluminaten wesentlich geringer als bei den Calcium- und Strontiumaluminaten. Allgemein läßt sich sagen, daß der Glasanteil mit einer verbesserten Technik sicher gesteigert werden kann. Die Glasbildung sollte ebenfalls gefördert werden, wenn die Zusammensetzungen nicht stöchiometrisch sind und die Erdalkalioxide bzw. das Aluminiumoxid partiell substituiert werden.

Ein Vergleich der Brechungsindizes der Gläser und der entsprechenden kristallisierten Phasen (Tabelle 1) zeigt, daß bei den SiO₂-haltigen Verbindungen, insbesondere beim Sapphirin, die Werte für das Glas deutlich niedriger sind. Dieses Verhalten ist als normal zu bezeichnen und läßt sich aus der in der Regel lockeren Packung im Glas erklären. Bei den reinen Aluminaten dagegen stimmen die Brechungsindizes annähernd überein, z. T. liegen die Werte der Gläser sogar etwas höher. Dieser Effekt ist auch für 12 CaO · 7 Al₂O₃ bekannt und hier besonders ausgeprägt: n (Glas) = 1,670 und n (Kristall) = 1,611 [4, 9].

Wegen seines intermediären Charakters tritt Al³⁺ sowohl als Netzworkebildner als auch als -wandler auf. In den vorliegenden Erdalkalialuminatgläsern dürfte das Al-Ion vorwiegend in Viererkoordination vorkommen und damit das Netzwerk aufbauen. Dieser Schluß bietet sich an, weil das Al-Ion in den entsprechenden Kristallphasen, soweit ihre Struktur bekannt ist, ebenfalls tetraedrisch koordiniert ist, während in den meisten Kristallstrukturen oktaedrische Koordination vorliegt.

3. Literatur

[1] SHEPHERD, E. S., RANKIN, G. A. und WRIGHT, F. E.: The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia. Amer. J. Sci. **28** (1909) S. 293—333.
 [2] RANKIN, G. A. und MERWIN, H. E.: The ternary system CaO-Al₂O₃. J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) S. 568—588.
 [3] BÜSSEM, W. und EITEL, W.: Die Struktur des Pentacalciumtrialuminats. Z. Kristallogr. **95** (1936) S. 175 bis 188.
 [4] LINDROTH, S. A.: Glasbildung im System Kalk-Tonerde. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 241—247.
 [5] KRAUTH, A. und MEYER, H.: Über Abschreckmodifikationen und ihr Kristallwachstum in Systemen mit Zinkoxid. Ber. Dt. keram. Ges. **42** (1965) S. 61—72. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 61—72.]
 [6] FISCHER, W. und SCHLEE, R.: Edelsteine, synthetische. In: Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie. Bd. 6. Dimethyläther bis Extraktion. München, Berlin: Urban & Schwarzenberg 1955. S. 220—237.
 [7] SARJEANT, P. T. und ROY, R.: New glassy and polymorphic oxide phases using rapid quenching techniques. J. Amer. ceram. Soc. **50** (1967) S. 500—503.
 [8] NEUHAUS, A. und LIEBERTZ, J.: Über die Einkristallzüchtung von reinem Nickelferrit und Ni-Fe-Mischferriten. Chem.-Ing.-Techn. **34** (1962) S. 813—818.
 [9] JEEVARATNAM, J., GLASSER, F. P. und GLASSER, L. S. D.: Anion substitution and structure of 12 CaO · 7 Al₂O₃. J. Amer. ceram. Soc. **47** (1964) S. 105—106.
 [10] LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. und MCMURDIE, H. F.: Phase diagrams for ceramists. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1964. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 222.]
 [11] TROJER, F.: Die oxidischen Kristallphasen der anorganischen Industrieprodukte. Stuttgart: Schweizerbart 1963. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 403.] (47466)

Referate

1b. Physikalische Chemie, Glasstruktur, Mineralogie

DK 666.112.7

Glasentwicklungen. (Orig. engl.) R. C. BRAIN. — Chem. Process Engng. **48** (1967) Nr. 2, S. 85—86. [Ref. Chem. Zbl. **138** (1967) Nr. 42-2176, S. 252.]

Es handelt sich um Borosilicatgläser. (*46881/1b)

DK 666.112.9:546.244:541.123.3:535.323

Telluritgläser (Tellurite glasses). A. K. YAKHKIND. — J. Amer. ceram. Soc. **49** (1966) Nr. 12, S. 670—675.

Der Bereich der Glasbildung wurde in den binären Telluritsystemen mit Alkali, Erdalkali und Schwermetalloxiden bestimmt. Daneben wurden die ternären Systeme TeO₂-WO₃-Ta₂O₅, TeO₂-WO₃-BaO, TeO₂-WO₃-Bi₂O₃ und TeO₂-WO₃-Tl₂O untersucht. Einige theoretische Überlegungen zum Einfluß der Netzworkebildner auf das Telluroxid, das allein kein Glas bildet, führt zur Möglichkeit der Abgrenzung der Glasbildungsbereiche in binären Telluritsystemen für netzworkebildnerarme Zusammensetzungen. Die Untersuchung der in diesen Glasbildungsbereichen gefundenen Gläser hinsichtlich Kristallisation, Dichte, optischen Konstanten, spektraler Durchlässigkeit und chemischer Beständigkeit ergab die Möglichkeit, ein flintähnliches optisches Glas mit einem Brechungsindex um 2,16 und einer