

Herstellung makroporöser Glasmonolithe durch
Phasenseparation und selektive Extraktion chemisch
modifizierter Natriumborosilicatgläser

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg,

vorgelegt

von Herrn Stephan A. H. Sander
geb. am 03.03.1989 in Leipzig

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. H. Roggendorf
(Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)

Prof. Dr. R. Conradt
(Rheinisch-Westphälische Technische Hochschule Aachen)

Tag der Verteidigung: 09.03.2021

Dissertationsbezogene bibliographische Daten und Exposé

M.Sc. Stephan A. H. Sander

Herstellung makroporöser Glasmonolithe durch Phasenseparation und selektive Extraktion (chemisch modifizierter) Natriumborosilicatgläser

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation

311 Seiten, 163 Abbildungen, 110 Tabellen, 298 Literaturzitate

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum von März 2014 bis September 2019 unter der Betreuung von Prof. Dr.-Ing. Hans Roggendorf angefertigt.

Exposé

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden poröse Glasmonolithe durch thermisch induzierte Phasenseparation und selektive Extraktion aus selbst erschmolzenen Natriumborosilicatgläsern hergestellt, welchen vor der Schmelze zum Teil weitere Zusätze beigemischt wurden. Die untersuchten Zusätze waren Magnesium-, Calcium-, Barium-, Aluminium- und Eisenoxid, die einzeln und zum Teil als Kombination dem Natriumborosilicatglas zugesetzt wurden oder auch eine Komponente des Grundglases (teilweise) substituierten. Die resultierende Zusammensetzung ist dabei der wesentliche Einflussfaktor auf die Eigenschaften der (porösen) Gläser, die untersucht wurde. Allerdings wird auch der Einfluss der Bedingungen der Thermobehandlung sowie der selektiven Extraktion untersucht, da diese eine gewissen Zusammensetzungsabhängigkeit aufweisen. Der Fokus liegt aber darauf, poröse Gläser in monolithischer Form (Stäbe, Zylinder etc.) mit sehr großen Porendurchmessern herzustellen, so dass vor allem besonders dafür geeignete Bedingungen ermittelt und anschließend als allgemeine Verfahrensprozedur verwendet werden.

Untersucht wurden die Gläser in verschiedenen Stadien des Herstellungsprozesses um dadurch verschiedene Eigenschaftsänderungen untersuchen zu können. Die Ergebnisse werden anschließend einzeln und in Beziehung zueinander diskutiert, da die zusätzlichen Glas-komponenten verschiedenen Eigenschaften gleichzeitig beeinflussen. Die Glaseigenschaften werden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse, ICP-OES, REM-EDX, Rotationsviskosimetrie, Differenz-Thermoanalyse, Dilatometrie und Helium-Pycnometrie untersucht. Strukturelle Untersuchungen fanden mittels Röntgendiffraktometrie, NMR-, Mössbauer- und IR-Spektroskopie statt. Texturelle Untersuchungen der resultierenden porösen Gläser erfolgten mittels Stickstofftieftemperaturadsorption, Quecksilber- porosimetrie, Lichtmikroskopie, REM, ESEM und Röntgentomographie.

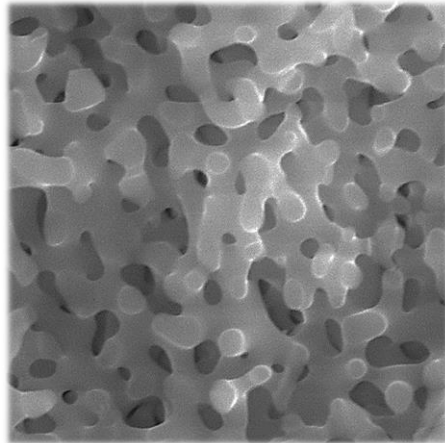
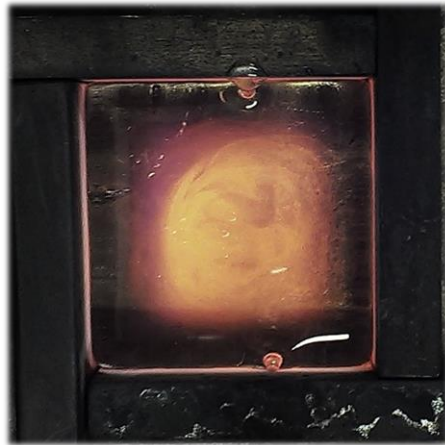
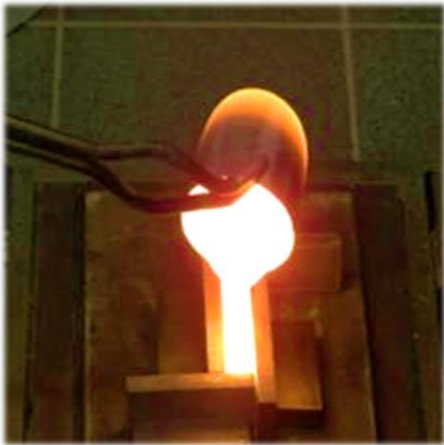
Mit den Ergebnissen konnte ein bisher in der Literatur nicht beschriebener Phasenwachstumsprozess nachgewiesen werden. Es wurde außerdem gezeigt, dass das Phasenwachstum auch bei sehr langer Dauer der Phasenseparation nicht limitiert ist. Erstmals wurde der Einfluss der Zusätze vergleichbar zueinander untersucht und diskutiert. Geeignete Prozessparameter zur Herstellung stabiler Monolithe supramakroporöser Gläser werden gezeigt und diskutiert.

Abstract

In this present work, porous glass monoliths were synthesized by thermally induced phase separation and selective leaching of self-molten sodium borosilicate glasses, to which further additives were partially added before the melt. The additives examined were magnesium, calcium, barium, aluminum and iron oxide, which were added to the sodium borosilicate glass individually and in some cases as a combination or as a (partially) substitution for a component of the base glass. The resulting composition is the main influencing factor on the properties of the (porous) glasses that was investigated. However, the influence of the conditions of the thermal treatment and the selective leaching is also examined, as these show a certain composition-dependency. The focus, however, is the synthesis porous glasses in monolithic form (rods, cylinders, etc.) with very large pore diameters, so that especially suitable conditions are determined and then used as general parameters of the synthesis procedure.

The glasses were analyzed in different stages of the manufacturing process in order to be able to examine different changes in properties. The results are then discussed individually and in relation to one another, since the additional glass components influence various properties at the same time. The glass properties are examined by means of XRF, ICP-OES, SEM-EDX, rotational viscometry, DSC, dilatometry and helium pycnometry. Structural investigations were carried out by means of XRD, NMR, Mössbauer and IR spectroscopy. Textural investigations of the resulting porous glasses were carried out by means of low-temperature nitrogen adsorption, mercury porosimetry, light microscopy, SEM, ESEM and X-ray tomography.

With the results, a phase growth process not previously described in the literature could be demonstrated. It was also shown that the phase growth is not limited even if the heat applied phase separation times is very long. For the first time, the influence of the additives was investigated and discussed in a comparable manner to one another. Suitable process parameters for the production of stable monoliths of supramacroporous glasses are shown and discussed.



*„Wenn ich weiter geblickt habe,
so deshalb, weil ich auf den
Schultern von Riesen stehe.“*

Sir Isaac Newton

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Hans Roggendorf dafür, dass er mir die Möglichkeit gab, unter seiner Betreuung auf diesem interessanten, mir überlassenen Thema promovieren zu können. Ich danke für die stetige Unterstützung, zahlreiche anregende Diskussionen und die Möglichkeit viele eigene Ideen entwickeln und umsetzen zu können.

Die Umsetzung des Vorhabens wäre allerdings ohne die Unterstützung zahlreicher Personen nicht möglich gewesen. Darum danke ich Sybille Brinke, M.Sc. Patrick Goldschmidt, M.Sc. Nathanael Wüst, Dr. Christian Küster, M.Sc. Tovhowani I. Kwindu, B.Sc. Thomas Redtmann, M.Sc. Manuel Grünbeck, B.Sc. Alice F. R. Grün und B.Sc. Jessica Lohmeier für die Unterstützung bei der Herstellung der Proben.

Dr. Michael Weiss und M.Sc. Elisa Brade danke ich für die Durchführung der Röntgenfluoreszenzanalysen. Dipl.-Ing. (FH) Heike Rudzik, Dipl.-Ing. agr. Alexandra Boritzki und Denny Hettrich danke ich für die ICP-OES-Analysen. Außerdem M.Sc. Ralf Meyer für die EDX-Analysen. Für durchgeführte Charakterisierungen mittels Röntgendiffraktometrie bedanke ich mich bei Eik Koslovski, M.Sc. Tom Münster und M.Sc. Oliver Bähre. Für die MAS-NMR Untersuchungen bedanke ich mich bei PD Dr. Marko Bertmer und M.Sc. Marianne Welzel. Theresa Block danke ich für die Messung der Mössbauer-Spektroskopie ebenso wie B.Sc. Alice F. R. Grün für die Durchführung der IR-Spektroskopie.

Für die Messung der Rotationviskosimetrie danke ich Dr.-Ing. Sharon Koppka und für die Bestimmung der Dichte mittels Helium-Pycnometrie B.Sc. Sanjay Lama, M.Sc. Louisa Eckert, M.Sc. Antonia Hoppe, B.Sc. Alice F. R. Grün und B.Sc. Jessica Lohmeier.

Für die Unterstützung bei thermoanalytischen Messungen bedanke ich mich außerdem bei Sibylle Brinke, B.Sc. Thomas Redtmann, M.Sc. Manuel Grünbeck und B.Sc. Robert Kahl.

Mich unterstützten bei der Bestimmung der Mikrostruktur durch Messung der Stickstoffadsorption Prof. Dr. Wolf-Dietrich Einicke, Dr. Hans Uhlig, M.Sc. Kerstin Thiele, M.Sc. Christian Splith, M.Sc. Shewaye Watebu und M.Sc. Louisa Eckert sowie durch Messung der Quecksilberporosimetrie Dr. Simon Carstens, Dr. Richard Kohns, M.Sc. Tovhowani I. Kwindu. Jenny Bienias half mir bei beiden Methoden. Allen Genannten möchte ich hiermit danken.

Ich danke außerdem Dipl.-Phys. Frank Syrowatka und M.Sc. Ralf Meyer für elektronenmikroskopische Aufnahmen.

Viele dieser Untersuchungen sind durch Zusammenarbeiten mit anderen Instituten oder Universitäten entstanden, weshalb ich mich auch bei Prof. Dr.-Ing. Thomas Hahn (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), Prof. Dr. Stefan Ebbinghaus (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), Prof. Dr. Robert Mikutta (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg), Prof. Dr. Dirk Enke (Universität Leipzig), Prof. Dr. Gerd H. Klöß (Universität Leipzig), Prof. Dr. Reinhardt Denecke (Universität Leipzig), Prof. Dr. Jörg Matysik (Universität Leipzig), Prof. Dr. Jürgen Haase (Universität Leipzig), Prof. Dr. Edda Rädlein (TU Ilmenau), Prof. Dr.-Ing. Dominique DeLigny (FAU Erlangen-Nürnberg), Prof. Dr. Rainer Pöttgen (Universität Münster) bedanken möchte, dass sie diese Zusammenarbeit ermöglicht haben.

Weiterhin möchte ich noch allen Kollegen und von mir betreuten Studierenden danken, die hier nicht genannt sind, aber ihren Teil zum Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Abschließend danke ich außerdem meiner Familie und meinen Freunden, die mich bei dieser Arbeit auch in schwierigen Zeiten stets unterstützt haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Poröse Festkörper und deren Anwendung.....	1
1.2	Poröse Gläser - Stand der Technik.....	3
1.3	Motivation, Strategie und Ziele.....	9
2	Theoretische Grundlagen	14
2.1	Glas - Definition und Einordnung in die Materialklassen	14
2.2	Struktur von Glas.....	15
2.3	Entmischung in Glas.....	27
2.3.1	Mischungslücken in Borosilicatgläsern	27
2.3.2	Herstellung poröser Gläser auf Basis von NBS	29
2.3.3	Phasenseparation	30
2.3.4	Beeinflussung der Glaseigenschaften durch Zusätze zu NBS-Glas.....	44
2.4	Kristallisation in entmischten Gläsern	55
3	Materialien & Methoden	57
3.1	Verwendete Chemikalien & Geräte.....	57
3.2	Experimentelles	60
3.2.1	Berechnung der Glaszusammensetzung.....	60
3.2.2	Schmelzen der Gläser.....	61
3.2.3	Thermische Entspannung	65
3.2.4	Formgebung I.....	66
3.2.5	Thermobehandlung zur Phasenseparation.....	67
3.2.6	Formgebung II nach Thermobehandlung.....	68
3.2.7	Saure Extraktion.....	68
3.2.8	Alkalische Nachbehandlung	69
3.3	Charakterisierungsmethoden.....	70
3.3.1	Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES).....	70
3.3.2	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA).....	70
3.3.3	Röntgendiffraktometrie (XRD)	71
3.3.4	Dilatometrie (DIL)	72
3.3.5	Dynamische Differenzkalorimetrie mit gekoppelter Thermogravimetrie (DSC/TG)	72
3.3.6	Helium-Pyknometrie	74
3.3.7	Dynamische Rotationsviskosimetrie	74

3.3.8	Kernspinresonanzspektroskopie bei Rotation im "magischen Winkel" (MAS-NMR-Spektroskopie)	75
3.3.9	Mößbauer-Spektroskopie	75
3.3.10	Optische Spektroskopie unter Verwendung von Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich (IR-Spektroskopie)	76
3.3.11	Stickstoffsorption	76
3.3.12	Quecksilberporosimetrie	79
3.3.13	Lichtmikroskopie	80
3.3.14	Rasterelektronenmikroskopie mit gekoppelter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)	80
3.3.15	Rasterelektronenmikroskopie unter kontrollierter Umgebung (ESEM)	81
3.3.16	Röntgentomographie (XRM)	81
4	Ergebnisse	82
4.1	Auswahl geeigneter Bedingungen zur Glasherstellung und -analyse	82
4.1.1	Kompensation der Borabdampfung beim Glasschmelzen	82
4.1.2	Bestimmung der Zusammensetzung mittels RFA	84
4.1.3	Bestimmung des Messfehlers der Thermoanalysen	85
4.1.4	Optimierung der Entspannung von Glas	86
4.1.5	Auswahl geeigneter Temperaturen für die Phasenseparation	88
4.1.6	Entfernung der Randschicht entmischter Glasblöcke	91
4.1.7	Optimierung der Bedingungen der sauren Extraktion	92
4.1.8	Optimierung der Bedingungen der alkalischen Nachbehandlung	98
4.1.9	Bestimmung des Fehlers der Phasenzusammensetzung nach Phasenseparation mittels ICP-OES	104
4.1.10	Bestimmung des Fehlerrahmens der Mikrostrukturdaten	106
4.2	NBS-Gläser und Mikrostrukturbildung nach thermischer Behandlung	109
4.2.1	Charakterisierung der hergestellten NBS-Gläser	109
4.2.2	Temperaturabhängigkeit der Mikrostrukturbildung	118
4.2.3	Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung	125
4.3	NBS-Glas mit Erdalkalizusatz	139
4.3.1	Charakterisierung der hergestellten Gläser	139
4.3.2	Mikrostrukturbildung in NBS mit Erdalkalizusätzen	146
4.4	NBS-Glas mit Zwischenoxidzusatz	164
4.4.1	Charakterisierung der hergestellten Gläser	164
4.4.2	Mikrostrukturbildung in NBS mit Zwischenoxidzusätzen	176
4.5	NBS-Glas mit mehreren Zusätzen	212

4.5.1	Charakterisierung der hergestellten Gläser	212
4.5.2	Mikrostrukturbildung in NBS-Glas mit mehreren Zusätzen	216
4.6	Laminierter Glasmonolith aus (chemisch modifizierten) NBS-Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung.....	229
5	Diskussion.....	235
5.1	Auswahl der Bedingungen zur Herstellung poröser Gläser durch einen modifizierten VYCOR®-Prozess aus erschmolzenen Gläsern	235
5.1.1	Vermeidung von Veränderungen der Glaszusammensetzung durch die Herstellung.....	235
5.1.2	Vermeidung des Auftretens von thermischen Spannungen im Glas	235
5.1.3	Auswahl geeigneter Temperaturen für die Phasenseparation	236
5.1.4	Auswahl der Bedingungen für die sauren Extraktion	237
5.1.5	Auswahl der Bedingungen für die alkalischen Extraktion.....	238
5.2	Charakterisierung der Ausgangsgläser	240
5.2.1	Herstellung, Zusammensetzung und Erscheinung	240
5.2.2	Bestimmung der Dichte der Gläser.....	241
5.2.3	Bestimmung charakteristischer Temperaturen der Gläser.....	242
5.3	Thermisch induzierte Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern	248
5.3.1	Temperaturabhängigkeit der Entmischung in NBS-Gläsern.....	248
5.3.2	Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern	250
5.3.3	Mikrostrukturwachstumsmechanismen in späten Stadien der Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern	253
5.3.4	Mechanismen zur Bildung von „Schichtporen“.....	266
5.4	Thermisch induzierte Entmischung in NBS-Gläsern mit Zusatz von Erdalkalioxiden	274
5.4.1	Einfluss der Erdalkalioxide auf die Kinetik der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas	274
5.4.2	Einfluss der Erdalkalioxide auf die Mikrostrukturbildung in NBS-Glas.....	275
5.5	Thermisch induzierte Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern mit Zusatz von Zwischenoxiden	282
5.5.1	Einfluss von Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf die Kinetik der Mikrostrukturbildung in NBS- Glas	282
5.5.2	Einfluss von Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf die Mikrostrukturbildung in NBS-Glas	283
5.6	Thermisch induzierte Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern mit Zusatz mehrerer (Halb)Metalloxide.....	292
5.6.1	Einfluss mehrerer Zusätze auf die Kinetik der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas	292
5.6.2	Einfluss von mehreren Zusätzen auf die Mikrostrukturbildung in NBS-Glas	293

5.7	Herstellung poröser Glasmonolithe aus verschiedenen (chemisch modifizierten) NBS-Gläsern	297
6	Zusammenfassung	298
6.1	Ausgangspunkt.....	298
6.2	Herstellung und Charakterisierung der Gläser	299
6.3	Mikrostrukturbildung durch spinodale Phasenseparation	300
7	Ausblick.....	310

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

Abkürzungen

2D / 3D	zwei- / dreidimensional
AFM	engl. <i>atomic force microscopy</i> , dt. Rastkraftmikroskopie
aq.	engl. <i>aqueous</i> , dt. wässrige
BaBSi	Bariumborosilicat
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BO	engl. <i>bridging Oxygen</i> , dt. verbrückender Sauerstoff
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
CCD	engl. <i>charge-coupled detector / device</i> , dt. ladungsgekoppelte(r/s) Detektor / Bauteil
CPG	engl. <i>controlled porous glasses</i> , dt. sinngemäß poröse Gläser mit kontrolliert eingestellter Mikrostruktur
D	Ländercode Deutschland
d. h.	das heißt
DFT	engl. <i>density functional theory</i> , dt. Dichtefunktionaltheorie
DIL	Dilatometer bzw. Dilatometrie
DIN	Deutsche Ingenieursnorm
DSC	engl. <i>differential scanning calorimetry</i> , dt. Differenzkalorimetrie
DTA	engl. <i>differential thermal analysis</i> , dt. Differenzthermoanalyse
dt.	deutsch
e. V.	eingetragener Verein
EDX	engl. <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i> , dt. energiedispersive Röntgenspektroskopie
E-Modul	Elastizitätsmodul
engl.	englisch
ESEM	engl. <i>environmental scanning electron microscopy</i> , dt. Rasterelektronenmikroskopie unter kontrollierter Umgebung
et al.	lt. <i>et alii</i> , dt. und Mitarbeitende
Fa.	Firma
FTIR	Fourier-transformierte IR-Spektroskopie
ggf.	gegebenenfalls
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung
HOMO	engl. <i>highest occupied molecular orbital</i> , dt. höchstes besetztes Molekülorbital
i. d. R.	in der Regel
ICP-OES	engl. <i>inductive coupled plasma - optical emission spectroscopy</i> , dt. optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IR	infrarot
ISO	engl. <i>international organization for standardization</i> , dt. internationale Organisation zur Standardisierung
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
jpn.	japanisch
KBS	Kaliumborosilicat
Lit.	Literatur
lt.	laut

LUMO	engl. <i>lowest unoccupied molecular orbital</i> , dt. niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
M41S	Silicate mit geordneter, pseudokristalliner Porenstruktur
(MAS)-NMR	engl. (<i>magic angle spinning</i>) <i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i> , dt. Kernresonanzspektroskopie (im sog. „magischen Winkel“)
max.	maximal
MME	engl. <i>mixed modifier effect</i> , dt. Mischnetzwerkbildnereffekt
MMIE	engl. <i>mixed mobile ion effect</i> , dt. Mischalkaliefekt
MO-Theorie	Molekül-Orbital-Theorie
n. a.	nicht angegeben
n. b.	nicht bestimmt
n. be.	nicht berechenbar
NBO	engl. <i>non-bridging oxygen</i> , dt. nicht-verbrückender Sauerstoff
NBS	Natriumborosilicat
Nr.	Nummer
orig.	original
PVG	poröse VYCOR [®] -Gläser
Q _x	x-fach verbrückte (Oxid)Polyederstruktur
REM	Rasterelektronenmikroskopie
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur (25 °C)
SAXS	engl. <i>short angle X-ray scattering</i> , dt. Röntgenkleinwinkelstreuung
SBA-[Nr.]	Santa Barbara Material [Nr.]
sog.	sogenannte
SPG	eng. <i>Shirasu porous glasses</i> , dt. poröse Shirasu-Gläser
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TG	Thermogravimetrie
tw.	teilweise
u. a.	unter anderen
u. v. m.	und viele mehr
USRM	engl. <i>united site relaxation model</i>
v. a.	vor allem
v. o. n. u.	von oben nach unten
VEB	Volkseigener Betrieb
vs.	versus
w. E.	willkürliche Einheit
x / *	mal
XRD	engl. <i>X-ray diffraction</i> , dt. Röntgenbeugung
XRM	engl. <i>X-ray microscopy</i> , dt. Röntgentomographie
z. B.	zum Beispiel
zw.	zwischen

Formelzeichen

a	Abstand Kation zu benachbartem Sauerstoffion
$A / B / C / K$	Konstanten
A_{spez}	spezifische Oberfläche
b	Breite
c	Konzentration bzw. maximale Löslichkeit
c_0	Ausgangskonzentration (Konzentration bei $t = 0$)
c_L	Lichtgeschwindigkeit
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
d_{hkl}	Gitterabstand
d_P	(mittlerer) Durchmesser der Phasen / Poren
d_{Pa}	Partikeldurchmesser
E	Energie
E_A	Aktivierungsenergie
EN	Elektronegativität
F	"Dietzelsche Feldstärke"
f	Frequenz
G	Gibbs-Energie
h	Höhe
h_P	Plancksches Wirkungsquantum
KB	Kristallbildungsrate
KW	Kristallwachstumsrate
l	Länge
L_{corr}	Korrelationslänge
M	molare Masse
n	Anzahl bzw. Zahlvariable
p	Druck
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionenkonzentration
R	universelle Gaskonstante
r_M	Metallionenradius
r_O	Sauerstoffionenradius
r_P	(mittlerer) Radius der Phasen / Poren
T	Temperatur
t	Zeit
t_i / t_0	Inkubationszeit
T_b	Siedetemperatur
T_d	dilatometrischer Erweichungspunkt
T_{endo}	Onset-Temperatur des endothermen Anstiegs bei $T > T_g$
T_f	Schnittpunkt der Tangenten der temperaturabhängigen Enthalpie
T_g	Glasübergangstemperatur
T_h	Temperatur zum Schmelzen homogener Gläser bei $\log(\eta / dPas) = 2$
T_{krist}	Kristallisationstemperatur
T_{krit}	obere kritische Entmischungstemperatur
	kritische Temperatur (= maximale Temperatur eines Glassystems, bei der Entmischung auftritt)
T_l	Liquidustemperatur
T_m	Schmelztemperatur
T_{max}	maximale Temperatur bei der Entmischung auftritt

T_{opt}	obere kritische Opaleszenztemperatur
T_{soft}	Littleton-Erweichungspunkt
T_V	Verarbeitungstemperatur
V	Volumen
V_L	molares Volumen
V_P	Porenvolumen (ggf. Phasenvolumen)
W	adsorbierte Gasmasse
X	Anteil
x / y	Variablen
Z_{Kat}	Kationenladung
α_{TE}	thermischer Längenausdehnungskoeffizient
β	Exponent des Zeit-Potenz-Gesetz
δ	chemische Verschiebung
Δ / d	delta
η	dynamische Viskosität
θ	Bragg-Winkel
θ_K	Kontaktwinkel
λ	Wellenlänge bzw. Translationsdifferenz diffundierender Ionen
ρ	Dichte
ρ_R	Rohdichte
ρ_V	Dichte des Vollmaterials
σ	Grenzflächenenergie
Φ	Porosität

Einheitensymbole

%	Prozent
°	Grad
°C	Grad Celsius
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
h	Stunde(n)
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
l	Liter
m	Meter
M	Molarität
Ma.-%	Massenprozent
min	Minute(n)
Mol-%	Molprozent
N	Normalität
N	Newton
Pa	Pascal
s	Sekunde(n)
U	Umdrehungen
V	Volt

1 Einleitung

1.1 Poröse Festkörper und deren Anwendung

Poröse Festkörper definieren sich dadurch, dass sie Kavitäten oder Kanäle aufweisen, die ein Tiefe-zu-Weite-Verhältnis > 1 aufweisen [1]. Ihre Dichte ist dadurch geringer als die eines unporösen Festkörpers aus gleichem Material. Die Porosität Φ definiert sich durch:

$$\Phi = 1 - \frac{\rho_R}{\rho_V} \quad (1.1)$$

mit der Reindichte des Vollmaterials ρ_V und der Rohdichte eines Körpers ρ_R .

Die Bandbreite poröser Materialien in Natur und Technik ist dabei unwahrscheinlich groß und lässt sich ganz verschieden einteilen: in natürliche und synthetische Materialien, nach Entstehungs- bzw. Herstellungsprozess, nach dem Material aus dem sie bestehen, nach deren Eigenschaften u. v. m.

Die IUPAC schlug eine Einteilung der Porosität von Materialien (die v. a. in der chemischen Industrie Anwendung finden) in Abhängigkeit der Porengröße vor (Tabelle 1.1) [2].

Tabelle 1.1: Von der IUPAC vorgeschlagene Klassifizierung der Porosität
in Unterkategorien anhand der Porengröße [2] mit Beispielen.

Klassifizierung	mikroporös	mesoporös	makroporös
Porendurchmesser	< 2 nm	2 – 50 nm	> 50 nm
Beispiele	Zeolithe Aktivkohlen	M41S-Materialien SBA-Materialien Kieselgele	Schäume Sintergläser

Diese Einteilung ist dabei unabhängig von der Porenstruktur, die sehr unterschiedlich sein kann: es gibt isolierte und miteinander verbundene Poren, welche sphärisch oder auch wie Kanäle geformt sein können. Außerdem gibt es sehr uniforme Porensysteme und solche mit einer sehr breiten Verteilung der Porendurchmesser.

Der makroporöse Bereich umfasst alle Porengrößen oberhalb 50 nm Durchmesser und damit einen extrem weiten Bereich. In dieser Arbeit wird daher das Wort „supermakroporös“ verwendet, um einen Porengrößenbereich oberhalb 1000 nm zu beschreiben. Dies ist keine offizielle Porengrößenklasse, soll aber verdeutlichen, dass Poren oberhalb des Nanometerbereichs gemeint sind.

Die Möglichkeiten der Anwendung poröser Materialien ist in Natur und Technik ebenso breit: Sie dienen der Speicherspeicherung, des Stofftransport und werden in der Sensorik [3, 4], der Katalyse [5, 6], der Stofftrennung [7, 8] oder für Emulsifikationsprozessen [9, 10] eingesetzt. Je nach Einsatzgebiet sind auch die makroskopischen Formen sehr unterschiedlich: Autokatalysatoren bestehen aus einem großen Keramikwabenkörper, sehr häufig werden aber auch Schüttungen poröser Körper verwendet oder die Porosität gar erst durch eine Schüttung unporöser Körper erzeugt. Bei Sintermaterialien werden solche Schüttungen dann durch thermische Behandlung zu porösen Festkörpern versintert, wodurch z. B. Filterfritten hergestellt werden können.

Galernau *et al.* [11] untersuchten für den Anwendungsfall der Katalyse, ob diese makroskopische Form poröser Materialien einen Einfluss auf die spezifische Produktleistung (Raum-Zeit-Ausbeute) hat. Verglichen wurden Rührkessel, verschiedene Schüttungen und ein poröser Monolith als Reaktor. In der Testreaktion konnte dabei gezeigt werden, dass der monolithische Reaktor die höchste Raum-Zeit-Ausbeute, aber auch Effizienz und Selektivität aller untersuchten Reaktortypen zeigt. Gerade eine hohe Ausbeute und Selektivität sind in der heterogenen Katalyse wichtige Zielfaktoren, die im Zusammenhang mit dem verwendeten Katalysatorträger stehen, da dessen Beschaffenheit die Transporteigenschaften im Material stark beeinflusst [12].

Noch günstiger erscheint es sogar, wenn der poröse Körper direkt aus einer katalytisch aktiven Spezies besteht. Ein typisches Beispiel sind Zeolithe, Alumosilicate mit sauren Zentren, die für verschiedenste Reaktionen aber aufgrund ihrer definierten Porenweite auch zur Stofftrennung genutzt werden können, wie Weitkamp [13] in einem Review zeigt. Allerdings ist der Porendurchmesser von Zeolithen stark limitiert, was sich auf die Transporteigenschaften von Fluiden in diesen Monolithen negativ auswirken kann. Denn hierarchische Porensysteme, also solche aus großen Transport- und kleineren Reaktionsporen haben sich als vorteilhaft für den Stofftransport im porösen Festkörper erwiesen [11].

Wie erwähnt sind die Transporteigenschaften innerhalb der porösen Materialien ein grundlegender Faktor, der darüber entscheiden kann, ob ein Material in monolithischer Form eingesetzt werden kann oder nicht. Dies trifft nicht nur auf katalytische Anwendungen, sondern z. B. auch auf Membranemulsifikationsprozesse [9] zu. Die Einstellung spezifischer Eigenschaften wie Porosität, Porendurchmesser, Modalität der Porendurchmesserverteilung (polymodale und ggf. monomodale oder hierarchische Porendurchmesserverteilung), Textur (isolierte oder verbundene Poren), chemische und physikalische Stabilität unter den gewünschten Einsatzbedingungen und die herstellbare makroskopische Form sind daher wesentliche Punkte der Forschung, v. a. in den genannten silicatischen Materialien: Zahlreiche Autoren befassen sich mit der Einbringung eines zusätzlichen Porensystems in Zeolithe [14-19]. Daneben ist auch die post-synthetische Einbringung eines Porensystems durch mizellar-templatierte Synthese Gegenstand der Forschung [20-24], wodurch monomodal und hierarchisch strukturierte poröse Silicate zugänglich sind. Aber auch über die Sol-Gel-Route lassen sich hierarchisch strukturierte, poröse Silicate mit einstellbarer Porengröße herstellen [25-27]. Bei der gezielten Einstellung genannter Eigenschaften sind außerdem poröse Gläser speziell hervorzuheben und sollen daher im Folgenden im Fokus stehen.

1.2 Poröse Gläser - Stand der Technik

Gläser sind nicht notwendigerweise industrielle Produkte, auch in der Natur lassen sich Gläser finden: Sie entstehen, wenn Lava z. B. durch Einfließen in ein Gewässer sehr schnell abgeschreckt wird oder anderweitig schnell genug gekühlt wird. Sogar poröse Gläser können in der Natur entstehen: bei einer Eruption kann Lava mit Wasserdampf und CO_2 aufgeschäumt werden, sodass Bims entsteht.

In Industrie und Forschung werden zum Teil Naturprodukte verwendet, um poröse Gläser herzustellen, z. B. Vulkanasche zur Herstellung von (porösen) Shirasu-Gläsern [9, 28, 29]. Man bedient man sich zur Herstellung poröser Gläser dann aber meist eines anderen Mechanismus, der Phasenseparation, sofern das verwendete Glassystem über eine Mischungslücke verfügt: Wird ein Glas einer passenden Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke bei einer Temperatur zwischen dem Transformationspunkt (T_g) und der oberen kritischen Entmischungstemperatur (T_{krit}) thermisch behandelt, so tritt eine Phasenseparation auf. Die Herstellung und Verwendung entmischter oder daraus resultierender, poröser Gläser ist in der Literatur in zahlreichen Lehrbüchern und Reviews eingehend diskutiert worden [30-34]. Der physikochemische Hintergrund dieses Phänomens ist heutzutage weitestgehend verstanden und zwei verschiedene Mechanismen der Strukturbildung sind bekannt: Auf der einen Seite ein Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus (sog. „binodaler“ Mechanismus) [30], der vergleichbar ist mit dem Keimbildungs- und Wachstumsprozess der Kristallisation. In beiden Fällen muss ein Keim einer kritischen Größe gebildet werden oberhalb derer die Gesamtenergie des Systems, die aus Bildungsenthalpie und Oberflächenenergie besteht, bei Weiterwachstum des Keims abnimmt, damit die gebildeten Phasen thermodynamisch stabil sind. Auf diesem Weg werden tröpfchenförmige Phasen innerhalb einer Matrix einer anderen Phase gebildet. Auf der anderen Seite muss eine Entmischung nach spinodalem Mechanismus keinen kritischen Keim bilden und damit eine Energiebarriere überwinden, da bereits existierende Konzentrationsfluktuationen im Material aufkonzentriert werden, was zu einer graduellen Phasenseparation führt, bei der schließlich Phasengrenzen zwischen zwei ineinander durchdringenden Phasen gebildet werden [35].

Das bekannteste und am weitesten untersuchte System, indem eine Mischungslücke existiert, ist das ternäre $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System (NBS-System): Dies basiert vor allem auf der Bildung von $\text{Na}[\text{BO}_4]$ -Gruppen aus Na_2O und $[\text{BO}_3]$ -Gruppen. Diese Reaktion führt zur sogenannten Borsäureanomalie, welche die vielfältige Verwendung der Natriumborosilicatgläser erst ermöglicht. Trigonale Boratgruppen sind im Gegensatz zu tetragonalen Boratgruppe mit der Silica-Phase schlecht mischbar und es kommt zur Entmischung.

Basierend auf diesem Phänomen entwickelten Nordberg und Hood [36] den sogenannten „VYCOR®-Prozess“, bei dem die Herstellung poröser Materialien eigentlich nur ein Zwischenschritt bei der Synthese von Kieselglas ist. Zusammengefasst basiert der VYCOR®-Prozess auf sechs Schritten:

1. Herstellung des Grundglases im ternären System $\text{A}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)
2. Formgebung des Glases (z. B. durch Gießen sowie Pressen, Ziehen etc.)
3. Thermisch induzierte Phasenseparation
4. Extraktion der (säurelöslichen) alkaliboratreichen Phase
5. Waschen (mit H_2O) und Trocknen
6. Sintern bei 1000 - 1300 °C

Dabei ist zu beachten, dass der 4. und 5. Schritt zusammengefasst werden können, wenn Mineralsäuren verwendet werden, die durch Trocknen entfernt werden können (z. B. HCl (aq.), da H₂O und HCl verdampfen können. Haller [37] z. B. führte lediglich eine saure Extraktion mit Mineralsäuren durch. Ein Anätzen der Oberfläche (oft mit HF (aq.)) statt einer vollständigen Extraktion der säurelöslichen Phase ist üblich, wenn die Mikrostruktur der Materialien lediglich durch oberflächliche Analysemethoden wie Rasterelektronenmikroskopie analysiert wird [38, 39]. Poröse Materialien werden dann erhalten, wenn der 6. Schritt ausgelassen bzw. nicht bis zur vollständigen Versinterung durchgeführt wird. Die Produkte werden auch „poröse VYCOR®-Gläser“ (PVG) genannt. Wenn durch die Auswahl der Bedingungen der Thermobehandlung gezielte Porendurchmesser bzw. -volumina realisiert werden, spricht man auch von „Gläsern mit kontrollierten Poren(durchmessern)“ (orig. „controlled-pore glasses (u. a. [34], CPG).

Die Matrixphase wird in diesem Prozess durch den Glasbildner mit der höchsten Konzentration gebildet: Für Gläser einer Ausgangszusammensetzung mit > 50 Ma.-% SiO₂ entsteht nach thermischer Behandlung und selektiver Extraktion der säurelöslichen Phase eine SiO₂-reiche Phase, die einen stabilen, porösen Körper bildet. Die Angaben der Zusammensetzung dieser Phase schwanken, liegen aber im Zusammensetzungsbereich (in Ma.-%) 0,3 - 0,6 Na₂O, 2,5 - 5,0 B₂O₃, 90 - 98 SiO₂, < 0,4 Sonstige (v. a. Verunreinigungen wie Al₂O₃) [36, 40-43], wird v. a. in vglw. jüngeren Veröffentlichungen aber mit ~ 96 Ma.-% SiO₂ angegeben, u. a. in [41]. Größe und Art (binodaler oder spinodaler Typ) der gebildeten Phasen (bzw. resultierender Poren) sind allerdings nicht zufällig, sondern lassen sich durch die Zusammensetzung des Ausgangsglases (sog. „strukturbestimmender Parameter“) bestimmen. Die Größe der Phasen lässt sich zusätzlich durch die Bedingungen der Thermobehandlung und selektiven Extraktion (den sog. „strukturlenkenden Parametern“) beeinflussen. Letztere bestimmen z. B. auch, ob es zum Auftreten sekundärer Entmischungen kommt: Eine sekundäre Entmischung in NBS-Gläsern ist v. a. dann festzustellen, wenn die Materialien bei Temperaturen > 580 °C entmischt werden. Diese Sekundärentmischung tritt verstärkt in der Natriumboratphase auf, was durch eine asymmetrische Ausbildung des Mehrphasengebiets im Schmelzdiagramm begründet werden kann, bei der ab Temperaturen von > 580 °C verstärkt SiO₂ in der Natriumboratphase gelöst werden kann [33, 44].

Wenn sphärische Partikel gebildet werden, deutet das auf einen binodalen Entmischungsprozess während der Sekundärentmischung hin. Allerdings ist die Struktur der gebildeten sphärischen SiO₂-reichen Phasen nach selektiver, saurer Extraktion nach Toquer *et al.* [45] auch von den Bedingungen dieser Extraktion abhängig, in jedem Fall wird das primäre Porensystem aber beeinflusst. Mittels eines zweiten, alkalischen Extraktionsschrittes können die dadurch gebildeten, sphärischen Partikel aus dem primären Porensystem extrahiert werden [30-34]. Das dabei bevorzugt die durch sekundäre Entmischung gebildete Strukturen (z. B. feindisperses Silica) gelöst werden, basiert auf der unterschiedlichen krümmungsradiusabhängigen Löslichkeit nach der Thompson-Freundlich-Gleichung (1.2):

$$c = c_0 \exp\left(\frac{2 \gamma M}{6 \rho R T r_p}\right) \quad (1.2)$$

mit der Löslichkeit (einer ungekrümmten Phasen) c_0 , der Oberflächenenergie der sphärischen Phase γ , der molaren Masse der Phase M , deren Dichte ρ , der universellen Gaskonstante R , der Temperatur T und dem (Krümmungs)Radius der Phase r_p : Demnach werden konvexe

Phasen (wie die sphärischen Silicapartikel) und konkave Oberfläche (wie die Porenwände) umso besser gelöst, je kleiner der Krümmungsradius der Oberfläche ist.

Für NBS-System sind vor allem zwei Glaszusammensetzungen besonders im Fokus der Forschung:

- Glas A in Mol-%: 7.0 Na₂O, 20.5 B₂O₃, 72.5 SiO₂, in Ma.-%: 7 Na₂O, 23 B₂O₃, 70 SiO₂ (u. a. [34, 46-50]) und
- Glas B in Mol-%: 9,4 Na₂O, 25,4 B₂O₃, 65,2 SiO₂, in Ma.-%: 9,3 Na₂O, 28,2 B₂O₃, 62,5 SiO₂ (u. a. [38, 39, 46, 51]).

Auch andere Glaszusammensetzungen auf der Anomaliegerade wurden untersucht (u. a. [52, 53]). Jedoch unterscheiden sich die Arbeiten mindestens in den Bedingungen der Thermobehandlung.

Gemein ist allen Untersuchungen, sofern dies untersucht wurde, dass ein Zusammenhang zwischen den Bedingungen der thermischen Behandlung zur Induzierung der Phasenseparation und der resultierenden Phasengröße hergestellt wird: Je länger die Thermobehandlung dauert bzw. je höher – in gewissen Grenzen – die Temperatur ist, desto größer sind die entstehenden Phasen, das Wachstum folgt einem Zeit-Potenz-Gesetz. Der Temperaturbereich ist auf den Bereich zwischen der Glasübergangstemperatur (T_g) und der oberen kritischen Temperatur der Mischungslücke (T_{krit}) begrenzt.

Nach Enke *et al.* [54] sind Temperatur und Zeit der Thermobehandlung mindestens in gewissen Grenzen ersetzbar, d. h. ein bestimmter Phasendurchmesser kann ggf. durch verschiedene Kombinationen aus Temperatur und Zeit der Thermobehandlung realisiert werden. Nakashima *et al.* [28] postulieren für NBS-Glas mit Zusatz von CaO und Al₂O₃, dass das Phasenwachstum während der thermischen Behandlung unendlich ist. Es wird allerdings auch eine Abhängigkeit von der Temperatur postuliert, ohne dafür einen Temperaturbereich zu definieren, was den Beobachtungen nach Haller *et al.* [47] und den einschlägigen Reviews und Lehrbüchern [30-34] widerspricht, in denen eine Maximaltemperatur T_{krit} für die Mischungslücke definiert wird.

Nakashima *et al.* [28] zeigen ein zeitabhängiges, nicht-limitiertes Phasenwachstums, geben andererseits jedoch einen maximalen Porendurchmesser an [29]. Dazu sollte jedoch erwähnt werden, dass dort vergleichsweise kurze Zeiten der Thermobehandlung untersucht wurden und sich der maximale Porendurchmesser auf diese Zeiten beziehen könnte.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Sichtweisen auf das Phasenwachstum: einerseits die eines nicht-limitierten Phasenwachstums, dessen Phasenwachstumsrate zwar mit zunehmender Dauer abnimmt, aber nie auf 0 absinkt. Ein solches, nicht-limitiertes Phasenwachstum wird von vielen Autoren unterstützt [28, 48, 55-61]. Andererseits geben einige Autoren [33, 62, 63] maximale Porendurchmesser in entmischenden Natriumborosilicatgläsern von 200 bis 1000 nm an. Enke *et al.* [33, 44] begründen die Existenz eines solchen Maximums damit, dass bei der thermischen Behandlung zur Phasenseparation die steigende Löslichkeit der Phasen ineinander einem unbegrenzten Phasenwachstum entgegenwirkt.

Tiefere Untersuchungen, ob eine Limitierung des Porenwachstums auftreten kann, fehlen bisher aber noch, da Langzeituntersuchungen der Entmischung oft nicht die resultierende Phasengröße betrachten [48, 64].

Neben Temperatur und Zeit der Thermobehandlung können aber auch Additive zum NBS-Glas einen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Porenstruktur haben. Die zusätzlichen Glaskomponenten können Glaseigenschaften wie u. a. dem T_g , T_d (dilatometrischen

Erweichungspunkt), die Struktur und die Viskosität des Glases beeinflussen. Mindestens letzteres beeinflusst die Diffusion von Glaskomponenten und damit die Phasenseparation.

Miyoshi *et al.* [39] untersuchten deshalb die Entmischung von NBS-Glas (Glas B, s. o.) mit 0 bis 15 Mol-% CaO als Additiv (bei konstantem Verhältnis der übrigen Komponenten) und konnten eine Verringerung des Porendurchmessers mit steigenden CaO-Additivgehalt bei gleichen Bedingungen der Thermobehandlung und selektiver Extraktion zeigen. Ähnliches zeigten Du *et al.* [38] für den Zusatz von Al_2O_3 zu NBS-Glas. Aver'yanov und Danilova [65] zeigten ergänzend dazu, dass der Zusatz auch kleiner Mengen Al_2O_3 die Phasenseparation unterdrücken kann oder mindestens die Phasenwachstumsrate während der Entmischung deutlich verlangsamt. Begründet wird dies mit einer zunehmenden Mischbarkeit der Phasen ineinander [66]. Andererseits zeigten Kawamoto *et al.* [67], dass die Addition von MoO_3 zu NBS-Glas nicht notwendigerweise die Mikrostruktur, aber die Viskosität der Phasen beeinflusst, was nach deren Interpretation zu einer veränderten Phasenwachstumsrate bei gleichen Bedingungen der Thermobehandlung, und damit zu größeren Phasen bei gleicher Thermobehandlung, führte. Chaowu und Ruilin [68] untersuchten die Addition von V_2O_5 zu NBS-Glas: Mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde ein Einfluss der Zusätze auf den Temperaturbereich der Entmischung und die Kinetik der Phasenseparation gezeigt.

Deutlich werden die komplexen Auswirkungen mehrerer Zusätze zu NBS-Glas vor allem in Shirasu-Gläsern, denn obwohl diese CaO und Al_2O_3 enthalten, die zuvor als Phasenseparation-hemmende Zusätze aufgeführt wurden, zeigen besonders Gläser, die beide Zusätze enthalten, einen besonders großen Porendurchmesser [9, 10, 29]. Erklärt wird dies durch die Wechselwirkungen der beiden Zusätze: Wird das Ladungsdefizit von $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraedern durch $\frac{1}{2}$ Ca^{2+} -Ionen anstelle von Na^+ -Ionen kompensiert, senkt dies die Mischbarkeit der Alkaliboratreichen Phasen und der SiO_2 -reichen Phase, was zu einer erhöhten Entmischungstendenz führen soll [28].

Problematisch ist, dass in nahezu alle zuvor genannten Untersuchungen auf wenigen, aber dennoch unterschiedlichen Referenzsystemen basieren. So wurden Untersuchungen zum Einfluss von z. B. CaO [39] bzw. BaO [69] auf unterschiedliche, nicht notwendigerweise vergleichbare Glaszusammensetzungen referenziert, obwohl ähnliche strukturelle Rollen erwartet werden konnten. Außerdem fehlen vergleichende Untersuchungen des Einflusses von Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf die Glasstruktur, obwohl beide gleichwertige Ionen bilden können und daher ein ähnlicher Einfluss auf die Glasstruktur und Entmischung mindestens denkbar ist. Auch wird in der Literatur nicht speziell auf die Herstellung von porösen Glasmonolithen eingegangen, obwohl Monolithe in Testreaktionen zur Katalyse einen Vorteil gegenüber Schüttungen zeigen könnten. „Monolithe“ meint dabei – und in dieser Arbeit im Folgenden immer – Formkörper mit einer:

- gezielt eingestellten Geometrie (z. B. Zylinder oder Quader),
- einem Volumen von $> 10 \text{ mm}^3$ und
- mindestens einer geometrischen Größe (Höhe h , Breite b , Länge l und oder Durchmesser D) $\geq 10 \text{ mm}$.

Diese Definition schließt also Granulate (irreguläre, nicht gezielt eingestellte Form) explizit aus, auch wenn diese über entsprechende Maße verfügen.

Hinzukommt, dass, obwohl poröse Gläser schon sehr lange im Fokus der Forschung sind, es in der Literatur keine Untersuchung zur Entwicklung der Mikrostruktur bei sehr langen Thermobehandlungszeiten gibt, wie die Literaturübersicht in Tabelle 1.2 zeigt.

Tabelle 1.2: Übersicht zu Literaturergebnissen zur Untersuchung der Phasenseparation in (chemisch modifizierten) Natriumborosilicatgläsern

in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T/t) mit Literaturverweis. Angabe der Abmessungen für Quader als Länge l x Breite b x Höhe h , Granulate und Kugeln als mittlerer Partikeldurchmesser d_{Pa} , Zylinder als Durchmesser d x Höhe h , Rohre als Durchmesser $d_{\text{außen}} / d_{\text{innen}}$ x Höhe h (d. h. Wandstärke entspricht $d_{\text{außen}} - d_{\text{innen}}$), Bruchstücke als Schwankungsbereich Kantenlänge l . „n.a.“ = nicht angegeben.

Bedingungen der Thermobehandlung		Form der Glaskörper und Abmessungen	Anmerkung	Lit.
t/h	$T/^\circ\text{C}$			
-	-	Quader (n.a.)	keine Thermobehandlung, keine Bestimmung Mikrostruktur	[46]
n.a.	ca. 400-760	Quader (1 x 1 x 10 cm ³)	Behandlung kurz, bis Trübung auftritt	[47]
15	650	n.a.		[39]
4-16	564-708	Granulat (0,15-0,3 mm)		[37]
24	530-720	Kugeln (0,3-0,5 mm), Quader (25 x 25 x 0,1 mm ³)		[34] [70] [54]
30	720	Quader (n.a. x n.a. x 430 μm)	Shirasu-Glas*	[9]
20-40	660-720	Rohre (5,0 / 4,5 x 200 mm ³)	Shirasu-Glas*	[29]
72	600	n.a.		[38]
20-90	600-720	n.a.		[71]
1-96	625-680	Zylinder ([n.a.] x 1 cm ³)		[72]
100	600	Zylinder (40 x 4-6 mm ³)		[50]
6-100	600-650	Zylinder (n.a.)	Mikrostrukturuntersuchung an Bruchstücken (0,2-2 μm)	[51]
24-120	550-600	Kugeln	NBS-Glas mit 0,6 Mol-% Al ₂ O ₃	[63]
8-768	620	Zylinder (0,1-1 x [n.a.] cm ³)		[48]

* = NBS-Glas mit mehreren Zusätzen (K₂O, CaO, MgO, Al₂O₃ und Fe₂O₃)

Die Untersuchungen betreffen meist nur Thermobehandlungsdauern bis 100 h und/oder Temperaturen deutlich unter T_{krit} . Einzig in [48] werden sehr lange Thermobehandlungszeiten untersucht. Die Mikrostruktur wurde hier allerdings nur exemplarisch an nicht sauer extrahierten Materialien gezeigt und deren Entwicklung nicht zeitaufgelöst untersucht, da die Viskosität der resultierenden Phasen im Fokus der Arbeit stand.

Die genaue Form und Größe der untersuchten Glaskörper wird z. T. nicht genannt. Zum Teil wird mit Granulaten [37] bzw. Kugeln gearbeitet (Tabelle 1.2). In [63] wurden zwar auch Monolithe (Quader bis Maße 1 x 1 x 1 cm³) auf ihre Extrahierbarkeit hin untersucht, die Abhängigkeit von den Bedingungen der Thermobehandlung allerdings nur an Mikroglaskugeln. Einige Arbeiten beschäftigen sich mit porösen Glasmonolithen, z.B. in Form von dünnen (~100 μm) Membranen [54] oder dünnwandigen (500 μm) Röhren [29]. In [47] werden zwar große Formkörper untersucht, allerdings werden diese nach der Phasenseparation nicht sauer extrahiert um einen porösen Formkörper zu erhalten.

In [46] wurde dagegen zwar Monolithe einer sauren Extraktion unterzogen, zuvor allerdings keiner Thermobehandlung. Keine der genannten Arbeiten – selbst wenn die NBS-Gläser z. T. chemisch mit weiteren Additiven modifiziert wurden (u.a. [9, 38, 39, 46, 63]) – geht auf eine Abhängigkeit der Extrahierbarkeit der Körper in Abhängigkeit der genauen Glaszusammensetzung ein. Dabei legt u. a. die Arbeit von Hyun *et al.* [73] nahe, dass der Zusatz von Additiven zu NBS-Glas die Extrahierbarkeit der löslichen Na₂O-reichen Boratphase in Abhängigkeit der Art und Menge des Zusatzes deutlich verändern kann. Allerdings zeigten u. a. Eguchi *et al.* [46] (an NBS-Glas) sowie Kukizaki und Nakashima [29] (an chemisch modifiziertem NBS-Glas), dass die ausgebildete Mikrostruktur (v. a. der Phasendurchmesser der säurelöslichen Boratphase) und die Bedingungen der Thermobehandlung (v. a. T) einen großen Einfluss auf

die Extrahierbarkeit von entmischten Gläsern haben. So können bei sehr kleinen Phasengrößen (keine sichtbare Trübung nach [46], d. h. Phasengröße $d_p < 50$ nm,) eher Rissbildungen auftreten. Bei größeren Phasendurchmessern ($d_p = 82 - 725$ nm, $T = 30 - 90$ °C [29]) nimmt die Tendenz zur Rissbildung im Monolithen dagegen zunehmend ab. Gezeigt wurde aber auch, dass mit steigender Extraktionstemperatur ($T = 30 - 90$ °C) die Tendenz zur Rissbildung wieder zunimmt, solange die Extraktionsrate diffusionslimitiert ist (also min bei $d_p < 725$ nm [29]).

Dabei werden in den Arbeiten aber zur Extraktion der Boratphase auch unterschiedlichen Säuren verwendet (u. a. 1 N H_2SO_4 (aq.) [46], 0,5 M HCl (aq.) [29], 3 M HCl (aq.) [34, 54, 70], ~5 M HF (aq.) [50]). Zwar führten Toquer *et al.* [45] auch Untersuchungen zum Einfluss der Säurestärke (von HCl, $c_{HCl} = 0,1 - 3$ M) auf die resultierende Mikrostruktur in phasensepariertem NBS-Glas durch, wiederum aber nicht auf die ggf. auftretende Rissbildung der Formkörper. Deutlich wird also, dass die Herstellung poröser Gläser aus (chemisch modifizierten) NBS-Gläsern zwar insgesamt hinsichtlich aller relevanten Herstellungsparameter (u. a. Ausgangsglaszusammensetzung, Bedingungen der Thermobehandlung und Extraktion) untersucht wurde, aber nie in Gesamtheit aller Parameter und unter Betrachtung einer wechselseitigen Beeinflussung dieser und weiterer Parameter (u. a. Geometrie der Glaskörper, Phasengröße der löslichen Phase). Zur Phasenseparation wurden außerdem oft vergleichsweise „milde“ Bedingungen der Thermobehandlung gewählt. Wenn auch höhere Temperaturen oder längere Zeiten bei der Thermobehandlung angewendet wurden, fehlt dann allerdings die Untersuchung aus einer Kombination solcher „extremen“ Bedingungen oder die Untersuchung der Mikrostruktur.

1.3 Motivation, Strategie und Ziele

Aus den zuvor genannten Arbeiten lässt sich ableiten, dass die Herstellung poröser Gläser oft nur unter Variation ausgewählter Parameter und nicht unter Verwendung vergleichbarer sonstiger Parameter stattfindet. So fehlen z. B. Untersuchungen, die Rückschlüsse auf allgemeine Herstellungsparameter zulassen; v. a. die Herstellung von großen Probengeometrien („Monolithen“) scheint nach den genannten Arbeiten allerdings besondere Herausforderungen an den Herstellungsprozess zu stellen. Die Möglichkeit, solche rissfreien Monolithe herzustellen, kann allerdings limitierend für denkbare Einsatzgebiete eines Materials sein, z. B. wenn für Membranemulsifikationsprozesse poröse Glasröhren eingesetzt [28] werden und die Verwendung von Glaspulvern nicht denkbar ist.

Außerdem wurde bisher nicht untersucht, ob es eine Limitierung des Phasendurchmessers nach thermisch induzierter Entmischung gibt und wo diese ggf. liegt, denn oft werden nur kurze Behandlungszeiten untersucht oder das Phasenwachstum nicht betrachtet.

Von besonderem Interesse erscheint außerdem die Frage, ob Shirasu-Gläser bei gleicher Behandlung zu größeren Porendurchmessern führen, wie in der Literatur durch Angabe deutlich größerer maximaler Porendurchmesser angedeutet wird [23, 29].

Gerade im Hinblick auf große Poren, die eine möglichst gute Diffusion von Flüssigkeiten und Gasen innerhalb der Poren ermöglichen sollen, sollte der Einfluss verschiedener Zusätze auf die thermisch induzierte Phasenseparation in NBS-Glas untersucht werden. Wie bereits beschrieben, liegt die angestrebte Porengröße oberhalb von 1000 nm; für solche wird in dieser Arbeit der Begriff „Supermakroporen“ (bzw. adjektiviert „supermakroporös“) verwendet.

Vor allem die in Shirasu-Glas enthaltenen Zusätze sind hier von Interesse, u. a. MgO, CaO, Al₂O₃ und Fe₂O₃. Zwar wurde der Einfluss von Zusätzen zum NBS-Glas schon in vielen Fällen untersucht, eine Vergleichbarkeit der Untersuchungen untereinander ist aufgrund unterschiedlicher Bedingungen der Thermobehandlung allerdings nicht gegeben. Die Effektstärke von Zusätzen mit einem ähnlichen Einfluss lässt sich so also kaum vergleichen.

Unabhängig von denkbaren Anwendungsmöglichkeiten der Materialien ist also die Einstellung spezifischer Eigenschaften, wie z. B. makroskopischer Form, Porosität, spezifischer Oberfläche, Porendurchmesserverteilung, Porenstruktur und Zusammensetzung, interessant. Dazu ist es notwendig, dass monolithische Materialien hergestellt werden können, anhand deren der Einfluss von Zusätzen zu NBS-Glas auf die resultierenden Eigenschaften untersucht wird. Für die vorliegende Arbeit können daher folgende Ziele formuliert werden:

Ziel 1: Untersuchung grundlegender Herstellungsbedingungen

Alle Untersuchungen sollten einem grundlegenden Schema folgen, dass vom VYCOR®-Prozess abgeleitet ist. Abbildung 1.1 zeigt das allgemeine Herstellungsschema:

Zuerst werden Gläser geschmolzen und in eine bestimmte Form gegossen. Zur weiteren Verarbeitung werden die Gläser thermisch entspannt, sodass sie dann mittels Sägen und Bohren zu Monolithen gewünschter Größe verarbeitet werden können. Dazu ist es notwendig, ein Temperaturprogramm zu ermitteln, das geeignet ist, thermische Spannungen mindestens so weit zu vermeiden, dass es nicht zum Bruch der Materialien kommen kann.

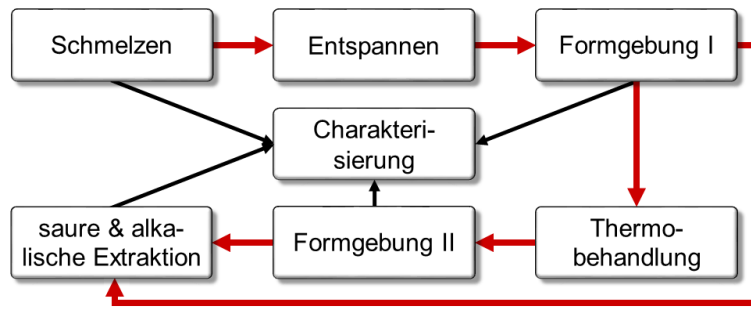


Abbildung 1.1: Standardschema der Durchführung.

Diese Materialien werden dann entweder direkt, oder nach erfolgter thermischer Behandlung (und erneuter Formgebung durch Sägen bzw. Bohren) sauer und anschließend alkalisch extrahiert, um ein ggf. vorhandenes, durch Entmischung entstandenes Porensystem freizulegen. Auch hier ist es notwendig, geeignete Bedingungen für die beiden Extraktionsschritte zu ermitteln, damit rissfreie, poröse Monolithe hergestellt werden können.

Zu verschiedenen Punkten im Herstellungsprozess werden diesem Proben entnommen, um geeignete Analytik durchführen zu können. Hier erscheint es sinnvoll, Messfehler bzw. systematische Abweichungen zwischen unterschiedlichen Messmethoden, die aber gleiche Eigenschaften untersuchen (z. B. T_g nach Dilatometrie bzw. DSC), zu ermitteln.

Ziel 2: Herstellung und Charakterisierung eines NBS-Referenzglases

Als Grundlage für die weitere Untersuchung wird ein NBS-Referenzglas hergestellt und auf seine Eignung als Referenzmaterial hin untersucht. Verwendet wird ein NBS-Glas der Zusammensetzung (in Mol.-%): 8 Na₂O, 26 B₂O₃, 66 SiO₂; im Folgenden „8/26/66-(Referenz)Glas“ genannt. Die Glaszusammensetzung ist so gewählt, dass sie einerseits innerhalb des Zusammensetzungsbereichs der VYCOR®-Gläser liegt (Abbildung 1.2) und somit spinodale Entmischung angenommen werden kann, andererseits entspricht sie dem Verhältnis von Na₂O:B₂O₃:SiO₂, dem z. T. auch Shirasu-Gläser zu Grunde liegen.

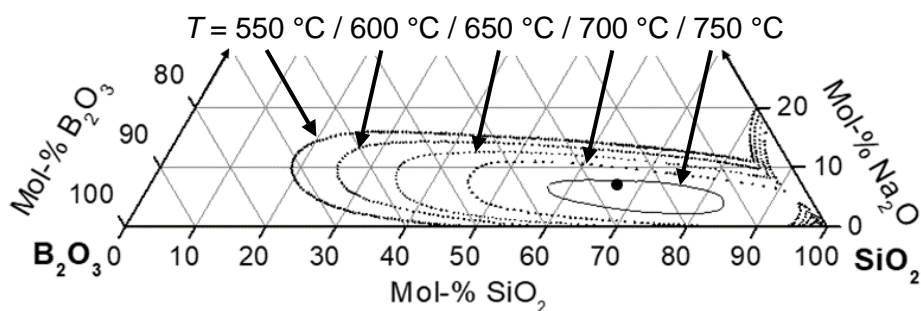


Abbildung 1.2: Isothermen der Mischungslücke und Glaszusammensetzung im NBS-System.

(●) NBS-Glas der Zusammensetzung in Mol.-%: 8 Na₂O, 26 B₂O₃, 66 SiO₂ im NBS-System im Vergleich zum temperaturabhängigen Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke des NBS-Systems nach Haller *et al.* [47]. Die gepunkteten Linien geben die Zusammensetzungen an, für die die maximale Temperatur, bei der Entmischung auftritt (T_{max}) der angegebenen Temperatur entspricht.

Sie ist damit ähnlich der des zuvor genannten Glas B. Da aber (wie in Kapitel 1.2 beschrieben) viele Untersuchungen ohnehin auf verschiedenen Na₂O:B₂O₃:SiO₂-Verhältnissen im Ausgangsglas beruhen und explizit auch literaturbekannte Shirasu-Glaszusammensetzungen mit untersucht werden sollen, wurde gezielt diese Zusammensetzung gewählt.

Da keine „übliche“ (d. h. häufig zur Untersuchung verwendete) Glaszusammensetzung gewählt wurde, muss zuvor jedoch die Eignung des Glases als Referenzglas für weitere Untersuchungen belegt werden. Das bedeutet, dass vor weiteren Untersuchungen gezeigt werden muss, dass dieses Glas unter Bedingungen, die mit der Literatur vergleichbar sind (siehe Tabelle 1.2) auch ähnliche Eigenschaften (und Eigenschaftsänderungen) aufweisen sollte. Dieser Nachweis wird durch die Bestimmung grundlegender Glaseigenschaften und die Untersuchung der temperaturabhängigen Phasenseparation erbracht (siehe Ziel 3). Außerdem werden weitere NBS-Gläser hergestellt, die ebenfalls zum Vergleich verwendet werden.

Ziel 3: Untersuchung der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas unter extremen Bedingungen (hohe Temperaturen und/oder lange Zeiten der Thermobehandlung)

Am Referenzglas sowie zwei weiteren Gläsern mit einer ähnlichen, aber leicht veränderten Zusammensetzungen (in Mol-%: $8 \text{ Na}_2\text{O}$, $(26 - x) \text{ B}_2\text{O}_3$, $(66 + x) \text{ SiO}_2$, $x = -2, 5$; siehe Abbildung 1.2) wird die Mikrostrukturbildung unter extremen Bedingungen (hohe Temperaturen von 630 bis 750 °C und/oder lange Zeiten von bis zu 1536 h) der Thermobehandlung untersucht. Daraus sollen sich viele, für weitere Untersuchungen wichtige, Ergebnisse ableiten lassen: Die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Mikrostrukturbildung in den untersuchten NBS-Gläsern soll dazu untersucht und mit literaturbekannten Ergebnissen verglichen werden. Daraus soll sich auch ableiten lassen, ob das Phasenwachstum während der Thermobehandlung limitiert ist und ob das/die Material(ien) als Referenz für weitere Untersuchungen auch bei solchen extremen Bedingungen verwendet werden kann/können. Dazu soll die einschlägige Literatur ausgewertet und die Ergebnisse mit dieser verglichen werden.

Ziel 4: Untersuchung der Entmischung in NBS-Glas mit Zusatz von Erdalkalioxiden

Es wird der Einfluss von Erdalkalioxiden (MgO , CaO , BaO) auf die Glaseigenschaften und Entmischung in NBS-Glas in Bezug auf das Referenzglas untersucht. Hergestellt werden zwei Serien von Gläsern:

Einerseits wird das $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis konstant gelassen, aber zusätzlich Erdalkalioxid addiert, wodurch aber auch die Menge an Netzwerkwandlern im Glas zunimmt (Abbildung 1.3).

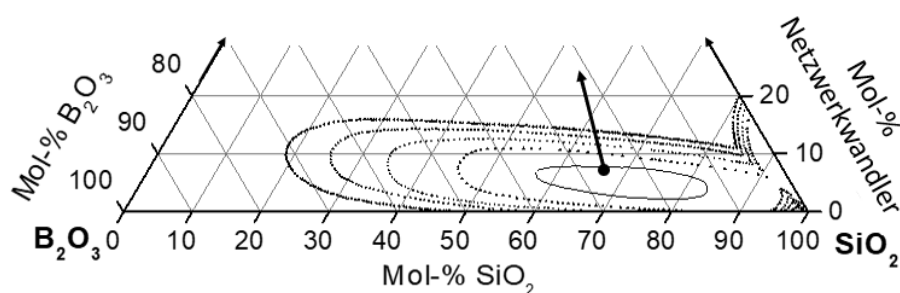


Abbildung 1.3: Verschiebung der Zusammensetzung durch Erhöhung des Netzwerkwandlergehalts im NBS-System.

Verschiebung (\rightarrow) der Glaszusammensetzung im (pseudo)ternären System Netzwerkwandler- B_2O_3 - SiO_2 bei Addition von Netzwerkwandlern bei konstantem $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis ausgehend von (●) NBS-Glas der Zusammensetzung (in Mol-%) $8 \text{ Na}_2\text{O}$, $26 \text{ B}_2\text{O}_3$, 66 SiO_2 und im Vergleich zur Mischungslücke im NBS-System nach Haller *et al.* [47].

Daher wurde noch eine weitere Probenreihe hergestellt, bei der die Menge an Na_2O bei konstantem $\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis erhöht wird: Dadurch wird ebenfalls die Menge der

Netzwerkwanler erhöht, ohne jedoch ein weiteres Element in die Glasstruktur einzuführen). Zur Berechnung der Zusammensetzung wurde das zusätzlich zum Referenzglas zugegebene Na_2O zunächst also wie ein Additiv betrachtet.

In einer weiteren Probenserie wurden außerdem Gläser hergestellt, bei der die Gesamtmenge an Netzwerkwanlern auf 8 Mol-% festgelegt ist, aber Na_2O partiell oder vollständig equimolar durch das Erdalkalioxid substituiert wurde.

Im Folgenden weisen die Begriffe „Additiv“ und „Substitutiv“ daher auf die Methode der Berechnung der Glaszusammensetzung hin. (Dies bezieht sich genauso auf die zugehörigen Adjektive „additiv“ und „substitutiv“.) Das Wort „Zusatz“ meint hingegen allgemein, dass eine weitere Komponente zum NBS-Glas zugesetzt wurde, unabhängig davon ob additiv oder substitutiv. (Dies bezieht sich auch auf die adjektivierte Verwendung z. B. in „zusätzliche“ Komponente.)

Unter Berücksichtigung dieser Betrachtungsweise wurde die Zusammensetzung für Gläser mit Additiven daher so berechnet, dass das $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis des Referenzglases konstant gelassen wurde, die Gesamtzusammensetzung aber wiederum auf 100 Mol-% normiert wurde. Für eine entsprechende Menge Additiv x , dass zu 8/26/66-Glas zugesetzt wird, berechnet sich die Zusammensetzung (in Mol-%) folgendermaßen (Gleichung 1.3):

$$(1 - 0,01 x) * (8 \text{ Na}_2\text{O} + 26 \text{ B}_2\text{O}_3 + 66 \text{ SiO}_2) + x \text{ Additiv} \quad (1.3)$$

Eine Beispielrechnungen ist im Kapitel 3.2.1 gezeigt.

Ziel 5: Untersuchung der Entmischung in NBS-Glas mit Zusatz von Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3

Es wird der Einfluss von Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf die Glaseigenschaften und Entmischung in Bezug auf das hergestellte 8/26/66-Referenzglas untersucht. Hergestellt werden wieder zwei Serien von Gläsern: In einer Probenserie wird das $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis konstant gelassen, aber zusätzlich Aluminium- bzw. Eisenoxid addiert, wodurch aber die Menge an Netzwerkbildner im Glas zunehmen kann. Zum Vergleich wird noch eine weitere Probenreihe hergestellt, bei der die Menge an SiO_2 bei konstanten $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis erhöht wird, quasi als würde man SiO_2 als Additiv zu 8/26/66-Glas zugeben. Die Zusammensetzung wurde dabei wieder nach Gleichung (1.3) berechnet.

Zum anderen wird in der zweiten Probenserie nun SiO_2 (partiell) durch Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 equimolar (bezogen auf Si) substituiert, d. h. ein SiO_2 -Äquivalent wird durch ein MO_x -Äquivalent ($M = \text{Al}, \text{Fe}$) ersetzt. Da Zwischenoxide mit der Summenformel M_2O_3 ($M = \text{Al}, \text{Fe}$) verwendet werden sollen, ergibt sich eine Zusammensetzung nach Gleichung 1.4:

$$(1 + 0,005 x) * (8 \text{ Na}_2\text{O} + 26 \text{ B}_2\text{O}_3 + (66 - x) \text{ SiO}_2) + (1 + 0,01x) * (0,5x \text{ Substitutiv}) \quad (1.4)$$

Die Begriffe „Additiv“, „Substitutiv“ und „Zusatz“ werden dabei analog wie im zuvor beschrieben verwendet.

Ziel 6: NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen

Es folgen Untersuchungen einer zusätzlichen Serie von NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen der zuvor untersuchten Probenserien. Damit wird sich schrittweise der Zusammensetzung literaturbekannter Shirasu-Gläser (NBS-Glas mit Zusatz von K_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 und Fe_2O_3) angenähert.

Die Berechnung der angestrebten Glaszusammensetzung ist hier deutlich komplexer. Insgesamt sollen solche Mengen an Additiven bzw. Substitutiven zugesetzt werden, die bereits im Rahmen zuvor beschriebener Ziele untersucht werden. Die Glaszusammensetzung berechnet sich dann aus einer schrittweisen Anwendung (tw. erweiterter) Gleichungen 1.3 und 1.4. Als Bemerkung wird dabei angegeben, in welcher Reihenfolge bestimmte Zusätze mit der Glaszusammensetzung verrechnet wurden und wie („+“ = additiv, „A \leftrightarrow B“ = A substituiert durch B). Die Glaszusammensetzung wird dann entsprechend dieser Reihenfolge berechnet. Ein Beispiel ist in Kapitel 3.2.1 enthalten.

Mit zunehmender Komplexität der Glaszusammensetzung ist auch eine zunehmende Komplexität der Einflüsse auf die Glaseigenschaften zu erwarten. Es wurde daher darauf geachtet, dass durch die Auswahl der Art der Zugabe (additiv bzw. substitutiv) und der jeweiligen Konzentration eine gewisse Vergleichbarkeit zu Gläsern mit nur einem Zusatz hergestellt wird.

Anhand dieser Probenserie wird untersucht, ob Shirasu-Gläser im Vergleich zum zugrundeliegenden NBS-Referenzglas bei gleichen Bedingungen bei der Thermobehandlung größere Phasen (bzw. Poren) bilden. Aus den Ergebnissen kann dann abgeleitet werden, welche Mischung von Zusätzen zu NBS-Glas für die Bildung besonders großer Poren geeignet sein könnte.

Auch wenn, bzw. gerade weil, die Glaszusammensetzung die Eigenschaften der hergestellten Gläser im Vergleich zum Referenzglas beeinflussen sollte, werden fixierte Herstellungsparameter eines modifizierten VYCOR[®]-Prozesses angewendet, um den Einfluss dieser Parameter auf die Ergebnisse zu minimieren. Die Ergebnisse werden dann in Abhängigkeit der verschiedenen Mengen des Zusatz bzw. Zeiten oder Temperaturen der Thermobehandlung (unter jeweiliger Beibehaltung der anderen Parameter) diskutiert, was in der Literatur (u. a. [28, 38, 39, 48, 56, 58, 59, 74] üblich ist.

Ziel 7: Anwendung der Erkenntnisse zur Herstellung eines Glasmonolithen mit hierarchischer Porenstruktur

Eine mögliche Anwendung der gezeigten Ergebnisse ist die Herstellung von Glasmonolithen mit unterschiedlichen Eigenschaften in verschiedenen Bereichen des Glases, z. B. durch Laminierung mehrerer (chemisch modifizierter) NBS-Gläser. Etwas Vergleichbares wurde schon mit Shirasu-Gläsern durchgeführt [9]. Ziel ist es, einen stabilen Glasmonolithen herzustellen, der durch Laminierung verschiedener Gläser eine hierarchische Porenstruktur erhält, bei der verschiedene Bereiche des Glases unterschiedliche Porenweiten aufweisen.

Die in diesem Kapitel gezeigten Ergebnisse sollen dabei nur einen ersten Einblick gewähren. Deshalb werden die Ergebnisse zur Herstellung und resultierenden Mikrostruktur hier gebündelt diskutiert.

2 Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel sollen die literaturbekannten, materialwissenschaftlichen und chemischen Grundlagen zu Glas, die für diese Arbeit wesentlich sind, zusammengefasst werden.

2.1 Glas - Definition und Einordnung in die Materialklassen

Diese Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit anorganisch-nichtmetallischen Oxidgläsern. Das Wort „Glas“ beschreibt amorphe Materialien, die im Gegensatz zu kristallinen Materialien keine periodische Fernordnung in ihrer Struktur aufweisen. Im Gegensatz zu Kristallen ändern sich Struktur und Eigenschaften beim Abkühlen im Glastransformationsbereich graduell, was durch die Auftragung der Enthalpie gegen die Temperatur deutlich wird (Abbildung 2.1).

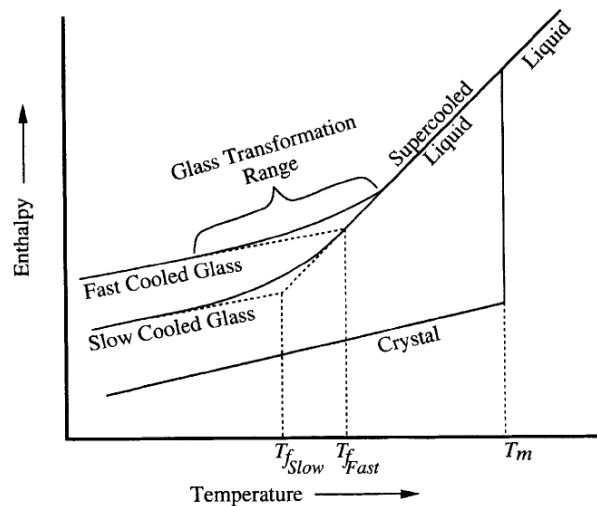


Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Enthalpie von Kristall, Glas und Schmelze gleicher Zusammensetzung von der Temperatur.

T_i ist der Schnittpunkt der Tangenten der temperaturabhängigen Enthalpie vor und nach dem Glastransformationsbereich. Nach [75].

Glasschmelzen werden im Temperaturbereich des Glasübergangs („glass transition range“ in Abbildung 2.1) bis T_m oft auch als „(eingefrorene [bei $T < T_g$, Anm. Autor],) unterkühlte Schmelzen“ [75] bezeichnet, da ihre Struktur eher mit der von Flüssigkeiten als mit der von kristallinen Materialien verglichen werden kann. Ein Glas erhält man, wenn es möglich ist, eine Flüssigkeit unter den Erstarrungspunkt zu kühlen, ohne dass diese eine kristalline Struktur ausbildet. Neben dem Glasübergang (bzw. der nach genormter Messung bestimmten Glasübergangstemperatur T_g) weist Glas eine Vielzahl charakteristischer Temperaturen auf, die jeweils durch eine bestimmte Viskosität bestimmt werden und grundlegend für die Auswahl der richtigen Bearbeitungsparameter in der Glasforschung sind.

Zusammenfassend könnte man ein Glas als ‚amorpher Festkörper, der keine weitreichende, periodische, atomare Struktur, aber eine Region des Glastransformationsverhaltens aufweist‘ [75] definieren.

2.2 Struktur von Glas

Theorien zur allgemeinen Glasstruktur oxidischer Gläser

Zur Beschreibung der Struktur von Glas wurden verschiedene Theorien vorgeschlagen und diskutiert. Grundsätzlich müssen zwei verschiedene Aspekte betrachtet werden: Die Nah- und die Fernordnung der Struktureinheiten von Glas. Im Fokus steht dabei die Beschreibung der Struktur oxidischer Gläser, wie sie in dieser Arbeit eine Rolle spielen.

Die wohl bekannteste Einteilung der Strukturrollen der Elementoxide im Glas basiert auf dem Strukturmodell von Zachariasen [76] und Warren [77] und wird oft als „random network theory“ bezeichnet, obwohl Zachariasen selbst diesen Term nie nutzte.

Zachariasen [75] stellte ähnliche mechanische Eigenschaften (z. B. ein ähnliches Elastizitätsmodul) zwischen Gläsern und Kristallen fest und schloss daraus, dass auch energetische Zustände die Struktureinheiten charakterisieren, also ein Netzwerk aus eckenverknüpften Polyedern vorliegen muss. Daraus schloss er wiederum empirisch auf vier Regeln:

1. Kein Sauerstoffatom ist mit mehr als zwei Kationen verknüpft.
2. Die Koordinationszahl der Kationen beträgt drei oder vier.
3. Metalloxidpolyeder sind ecken-, nicht kanten- oder flächenverknüpft.
4. In 3D-Netzwerken müssen mindestens drei Ecken der Polyeder mit anderen Polyedern verknüpft sein

Nach Zachariasen sollten alle vier Regeln erfüllt sein, damit ein (Metall)Oxid als Glasbildner bezeichnet werden kann. Diese Regeln können allerdings auch den Aufbau von Kristallen beschreiben. In Kristallen liegt SiO_2 auch als $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder vor, die eckenverknüpft sind und eine regelmäßigen Struktur (z.B. Ketten, Schichten, Sechsringe) in der Fernordnung aufweisen, die sich periodisch wiederholt (z. B. Abbildung 2.2 (a)).

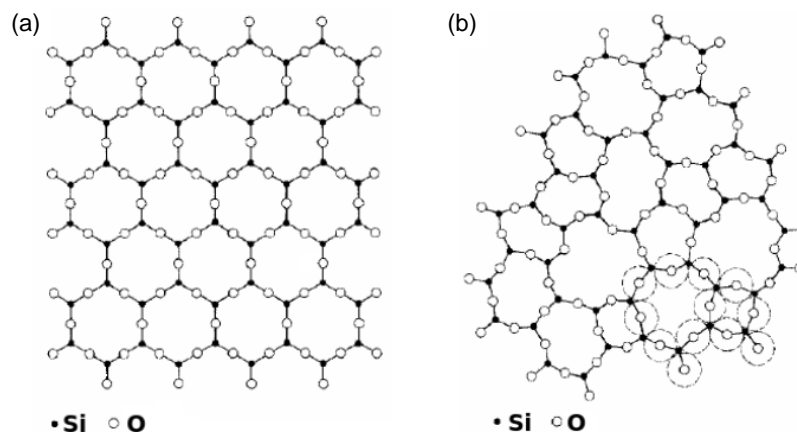


Abbildung 2.2: Zweidimensionale Darstellung von Netzwerkmodellen aus eckenverknüpften SiO_2 -Tetraedern.

(a) in Quarzkristallen, (b) als Glasstruktur nach der Netzwerktheorie nach Zachariasen [76] und (c) in einem Mehrkomponentenglas. Abbildungen [76].

Dies widerspricht den zuvor genannten vier Regeln also nicht zwangsläufig. Daher wurde von Zachariasen [76] noch die Bedingung ergänzt, dass das Netzwerk so verzerrt sein muss, dass keine periodische Wiederholung von Strukturmotiven (z.B. Ketten, Schichten, Sechsringe) wie im Kristall auftritt. Außerdem ergibt sich aus der Abwesenheit einer Symmetrie ein isotroper Charakter der Eigenschaften.

Am Beispiel von SiO_2 ergibt sich dann im Glas eine Struktur aus eckenverknüpften $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, die ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Ein häufiges Strukturmotiv sind Ringe, die aus einer unterschiedlichen Anzahl von Tetraedern bestehen können (Abbildung 2.2 (b)).

Die Bindungswinkel innerhalb der Tetraeder sind dabei kaum verändert im Vergleich zu denen in kristallinen Materialien, allerdings können die Bindungswinkel zwischen den Tetraedern im Vergleich zum Kristall variieren. Dadurch gibt es in der Struktur zwar eine Nah- aber keine Fernordnung, weshalb Gläser (röntgen)amorph sind.

Schon parallel zu Zachariasen beschäftigten sich viele Forschungsarbeiten mit einem neuen Ansatz, der Theorie des freien Volumens. Vor allem Eyring *et al.* [78, 79] und Lennard-Jones [80] sind hier zu nennen, die diese Theorie zur Beschreibung von Flüssigkeiten entwickelten. Turnbull und Cohen [81-83] diskutierten in ihren Arbeiten dann, die Anwendung dieser Theorie um den Glasübergang und die Bildung von Gläsern bzw. Kristallen beim Unterkühlen einer Schmelze zu interpretieren. Sie stellten dabei fest, dass aus allen Flüssigkeiten ein Glas entstehen kann, wenn die Schmelze nur ausreichend schnell gekühlt würde bzw. wenn Kristallisation unterdrückt werden könnte. Daher bestimmt die Kinetik der Kristallisation eines bestimmten Materials und die Kühlrate der korrespondierenden Schmelze, ob ein Glas gebildet wird. Schon Gibbs und DiMarzio [84] zeigten allerdings, dass die Energie bzw. das Volumen einer amorphen Phase in Abhängigkeit der Temperatur immer über denen eines korrespondierenden kristallinen Materials liegt (siehe auch Kapitel 2.1, Abbildung 2.1). Nach Turnbull und Cohen [81, 82] lässt sich dies also nur dann auf den glasigen Zustand unterhalb des Glasübergangsbereichs übertragen, wenn auch hier ein amorpher Zustand vorliegt, also beide Zustände gleichzusetzen sind. Demnach wäre dann der Glasübergang auch kein Phasenübergang, wie wenn in einer Schmelze eine Kristallphase beim Unterkühlen gebildet wird. Zur Erklärung, was also dann am Glasübergangspunkt passiert, wandten sie dann die Theorie des freien Volumens an: Das Volumen des Glases entspricht nicht der Summe des Volumens der enthaltenen Struktureinheiten, sondern enthält zusätzlich noch ein über die gesamte Struktur verteiltes freies Volumen, das am Glasübergangspunkt ein Minimum erreicht, aber nicht null wird. Beim Aufheizen kommt es dann neben der thermischen Ausdehnung auch zur Vergrößerung des freien Volumens und wenn es ein kritischer Wert überschritten hat, sind Platzwechselvorgänge möglich. Demnach ist der glasige Zustand also eine amorphe Struktur, bei der das freie Volumen durch Kühlen soweit abgesenkt ist, dass keine Platzwechselvorgänge der Struktureinheiten mehr auftreten können; die Struktur ist jetzt unveränderbar und kann als „eingefroren“ beschrieben werden.

Einteilung der Strukturrollen von Elementoxiden im Glas

In einigen Theorien, wie z. B. nach Turnbull und Cohen, erscheint es theoretisch möglich, dass jedes Element ein Glas bilden kann, wenn das Material nur schnell genug gekühlt wird, dass keine Kristallisation auftritt. Dies ist allerdings ein rein theoretischer Ansatz und die Praxis zeigt, dass nicht alle Materialien in der Lage sind, ein Glas zu bilden. Notwendig war also auch die Festlegung von Kriterien, welche Element(oxid)e in der Lage sind, ein Glas zu bilden.

Die Regeln zur Bestimmung der strukturellen Rolle sollen im Folgenden beschrieben werden. Nach der Goldschmidtschen Regel [85], aus der später generelle Strukturregeln (Paulingsche Verknüpfungsregeln [86]) abgeleitet wurden, haben Oxide der generellen Formel M_xO_y (M = (Halb)Metallkation) dann die Fähigkeit ein Glas zu bilden, wenn das Verhältnis der Ionenradien r_M/r_O im Bereich von 0,2 bis 0,4 liegt. Aus dem geometrischen Aufbau und der resultierenden maximalen Anzahl an Anionen, die um ein Kation gepackt werden können (Koordinationszahl),

lässt sich berechnen, welche Strukturen in Glas möglich sind. Dies soll an zwei Beispielen gezeigt werden:

Betrachtet man SiO_2 , unter der Annahme eines – so nicht realen – ionischen Charakters der Bindung, so ergibt sich ein Ionenradienverhältnis von 0,29, sodass tetraedrische Bindungen bevorzugt werden (2. Regel nach Zachariasen erfüllt). Gleichzeitig ergibt sich aus Ladungszu-Koordinationszahl-Verhältnis für Si^{4+} und O^{2-} , dass jedes Sauerstoffion hier an zwei Kationen bindet (1. Regel nach Zachariasen erfüllt). Außerdem sind die Kationenpolyeder auch in der Kristallstruktur eckenverknüpft (3. Regel nach Zachariasen erfüllt). SiO_2 kann also als Glasbildner betrachtet werden. Im Gegensatz dazu ergibt sich für CaO ein Ionenradienverhältnis von 0,67, was nach Paulingscher Verknüpfungsregel für die Bevorzugung einer octaedrischen Struktur steht (2. Regel nach Zachariasen nicht erfüllt). Außerdem ergibt sich dadurch eine Koordinationszahl des Sauerstoffs von 6 (1. Regel nach Zachariasen nicht erfüllt). CaO -Kristalle haben außerdem eine kantenverknüpfte Struktur der Oxidpolyeder (3. Regel nach Zachariasen nicht erfüllt). CaO ist also kein Glasbildner.

Nach Pauling [87] korreliert der Ionenradius mit der Elektronegativität (EN) eines Ions. Letztere wird als dimensionslose Zahl relativ zum willkürlich festgelegten Wert -4 für das elektronegativste Element Fluor angegeben. Die Differenz der Elektronegativität von beteiligten Bindungspartnern in einem Molekül lässt weiterhin Aussagen über den ionischen Charakter einer Bindung [88], und damit das Dissoziationsvermögen der Bindungspartner, zu (Gleichung 2.1).

$$\text{Ionizität} = 1 - \exp(-0,18 d(EN)^2) \quad (2.1)$$

Aus diesem Zusammenhang ergibt sich also ergänzend, dass die Bindung von Glasbildnerkation zum Sauerstoffion mindestens partiell kovalent ist, während die von Kationen, die keine Gläser bilden können überwiegend ionischen Charakter hat.

Die Paulingschen Regeln weisen aber auch ihre Schwächen auf, die das Beispiel Al_2O_3 zeigt: Es ergibt sich hier ein Ionenradienverhältnis von 0,38, was sowohl tetraedrische als auch oktaedrische Struktur zulässt (2. Regel nach Zachariasen also entweder erfüllt (tetraedrische Struktur) oder nicht erfüllt (oktaedrische Struktur)). In Al_2O_3 selbst ist die oktaedrische Struktur bevorzugt und die Koordinationszahl des Sauerstoffs ist 4 (1. Regel nach Zachariasen nicht erfüllt). Al_2O_3 sollte also kein Glas bilden können. Andererseits können in Alumosilicaten tetraedrisch koordinierte Al-Ionen gefunden werden, die Koordinationszahl der Sauerstoffionen ist dann 2 (1. Regel nach Zachariasen erfüllt). Es ist hier also möglich, die Regeln nach Zachariasen zu erfüllen, wenn z. B. zusätzlich ein „vollwertiger“ Glasbildner vorliegt.

Nicht alle Element(oxid)e des Periodensystems sind also in der Lage, als Kationenpolyeder alleine ein Glas zu bilden. Solche Elemente, deren Kationenpolyeder allein ein Glas bilden können, werden „Netzwerkbildner“ genannt. Einige Elementoxide können nur in Kombination mit anderen Netzwerkbildnern Gläser bilden und werden „Zwischenoxide“ genannt. Andere Elemente ändern lediglich die Struktur des Netzwerks und können selbst kein Glas bilden, sie heißen daher „Netzwerk wandler“. Die Strukturbestandteile der Gläser werden daher eingeteilt in:

- Netzwerkbildner, z. B. Oxide von bspw. Si, P und B
- Netzwerk wandler, z. B. Oxide von Alkali- und die meisten Erdalkalimetallen, sowie
- Zwischenoxide, z. B. Oxide von bspw. Al, Mg, Zn.

Dietzel [89] schlug einen Weg zur Vorhersage der Rolle einzelner Komponenten in der Glasstruktur vor, der die Bindungslänge mit einbezieht. Anhand der Kationen-Anionen-Abstände kann nach Gleichung 2.2 die sog. „Dietzelsche Feldstärke“ F berechnet werden:

$$F = \frac{z_{\text{Kat}}}{a^2} \quad (2.2)$$

Dabei gibt z_{Kat} die Ladung des Kations und a den Abstand (hier in Å) zwischen diesem und dem benachbarten Sauerstoffion an. Wenn auch faktisch falsch, weil es sich nicht um eine Feldstärke handelt, wird der Begriff „Dietzelsche Feldstärke“ im Folgenden als Eigenname weiterhin verwendet.

Typische Glasbildner weisen eine „Dietzelsche Feldstärke“ von 1,4 bis ~2,0 auf [89]. Bei höheren Feldstärken bilden sich eher Oxo-Anionen (z. B. SO_4^{2-}), die nur unter ganz bestimmten Bedingungen Glasbildner sein können, weil sie oftmals nicht polymerisieren. Typische Glasbildner können Einkomponentengläser aus polymerisierten Polyedern bilden. Die Polyeder sind über Sauerstoff eckenverknüpft (dort brückenbildender Sauerstoff, „BO“).

Zwischenoxide können als Netzworkebildner fungieren, wenn mindestens geringe Mengen eines „vollwertigen“ Netzworkebildners Bestandteil des Glases sind, bilden aber z. T. Ladungsdefizitpolyeder. Andererseits können diese direkt oder indirekt die Struktur anderer Polyeder beeinflussen, da Netzworkewandler (aufgrund ihres vorwiegend ionischen Charakters) zum Ladungsausgleich benötigt werden, die dann an anderer Stelle nicht zur Bildung von nichtverbrückendem Sauerstoff („NBO“) zur Verfügung stehen. Bedingte Glasbildner benötigen zur Ausbildung von Polyedern stark polarisierende Ionen. Die ionische Bindung dominiert besonders ab $F < 0,4$ (Netzworkewandler). Solche Elemente dissoziieren und eine (Ecken)Verknüpfung korrespondierender Polyeder ist nicht möglich. Es wird nichtverbrückender Sauerstoff gebildet.

Im Bereich $0,5 < F < 1,0$ ist die Rolle der (Halb)Metalloxide nicht eindeutig zu charakterisieren, im Allgemeinen kann man daher von Zwischenoxiden (sozusagen „zwischen Netzworkebildner und -wandler“) sprechen. Der Übergang ist dabei fließend, sodass z. B. Mg^{2+} mit $F = 0,45$ im Übergangsbereich zwischen Netzworkewandlern und Zwischenoxiden liegt und daher auch eine Polyederbildung möglich ist, allerdings oft als Netzworkewandler angesehen wird [90,91]. Conradt [92,93] teilte daher die Kationen entsprechend „Dietzelscher Feldstärke“ nochmals feiner ein und nutzte für Mg, La und die Lanthanoide (sowie Zn, Cd, Sc, Y, Co, Ni) dann den Begriff „network modifier 2“ um auszudrücken, dass diese überwiegend als Netzworkewandler fungieren, aber auch Polyeder bilden können. Auch für weitere Zwischenoxide nutzte Conradt eine feinere Einleitung um auch die von Dietzel [89] nicht genau zugeordneten Werte ($F = 0,4 - 0,5$ bzw. $1,0 - 1,4$ und $> 2,1$) zu beschreiben. Jedoch fehlt in der Literatur eine gezielte Überprüfung dieser erweiterten Einteilung.

Das Verhältnis von BOs zu NBOs kann als Säure-Base-Gleichgewicht aufgefasst werden [94]. Überwiegen die BOs, hat das Glas einen sauren Charakter, überwiegen die NBOs, liegt ein eher basischer Charakter vor.

Die **Molekül-Orbital-Theorie** (kurz: MO-Theorie) kann zur Strukturklärung angewendet werden und stellt im Prinzip eine Erweiterung vorheriger Theorien dar. Sie basiert auf den Arbeiten von Hund, Mulliken, Slater, Lennard-Jones [80] und Pauling [87]. Danach müssen alle Orbitale der beteiligten Bindungspartner eines Moleküls gemeinsam betrachtet werden, also nicht nur die sphärischen s-Orbitale oder die nicht-sphärischen p-, d-, f-Orbitale, wie dies in alten Glasstrukturtheorien (Goldschmidtscher bzw. Winterscher Regel) üblich war.

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen in einem Atom mit vier Elektronen in der äußeren Schale, (z. B. C^{4+} , Si^{4+} ,) würde eigentlich voraussagen, dass zwei Elektronen im s -Orbital und zwei im p -Orbital lokalisiert sind (wobei min. ein p -Orbital unbesetzt wäre). Würde ein solches Atom vier Bindungen eingehen, würde dies allerdings, bei vier gleichartigen Bindungspartner, zu Bindungen unterschiedlicher Länge führen, die so nicht beobachtet werden können. Tatsächlich sind alle vier Bindungen gleichartig (z. B. in CH_4). Dies ist durch die Hybridisierung der besetzten Orbitale zu erklären [87]: Aus dem (kugelförmigen) s - und den drei (hantelförmigen) p -Orbitalen entstehen vier gleichartige, keulenförmige, einfach besetzte sp^3 -Hybridorbitale, die einen maximalen Abstand zueinander einnehmen. Dies erfolgt durch die Ausbildung einer tetraedrischen Struktur; der Winkel zwischen den Orbitalen beträgt überall rund 110° . Zunächst ist das energetisch ungünstig, was durch die Bindungsbildung allerdings insgesamt zu einer Erniedrigung der Energie führt und damit dann energetisch günstig ist. Die Nahordnung der Kationenpolyeder kann auch damit erklärt werden (Abbildung 2.3 und Abbildung 2.4).

Atome mit drei Valenzelektronen bilden daher sp^2 -Hybridorbitale, also trigonal-planare Strukturen, z. B. $[BO_3]^{3-}$. Die Nicht-Hybridisierung eines leeren p -Orbital ist hier wiederum energetisch günstiger als die Bildung von drei besetzten und einem unbesetzten sp^3 -Orbitalen.

Da es nur drei p -Orbitale gibt, kann maximal ein sp^3 -Hybridorbital gebildet werden. Hat ein Element mehr als vier Valenzelektronen, z.B. Phosphor, wird dennoch ein sp^3 -Hybridorbital gebildet, von denen eines (oder mehrere) mit (je) einem Elektronenpaar besetzt ist (/sind). Bekanntestes Beispiel ist H_2O , dessen Struktur unter Einbeziehung der zwei freien Elektronenpaare auch tetraedrisch ist. Allerdings kommt es aufgrund der unterschiedlichen Befüllung der Orbitale (zwei freie Elektronenpaare vs. zwei an der Bindung zu 2 H^+ beteiligte Orbitale) dann zu einer Verzerrung des Tetraeders.

Werden keine Hybridorbitale gebildet, wie z.B. bei ionischen Bindungen, ergeben sich andere Kationenpolyeder, wie z.B. Oktaeder. Mit der MO-Theorie lässt sich daher vorhersagen, welche strukturelle Rolle ein Element(oxid) einnimmt.

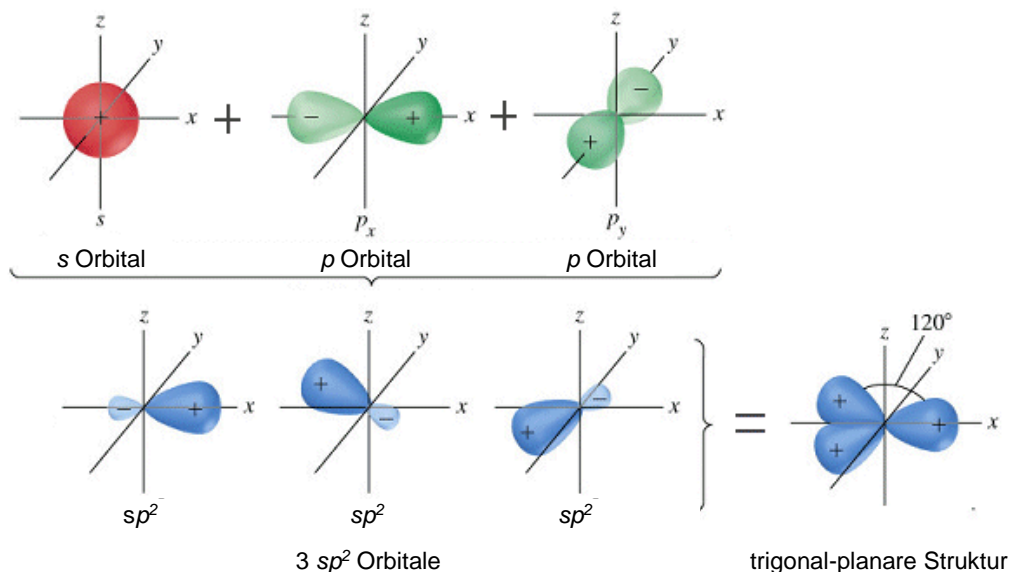


Abbildung 2.3: Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einzelnen Hybridorbital und ausgebildete Struktur eines sp^2 Hybridorbitals [95].

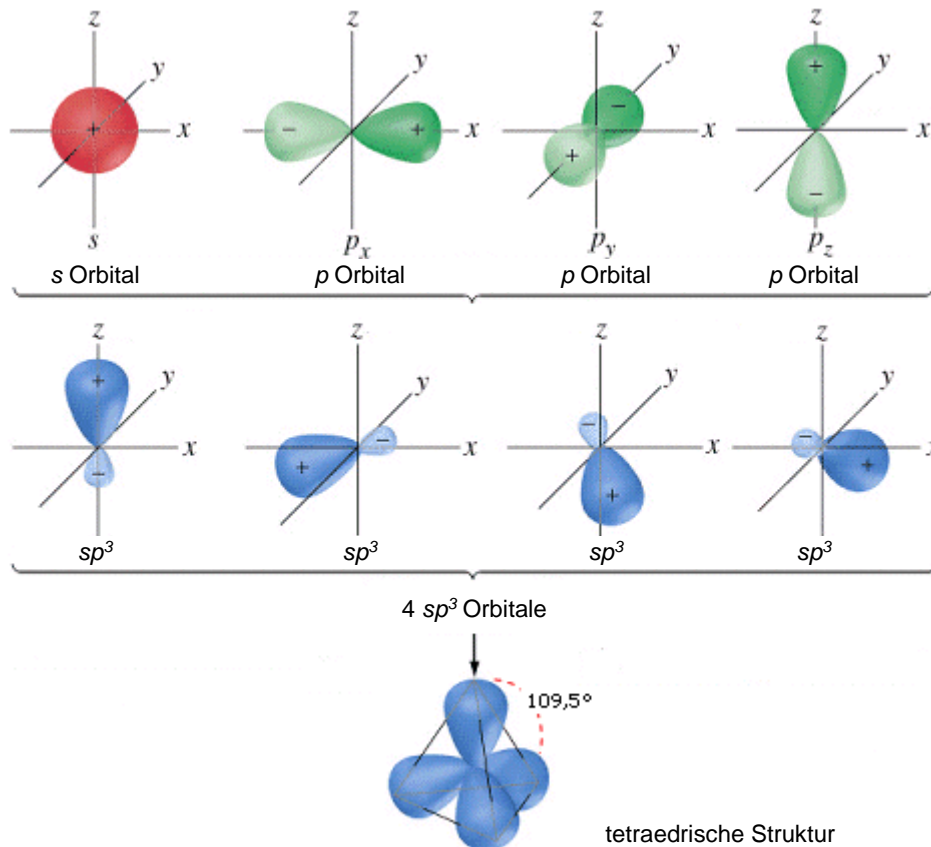


Abbildung 2.4: Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einzelnen Hybridorbital und ausgebildete Struktur eines sp^3 Hybridorbitals [95].

Einfluss von Netzwerkwandlern auf die Glasstruktur

Werden Netzwerkwandler zu (Einkomponenten)Gläsern hinzugefügt, ändert sich die Struktur grundlegend, da die Netzwerkwandler zur Ausbildung von NBOs führen. Dadurch sinkt der Vernetzungsgrad der Gläser mit zunehmendem Netzwerkwandlergehalt. Diese Depolymerisierung geht mit einer Erniedrigung der Viskosität einher, da durch die verringerte Anzahl von Bindungen des Polyeders die Mobilität (und damit die Diffusion dieser) vereinfacht wird. Grundsätzlich ist die Struktur allerdings weiterhin amorph.

Greaves [96] erweiterte daher Zachariasens Netzwerktheorie [76, 77]: Nach Letzterer müssten NBOs statistisch über das Netzwerk verteilt sein (Abbildung 2.5).

Jedoch perkolieren nach Greaves [97] die Netzwerkwandler: In Alkalisilicaten werden Alkaliionenkanäle im Silicatnetzwerk gebildet (Abbildung 2.6 (a)).

Poggemann *et al.* [98] zeigen Ergebnisse, die diese Interpretation bestätigen könnten. Mischt man einem solchem Glas noch ein Zwischenoxid hinzu, kann dies die Glasstruktur nochmals ändern. Die Netzwerkwandler werden dann bevorzugt die Ladungsdefizite der Zwischenoxide kompensieren, da die Elektroneutralität der Tetraeder eine notwendige Bedingung ist. Dies wird durch das Modell des kompensierten Netzwerks nach Greaves [96] beschrieben (Abbildung 2.6 (b)).

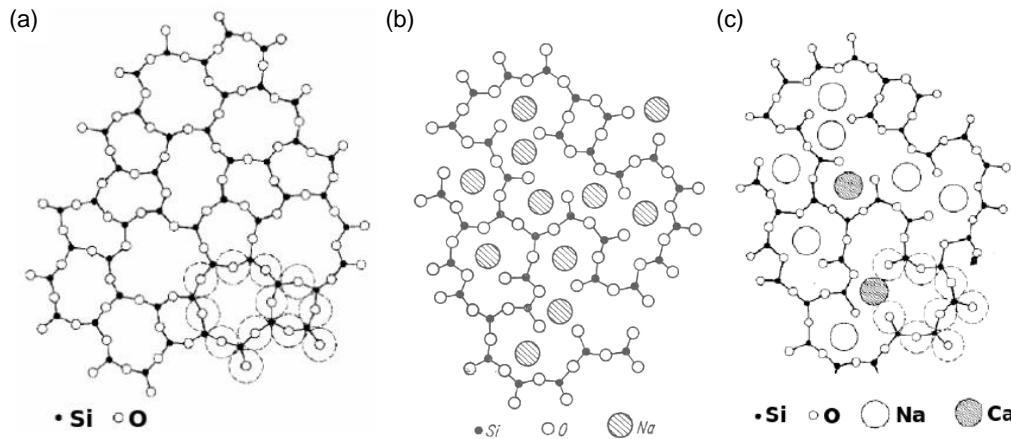


Abbildung 2.5: Darstellung der Netzwerke nach dem Modell von Zachariasen für verschiedene Gläser

Zweidimensionale Darstellung der Glasstruktur nach Zachariasen [76] (a) in reinem Kieselglas, (b) in Natriumsilicatglas und (c) in Natriumcalciumsilitatglas. Abbildungen aus [76, 97, 98].

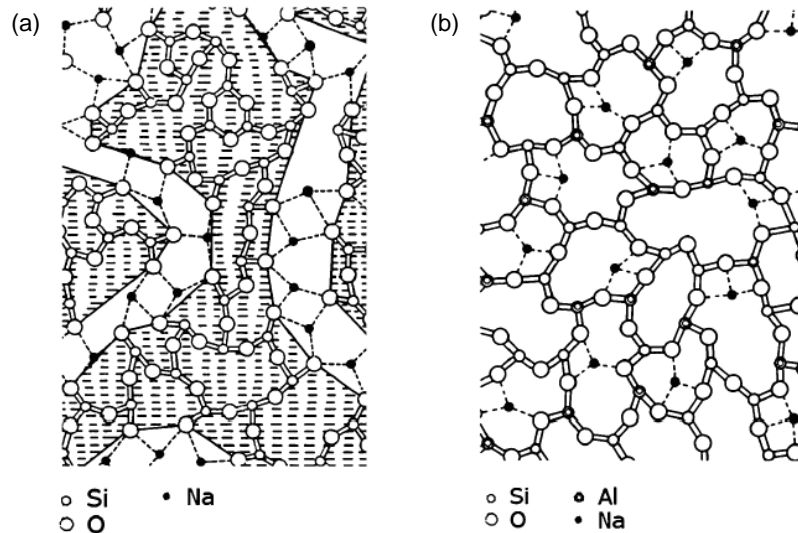


Abbildung 2.6: Darstellung der Netzwerkmodelle von Zachariasen und Greaves.

Zweidimensionale Darstellung von Netzwerkmodellen aus eckenverknüpften tetraedrischen Oxiden als Erweiterung der Netzwerktheorie Netzwerktheorie nach Zachariasen [76]: (a) modifiziertes Netzwerkmodell nach Greaves [96] (b) Modell des kompensierten Netzwerks [97]. Die vierte Bindung an Si bzw. Al wurde zur Verbesserung der Übersichtlichkeit nicht eingezeichnet. Abbildung nach [99, 101].

Ein typisches Beispiel ist Al_2O_3 in Natriumsilicat: Bis zu einem Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ von 1 ($\text{Na}:\text{Al} = 1$) steigt der Vernetzungsgrad des Glases im Vergleich zum Al_2O_3 -freien Natriumsilicatglas an, da die Natriumionen bevorzugt das Ladungsdefizit der Aluminiumoxidpolyeder kompensieren (notwendige Bedingung der Elektroneutralität). Ab einem Verhältnis von $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3$ von > 1 stehen die Natriumionen wieder zur Bildung von NBOs zur Verfügung. Dadurch kommt solchen Ladungsdefizittetraedern eine Rolle bei der Stabilisierung der Polymerstruktur zu.

Mischalkaliefekt

Die Anzahl an NBOs bestimmt u. a. die Permittivität von Gläsern, da die Ionen durch das Glas diffundieren können. Ein besonderes Verhalten stellt sich ein, wenn ein Glas mehr als eine Komponente aus der Gruppe der Netzwerk wandler enthält (siehe z. B. Abbildung 2.5 (c)). Day [102] und Ingram [103] stellten dabei eine nichtlineare Abhängigkeit der Leitfähigkeit bei der

Mischung verschiedener Alkalioxide unter Beibehaltung eines konstanten Gesamtalkalianteils im Glas fest. Ein Minimum bildete sich um ein Verhältnis der Alkalikomponenten von 1:1 aus. Dies lässt sich nicht mit den üblichen Strukturtheorien erklären [104] und basiert auf einer veränderten Mobilität der Ionen in Mischalkaligläsern, weshalb der Effekt auch „**Mixed Mobile Ion Effect**“ (MMIE) genannt wird [104].

Day [102] und Ingramm [103, 105, 106] diskutierten verschiedene Erklärungen. Das realistischste ist das „**Unified Site Relaxation Model**“ (USRM) von Bunde, Funke und Ingram [107, 108]. Dabei hängen Sprungprozesse von Netzwerkwandlern (d. h. Diffusion) in ihrer Wahrscheinlichkeit von den benachbarten Leerstellen ab: Unwahrscheinlich sind Sprünge, wenn die benachbarte Lücke bereits durch ein Kation besetzt ist. Erfolgt aber ein Sprung, relaxiert die umgebende Glasstruktur. Die Sprungwahrscheinlichkeit hängt also maßgeblich davon ab, ob die Lücke zuvor von einem Ion gleicher Größe, unterschiedlicher Größe oder gar nicht besetzt war, wobei sie für Ersteres am größten und für eine unterschiedliche Ionengröße am unwahrscheinlichsten. Bei der Mischung verschiedener Alkaliionen im Glas ist die Diffusion also im Vergleich zu einem Ein-Alkali-Systemen gehemmt.

Dies ist im Folgenden vor allem bei der Beschreibung von Entmischungsvorgängen im Glas zu beachten, da diese maßgeblich durch die Diffusionsrate der Glaskomponenten definiert werden.

Nicht untersucht wurde bisher, ob sich dies in NBS-Glas lediglich auf Mischalkalisysteme bezieht, oder sich allgemein auf Systeme mit verschiedenen Netzwerkwandlern übertragen lässt, man also von einem „**Mischnetzwerkwandlereffekt**“ (**Mixed Modifier Effect**, MME [109, 110]) sprechen kann. Einen solchen konnten Shih und Jean [109] für $\text{Li}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glas zeigen. Griebenowa *et al.* [110] konnten dies auch für Phosphatgläser mit einer Mischung verschiedener Erdalkalioxide zeigen und brachten diesen Effekt in Zusammenhang mit der Beweglichkeit der Ionen im Netzwerk. Eine Übertragbarkeit auf NBS-Glas, das noch weitere Netzwerkwandlern enthält, ist denkbar.

Mischnetzwerkbildnereffekt

Der Mischnetzwerkbildnereffekt (orig. engl. „mixed glass former effect“) beschreibt nach Rinke und Eckert [111] sowie Ragueneau *et al.* [112] analog zum Mischalkaliefekt eine nicht-lineare Änderung von Glaseigenschaften, z. B. der Leitfähigkeit, bei der Mischung verschiedener Glasbildner in einem Glas. In dem untersuchten Lithiumborophosphatglas [112, 113] wurde eine Abweichung des Anstiegs der linearen Eigenschaftsänderung im Bereich der maximalen Anzahl von $[\text{BO}_4]$ -Gruppen festgestellt. Außerdem lagen die Extrema der Leitfähigkeit und des T_g im Zusammensetzungsbereich gemischter Systeme. Z. B. hing die Leitfähigkeit von der Anzahl an $\text{Li}[\text{BO}_4]$ -Gruppen und der Anzahl von NBOs ab: Da Lithium bevorzugt an Boratgruppen bindet, nimmt die Anzahl an $[\text{BO}_4]$ -Gruppen mit steigendem $\text{B}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ -Verhältnis zu. Ab einem bestimmten Punkt werden dann nicht mehr $[\text{BO}_4]$ -Gruppen gebildet, sondern zusätzliche NBOs. Einen ähnlichen Zusammenhang zeigten Rinke und Eckert für Natriumborophosphatgläser [111].

Der bekannteste Fall eines Mischnetzwerkbildnereffekts ist die Ausbildung einer Mischungslücke in Borosilicatgläsern. Essentiell ist in beiden Fällen allerdings die Borsäureanomalie.

Borsäureanomalie

Ein besonderes strukturelles Verhalten zeigen Boratgläser, die Netzwerkwandler enthalten: In reinem Boratglas liegen trigonal-planare $[\text{BO}_3]$ -Gruppen in einem vollständig polymerisierten Netzwerk vor und bilden Boroxolsechsringe, da die B–O-Bindung sehr stark ist und $[\text{BO}_3]$ -

Gruppen eine nahezu trigonal-planare Struktur ausbilden. Die Bildung von Sechsringen ist daher günstig, da keine Bindungen verzerrt werden müssen, allerdings würde ein Material, das nur aus solchen Sechsringen besteht folglich kein Glas, sondern ein Kristall sein. Dennoch liegen 70-80 % der $[\text{BO}_3]$ -Gruppen im Boratglas in solchen Boroxolringen vor [114].

Enthält ein solches Glas einen Netzwerkmodifizierer, wie z. B. Alkaliionen, können auch $[\text{BO}_4]$ -Gruppen erhalten werden oder NBOs in den Boratgruppen enthalten sein. Die Boratgruppen bilden wiederum übergeordnete Strukturen wie in Abbildung 2.7 gezeigt

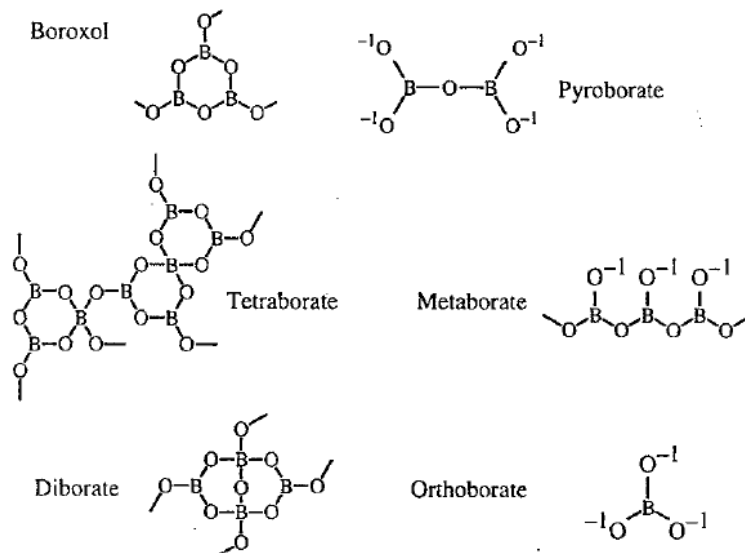


Abbildung 2.7: Struktureinheiten, die in Alkaliboratverbindungen und -gläsern nachgewiesen werden können [114].

Je nach Menge der zugesetzten Alkalioxide werden aus den Boroxolringen mit steigender Menge an Alkalioxiden erst Tetraborate, Diborate und schließlich immer mehr NBOs in der Glasstruktur gebildet [75]. Besonders die Bildung von $[\text{BO}_4]$ -Einheiten ist hervorzuheben, da dabei eine Umwandlung der von einer trigonal-planaren ($[\text{BO}_3]$) in eine tetraedrische Form ($[\text{BO}_4]$) stattfindet. Die Umwandlung folgt der Gleichung 2.3:



Es kommt also zu einer deutlich signifikanteren Strukturänderung, wenn Alkaliionen zum Glas zugefügt werden, wie mittels Raman- und NMR-Messungen z. B. durch Feller und Bray (*et al.*) [115-117] gezeigt wurde: Mit steigendem Alkaligehalt nimmt die Anzahl der in $[\text{BO}_3]$ -Gruppen v.a. „außerhalb“ der Boroxolringe ab, da aus diesen $[\text{BO}_4]$ -Gruppen gebildet werden. Aber auch $[\text{BO}_3]$ -Gruppen aus den Boroxolringen werden z. T. in $[\text{BO}_4]$ -Gruppen umgewandelt. Diese $[\text{BO}_4]$ -Gruppen sorgen zunächst für eine höhere Vernetzung der Struktureinheiten, da dabei keine NBOs gebildet werden. Außerdem führt dies zu einer geringeren thermischen Ausdehnung [76]. Anders als bei z. B. Alkalisilicatgläsern kehrt sich dieser Trend ab einem bestimmten Alkalioxidgehalt allerdings um, sodass Minima bzw. Maxima in den Zusammensetzung-Eigenschafts-Trends gebildet werden, was als „anomales“ Verhalten bezeichnet wird, daher „Borsäureanomalie“. Dabei wurde anfänglich angenommen, dass, unabhängig vom eingesetzten Alkaliion, ab einem Gehalt von ca. 16 Mol-% R_2O ($\text{R} = \text{Alkalimetall}$) zunehmend NBOs gebildet werden und sich deshalb der Eigenschaftstrend umkehrt. (Im Gegensatz dazu

werden bei Addition von R_2O zu Silicatglas von Anfang an NBOs gebildet.) Die NMR-Untersuchungen zeigten allerdings, dass bis zu einem Anteil von 33-40 Mol-% R_2O im Glas die Anzahl der $[BO_4]$ -Gruppen ebenfalls zunimmt, was dieser Erklärung widerspricht, die Borsäureanomalie hängt also nicht (allein) mit der Anzahl an $[BO_4]$ -Gruppen zusammen. Die Lösung liegt in der Bildung weiterer intermediärer Strukturen, wie z.B. Tetraboratgruppen, also Boroxolringen, in denen eine Boratgruppe zu $[BO_4]$ umgewandelt wurde. Bei weiterer Erhöhung des Alkalioxidgehalts werden dann Diboratgruppen und schließlich NBOs gebildet. Die Anzahl der in Abhängigkeit des Alkaliionengehalt im Glas enthaltenen Struktureinheiten hat dabei verschiedene Maxima und Minima, an denen Wendepunkte in den Zusammensetzungs-Eigenschafts-Beziehungen auftreten.

Abgeleitet aus den Längenausdehnungskoeffizienten in Abhängigkeit des Alkaligehalts von Alkaliboratgläsern ist die Borsäureanomalie nach Krogh-Moe (nach [115]) und Shelby [100] bei 20 Mol-% Alkalioxid maximal ($Na_2O:B_2O_3$ -Verhältnis von 1:4, Fehler von ± 1 Mol-%), die Effektstärke nimmt allerdings mit zunehmendem Ionenradius ab. Die Anzahl der $[BO_4]$ -Gruppen nimmt ab einem $Na_2O:B_2O_3$ -Verhältnis von 1:2 wieder ab während die Anzahl von NBOs zunimmt, d.h. die Glasstruktur wechselt in der Theorie von einem kompensierten Strukturmodell [97] zu einem modifizierten Netzwerk nach Greaves [96] (siehe Abbildung 2.6 (a)).

Die genauen Werte der Maxima schwanken allerdings je nach Quelle: Nach Skatulla *et al.* [52] ist die Anomalie bei einem $Na_2O:B_2O_3$ -Verhältnis von 1:5,3 (16:84) maximal. Ein solches Verhältnis gaben zuvor auch Biscoe und Warren [118] für Natriumboratglas an und stützten dies auf eine Auswertung von XRD-Messungen, aus denen sie die Bindungslängen (zur Charakterisierung der Struktureinheiten) und das Verhältnis von deren Anzahl berechneten. Dazu wurden allerdings nur sehr wenige Messpunkte aufgenommen, sodass der Fehler bei $\pm 5,5$ Mol-% liegt, was unerwähnt bleibt. Gooding und Turner [119] zeigten Daten zur Messung der Dichte und des thermischen Längendehnungskoeffizienten α_{TE} in Abhängigkeit des Alkaligehalts und geben hier einen Wert von 17 Mol-% Na_2O als Wendepunkt (Dichte) bzw. Minimum (α_{TE}) an. Vogel [30] gibt, im Gegensatz zu Shelby [113], auch ausgehend von α_{TE} ein Maximum der Borsäureanomalie in Alkaliboratgläsern bei 22 (Li_2O), 16 (Na_2O) bzw. 14 (K_2O) Mol-% Alkalioxidgehalt in Borosilicatglas an (allerdings leider ohne Quellenangabe). Nach Feller und Bray (*et al.*) [115-117] lässt sich für Kaliumborosilicatglas anhand NMR-Messungen ein Wendepunkt bei zwischen 13 und 18 Mol-% K_2O ableiten, wobei hier nur die Anzahl von Boratgruppe im Boroxolring, zwischen Boroxolringen sowie die Gesamtzahl $[BO_4]$ -Gruppen bestimmt wurde. Die Werte liegen also alle in einem ähnlichen Bereich, die exakte Angabe ist anhand widersprechender Angaben allerdings schwierig.

Struktur von Natriumborosilicatglas

Da in dieser Arbeit v. a. NBS-Gläser untersucht werden, soll speziell hier die Struktur von diesen Gläsern besprochen werden. Wichtig dabei ist zu beachten, dass alle binären Mischungen der drei Komponenten Mischungslücken aufweisen, so wie auch das ternäre System eine Mischungslücke in einem großen Zusammensetzungsbereich aufweist. Auf die Mischungslücke und die Entmischung selbst wird dann im Folgenden Kapitel detailliert eingegangen. An dieser Stelle soll allerdings schon erwähnt sein, dass die Bildung homogener Gläser in diesem Zusammensetzungsbereich kaum, bzw. nur unter schwer realisierbaren Bedingungen denkbar ist. Ansonsten kommt es in diesem Bereich zu Strukturänderungen, auf die hier erst einmal nicht der Fokus gelegt werden soll. Denn selbst, wenn die innerhalb der Mischungslücke gebildeten Strukturen nur wenige nm groß sein können, sodass die Gläser optisch homogen erscheinen, übersteigt diese Dimension den Größenbereich der Struktureinheiten. NMR- oder

Raman-Messungen im Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke führen daher zu falschen Annahmen, ginge man von einer homogenen Glasstruktur aus. Die folgenden Betrachtungen beziehen sich also v. a. auf Zusammensetzungen außerhalb der Mischungslücke ($X_{\text{Na}_2\text{O}} > 20$ Mol-% und / oder $X_{\text{B}_2\text{O}_3} < 15$ Mol-%).

Grundsätzlich kann dennoch gesagt werden, dass die Addition von Na_2O zu Borosilicatglas zur Bildung von $[\text{BO}_4]^-$ aus $[\text{BO}_3]^-$ -Einheiten führt, wie dies auch schon für Natriumboratgläser beschrieben wurde. Auch Gläser mit $X_{\text{Na}_2\text{O}} > 20$ Mol-% zeigen eine grundsätzliche strukturelle Ähnlichkeit zu Natriumboratgläsern: Bis zu einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von ca. 0,5 nimmt die Anzahl an $[\text{BO}_4]^-$ -Gruppen im Glas zu, bei größeren Werten nimmt sie wieder ab [76]. Wird die Menge an Na_2O immer weiter erhöht, so entstehen immer mehr NBOs, bis schließlich kein Glas mehr gebildet werden kann.

Generell legen die Ergebnisse von Scheerer *et al.* [120] und Milberg *et al.* [121] (^{11}B NMR-Messung), Gooding und Turner [119] (Messung der thermische Längenausdehnung) und Karapetyan und Yudin [122] (Elektronenspinresonanzmessung) nahe, dass die Erkenntnisse, die für Natriumboratgläser beschrieben wurden, sich auch auf andere Alkaliborosilicatgläser übertragen lassen, die Borsäureanomalie also auch in diesen Gläsern auftritt. Auch aus Alkalisilicatgläsern bekannte Struktureinheiten können in aber in solchen Gläsern gefunden werden.

Allerdings gibt es auch Unterschiede zu Natriumboratgläsern: Dell *et al.* [123] zeigten, was das für die Zugabe von Na_2O zu Borosilicatgläsern bedeutet: Zuerst werden durch die Zugabe von Na_2O $[\text{BO}_4]^-$ aus $[\text{BO}_3]^-$ -Gruppen gebildet, dann werden Diboratgruppen gebildet. Im Folgenden weicht das Verhalten dann allerdings von Natriumboratglas ab, denn mit steigendem Na_2O -Gehalt werden die Diboratgruppen dann in Reedmergneritgruppen ($\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 1:1:8$ laut [123] aber $1:1:3$ laut [124], Summenformel Reedmergnerite NaBSi_3O_8) umgewandelt. Eine weitere Erhöhung des Na_2O -Gehalts führt demnach dann nur noch zur Bildung von NBOs an den $[\text{SiO}_4]^-$ -Einheiten in den Reedmergneritegruppen. In Messungen kann es zu Abweichungen in der Anzahl und Stöchiometrie gebildeter Struktureinheiten von der Interpretation nach Dell *et al.* [123] kommen, was aber auch darauf zurückgeführt werden kann, dass sie noch von einer homogenen Verteilung der Netzwerkänderer über das gesamte Glasnetzwerk ausgingen, bevor Greaves [96] sein modifiziertes Strukturmodell mit Alkalikanälen publizierte.

NMR-Untersuchung von Yun und Bray [125] bestätigten, dass auch in NBS-Gläsern typische Struktureinheiten nachweisbar sind, die aus Alkaliboratgläsern bekannt sind wie z. B. Boroxolringe. Na^+ -Ionen bevorzugen dabei bei einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis $< 0,5$ v. a. die Bindung an Boratgruppen. Dies deckt sich erneut mit den zuvor gezeigten Erkenntnissen zu Natriumboratgläsern, in denen bis zu so einem $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis v. a. $[\text{BO}_3]^-$ in $[\text{BO}_4]^-$ -Gruppen umgewandelt werden. Daher interpretieren die Autoren das Glas als Lösung von Natriumborat in SiO_2 . Diese Erklärung unterstützen auch Milberg *et al.* [121]. Übersteigt das $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis den Wert 0,5, werden nach [125] aber aus Diborat- und $[\text{SiO}_4]^-$ -Gruppen $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$ -Einheiten gebildet ($\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ entspricht $\geq 1:2:8$). Dies widerspricht der Bildung von Reedmergneritegruppen nicht zwangsläufig. Erst, wenn alle verfügbaren $[\text{SiO}_4]^-$ -Gruppen in $[\text{BSi}_4\text{O}_{10}]^-$ -Gruppen umgewandelt wurden, gehen zusätzliche Na^+ -Ionen auch ins verbleibende Borat- bzw. Silicatnetzwerk.

Als idealisierte Struktur eines homogenen Glases zweier Glasbildner gelten neben den Reedmergneritegruppen aber auch „Danburitringe“ (Ringe aus zwei $[\text{SiO}_4]^-$ - und zwei $[\text{BO}_4]^-$ -Gruppen), die sich von der Kristallstruktur in Danburit ($\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$) ableiten (Abbildung 2.8) [124, 126].

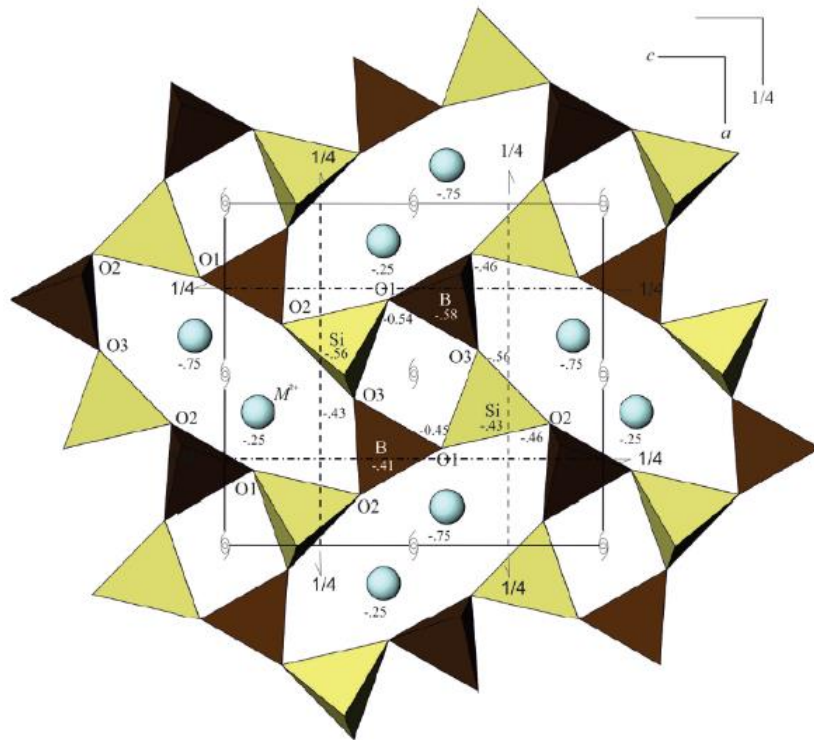


Abbildung 2.8: Kristallstruktur von Danburit

mit „Danburitringen“ aus (▲) [SiO₄]- und (▲) [BO₄]-Tetraedern und (●) Ca²⁺-Kationen; nach [126].

Eine solche Struktur aus „Danburitringen“ ohne die im Kristall vorhandene Fernordnung, würde dann ein ideal homogenisiertes Dreikomponentenglas darstellen.

2.3 Entmischung in Glas

Die Erstarrung zu einem Glas bei ausreichend schneller Abkühlung wird zwar durch den Viskositätsanstieg im Bereich von T_g begünstigt, allerdings stellt der glasige Zustand keinesfalls den (thermodynamisch günstigsten) energieärmsten Zustand dar. Entmischungsvorgänge wie Kristallisation und Phasenseparation treten daher häufig in Gläsern auf, vor allem bei thermischer Behandlung, wenn sie zu einer Absenkung der Gesamtenergie des Systems führen. Einen maßgeblichen Einfluss auf beide Prozesse haben Temperatur und Zeit. Gleichzeitig zur Phasenseparation (aber auch unabhängig davon) kann auch Kristallisation auftreten, weshalb beide Phänomene im Folgenden beschrieben werden.

2.3.1 Mischungslücken in Borosilicatgläsern

Die bekanntesten Systeme, in denen eine Mischungslücke existiert, basieren auf ternären Boro-Silicatgläsern unter Zusatz von ein- oder zweiwertigen Netzwerkwandlern als dritter Komponente. Unter diesen ist Natriumborosilicatglas ($\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -Glas; NBS) wiederum das am eingehendsten untersuchte. In Abbildung 2.9 ist die Ausprägung der Mischungslücke abhängig vom (Erd)Alkalimetall im ternären System gezeigt.

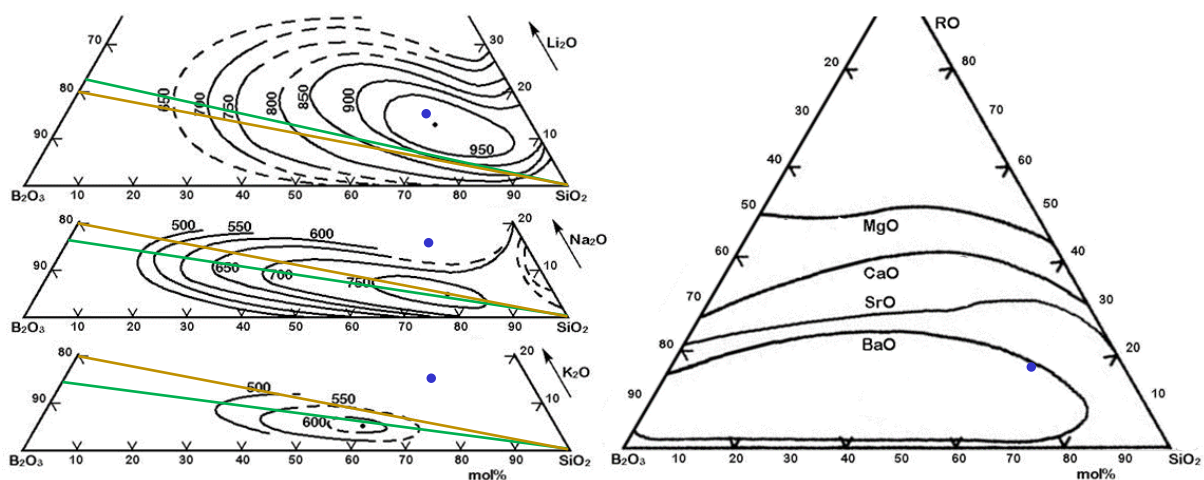


Abbildung 2.9: Ternäre Phasendiagramme ausgewählter Alkali- und Erdalkaliborosilicate

mit eingezeichneter Mischungslücke [32, 47, 127, 128], Anomaliegerade nach unterschiedlichen Autoren [30, 52, 98, 115, 119] u. a. (—) nach Skatulla *et al.* [52] (bestimmt für NBS-System, Übertragbarkeit nur angenommen) und (—) Vogel [30]. Außerdem (●) von Boroleucit-abgeleitete Zusammensetzung (Boroleucit = $\text{R}[\text{BSi}_2\text{O}_6]$, R = Alkalimetall, wobei Leucit = $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$).

Deutlich ersichtlich ist eine Abnahme der Ausdehnung der Mischungslücke mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Gruppe. Dies kann durch die Zunahme des Ionenradius und der damit zusammenhängenden Deformierbarkeit der Elektronenhülle der (Erd)Alkaliionen begründet werden (Tabelle 2.1) [129].

Tabelle 2.1: Ionenradien (nichtradioaktiver) Metalle und zugehörige „Dietzelsche Feldstärke“ F .
Für Elemente der 1. und 2. Hauptgruppe [129].

Metallion	r / pm	$F / (\text{Å}^{-1})$	Metallion	r / pm	$F / (\text{Å}^{-1})$
Li^+	76	0,23	Be^{2+}	45	0,86
Na^+	102	0,19	Mg^{2+}	72	0,45
K^+	138	0,13	Ca^{2+}	100	0,35
Rb^+	152	0,12	Sr^{2+}	118	0,27
Cs^+	167	0,10	Ba^{2+}	135	0,24

Entsprechend der Schrägbeziehung der Elemente im Periodensystem sollte man ähnliche Eigenschaften für Gläser mit (Erd)Alkalimetallen ähnlicher Ionenradien erwarten oder zumindest für Li_2O - und $\text{MgO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas (da sich die Schrägbeziehung im Allgemeinen auf die Elemente der 2. und 3. Periode bezieht). Dies kann so jedoch nicht festgestellt werden. Gegenteilig ist der Bereich der Mischungslücke in Systemen mit ähnlich großen Ionen ($\text{Li} \leftrightarrow \text{Mg}$, $\text{Na} \leftrightarrow \text{Ca}$, $\text{K} \leftrightarrow \text{Ba}$) bei Erdalkalimetallborosilicaten annähernd doppelt so groß. Hier zeigt sich, dass die Beschreibung von Glaseigenschaften von vielen Einflussfaktoren abhängig ist. Betrachtet man z. B. die „Dietzelsche Feldstärke“, so kann von einer Abnahme der Ausdehnung der Mischungslücke mit sinkender „Dietzelscher Feldstärke“ gesprochen werden. Selbst bei annähernd gleicher Ionengröße kann also die unterschiedliche Ladung ebenfalls auch einen Einfluss haben.

Eine Erklärung für diese unterschiedlichen Zusammensetzungsbereiche der Mischungslücken gab Polyakova [130, 131]: So wurde festgestellt, dass in K_2O - bzw. $\text{Rb}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläsern das Strukturmotiv Boroleucit, abgeleitet vom Mineral Leucit KAlSi_2O_6 , v. a. bei einem Verhältnis der Glaskomponenten $\text{M}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{K}$ bzw. Rb) von 1:1:4 auftritt, also bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Kat- und Anionen. Für beide Systeme wurde bei dieser Zusammensetzung auch ein Maximum für T_g und der Liquidustemperatur (T_l) gemessen. Dagegen konnte dieses Strukturmotiv in $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläsern (LBS) und NBS nicht festgestellt werden. Dies wird darauf zurückgeführt, dass es einer bestimmten Mindestgröße der Kationen bedarf, um das Anionennetzwerk zu stabilisieren. Diese Mindestgröße wird erst bei K^+ -Ionen erreicht; deutlich optimaler passt noch Rb^+ . Li^+ - und Na^+ -Ionen sind zu klein, können Boroleucitstrukturen nicht stabilisieren, und es kann daher kein Netzwerk aus diesen Gruppen ausgebildet werden. Nach Ansicht von Polyakova [130, 131] kommt es durch diese „Boroleucitanomalie“ in einem großen Zusammensetzungsbereich zum Auftreten von Entmischungerscheinungen, da die Mischbarkeit der Phasen dann gesenkt ist, wenn besonders schlecht Boroleucitgruppen gebildet werden können. Besonders für zu kleine Netzwerk wandlerkationen nimmt die Ausdehnung der Mischungslücke indirekt proportional zur Ionengröße zu. Analog lässt sich vermuten, dass diese Erklärung in gewissem Maße auch auf erdalkali-haltige Systeme übertragen werden kann.

Im Fall von NBS, das auch in dieser Arbeit als Referenz verwendet wird, liegt die Mischungslücke im Bereich von $\leq 20 \text{ Mol-\% Na}_2\text{O}$ und $\geq 15 \text{ Mol-\% SiO}_2$ (Rest zu 100 Mol-%: B_2O_3). Entmischung kann auftreten, wenn ein solches Glas bei Temperaturen $> T_g$ (~ 400 bis 550 °C) und $< T_{\text{krit}}$ (755 °C , nur gültig für $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 5:20:75$, niedriger für andere Glaszusammensetzungen) thermisch behandelt wird. Allerdings ist die Entmischung nicht auf diese Systeme beschränkt, Parameter wie der Zusammensetzungsbereich und Temperaturbereich der Mischungslücke hängen allerdings von den im Glas enthaltenen Komponenten ab. Die physikochemischen Grundlagen sind jedoch immer dieselben, die zur Herstellung poröser Gläser genutzt werden.

Demnach mag man Li_2O als Zusatz in der Motivation dieser Arbeit ggf. auch vermissen. Deshalb sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass in eigenen Arbeiten [132] bereits gezeigt wurde, dass die Substitution von Na_2O durch Li_2O zu einem Glas führt, dass in jedem untersuchten Fall eine sehr hohe Tendenz zur Kristallisation aufwies, weshalb dieser Ansatz nicht geeignet ist, die Ziele dieser Arbeit zu erreichen.

Nach Stolyar *et al.* [64] lässt sich das Auftreten von Entmischung anhand der Differenz von T_g und dem dilatometrischen Erweichungspunkt (T_d) nach beliebiger Thermobehandlung ($T > T_g$, $t = \text{wenige min bis h}$) feststellen und damit der Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke bestimmen:

- Für $T_d - T_g > 100 \text{ K}$ kann davon ausgegangen werden, dass das Glas phasensepariert ist;
- für $T_d - T_g < 65 \text{ K}$ kann davon ausgegangen werden, dass das Glas nicht phasensepariert und
- für $65 \text{ K} < T_d - T_g < 100 \text{ K}$ sind die Ergebnisse uneindeutig.

Dies wurde für NBS-, $\text{K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - (KBS-) und $\text{Na}_2\text{O-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser nachgewiesen; eine Übertragung auf andere ((Erd)Alkali)Borosilicate ist aber denkbar. Es sollte darauf hingewiesen werden, dass in [64] nicht vom T_d , sondern von „onset deformation temperature“ gesprochen wird, dieser aber als Maximum der Messkurve definiert wird und daher dem T_d entsprechen muss. Die Umbenennung könnte daraus resultieren, dass nicht der T_d des Ausgangsglases, sondern der des entmischten Glases und damit der gebildeten Phase mit höherer Viskosität gemeint ist, dies wird allerdings nicht explizit beschrieben.

2.3.2 Herstellung poröser Gläser auf Basis von NBS

Schon 1926 stellten Turner und Winks [133] fest, dass borhaltige Gläser chemisch instabil sind und eine Entmischung in Phasen [134] unterschiedlicher chemischer Beständigkeit auftreten kann. Beruhend auf dieser Erkenntnis entwickelten Nordberg und Hood [36] den VYCOR®-Prozess, der ein energiesparender Zugang zu einem Kieselglastyp ist: Man macht sich verschiedene Effekte zu Nutze, um die hohen Temperaturen zum Einschmelzen von reinem SiO_2 zu vermeiden. So bildet sowohl eine Mischung aus Na_2O und SiO_2 als auch von B_2O_3 und SiO_2 mindestens ein Eutektikum aus, ja, die Liquidustemperatur (T_l) liegt für die jeweiligen binären Mischungen in jedem Fall deutlich unter der von reinem SiO_2 [99] [135] [136].

Selbiges trifft auch auf das ternäre NBS-Glas zu, sodass die nötige Temperatur zum Einschmelzen eines homogenen Glases deutlich abgesenkt werden kann. Weiterhin nutzt man das Auftreten von Entmischung und die unterschiedliche chemische Beständigkeit von Borat- und Silicatglas [33]: Durch thermische Behandlung entmischt NBS-Glas in eine Na_2O -reiche Boratphase und eine Silicatphase. Der Zusatz von Na_2O zu Borosilicat fördert dabei die Entstehung der zwei Phasen, da das Na_2O die Umwandlung von $[\text{BO}_3]$ in $[\text{BO}_4]$ Gruppen fördert (siehe dazu auch Kapitel 2.2, „Borsäureanomalie“). Durch Verwendung einer Zusammensetzung des NBS aus 3 bis 10 Ma.-% Na_2O , 15 bis 40 Ma.-% B_2O_3 und 50 bis 70 Ma.-% SiO_2 konnte eine Durchdringungsstruktur mit einer kontinuierlichen Silicatphase erhalten werden. Diese ist, im Gegensatz zur alkalireichen Boratphase beständig gegen Mineralsäuren, H_2O :E-tOH-Mischungen und Salzlauge, die somit zur selektiven Extraktion der Na_2O -reichen Boratphase genutzt werden können. Die Nutzung von Mineralsäuren erwies sich als besonders geeignet, da auch ein gewisser Anteil der dennoch in der Silicatphase enthaltenen „Verunreinigungen“ von Natriumborat extrahiert werden kann [137]. So wurde ein poröses Glas

erhalten, dass zu > 96 Ma.-% aus SiO_2 besteht. Durch Versintern des sogenannten *VYCOR*[®]-Glases erhält man einen kompakten Kieselglasotyp. Das poröse Glas diente also ursprünglich nur als Zwischenprodukt.

Die Arbeiten von Vogel [30, 52, 138] und Haller [37, 139, 140] betrachten die Ausbildung solcher entmischten Strukturen. Dies führte auch zur Erkenntnis, dass der *VYCOR*[®]-Prozess zur gezielten Herstellung poröser Silicatgläser genutzt werden kann – oder aber wie das Auftreten einer Phasenseparation vermieden werden kann. Poröse Gläser, die also auf der selektiven Extraktion phasenseparierter Alkaliborosilicatgläser beruhen, wurden „controlled porous glasses“ (CPG) genannt [33]. Anwendung finden solche Materialien z. B. in der Gasfiltration, als Membranen oder als Katalysatorträger. [141-146].

Dabei ist es oft notwendig, die Eigenschaften der resultierenden Materialien gezielt einzustellen, was ein detailliertes Verständnis des Prozesses der Phasenseparation voraussetzt. Deshalb soll dieser Prozess im Folgenden detaillierter beschrieben werden.

2.3.3 Phasenseparation

Thermodynamische Betrachtung

Wie in der Literatur [30] beschrieben, basiert die Herstellung von CPGs auf der subliquidus Mischungslücke im NBS-System, die daraus resultiert, dass innerhalb der Mischungslücke keine thermodynamisch stabile homogene Phase existiert.

Im Allgemeinen hat ein System dann einen Gleichgewichtszustand erreicht, wenn es die niedrigste freie Energie aufweist, sich also mit der Zeit keine Änderung der makroskopischen Eigenschaften beobachten lässt (Gleichgewichtsbedingung 1. Ordnung nach [30]). Bei Mischphasen ist zu beachten, dass diese nicht nur thermisch und hydrostatisch stabil sein müssen, sie dürfen auch bei isobarer und isothermer Behandlung nicht in zwei Phasen zerfallen. Es muss also auch zwischen stabilen und metastabilen Gleichgewichten unterschieden werden (Bedingung 2. Ordnung). Im hier betrachteten Fall der Gläser liegt zwischen der Liquidustemperatur (T_l) und T_g immer ein metastabiles Gleichgewicht vor. Ein stabiles Gleichgewicht existiert nur für eine kristalline Struktur, die auch mehrere kristalline Phasen im Gleichgewicht umfassen kann.

Übertragen auf binäre Mischphasen, die bei einer binodalen bzw. spinodalen Phasenseparation entstehen, ergibt sich, dass zwei metastabile Gleichgewichtszustände möglich sind: Einmal, wenn die freie Enthalpie der Mischphase ein globales (bzw. lokales) Minimum im Vergleich zu den Randphasen des Systems bildet (Abbildung 2.10, Graph I Punkt R bzw. Graph II Punkte S und T) [30].

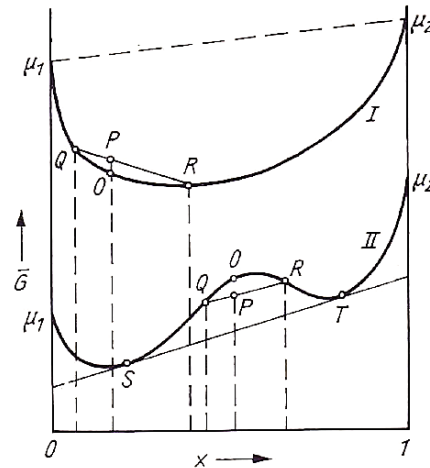


Abbildung 2.10: Freie Enthalpie G einer binären Phase als Funktion der Zusammensetzung x .

Abbildung und Bildunterschrift aus [30].

Ein weiteres metastabiles Gleichgewicht stellt sich zwischen den Wendepunkten und lokalen Minima der Funktion ein (Abbildung 2.10, Graph II zwischen Punkten S und Q bzw. R und T). Zur Vereinfachung soll an dieser Stelle das ternäre NBS-System als binäre Mischphase aus Natriumborat und Silicat betrachtet werden, so wie bei Vogel [30], was wahrscheinlich auf die in Kapitel 2.2 beschriebene Interpretation zurückgeht, dass NBS-Glas als in SiO_2 gelöstes Natriumboratglas betrachtet wird (u. a. [121, 125]). Das Grundprinzip lässt sich aber auch auf ternäre Systeme übertragen, wobei zumindest von Haller *et al.* [47] hier z. T. auch die Entstehung von drei Phasen für einen bestimmten Zusammensetzungsbereich der NBS-Gläser innerhalb der Mischungslücke diskutiert wurde.

Ein globales Minimum ohne Wendepunkte in der Funktion der freien Enthalpie in Abhängigkeit der Zusammensetzung existiert aber nur, wenn beide Phasen vollständig thermodynamisch stabil ineinander löslich sind, was im NBS-System im Allgemeinen nur oberhalb einer kritischen Temperatur (T_{krit}) der Fall ist, wenn die dritte Ableitung der zusammensetzungsabhängigen freien Gibbs-Energie den Wert 0 erreicht ($\frac{\partial^3 G}{\partial x^3} = 0$).

Bei niedrigeren Temperaturen kommt es aufgrund der sinkenden Mischbarkeit der Phasen ineinander zur Ausbildung eines lokalen Maximums der freien Enthalpie (Abbildung 2.10, Graph II) und dadurch eben auch zur Bildung von Wendepunkten. In diesem Bereich (Abbildung 2.10, zw. Punkten Q und R) ist das Glas nach der Gleichgewichtsbedingung 1. Ordnung also nicht stabil und es kommt zur Ausbildung zweier koexistierender Phasen – das Material entmischt zu zwei Glasphasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Für diesen Zusammensetzungsbereich zwischen den Wendepunkten der Funktion der zusammensetzungsabhängigen freien Gibbs-Energie ergibt die zweite Ableitung $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} < 0$. Die Entmischung erfolgt nach dem spinodalen Mechanismus. Dabei entstehen zwei Phasen mit einer schwammartigen Durchdringungsstruktur der beiden Phasen ineinander. Die Stabilitätsgrenze (= Spinodale) ist durch einen Wert der 2. Ableitung der zusammensetzungsabhängigen Gibbs-Energie $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$ definiert.

Dagegen ist die zweite Ableitung der zusammensetzungsabhängigen freien Gibbs-Energie für Zusammensetzungen im Grenzbereich der Mischungslücke $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} > 0$ (Abbildung 2.10, zw. Punkten S und Q bzw. R und T). Hier kommt es zu einer Phasenseparation nach binodalem Mechanismus: Sphärische Phasen eines Netzwerkbildners entstehen nach einem Keimbildungs-

und Wachstumsmechanismus gelöst in einer Matrix des zweiten Netzwerkbildners. Die Binodale beschreibt dabei den temperaturabhängigen Grenzbereich der Zusammensetzung, bei dem noch Entmischung beobachtet werden kann.

Die Zusammensetzung beider Phasen zwischen Binodale und Spinodale ist in jedem Fall metastabil (nur die Gleichgewichtsbedingung 1. Ordnung ist erfüllt). Dies wird in Abbildung 2.11 nochmal verdeutlicht.

Zusammenfassend ist die Zusammensetzung der aus Entmischung resultierenden Phasen temperaturabhängig und wird durch die Binodale bzw. Spinodale beschrieben (Abbildung 2.7). Durch die Auswahl der Zusammensetzung des Ausgangsglases kann daher beeinflusst werden, welche Mikrostruktur durch die Entmischung gebildet wird (isolierte, sphärische Phasen oder eine 3D-vernetzte Durchdringungsstruktur) und über welche Volumenanteile die Phasen verfügen. Die Zusammensetzung des Ausgangsglases wird daher auch als ein „strukturbestimmender Parameter“ bezeichnet.

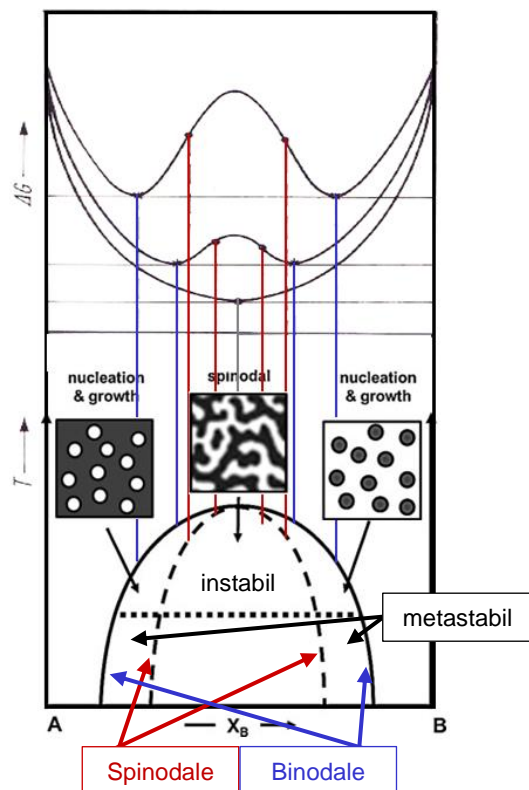


Abbildung 2.11: Freie Mischungsenthalpie (ΔG) einer binären Phase als Funktion der Zusammensetzung (X) bei verschiedenen Temperaturen (T) und die daraus abgeleitete Mischungslücke mit (—) Spinodale und (—) Binodale. Bearbeitete Abbildungen und Bildunterschrift aus [30, 148].

Gerade im Anfangsstadium der Phasenseparation unterscheiden sich spinodale und binodale Phasenseparation deutlich: So entstehen nach Cahn (und Hilliard) [35, 148, 149] bei der spinodalen Entmischung eben Durchdringungsstrukturen. Filipovich [150] und Andre'ev *et al.* [151] beriefen sich zwar auf dieselben Berechnungen, erweiterten in ihrer Interpretation diese allerdings soweit, dass sowohl bei der spinodalen als auch bei der binodalen Phasenseparation zuerst separierte Partikel entstehen.

Bei der binodalen Entmischung entstehen, ähnlich zum Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus der Kristallisation, zuerst kleine Phasen („Keime“). Bei Erreichen bzw. Überschreiten eines kritischen Keimradius können diese dann Wachsen, da eine Diffusion gleichartiger Partikel (Struktureinheiten des Glases) aus der Umgebung zu dieser Phase stattfindet

(„bergab“-Diffusion). Ein stabiles Phasengleichgewicht stellt sich ein (siehe „thermodynamische Betrachtung“) [30]. Bei der spinodalen Phasenseparation nimmt die Amplitude vorhandener Konzentrationsfluktuationen zu, wie bereits beschrieben („bergauf“-Diffusion, siehe „kinetische Betrachtungen II“). Abbildung 2.12 stellt dies schematisch dar.

Dabei sollte man aber eigentlich erwarten, dass eine „bergauf“-Diffusion nicht stattfindet, da diese die freie Gibbs-Energie erhöhen würde. Wie bereits beschrieben (siehe „thermodynamische Betrachtung“) entsteht bei nicht-mischbaren Phasen, wie z. B. Natriumborat und SiO_2 , allerdings ein lokales Maximum der Gibbs-Energie (siehe Abbildung 2.11), weshalb die Aufkonzentration tatsächlich zu einer Verringerung der Gibbs-Energie führt. Wheaton und Clare [152] konnten diese „bergauf“-Diffusion mittels Rasterkraftmikroskopie (**A**tomic **F**orce **M**ikroskopy, AFM) nachweisen.

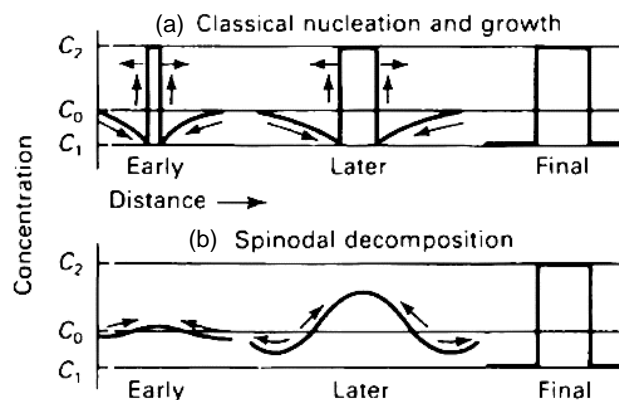


Abbildung 2.12: Konzentrationsänderung bei Phasenseparation nach binodalen bzw. spinodalen Mechanismus.

Vergleich von (a) Keimbildung und Wachstum und (b) Aufkonzentration von Konzentrationsfluktuationen [149]. In (a) nimmt die Größe einer Phase zu, ohne dass sich die Zusammensetzung ändert. In (b) nehmen die Konzentrationsunterschiede (Amplitude) bei relativ gleicher Größe der Heterogenitäten zu.

Yazawa *et al.* [153] untersuchten den Reaktionsmechanismus dieser „bergauf“-Diffusion mittels Kernspinresonanzspektroskopie (**N**uclear **M**agnetic **R**esonance spectroscopy, NMR) an NBS-Glas (Glas B) der Zusammensetzung (in Mol-%): 9,4 Na_2O , 25,4 B_2O_3 , 65,2 SiO_2 , also innerhalb des Zusammensetzungsbereichs der spinodalen Entmischung. Als Grundlage dienten die Ergebnisse von Tomozawa *et al.* [154] sowie Weyl und Marboe [155], dass die Phasenseparation vom Sauerstoff, dem atomaren und volumenmäßigen Hauptbestandteil oxidischer Gläser bestimmt wird. Demnach wandern NBOs entlang von Zwischengitterplätzen, also unabhängig der benachbarten Struktureinheiten. Mittels ^{11}B -NMR konnte aber gezeigt werden, dass die meisten NBOs an B koordiniert sind und Si hauptsächlich vierfach von BOs umgeben ist (Q_4 -Strukturen, Anteil $\text{Q}_3:\text{Q}_4$ von 5:95 aus Verhältnis der Peakflächen bestimmt).

Die Ausbildung eines kontinuierlichen $[\text{SiO}_4]$ -Netzwerks ohne „fremde“ Struktureinheiten ist daher gegenüber der Ausbildung eines reinen Boratnetzwerks bevorzugt, was zur Ausbildung einer asymmetrischen Entmischungskuppel führt, wie sie auch experimentell bestimmt werden konnte (siehe folgendem Kapitel 2.3.3, „Sekundärentmischung“).

Yazawa *et al.* [153] kamen zu dem Schluss, dass nicht die Diffusion von NBOs, die durch Alkaliionen entstehen, entlang von Zwischengitterplätzen wesentlich für die Phasenseparation ist. Nach deren Ergebnis ist die Wanderung von Sauerstofffehlstellen durch das Netzwerk maßgeblich. Bindungsänderungen sind im Glas bei allen Temperaturen $> 0 \text{ K}$ möglich, (aber die Wahrscheinlichkeit dieser nimmt bei steigender Temperatur ab T_g deutlich zu,) da eine

Schwingung der NBOs um die Position der höchsten Aufenthaltswahrscheinlichkeit dann immer existiert (thermisch aktivierter Prozess). Dort, wo NBOs durch Alkaliionen entstanden sind, können die NBOs thermisch aktiviert ihre Position verlassen und eine Sauerstofffehlstelle entsteht. Diese wandert dann durch die Struktur, v. a. entlang benachbarter $[\text{MO}_4]$ -Tetraeder ($M = \text{B}, \text{Si}$) (Abbildung 2.13).

Dadurch ändert sich die „benachbarte“ Gruppe einer Boratgruppe graduell von $[\text{SiO}_4]$ - hin zu $[\text{BO}_4]$ -Tetraedern. Es werden also Konzentrationsfluktuationen dadurch aufkonzentriert, final entstehen Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung. Die Wanderung von Sauerstofffehlstellen ist daher der wesentliche Mechanismus, der zur spinodalen Phasenseparation führt.

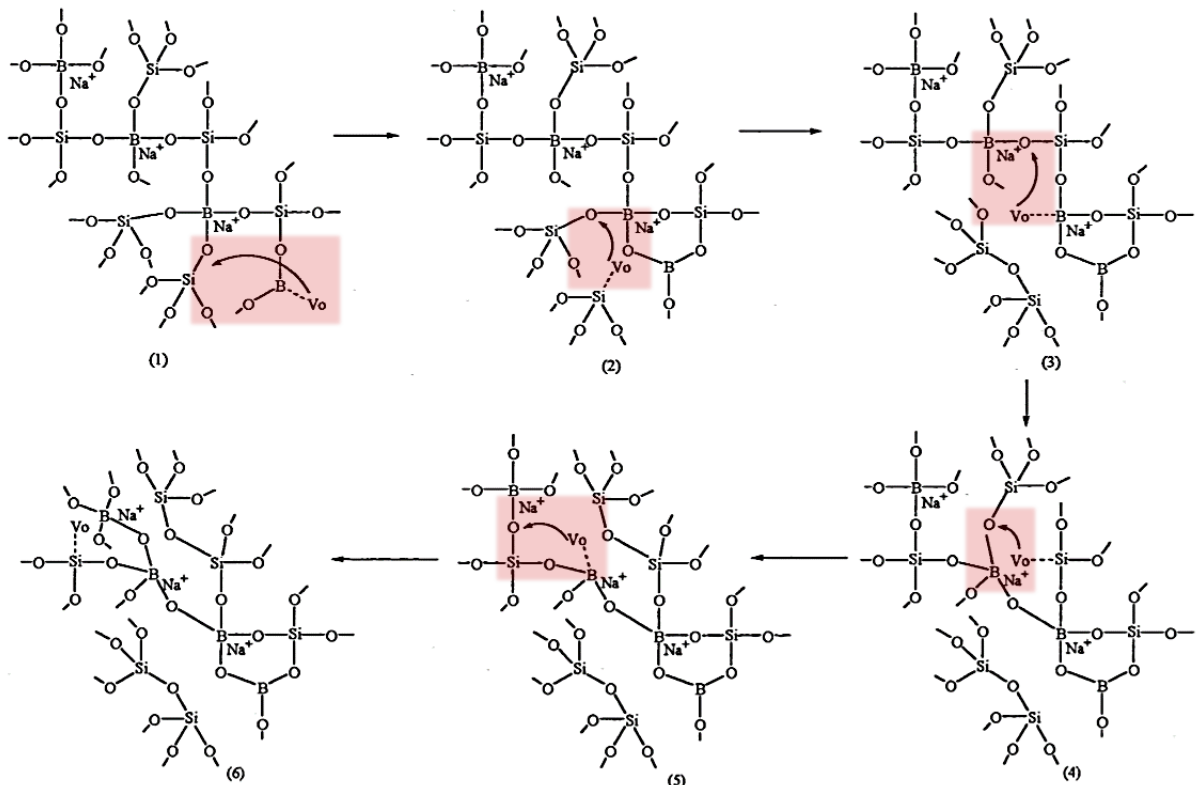


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der spinodalen Phasenseparation aufgrund der Diffusion von Sauerstofffehlstellen [153]. Wanderung je Teilschritt farbig unterlegt zur besseren Übersichtlichkeit.

Aufgrund dieses Reaktionsmechanismus könnte es zur Aufkonzentration von benachbarten $[\text{BO}_x]$ -Gruppen ($x = 3, 4$) bei der spinodalen Phasenseparation. Der erreichte Grad der Entmischung entspricht bei Glas bei $T < T_i$ jedoch nicht einer stabilen Gleichgewichtszusammensetzung, sondern einer metastabilen, bei der nur die 1., aber nicht die 2. Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist. Ein stabiler Gleichgewichtszustand könnten nur durch die Kristallisation des Glases erreicht werden.

Sekundärentmischung

Unter dem Begriff „Sekundärentmischung“ könnten verschiedene Phänomene verstanden werden. Zum einen zur „Mehrfachentmischung“ die z. B. Vogel *et al.* [156] in $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas (BBS-Glas) nach einer bis zu 8-stufigen, thermischen Behandlung ($T_{n,n=1} > T_{\text{krit}}, T_n > T_g, T_{n,n=1} > T_{n,n=2+1} > \dots > T_n$, Stufe der Thermobehandlung $n \leq 8$) zeigen konnte: Durch die Verschiebung der Zusammensetzung der Binodale weiter zum „Rand“ des ternären Systems mit

sinkender Temperatur, kommt es mit jeder Stufe der Thermobehandlung zur Bildung von Mikrophasen innerhalb der zuvor gebildeten Mikrophasen, da letztere nochmals eine Phasenseparation durchlaufen.

Zuerst wurde eine solche Bildung einer zweiten Mikrophase innerhalb einer bei der Thermobehandlung gebildeten Mikrophase allerdings in NBS-Glas nachgewiesen [52] [157] [158] [159] [52, 157-159]. Es kann angenommen werden, dass diese Silicapartikel während des Abkühlvorgangs in einer quasi-zweiten Thermobehandlungsstufe gebildet werden können, analog zur mehrstufigen Entmischung des zuvor beschriebenen BBS-Glas [156].

Enke *et al.* [33, 44] sprechen auch von „Sekundärentmischung“ und erklären dies durch eine zunehmende Löslichkeit von SiO_2 innerhalb der gebildeten natriumboratreichen Phase, mindestens oberhalb $580\text{ }^\circ\text{C}$. Demnach würde die Tendenz zur Sekundärentmischung mit steigender Temperatur der Thermobehandlung zunehmen, da bei gleicher Kühlrate die Dauer zunimmt, innerhalb derer beim Kühlen der Temperaturbereich der Mischungslücke durchlaufen wird.

Es kommt zur Bildung von tröpfchenförmigen Einschlüssen der Na_2O -reichen Boratphase innerhalb der SiO_2 -reichen Phase. Solche Sekundärentmischungen wurden zuerst theoretisch diskutiert, konnten aber schnell experimentell nachgewiesen werden [52, 159-162].

Bouttes *et al.* [60] zeigen außerdem, dass die Bildung solcher „Tröpfchenphasen“ *in situ* während der Phasenseparation stattfinden kann: Demnach kommt es mit zunehmender Dauer der Phasenseparation zu einer zunehmenden Abweichung zwischen der nach dem Zeit-Potenz-Gesetz vorhergesagten Phasengröße und der tatsächlich gemessenen Phasengröße. Dies wird auf eine zunehmende „Fragmentierung“ von Tröpfchenphasen der niedrigerviskosen Phase innerhalb der höherviskoserer Phase. Die Tröpfchenphasen wachsen dabei nach dem Zeit-Potenz-Gesetz

$$d_p = t^{0,33} \quad (2.4)$$

Dieser Prozess wurde erst für sehr lange Entmischungszeiten gezeigt. Zusammensetzungsbestimmungen zeigten, dass es sich dabei um eine dritte Phase handelt, eine Bariumsilicat-reiche Phase.

Haller *et al.* [47] postulierten die Bildung einer solchen dritten Phase bei der Phasenseparation von NBS-Gläsern innerhalb eines bestimmten Zusammensetzungsbereichs (Abbildung 2.14).

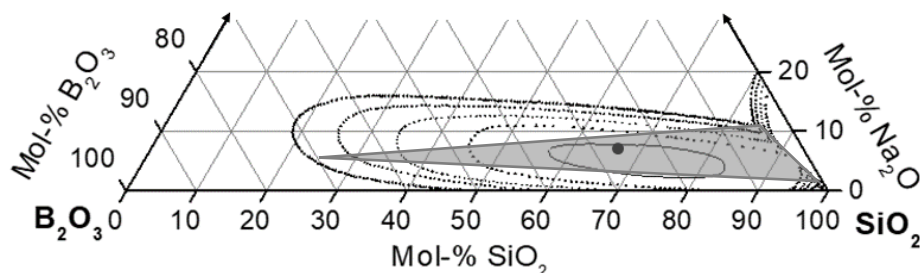


Abbildung 2.14: Ternäres Diagramm des NBS-Systems mit Dreiphasengebiet.

NBS-Glas der Zusammensetzung in Mol-%: (●) 8 Na_2O , 26 B_2O_3 , 66 SiO_2 im NBS-System im Vergleich zur (·····) Mischungslücke des Systems und (▲) dem Dreiphasengebiet nach Haller *et al.* [47].

Es erscheint denkbar, dass sich der von Bouttes *et al.* [60] für BBS-Glas gezeigte Mechanismus zur Bildung einer dritten Phase auch auf NBS-Glas übertragbar ist. Untersuchungen dazu gibt es in der Literatur allerdings nicht.

Zusammenhang thermodynamischer und kinetischer Betrachtung

Nach der Theorie von Cahn und Hilliard [35] [148] basiert die spinodale Entmischung auf der Aufkonzentration von lokalen Zusammensetzungsfluktuationen, die in Gläsern, deren Zusammensetzung im instabilen Bereich der Mischungslücke liegt, nach der Herstellung bereits vorhanden sind. Phasenseparation tritt hier v.a. oberhalb T_g und definitiv unterhalb T_{krit} auf [163]. Unterhalb T_g kann die Glasstruktur zumindest bei einer relativ gesehen „kurzen“ Zeitskala als eingefroren betrachtet werden, da Transportprozesse signifikant verlangsamt sind. Haller *et al.* [47] bestimmten eine sogenannte „obere kritische Opaleszenztemperatur“ (T_{opt}) für verschiedenste NBS-Gläser (Tabelle 2.2).

Tabelle 2.2: Zusammensetzung und „obere kritische Opaleszenztemperatur“ (T_{opt}) von NBS-Gläsern nach Haller *et al.* [47] für ausgewählte Gläser.

Zusammensetzung nach [47] / Mol-%			$T_{opt} / ^\circ\text{C}$
Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	
6,9	12,9	80,2	694
6,3	20,0	73,6	753
8,4	19,8	71,9	721
9,3	20,9	69,8	680
9,1	25,1	65,8	710
8,3	29,4	62,2	740
6,5	43,8	49,6	738

Bei dieser Temperatur wurde die Phasenseparation durch Trübung (Opaleszenz) der Gläser am schnellsten sichtbar (entspr. Maximum der Kinetik der Entmischung). Für Gläser im Zusammensetzungsbereich (in Mol-%) von ~6-10 Na₂O, ~13-30 B₂O₃ und ~49-80 SiO₂ (also ca. Zusammensetzungsbereich der VYCOR®-Gläser) lag T_{opt} zwischen 680 und 753 °C. Demnach war die Wachstumsrate der Phasen bei T_{opt} am größten. Allerdings könnte man erwarten, dass die Phasenwachstumsrate mit steigender Temperatur zunimmt, ohne ein Maximum auszubilden, da der Diffusionskoeffizient D der Glasstruktureinheiten temperaturabhängig ist. Unter der Voraussetzung, dass Gläser bei Temperaturen $T \gg T_0$ (T_0 aus Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung) als Flüssigkeiten betrachtet werden können, wird dies durch die Stokes-Einstein-Gleichung (2.5) [164] beschrieben:

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r_0} \quad (2.5)$$

Dabei steht k_B für die Boltzmann-Konstante, η für die dynamische Viskosität des Lösungsmittels (der Matrix-Phase) und r_0 für den hydrodynamischen Radius der diffundierenden Gruppen. Danach sollte die Phasenwachstumsrate bei Temperaturen nahe T_{krit} eigentlich am größten sein.

Heidenreich *et al.* [165] erklärten die abweichende Beobachtung durch eine Überlagerung thermodynamischer und kinetischer Einflüsse, wie in Abbildung 2.15 dargestellt.

Demnach sinkt die kinetische Hemmung des Phasenwachstums mit steigender Temperatur; allerdings nimmt die thermodynamische Hemmung zu. Daraus resultiert ein Minimum, bei dem die Phasenwachstumsrate maximal ist.

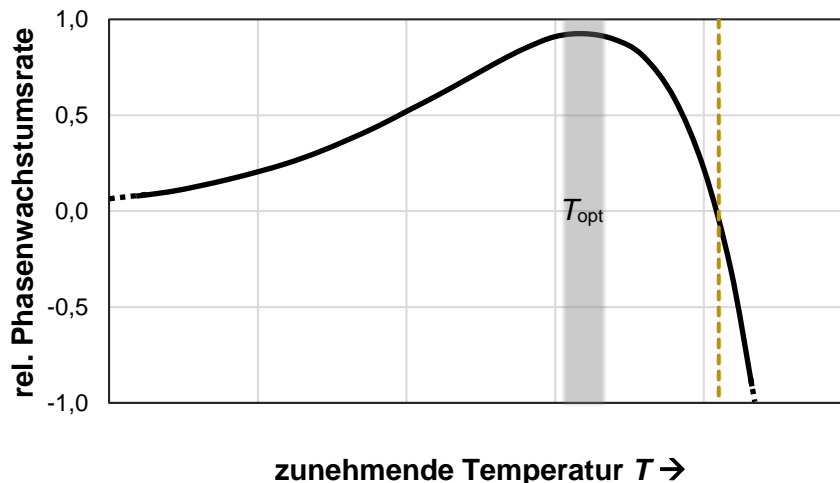


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der (—) relativen Phasenwachstumsrate

von NBS-Glas. (■) Temperaturbereich der „obere kritische Opaleszenztemperatur“ (T_{opt}) nach Haller *et al.* [47]. Außerdem (---) maximale Temperatur bei der Entmischung in einem NBS-Glas einer bestimmten Zusammensetzung auftritt (T_{max}).

Kinetische Betrachtung

Nach einem Review von Tanaka [55] ist spinodale Phasenseparation in Glas, aber auch im Allgemeinen in anderen Stoffklassen, ein diffusionsgesteuerter Prozess, der daher charakteristisch durch ein Zeit-Potenz-Gesetz mit einem Exponenten β von 0,5 beschrieben werden kann. Die Triebkraft dieses Prozesses ist, wie zuvor beschrieben, die Reduktion der freien Enthalpie (bzw. Gibbs-Energie).

Allerdings ist die Entstehung der Mikrostrukturen bei der Thermobehandlung von Gläsern nicht nur von einem einzelnen Prozess abhängig. Die Phasenseparation ist nur die erste Stufe der Mikrostrukturbildung. Die Kinetik wurde deshalb eingehender untersucht.

So beschrieben Nakashima und Kuroki [28] die Phasenseparation in NBS der Zusammensetzung (in Mol-%): 8.0 Na₂O, 29.5 B₂O₃ und 62.5 SiO₂ mit sowohl CaO und Al₂O₃ als zusätzlichen Additiven zeitabhängig bei einer Thermobehandlung bei 700 °C: Sie stellten fest, dass sich die lösliche Phase, innerhalb einer kurzen Zeit (≤ 2 h) ausbildet und sich bei längeren Behandlungszeiten (> 2 h) nicht mehr ändert.

Stolyar *et al.* [166] untersuchten den Glasübergang mittels Dilatometrie zeitabhängig nach Thermobehandlung bei 550 °C eines Glases der Zusammensetzung (in Mol-%): 7 Na₂O, 22 B₂O₃ und 71 SiO₂. Dabei stellten sie eine stufenförmige Absenkung der Glasübergangstemperatur während der Mikrostrukturbildung fest, was zwar nicht primär mit der Phasenbildungskinetik zusammenhängt, aber eine Folge dessen ist:

- $T_{g,\text{in}}$ (in: initial): Ausgangswert der Glasübergangstemperatur für ein abgeschrecktes Glas. Schon nach kurzer Zeit (< 5 h) sank der $T_{g,\text{in}}$ allerdings auf einen zweiten Wert $T_{g,\text{s}}$ ab.
- $T_{g,\text{s}}$ (s: spinodal): Glasübergangstemperatur während der spinodalen Phasenseparation.
- $T_{g,\text{O}}$ (O: Ostwald Reifung): Glasübergangstemperatur des Glases, wenn der dominierende Mikrostrukturbildungsmechanismus Ostwaldreifung ist.

Bereits nach 40 h konnten gleichzeitig zwei T_g ($T_{g,2} > T_{g,1}$) gemessen werden, was die Existenz (min.) zweier unterschiedlicher Glasphasen indiziert (Abbildung 2.16).

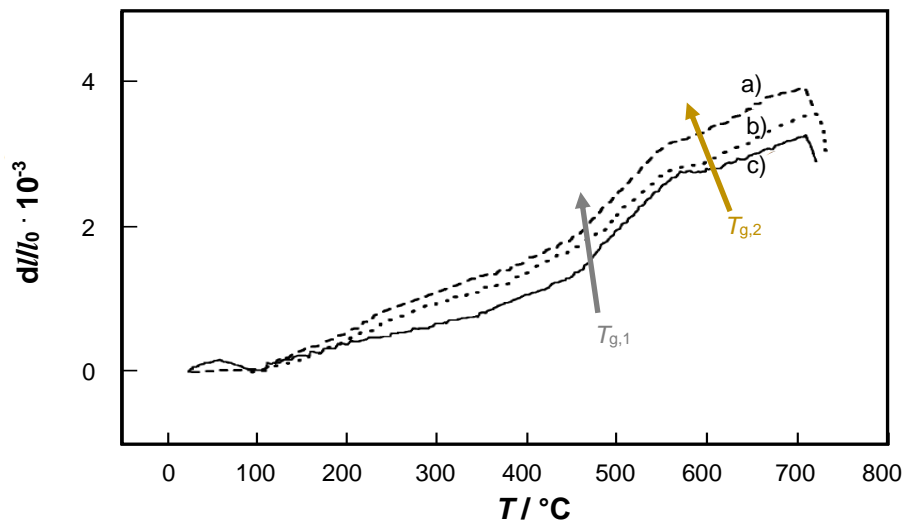


Abbildung 2.16: Dilatometrie von NBS-Glas mit zwei gemessenen T_g .

Dilatometrie von NBS-Glas (des molaren Zusammensetzungsverhältnisses $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2 = 8:22:70$) nach Thermobehandlung bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ für (a: - - - -) 140 h, (b: \cdots \cdots) 240 h bzw. (c: —) 500 h aus [166]. Außerdem Tendenz des (\rightarrow) ersten ($T_{g,1}$) und (\Rightarrow) zweiten T_g ($T_{g,2}$). Es wurde eine Heizrate von 3 Kmin^{-1} bei der Messung angewendet.

Die Ausbildung eines Phasengleichgewichts dauerte allerdings bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ etwa 100 h ($T_{g,0}$ ab $\log t > 2$). Daraus wurde geschlossen, dass Ostwaldreifung, ein weiterer Strukturbildungsmechanismus neben der Phasenseparation, schon während der eigentlichen, noch ablaufenden Phasenseparation einsetzt. Der Zeitabschnitt, in dem nur Phasenseparation stattfindet, ist demnach relativ kurz.

Die Ostwald-Reifung ist dabei ein alternativer, temperaturabhängiger Wachstumsprozess von (z. B. sphärischen) Phasen, der auf der krümmungsabhängigen Änderung der Löslichkeit einer Phase in einer Matrix basiert. Diese krümmungsabhängige Löslichkeit c wird durch die Thompson-Freundlich-Gleichung (1.2, siehe Kapitel 1.2) beschrieben. Durch die erhöhte Löslichkeit kleinerer Phasen werden diese aufgelöst und durch einen Materialstrom von den (aufzulösenden) kleineren Phasen zu größeren Phasen wachsen größere Phasen unter Reduktion der Gesamtzahl an Phasen.

Antropova *et al.* [167] untersuchten mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) ein ähnliches Glas wie in [166], das ebenfalls bei $550\text{ }^\circ\text{C}$ thermisch behandelt wurde. Dabei stellten sie fest, dass sich in einem ersten Zeitabschnitt (< 2 h) sphärische Mikroheterogenitäten in der (lokalen) Glaszusammensetzung ausbilden. Im folgenden Zeitabschnitt (2 bis 5 h, wenn in [166] $T_{g,s}$ gemessen wurde) bildete sich dann die schwammartige Durchdringungsstruktur der Na_2O -reichen Borat- und der Silicatphase aus. Demnach würde die Phasenseparation mindestens aus zwei Stufen bestehen und Ostwald-Reifung folgt als dritte Stufe der Mikrostrukturbildung.

Die zuvor beschriebene Literatur [28, 166, 167] kommt überein, dass sich der Volumenanteil der löslichen Phase während der Ostwald-Reifung nicht mehr ändert. Dennoch ist die Reduktion der Grenzflächenenergie die Triebkraft. Um diese zu verringern muss sich allerdings der Volumenanteil der Phasen nicht ändern, nur das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis der Phasen.

Haller [139] schlug daher eine Beziehung (Gleichung 2.6) zwischen der spezifischen Oberfläche resultierender Poren (A_{spez} , gleichzusetzen mit der Phasengrenzfläche der

koexistierenden Phasen) und dem Parameter der thermischen Behandlung zur Phasenseparation (t und T) vor:

$$\frac{1}{A_{\text{spez}}^2 t} \propto \exp\left(\frac{-E_A}{R T}\right) \quad (2.6)$$

mit der Aktivierungsenergie des Prozesses E_A und der universellen Gaskonstante R . Nach dieser Gleichung ist die Reduktion der Grenzfläche (und der damit zusammenhängenden Grenzflächenenergie) ein Prozess, der durch steigende Temperaturen begünstigt wird. Nakashima und Kuroki [28] ersetzen A_{spez} durch den Quotienten aus Phasen- (bzw. Poren-) Volumen V_P und mittlerer Phasen- (bzw. Poren-)Größe d_p :

$$A_{\text{spec}} = \frac{2 V_P}{d_P} \quad (2.7)$$

Allerdings wird dabei von zylindrischen Phasen (bzw. Poren) mit einem konstanten Volumen ausgegangen. Durch Einsetzen von Gleichung 2.7 in Gleichung 2.6 und Umstellen erhält man das Zeit-Potenz-Gesetz

$$d_P \propto t^{0,5} \quad (2.8)$$

dass sich auf dieselbe Aktivierungsenergie bezieht wie Gleichung 2.6. Nach den Gleichungen 2.6 und 2.7 nimmt die spezifische Oberfläche mit der Zeit ab, was jedoch nicht nur charakteristisch für die Phasenseparation sondern auch für Ostwald-Reifung ist.

Bei der Ostwald-Reifung in Glas nimmt die Größe großer Phasen zu, während die kleineren Phasen der selben Zusammensetzung abnimmt, bis diese völlig aufgelöst sind [56]. Es findet hauptsächlich Volumendiffusion statt.

Walter *et al.* [168] konnten einen Übergang von (spinodaler) Phasenseparation zu Ostwaldreifung in NBS-Glas (Zusammensetzung in Mol-%: 7 Na₂O, 21,5 B₂O₃, 71,5 SiO₂) anhand von Röntgenkleinwinkelstreuung (**S**mall-**A**ngle **X**-ray **S**cattering, SAXS) nachweisen.

So bildete sich in den Streukurven zuerst ein Peak aus, der nach einer gewissen Zeit zu kleineren Winkeln verschoben wurde. Dies wurde als Entstehung der Phasen (Phasenseparation) und Phasenwachstum (Ostwald-Reifung) interpretiert. Für das Zeit-Potenz-Gesetz der Ostwald-Reifung gaben Lifshitz und Slyozow [57] einen Exponenten $\beta = 0,33$ an.

Bartels und Schmelzer [56] betrachteten die Ostwald-Reifung theoretisch und beschrieben sie für Cluster in kondensierter Materie, ohne dies auf einen speziellen Prozess, wie Kristallisation oder Phasenseparation, oder ein spezielles Material zu begrenzen. Für die Ostwald-Reifung beschrieben sie die Abhängigkeit der Phasengröße von der Zeit durch

$$d_P = K_{1/3} \cdot t_{eq}^{0,33} \quad (2.9)$$

mit der Konstante

$$K_{1/3} = \frac{8 D c_{eq} \sigma}{9 c_\alpha^2 k T} \quad (2.10)$$

die den Diffusionskoeffizienten D , die Gleichgewichtszusammensetzung c_{eq} , die Grenzflächenenergie σ , die Konzentration von Partikeln in den Clustern c_α , die Boltzmann-Konstante k , und die Temperatur T enthält.

Für ihre Berechnungen nutzen Bartels und Schmelzer [56] allerdings eine korrigierte Zeitvariable t^* , die temperatur- und diffusionskoeffizientenabhängig ist. Dadurch können die theoretischen Ergebnisse zumindest theoretisch auch auf experimentelle Daten übertragen werden. Bartels und Schmelzer [56] testeten dies z. B. erfolgreich mit Ergebnissen von Pascova und Gutzow [169, 170], die das Wachstum von AgCl-Clustern in Natriumboratglas untersuchten. Sowohl theoretisch, als auch an den experimentell bestimmten Werten konnten Bartels und Schmelzer [56, 170] zeigen, dass der Übergang des Phasenbildungsprozesses (Phasenseparation oder Kristallisation) zu Ostwaldreifung mit einer Änderung des Exponenten des Zeit-Potenz-Gesetz von 0,5 zu 0,33 einhergeht.

Schon zuvor zeigten Simmons *et al.* [48], dass eine solche temperatur- und diffusionskoeffizientenabhängige Zeitvariable auch geeignet ist, um den Exponenten β nach Zeit-Potenz-Gesetz während der Phasenseparation in NBS-Glas zu berechnen. Für eine konstante Zusammensetzung im NBS-Ausgangsglas bei allen betrachteten Prozessen berechnet sich die korrigierte Zeitvariable t^* durch

$$t^* = \frac{t \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)}{\left(1 - \frac{T}{T_{krit}}\right)} \quad (2.11)$$

mit der Zeit t , der Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses E_A , der universellen Gaskonstante R , der Temperatur der Thermobehandlung T und der oberen kritischen Entmischungstemperatur des Glassystems T_{krit} .

Vasilevskaya [58, 59] untersuchte *in situ* v. a. die frühen Stadien die Mikrostrukturbildung in Natriumsilicatgläsern mittels SAXS. Dabei konnten sowohl für binodale als auch spinodale Phasenseparation verschiedene Stadien anhand unterschiedlicher Wachstumsexponenten β identifiziert werden. Dazu wurde L_{cor} , das die Größe der Inhomogenitätsbereiche bzw. später der heterogenen Phasen angibt, doppeltlogarithmisch gegen die Zeit t aufgetragen, wodurch β dem Anstieg entspricht.

Anhand der Wachstumsexponenten konnten vier verschiedenen Stadien der spinodalen Phasenseparation identifiziert werden:

- $\beta = 0,05$ zu Beginn des Mikrostrukturbildungsprozesses. Dies wird, auch in [150], als Stadium einer zunehmenden Amplitude der Konzentrationsfluktuationen bis zur Bildung einer Phasengrenze beschrieben. Die Größe der Fluktuationen ändert sich hier allerdings nur geringfügig.
- $\beta = 0,25$ in dem Stadium, in dem sich die Durchdringungsstruktur ausbildet. Die gebildeten Phasen beginnen stärker zu wachsen, aber es entstehen auch neue Phasen [171]. Grenzflächendiffusion ist hier der vorherrschende Transportmechanismus.
- $\beta = 0,5$ repräsentiert das "klassische" Stadium der Phasenseparation: In diesem Stadium des unabhängigen Phasenwachstums [172] ist die Verringerung der freien Gibbs-Energie die Triebkraft. Dieses Stadium dauert bis zur Einstellung einer Gleichgewichtszusammensetzung beider Phasen an.
- $\beta = 0,33$ repräsentiert, wie zuvor bereits beschrieben, das Stadium der Ostwaldreifung.

Da bei der binodalen Phasenseparation nicht zwingend eine Durchdringungsstruktur entsteht, ist ein Stadium mit $\beta = 0,25$ hier nicht zu finden. Dass ein solches Stadium nicht gefunden wurde, bestätigte indirekt die Interpretation dieses Teilschritts als Stadium, in dem die Durchdringungsstruktur ausgebildet wird [59].

Es sollte der Vollständigkeit halber allerdings erwähnt werden, dass laut Haller [30, 139] dennoch Durchdringungsstrukturen entstehen können, wenn die gebildeten sphärischen Phasen so weit anwachsen, dass ihre Grenzflächen bis zur Grenzfläche der benachbarten Phase gleicher Zusammensetzung reichen und diese dadurch zusammenwachsen. Dies ist dann aber nicht als spezieller Strukturbildungsmechanismus, sondern als Folge des Strukturwachstums zu betrachten.

Für beide Mechanismen konnte durch Vasilevskaya [58, 59] eine Abhängigkeit der Dauer der Stadien von der Temperatur der Thermobehandlung festgestellt werden, für spinodale Entmischung darüber hinaus auch eine Abhängigkeit von der Ausgangsglaszusammensetzung. Da davon ausgegangen wird, dass gewisse Voraussetzungen erfüllt sein müssen, bevor ein Übergang zum nächsten Stadium stattfindet, wurde in [58, 59] eine prozessabhängige Inkubationszeit $t_{i,\beta}$ eingeführt (diskutiert für Phasenseparation auch in [166], analog für Kristallkeimbildungs- und -wachstumsprozesse auch in [173]). So muss sich z.B. eine Phase entstehen, bevor ein Wachstum dieser beginnen kann bzw. müssen sich Gleichgewichtszusammensetzungen einstellen, bevor Ostwaldreifung als dominierender Mechanismus einsetzt. Daher wurde ein modifiziertes Zeit-Potenz-Gesetz formuliert (Gleichung 2.12):

$$d_P \propto K_\beta (t - t_{i,\beta})^\beta \quad (2.12)$$

worin K_β (wieder) für eine prozess-, temperatur- und zusammensetzungsabhängige Konstante steht. (Ein nicht-modifiziertes Zeitgesetz (für die Ostwaldreifung) ist Gleichung 2.9)

Diese Ergebnisse von Vasilevskaya [58, 59] decken sich mit den zuvor beschriebenen von Filipovich [150], Andre'ev *et al.* [151], Wheaton und Clare [152]: Sowohl bei der spinodalen als auch bei der binodalen Phasenseparation gibt es ein Anfangsstadium, in dem isolierte Phasen entstehen und das durch einen Wachstumsexponenten von $\beta = 0,5$ charakterisiert wird. Mittels AFM konnten Dalmas *et al.* [72] auch die Abhängigkeit des Phasenwachstums von $t^{0,5}$ während des Phasenwachstums spinodaler Phasen nochmals bestätigen. Aufgrund der unterschiedlichen Diffusionsarten wird allerdings die Entstehung unterschiedlicher Strukturen ermöglicht.

Ein weiterer Strukturbildungsmechanismus wurde durch Bouttes *et al.* [60] für BBS-Glas bei sehr hohen Temperaturen ($T > 1100$ °C) anhand durchgeführter *in situ* Röntgentomographie (**X-Ray Microscopy**, XRM) vorgeschlagen: Die Größe der Silicaphase, die zuerst eine Durchdringungsstruktur bildeten, nahm während der Thermobehandlung zu, während auch isolierte Silicatphasen innerhalb der Boratphase gebildet wurden. Die vergrößerte Struktur war auch in späteren Stadien selbstähnlich; durch die 3D-Darstellung der Grenzflächen konnte ein weiterer Vergrößerungsmechanismus gezeigt werden: Die Phasengröße der Durchdringungsstruktur der BaO-reichen Boratphase (und damit auch der ausgeblendeten Durchdringungsstruktur der Silicatphase) nahm mit der Dauer der Thermobehandlung zu, blieb aber selbstähnlich. Die krümmungsradiusabhängige Löslichkeit der Phase (Gleichung 2.5) führt zur Auflösung stärker positiv gekrümmter Bereiche. Dies kann sogar zum Bruch der Durchdringungsstruktur in Bereichen besonders hoher Krümmung führen. Laplace-Druck [174] führte danach zu einem Fließprozess (viskoses Fließen) der übrigen „abgerundeten Spitzen“ [60], d. h. der Reste der

gebrochenen Stege, zu angeschlossenen Bereichen gleicher Zusammensetzung. Dadurch nimmt der Krümmungsradius und damit die Löslichkeit und die spezifische Grenzfläche der Phase ab, die freie Gibbs-Energie wird verringert [60].

Laplace-Druck beschreibt den Druckunterschied zwischen einer (für gewöhnlich positiv) gekrümmten Grenzfläche und dem Inneren dieser Phase; für gewöhnlich bei einer flüssigen Phase innerhalb einer Gasphase [174]. Dieser Druckunterschied entsteht durch die Grenzflächenenergie (σ) der flüssigen Phase innerhalb der Gasphase und wird durch die Young-Laplace-Gleichung (2.13) beschrieben:

$$dP = P_{innen} - P_{außen} = \sigma \left(\frac{1}{r_1 + r_2} \right) \quad (2.13)$$

mit r_1 und r_2 als Radius unterschiedlicher Bereiche der Phase. Der Druck wird durch die Bildung sphärischer Phasen ($r_1 = r_2$) minimiert. Dieser Prozess ist daher der Ostwald-Reifung ähnlich basiert aber nicht vorrangig auf der Reduzierung der Oberfläche, sondern auf der Reduzierung des Druckunterschieds.

Strukturlenkende Parameter

Die Herstellung poröser Gläser hängt nicht nur vom Auftreten von Phasenseparation allein, sondern auch von der selektiven Extrahierbarkeit einer Phase ab. Bei der Entmischung von NBS-Glas entsteht eine säureunlösliche, SiO_2 -reiche und eine säurelösliche natriumboratreiche Boratphase. Wesentlich ist die Entstehung einer Durchdringungsstruktur der löslichen Phase, damit diese Phase aus dem gesamten Körper extrahiert werden kann. Wie zuvor beschrieben, entsteht eine Durchdringungsstruktur aus einer natriumboratreichen und einer SiO_2 -reichen Phase durch Entmischung nach spinodalem Mechanismus. Bei einer sauren Extraktion wird die natriumboratreiche Phase aufgelöst, zurück bleibt ein Silicateskelett mit einer „schwamm-artigen“ Mikrostruktur.

Allerdings haben auch die Bedingungen der Extraktion einen Einfluss auf die resultierende Mikrostruktur [33, 164, 175]: Umso größer der Anteil der löslichen Phase ist, umso größer ist also auch das Porenvolumen und/oder der Porendurchmesser. Die grundlegende Struktur (sphärische Phasen oder Durchdringungsstruktur der Phasen) wird davon allerdings nicht beeinflusst, weshalb diese Parameter als „strukturlenkend“ bezeichnet werden.

Ausgehend von einem spinodalen Entmischungsmechanismus soll nun auch der Einfluss der Bedingungen der Thermobehandlung – und damit auch der resultierenden Phasenzusammensetzung und -größe – auf die Extrahierbarkeit und Extraktionsrate betrachtet werden:

Limitierung des Phasenwachstums

Zuvor wurden vor allem die frühen Stadien der Phasenseparation beschrieben. Für die Entwicklung der Mikrostrukturen in späten Phasen der Entmischung gibt es zwei gegensätzliche Interpretationen. Auf der einen Seite zeigten viele, v. a. auch theoretische Betrachtungen [28, 48, 55-61], dass alle Strukturbildungs- und -wachstumsmechanismen durch ein allgemeines Zeit-Potenz-Gesetz

$$d_p \propto K_\beta * t^\beta \quad (2.14)$$

beschrieben werden können. Entsprechend ergibt sich für $0 < \beta < 1$:

$$\lim d_p(t \rightarrow \infty) = \infty \quad (2.15)$$

Die Phasenwachstumsrate nimmt also zwar mit der Zeit ab, aber die Phasengröße ist nicht begrenzt.

Auf der anderen Seite gibt die Literatur [23, 33, 62] für entmischende NBS-Gläser nach isothermer Phasenseparation immer wieder auch maximale Porendurchmesser von 200 bis 1000 nm an. Saupe [63] untersuchte dies für Al_2O_3 -haltiges NBS-Glas (der Zusammensetzung in Mol-%: 7,1 Na_2O , 27,2 B_2O_3 , 65,1 SiO_2 , 0,6 Al_2O_3) und konnte Hinweise auf die Ausbildung eines Plateaus des Phasendurchmessers bei steigender Behandlungsdauer finden. Abgesehen von einer möglichen Änderung des maximalen Porendurchmessers aufgrund der Einführung einer zusätzlichen Komponente (Al_2O_3) sollte gezeigt werden, dass sich ein temperaturabhängiger maximaler Porendurchmesser einstellt. Dieser ist demnach hauptsächlich durch die (höchste verwendete) Temperatur der Thermobehandlung definiert. So wurde für NBS-Glas, das bei 600 °C entmischt wurde, ab einer Dauer der Thermobehandlung von 96 h ein konstanter Porendurchmesser gezeigt. Die Temperaturabhängigkeit wurde dadurch überprüft, dass in einem zweistufigen Prozess (Thermobehandlungsschritt 1 bei 550 °C für 24 h zuzüglich Thermobehandlungsschritt 2 bei 600 °C für variable Zeiten) sich final der selbe Porendurchmesser einstellte, wie bei der einstufigen Thermobehandlung bei der höheren Temperatur. Daraus wurde auf eine asymptotische Annäherung des Porendurchmessers an einen fixierten Grenzwert geschlossen, der im Wesentlichen von der Temperatur der Thermobehandlung abhängt (Abbildung 2.17).

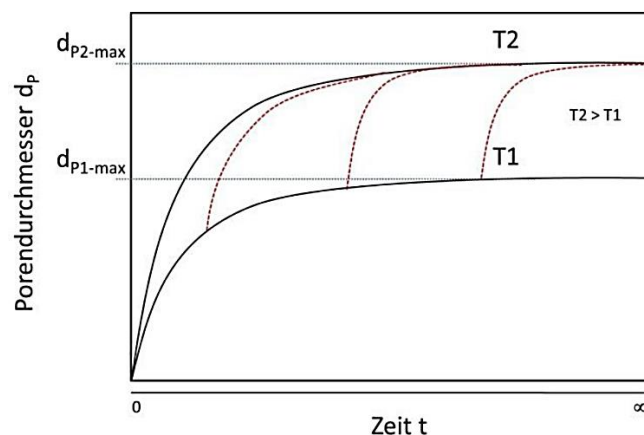


Abbildung 2.17: Postulierte asymptotische Ausbildung eines maximalen Porendurchmessers während der Thermobehandlung von entmischendem Glas.

Maximaler Porendurchmesser (d_{p1-max} bzw. d_{p2-max}) in Abhängigkeit der (—) ausgewählten Temperatur ($T_2 > T_1$) der Thermobehandlung, sowie Angleichung an diesen in einem zweistufigen Prozess (- - -, T_2 für $t_2 > T_1$ für t_1) [63].

Diese Erkenntnisse basieren jedoch auf einer Thermobehandlungen bei relativ niedrigen Temperaturen für relativ kurze Zeiten (siehe Kapitel 1.2, Tabelle 1.2). Auch die Anzahl der Messpunkte des „Plateaus“ des maximalen Porendurchmessers ist gering. Die Anzahl aufgenommener Datenpunkte reicht also ggf. für einen Nachweis einer Limitierung des Porendurchmessers nicht aus.

Enke *et al.* [33, 44] begründen die Existenz eines solchen Maximums wiederum damit, dass bei der thermischen Behandlung zur Phasenseparation die steigende Löslichkeit der Phasen ineinander einem unbegrenzten Phasenwachstum entgegenwirkt.

Auf der einen Seite sei an dieser Stelle auch auf die Problematik der Begrifflichkeit hingewiesen: Gerade in frühen Publikationen (u. a. [28, 30, 37]) wird die Phasenseparation als ein einzelner Prozess betrachtet. Wie dargelegt (siehe weiter oben in diesem Kapitel unter „kinetische Betrachtung“), wurde erst im Laufe der Zeit festgestellt, dass die Mikrostrukturentwicklung aus deutlich mehr Stadien besteht und Ostwald-Reifung „nahtlos“ an die spinodale Phasenseparation anschließt (u.a. [58]). Daher wird der Begriff „Phasenseparation“ z. T. zur Beschreibung des gesamten Prozesses der Phasenseparation verwendet, oder aber auch nur für das Stadium des „unabhängigen Phasenwachstums“ (mit $\beta = 0,25$) [172]. In letzterem Falle wird dann „spinodale Zersetzung“ als Begriff für die Gesamtheit der Phasenseparationsprozesse mit [58, 59] und ohne [33] Ostwald-Reifungsstadium verwendet. In dieser Arbeit wird – zur deutlicheren Unterscheidbarkeit – der Begriff „Mikrostrukturentwicklung“ verwendet, wenn der gesamte Prozess gemeint ist. Betrachtet man allein das Stadium des unabhängigen Wachstums (das „klassische“ Stadium der Phasenseparation), dann könnten auch die Ergebnisse von Saupe [63] als Limitierung des Phasenwachstums für das verwendete Glas interpretiert werden, ohne dem unbegrenzten Wachstum nach Gleichung 2.15 zu widersprechen, da ein weiteres Wachstum durch Ostwald-Reifung nicht aber durch Phasenseparation erklärt werden könnte.

Auf der anderen Seite wird die These einer Limitierung des Phasenwachstums gestützt durch theoretische Ergebnisse für das Phasenwachstum durch Ostwald-Reifung nach erfolgter spinodaler Phasenseparation in Natriumsilicatglas [176] und experimentelle Ergebnisse für Kristallisationsprozesse [61, 169, 170]. Demnach kann das Phasenwachstum vom allgemeinen Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 2.13) abweichen und zu einer maximalen Phasengröße führen. Begründet wird dies durch viskoelastische Eigenschaften der Gläser: Das Phasenwachstum erzeugt demnach angeblich eine elastische Spannung, die eine Weiterführung der Ostwaldreifung unterdrückt [61], wodurch sich eine maximale Phasengröße einstellt. Die entstandene elastische Energie muss zur inneren Energie des Systems zugerechnet werden und könnte dadurch das thermodynamische Gleichgewicht beeinflussen. Auf der anderen Seite kann ein Glas bei $T > T_g$ in gewisser Weise als Flüssigkeit betrachtet werden und solche elastischen Spannungen sollten in relativ kurzer Zeit abgebaut werden können.

Wie zuvor beschrieben, hat aber die Zusammensetzung einen Einfluss auf die Dauer bestimmter Mikrostrukturentwicklungsprozesse [58], sodass diese auch durch zusätzliche Ausgangsglaskomponenten beeinflusst wird.

2.3.4 Beeinflussung der Glaseigenschaften durch Zusätze zu NBS-Glas

Die Eigenschaften eines Glases werden maßgeblich durch die Glaszusammensetzung bestimmt, auch im Hinblick auf die resultierende Mikrostruktur phasenseparierender Gläser (weshalb dann vom strukturdirigierenden Parameter die Rede ist). Diese Mikrostruktur kann allerdings auch postsynthetisch beeinflusst werden. Daher sollen im Folgenden einige exemplarische Möglichkeiten beschrieben werden, die Glaseigenschaften sowohl der unbehandelten Gläser als auch der resultierenden porösen Gläser zu beeinflussen, z. B. durch eine Variation der Glaszusammensetzung oder die Syntheseschritte nach der thermisch induzierten Entmischung (saure Extraktion und ggf. alkalische Auslaugung).

NBS-Glas mit Erdalkalioxid-Zusatz

Miyoshi *et al.* [39] untersuchten die Entmischung in NBS-Glas (des molaren Zusammensetzungsverhältnis: 9,4 Na₂O:25,4 B₂O₃:65,2 SiO₂, Glas B) mit 0 bis 15 Mol-% CaO als Additiv (bei konstantem Verhältnis der übrigen Komponenten). Dabei wurde festgestellt, dass mit steigendem CaO-Gehalt die Phasenseparation zwar schneller stattfindet (z. B. schon beim Kühlen des Glases sichtbar wird), aber der resultierende Porendurchmesser bei gleicher Behandlung abnimmt.

Nakashima und Kuroki [28] kamen zu einem ähnlichen Ergebnis und stellten ebenfalls fest, dass die Entmischung mit steigender CaO-Konzentration durch Trübung schneller sichtbar wurde. Andererseits berichteten Mori *et al.* [177], dass bei einer Zugabe von 3 Ma.-% CaO zu NBS-Glas die Geschwindigkeit der Phasenseparation abnahm, die Abnahme des Porendurchmessers wurde aber auch von ihnen beobachtet.

Mittels ¹¹B-NMR wurde von Miyoshi *et al.* [39] festgestellt, dass der Anstieg der Konzentration von [BO₄]-Gruppen bis 2 Mol-% CaO vergleichbar zunimmt wie in NBS-Gläsern eines gleich ansteigenden Netzwerk-wandler:B₂O₃-Verhältnis, bei dem aber die Menge an Na₂O erhöht wurde, statt eine zusätzliche Komponente einzuführen. Bei geringen Mengen an CaO-Additiv unterscheidet sich dessen Einfluss auf die Glaseigenschaften also nicht von Na₂O. Danach nimmt der Anstieg der Konzentration von [BO₄]-Gruppen bis 5 Mol-% im Vergleich zu reinem NBS-Glas allerdings ab und sinkt ab 8 Mol-% nochmals deutlich. In NBS-Gläsern eines vergleichbar ansteigendem Netzwerk-wandler:B₂O₃-Verhältnis durch erhöhte Na₂O-Konzentration steigt dagegen die Anzahl der [BO₄]-Gruppen bis ~3,3 Mol-% an und bleibt dann konstant. Begründet werden kann dies dadurch, dass ab ~3,3 Mol-% Na₂O-Additiv nur noch Tetraboratgruppen in Diboratgruppen umgewandelt werden. Zhao *et al.* [69] konnten zuvor für BBS-Glas (Zusammensetzung in Mol-%: 24 BaO, 52 B₂O₃, 24 SiO₂) mittels ¹⁷O-NMR die Existenz von ½ Ba²⁺-O-B-Gruppen und damit NBOs in der Boratphase zeigen, die in Alkaliboratgläsern nicht auftreten. Miyoshi *et al.* [39] erklärten analog die Abweichung der Bildung von [BO₄]-Gruppen mit der Entstehung von ½ Ca²⁺-O-B-Gruppen.

Gleichzeitig stellte Miyoshi *et al.* [39] mittels ²⁹Si-NMR fest, dass die Zahl der Q³-vernetzten [SiO₄]-Gruppen (ein NBO) deutlich zunimmt. In reinem NBS-Glas liegen dagegen nahezu alle [SiO₄]-Gruppen in Q⁴-Strukturen vor (kein NBO). Gleichzeitig wird die Kompatibilität von [SiO₄]- und [BO₃]-Gruppen erhöht, es entstehen Strukturen wie in Abbildung 2.18 gezeigt. Zhao *et al.* [69] konnten ähnliche Strukturen auch in BBS-Glas nachweisen.

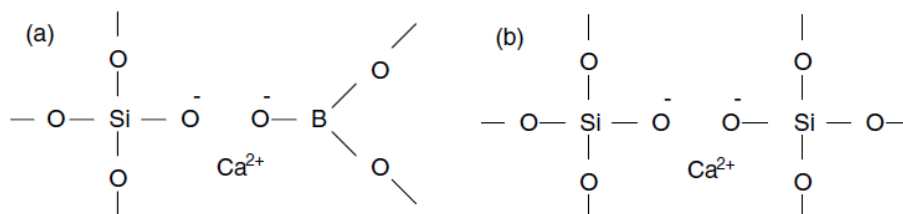


Abbildung 2.18: Struktureinheiten in CaO-B₂O₃-SiO₂
nachgewiesen in [39].

Der abnehmende Porendurchmesser (mit steigender Menge an CaO bei gleichen Bedingungen der Thermobehandlung) kann also insgesamt durch die verringerte Zahl gebildeter [BO₄]-Gruppen (mit vier BOs) und der Zunahme von NBOs in der Boratphase erklärt werden. Außerdem ist die Abnahme der resultierenden Phasengrößen nach Haskell [178] ein Ausdruck für

die bessere Mischbarkeit der beiden entstandenen Phasen; die Tendenz zur Phasenseparation ist also gesunken.

Für MgO konnte ein ähnliches Verhalten zur Bildung von NBOs zumindest in $\text{Li}_2\text{O-MgO-B}_2\text{O}_3$ -Glas nachgewiesen werden [179]. Aufgrund ähnlicher struktureller Rollen ist dies auch in NBS-Glas zu erwarten.

NBS-Glas mit Al_2O_3 -Zusatz

Du *et al.* [38] untersuchten die Phasenseparation in NBS-Glas (der Zusammensetzung in Mol-%: 9,4 Na_2O , 25,4 B_2O_3 , 65,2 SiO_2 , Glas B) mit 0 bis 3 Mol-% Al_2O_3 als Additiv. Ähnlich zu Erdalkaliadditiven beeinflusst auch Al_2O_3 die Zahl der $[\text{BO}_4]$ -Gruppen in NBS-Glas: Mittels NMR wurde gezeigt, dass die Zahl dieser Gruppen um 30 % abnimmt, wenn der Al_2O_3 -Gehalt von 0 auf 3 Mol-% erhöht wird. Gleichzeitig nahm die Menge an Q^4 -Strukturen der $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen zu. Aluminium lag in diesem Glas als $[\text{AlO}_4]^-$ -Gruppen vor.

Dies zeigten auch die Arbeiten von Zheng *et al.* [180], Gresch *et al.* [181] und Yamashita *et al.* [182]: Demnach hat Na^+ eine höhere Neigung an $[\text{AlO}_4]^-$ -Gruppen als an $[\text{BO}_3]$ -Gruppen zu binden. Wenn das $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{RO}$ -Verhältnis ($R = \text{Ca}, \text{Na}_2$) ≤ 1 ist, dann ist Al vierfach koordiniert. Übersteigt das Verhältnis diesen Wert, so sind auch $[\text{AlO}_5]$ - oder $[\text{AlO}_6]$ -Gruppen möglich [180-184], die dann aber in der Boratphase, nicht in der Silicatphase lokalisiert sind. Nach Chan *et al.* [185] ist es aber auch vom Netzwerk-wandler-Kation abhängig, welche Strukturen gebildet werden („Kationen-Effekt“): Während in $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Glas vorrangig $[\text{AlO}_4]^-$ -Gruppen gebildet werden, enthält MgO - bzw. $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Glas auch $[\text{AlO}_5]$ - und $[\text{AlO}_6]$ -Gruppen. Du *et al.* [71] zeigten ähnliches für NBS-Glas und schlossen darauf, dass Netzwerk-wandlerkationen mit einer höheren Dietzelschen Feldstärke die Bildung von NBOs, $[\text{AlO}_5]$ - und $[\text{AlO}_6]$ -Gruppen besonders begünstigen. Nach der Phasenseparation nahm die Trübung und der Porendurchmesser mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt ab. Dies wurde anhand der strukturellen Ergebnisse mit drei Mechanismen erklärt (Abbildung 2.19).

Zum einen benötigen $[\text{AlO}_4]^-$ -Gruppen zum Ladungsausgleich Alkaliionen, während Bor auch als $[\text{BO}_3]$ -Gruppe vorliegen kann. Na^+ bindet bevorzugt an $[\text{AlO}_4]^-$ und die Anzahl der $[\text{BO}_4]$ -Gruppen nimmt ab (Abbildung 2.19 (a)). Aus demselben Grund nimmt auch die Anzahl von Q^3 -Strukturen der $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen ab (Abbildung 2.19 (b)), die Anzahl an NBOs sinkt. Es stehen während der Phasenseparation dann weniger Na^+ -Ionen zur Verfügung um $[\text{BO}_3]$ - in $[\text{BO}_4]$ -Einheiten umzuwandeln. Gleichzeitig stabilisieren die $[\text{AlO}_4]^-$ -Gruppen auch benachbarte BO_3 -Gruppen durch den „Verbrauch“ der Na^+ -Ionen, wodurch sie die Kompatibilität von Borat- und Silicatphase erhöhen (Abbildung 2.19 (c)). Dieser Mechanismus wird in [180-182]. Betrachtet man $\text{Na}[\text{AlO}_4]$ -Einheiten als ähnlich den $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern, so könnte man sagen, dass die Zusammensetzung im einem pseudoternären $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-(Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$ -System hin zu kleineren Natriumgehalten, also an den Rand der Mischungslücke, verschoben wird (Abbildung 2.20).

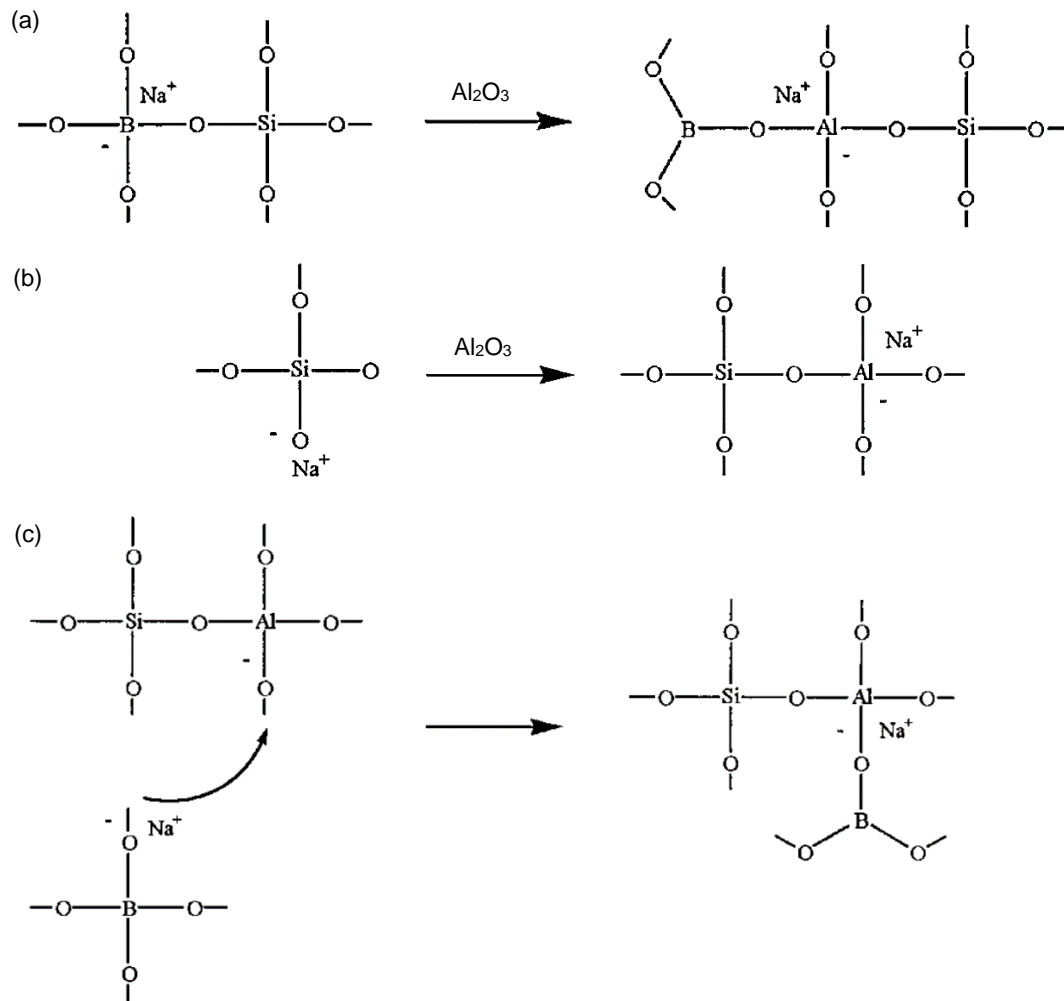


Abbildung 2.19: Strukturelle Änderungen im Glas durch Al_2O_3 -Additive

Wie diskutiert in [38].

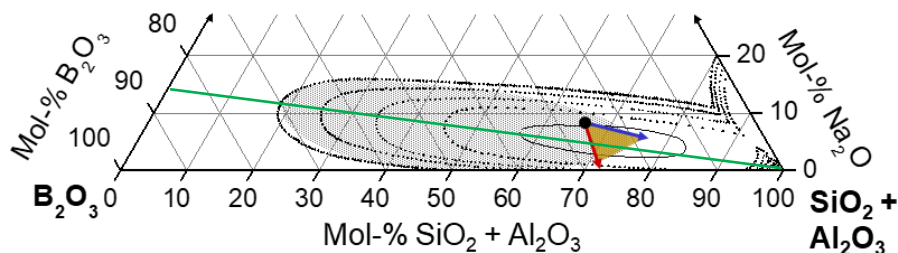


Abbildung 2.20: Ternäres Diagramm des NBS-Systems mit Änderungen durch Al_2O_3 -Zusatz.

Theoretische Verschiebung der Zusammensetzung von (●) NBS-Glas (pseudo)ternären $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ -System (→) durch erhöhte Konzentration der Netzwerkbildner (ohne Ladungskompensation von $[\text{AlO}_4]^-$ -Tetraeder), (→) durch Reduktion der zur Verfügung stehenden Na^+ -Menge die zur Ladungskompensation benötigt wird (ohne die Erhöhung der Konzentration der Netzwerkwandler zu betrachten). Daraus ergibt sich das (■-Fläche) Gebiet der tatsächlichen Verschiebung im pseudoternären System für das in [38] verwendete NBS-Glas des Zusammensetzungsverhältnis (in Mol-%): 9,4 Na_2O :25,4 B_2O_3 :65,2 $\text{SiO}_2 + x \text{Al}_2\text{O}_3$. Zum Vergleich: (—) Anomaliegerade nach Skatulla *et al.* [52] und (■-Fläche) VYCOR®-Bereich [36].

So widersinnig es scheint, würde die theoretische Verschiebung der Zusammensetzung durch Al_2O_3 -Zugabe (ausgehend von 8/26/66-Glas) eigentlich die Zusammensetzung mehr in das Zentrum der Mischungslücke und ggf. sogar auf die Anomaliegerade (übertragen auf das NBS-Systems) verschieben. Wesentlich für die kleineren resultierenden Porendurchmesser ist also

auch die zunehmende Mischbarkeit der Phasen oder die Stabilisierung von $[\text{BO}_3]$ -Gruppen, vorrangig durch die Bindung von Na^+ -Ionen in anderen Struktureinheiten. Insgesamt sinkt die Tendenz zur Entmischung. Berechnet wurde, dass Phasenseparation im verwendeten Glas nur für Al_2O_3 -Gehalte $< 6,6$ Mol-% auftreten kann. Experimentell konnte sogar schon bei 3 Mol-% kaum noch Phasenseparation beobachtet werden. Zwischen diesen beiden Werten sollte also der Grenzwert zur vollständigen Unterdrückung der Phasenseparation im untersuchten Glas liegen.

Nakashima und Kuroki [28] beobachteten bei erhöhten Al_2O_3 -Gehalten teilweise die Bildung binodaler Strukturen, die eher am Rand der Mischungslücke zu finden sind. Denkbar ist auch eine Ausweitung oder Verengung des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke, da eine Ausweitung zumindest für NBS-Glas unter Zusatz von MoO_3 nachgewiesen wurde [73]: Durch den Zusatz von 2,5 Mol-% MoO_3 zu NBS-Glas außerhalb der Mischungslücke (Zusammensetzung in Mol-%: 19,8 Na_2O , 8,8 B_2O_3 , 71,4 SiO_2) konnte ein entmischendes Glas erhalten werden. Ein komplementärer Effekt durch Zusatz anderer Oxide ist daher eine denkbare Erklärung.

NBS-Glas mit CaO- und Al_2O_3 -Zusatz / Shirasu Gläser

Im Gegensatz zu den bisher genannten Ergebnissen führt die Kombination von CaO und Al_2O_3 in Borosilicatgläsern v. a. bei einem Al_2O_3 :CaO-Verhältnis > 1 nach Nakashima und Kuroki [28] aber auch dazu, dass $\text{Ca}_{0,5}[\text{AlO}_4]$ -Gruppen entstehen, die die Kompatibilität von Borat- und Silicatphase senken und dadurch die Phasenseparation fördern sollten. Allerdings beinhalten die untersuchten Gläser noch deutlich mehr Komponenten, die z. T. nicht mitdiskutiert werden; es handelt sich um sogenannte Shirasu-Gläser.

Poröse Shirasu-Gläser – in Anlehnung an CPG auch „Shirasu Porous Glass“ (SPG) genannt – basieren auf der Entmischung in Shirasu-Gläsern. Als Rohstoff wird Shirasu-Vulkanasche verwendet, der Borsäure und Kalk zugesetzt werden. Der Name leitet sich von Shirasu-Plateau (jpn. „シラス“) auf Kyushu in Japan ab, auf dem sich die Kirishima-Vulkangruppe befindet und bedeutet „Weißer Sand granularer Erscheinung“ [10]. Einen großen Einfluss auf die Zusammensetzung der Vulkanasche haben v. a. die glasigen Bestandteile, da Verunreinigungen viel leichter in Glas- als in Kristallstrukturen eingearbeitet werden können.

Dadurch ist die Beschreibung von Shirasu-Glas in der Literatur nicht einheitlich: So wird es z. T. als CaO- Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 -Glas [10, 186], Na_2O -CaO- Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 -Glas [9], Na_2O -CaO-MgO- Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 -Glas [28] oder NBS-Glas (Zusammensetzung in Mol-%: 8 Na_2O , 26 B_2O_3 , 66 SiO_2) mit CaO- und Al_2O_3 -Additiven [29] beschrieben. Dies kann durch die unterschiedliche Zusammensetzung der verwendeten Shirasu-Aschen und ggf. die Menge an zugesetzten Komponenten begründet werden. Tabelle 2.3 listet die Zusammensetzung von Shirasu-Aschen nach verschiedenen Quellen auf.

Schon 1981 stellten Nakashima und Kuroki [28] fest, dass es auch in CaO- Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 -Gläsern zur Phasenseparation kommt. Der Herstellungsprozess poröser Shirasu-Gläser entspricht dabei grundsätzlich dem VYCOR®-Prozess zur Herstellung von CPG aus NBS. Allerdings muss aufgrund eines höheren T_g [187] auch die Temperatur zur Phasenseparation höher gewählt werden, zwischen 600 und 750 °C. Nach Nakashima und Shimizu [188] liegt die Mischungslücke im quarternären CaO- Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 -System im Zusammensetzungsbereich von (in Ma.-%) 10-20 CaO, 5-15 Al_2O_3 , 10-25 B_2O_3 und 45-60 SiO_2 .

Nach der Phasenseparation kann auch in diesem Glas eine Durchdringungsstruktur einer säurelöslichen und einer säurebeständigen Phase erhalten werden. Die Verteilung der Komponenten auf die Phasen ist allerdings aufgrund der komplexeren Zusammensetzung weniger

eindeutig als in NBS-Glas. In der Literatur wird grob von einer säurelöslichen $\text{Na}_2\text{O-MgO-CaO-B}_2\text{O}_3$ - [9] oder $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ -Phase [186] und einer säureunlöslichen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ - [9] bzw. $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Phase [187] gesprochen. Wie beschrieben, benötigen $[\text{AlO}_x]$ -Gruppen zur Ladungskompensation auf jeden Fall Kationen. Deshalb wurde die Zusammensetzung der Phasen bestimmt (Tabelle 2.4).

Tabelle 2.3: Zusammensetzung von Shirasu-Asche und Ausgangsglas.

Zusammensetzung(santeil X) [9, 10, 28, 29, 62].

Lit.	[9]	[9,29]	[28]	[10]	[9]	[62]	[28]	[29]
Komponente	Zusammensetzung X / Ma.-% von							
	Shirasu-Asche			Shirasu-(Ausgangs)Glas				
SiO₂	72,5	77,0	72,6	49,2	45,5	49-50	46,4-54,4	49,2
Al₂O₃	13,7	12,2	12,3	9,5	7,1-10,7	9-10	4,2-12	7,8
B₂O₃	-	-	-	15,7	19,6-24,1	15-16	21,8-25,5	16,4
Fe₂O₃	2,1	1,5	1,9	1,1	* n. b.	n. b.	* n. b.	1,0
MgO	0,3	0,2	0,2	0,2	* n. b.	≤0,2	* n. b.	4,8
CaO	1,3	1,0	1,0	17,1	16,1	17-18	8,0-16,0	12,5
Na₂O	3,4	4,2	3,3	5,0	5,4	4-5	5,8-6,8	5,7
K₂O	2,7	4,0	3,3	2,20	* n. b.	2-3	* n. b.	2,6
ZrO₂	-	-	-	-	2,7	-	-	-
andere	** > 4,0	-	** > 5,4	-	-	-	-	-

* Die genaue Menge wurde nicht bestimmt, allerdings ist angegeben, dass diese Komponente als Verunreinigung enthalten ist.

** Glühverlust

Tabelle 2.4: Zusammensetzung der gebildeten Phasen in entmischten Shirasu-Gläsern.

Zusammensetzung der (säure)löslichen und der säurebeständigen Phase (SPG) nach der Phasenseparation und selektiven Extraktion (0,5 N HCl bzw. 1 N H₂SO₄, 60-90 °C, 2-7 h) in Abhängigkeit der gewählten Bedingungen der Thermobehandlung [10, 28, 29, 62, 187].

Lit.	[29]	[28]	[10]	[29]	[28]	[62]	[187]
Komponente	Zusammensetzung X / Ma.-% von						
	säurelösliche Phase		SPG				
Bedingungen der Thermobehandlung T / °C / t / h	680 / 20	700 / 2-24	n.a.	680 / 20	700 / 2-24	n.a.	720 / 30
SiO₂	37,82	29,54	69,41	66,4	70,48	69-70	67,7-70,0
Al₂O₃	3,24	2,34	12,81	14,6	6,85	12-13	8,1-8,3
B₂O₃	20,82	33,58	6,9	9,8	14,69	6-7	8,4-8,5
Fe₂O₃	1,44	0,85	0,45	0,3	0,34	n. b.	* n. b.
MgO	6,45	0,11	0,03	2,4	0,40	<0,1	* n. b.
CaO	17,81	29,73	2,12	4,4	0,11	2-3	2,3-3,0
Na₂O	8,26	5,86	4,59	2,0	4,93	4-5	7,2-7,3
K₂O	4,16	0,64	3,68	0,2	1,37	3-4	* n. b.
ZrO₂	-	-	-	-	-	-	0,0-3,0
andere	-	-	-	-	-	-	3,0-3,1

* Zusammengefasst unter „andere“.

Es zeigt sich eine gewisse Schwankung in den angegebenen Zusammensetzungen. Dabei sollte jedoch beachtet werden, dass auch hier die gewählte Temperatur der Thermobehandlung einen Einfluss auf die resultierende Zusammensetzung der Phasen hat.

Minderheitskomponenten wie MgO, K₂O und Fe₂O₃ werden oft auch als Verunreinigungen nicht weiter betrachtet. Lediglich die durch Fe₂O₃ erzeugte Gelbfärbung der Extraktionslösung

der sauren Extraktion wird diskutiert und so z. T. als Farbindikator der Extraktion bezeichnet [10]. Die Färbung der Gläser (nach dem Gießen) an sich wird allerdings nicht diskutiert.

Eine besondere Bedeutung kommt den Shirasu-Gläsern dadurch zu, dass durch sie besonders große Porendurchmesser realisiert werden können. Für NBS-Gläser sind Porengrößen zwischen 200 und 1000 nm [23, 33, 62] als maximaler Porendurchmesser angegeben. Im Gegensatz dazu werden für SPG Porendurchmesser von bis zu 20000 nm [9, 28, 187] nachgewiesen. Die Kinetik wird durch ein Zeit-Potenz-Gesetz in Abhängigkeit von $t^{0,5}$ beschrieben, dass keinen maximalen Porendurchmesser für $t \rightarrow \infty$ aufweist.

Dies kann nach Nakashima und Kuroki [28] darauf zurückgeführt werden, dass Ca^{2+} die Ladungsdefizite von zwei $[\text{AlO}_4]^-$ -Gruppen ausgleichen kann und dabei gleichzeitig die Kompatibilität der Al_2O_3 - SiO_2 -Phase zur Na_2O - CaO - B_2O_3 -enthaltenden Phase verringert wird, wodurch die Tendenz zur Phasenseparation steigt. Andererseits sollte beachtet werden, dass in den meisten anderen Quellen [10, 29, 62, 187] deutlich mehr Alkaliionen, z. B. Na^+ , in der beständigen Phase gemessen wurden als Ca^{2+} . Außerdem ist mindestens durch die Mischung zweier Alkaliionen auch ein Mischkalieffekt zu erwarten, dessen Einfluss in der Literatur nicht beschrieben wird. Deutlich wird dadurch, dass die Beschreibung der Entmischung in Vielkomponentengläsern, aber auch der Einfluss der einzelnen Oxide auf die Phasenseparation in NBS-Glas, nicht trivial ist.

Die Verwendungsmöglichkeiten von SPG sind vielfältig und vergleichbar mit denen von CPG. Sie können z.B. zur Filtration von lipophilen Verbindungen aus alkoholischen Getränken [189], zur Enzymimmobilisierung [190] und in Membranemulsifizierungsprozessen [9] verwendet werden.

NBS-Glas mit Fe_2O_3 -Zusatz

Dass Eisenoxid auch in kleinen Mengen nicht nur als „Verunreinigung“ [10] betrachtet werden sollte, zeigt die Vielzahl an Ergebnissen zum Thema, die im Folgenden zusammengefasst wird. Nach der Einteilung mittels „Dietzelscher Feldstärke“ kommt Eisen, da es sowohl als Fe^{2+} als auch Fe^{3+} vorliegen kann, eine besondere Rolle im Glas zu, denn es kann verschiedene strukturelle Rollen einnehmen: Netzwerkwandler, Zwischenoxid und Netzwerkbildner.

So untersuchten schon Paul und Douglas [191, 192] die diffusionskontrollierte Redoxreaktion von Eisen in Alkalisilicatschmelzen, die ab 1200 °C auftritt und durch Gleichung 2.16 beschrieben werden kann.



Sie stellten in Alkalisilicaten die Ausbildung eines Gleichgewichts innerhalb von 70 bis 150 h fest. Mit steigender Basizität des Glases wurde das Gleichgewicht zu Fe^{3+} verschoben. Die Schmelzbedingungen haben allerdings einen deutlich größeren Einfluss auf das Gleichgewicht als die Glaszusammensetzung. So liegt nach Cochain *et al.* [193, 194] und Cizman *et al.* [195] in NBS nach Schmelzen in oxidierender Umgebung Eisen zu 85-99 % als Fe^{3+} vor. Der Anteil an Fe^{2+} nimmt mit Abnahme der Fähigkeit der Umgebung zur Oxidation zu [193], gleichzeitig nimmt er mit zunehmendem Eisenoxidgehalt ab [195].

Nemilov und Zhilin [196] nahmen an, dass Eisenoxid in NBS-Glas ab einer Menge von 0,5 Mol-% Cluster bildet, also kein homogenes Glas mehr entsteht. Diese Annahme wird durch Ergebnisse von Milyukov [197] an NBS-Glas (molares Zusammensetzungsverhältnis: 7 Na_2O :21,5 B_2O_3 :71,5 SiO_2 (Glas A) + 0 bis 5 Mol-% Fe_2O_3) gestützt.

Cochain *et al.* [198] untersuchten auch den Einfluss des $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis auf das Redoxgleichgewicht von eisenhaltigem NBS-Glas (molares Zusammensetzungsverhältnis: $(11+x)\text{Na}_2\text{O}:(22-x)\text{B}_2\text{O}_3:67\text{SiO}_2$ ($x = 0, 4, 12, 18$) + 2,5 Mol-% "FeO" ($\sim 1,3$ Mol-% Fe_2O_3 -Äquivalente)). Sie stellten fest, dass das Redoxgleichgewicht vom Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff (D_o) abhängt (Gleichung 2.17 nach [199, 200]):

$$D_o = \frac{k_B T}{\lambda \eta} \quad (2.17)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T , der Translationsdistanz des diffundierenden Ions λ (i. d. R. 0,28 nm für O^{2-}) und der Viskosität η .

Ein Gleichgewicht bei $\geq 97\%$ Fe^{3+} in oxidierender Atmosphäre stellte sich hier innerhalb von max. 1,4 h für alle Zusammensetzung ein, wobei die Zeit nicht unabhängig von der Zusammensetzung und den Bedingungen der Thermobehandlung ist [193]. Als Aktivierungsenergie für die Sauerstoffdiffusion wurde (abhängig von der Zusammensetzung) 140 bis 170 kJMol^{-1} berechnet [201]. Da allerdings bei der Bildung von Fe^{3+} -Ladungsdefizitpolyedern der Ladungsausgleich notwendig ist, ist die Diffusion von Na^+ dann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt, falls kein Na^+ in der unmittelbaren Umgebung der Eisenionen zur Verfügung steht [202]. Zu beachten ist dabei, dass diese Ladungsdefizittetraeder nur ineffizient mit $[\text{BO}_4]^-$ -Gruppen um Na^+ konkurrieren aber dennoch eine Abnahme von $[\text{BO}_4]^-$ - und Danburit-ähnlichen Struktureinheiten festzustellen ist.

Auch Ehrhart *et al.* [74] untersuchten die Struktureinheiten von Eisenionen in verschiedenen NBS-Gläsern, deren Zusammensetzung aber immer innerhalb der Mischungslücke lag. Demnach ist Fe^{2+} stets oktaedrisch koordiniert. Die Koordination von Fe^{3+} hängt allerdings stark von der Ausgangsglaszusammensetzung ab, vor allem dem $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ - und $\text{Na}_2\text{O}:\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis:

- Unterhalb der Anomaliegerade ($\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3 = 1:5,3$) und für $\text{Na}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ liegt Fe^{3+} sechsfach koordiniert vor.
- Unterhalb der Anomaliegerade, aber für $\text{Na}_2\text{O} < \text{Fe}_2\text{O}_3$ kommt es zur Ausscheidung von Magnetit, also Mischphasen in denen Fe^{2+} sechs- bzw. vierfach koordiniert und Fe^{3+} sechsfach koordiniert vorliegen, wie auch von Cizman *et al.* [203] nachgewiesen wurde.
- Oberhalb der Anomaliegerade und für $\text{Na}_2\text{O} > \text{Fe}_2\text{O}_3$ entstehen $[\text{FeO}_4]$ -Ladungsdefizittetraeder, deren Ladung durch Na^+ - oder $\frac{1}{2}\text{Fe}^{2+}$ -Ionen kompensiert wird. Die Gläser sind schwarz. Außerdem steigt die Löslichkeit von Eisenoxid in der Boratphase, wenn die Gläser entmischt werden und die Farbe ändert sich zu braun.

Der zweite Fall wurde von Antropova *et al.* [204] für eisenoxidhaltiges NBS und KBS mit 15 bis 25 Ma.-% (Hämatit-) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Zusatz untersucht. Unabhängig von den äußeren Bedingungen (u. a. T , Oxidationsfähigkeit der Atmosphäre) wurde Hämatit bei Temperaturen $> 500^\circ\text{C}$ zu Magnetit umgewandelt, aber auch $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Phasen wurden nachgewiesen. Bei 15 Mol-% entsprach das Magnetit: $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -Verhältnis 77:23, der Magnetitanteil nahm aber mit steigendem Eisenoxidgehalt zu. Nach Phasenseparation konnten Nanocluster dieser Kristallite auch in der Boratphase nachgewiesen werden, da sie bei der Extraktion des Glases entfernt werden konnten; allerdings nicht bei der sauren Extraktion, sondern erst bei der alkalischen Behandlung zusammen mit dem feindispersen SiO_2 .

Die Ergebnisse von Ehrhart *et al.* [74] wiesen noch auf eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration bei der sauren Extraktion hin. Demnach wurde Fe^{2+} nach Phasenseparation im

untersuchten NBS-Glas bei der sauren Extraktion (1 N HCl, $T = 95\text{ }^{\circ}\text{C}$) vollständig aus dem Material entfernt, zuzüglich eines Teils der Fe^{3+} -Ionen, die folglich in der Boratphase lokalisiert sind. Wurde die Intensität der Phasenseparation erhöht, z. B. durch Verlangsamung der Kühlrate nach dem Schmelzprozess, bzw. durch gezielte Thermobehandlung bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 16 h, so wurde ein erhöhter Anteil von Eisen in der SiO_2 -Phase indirekt (durch einen sinkenden Anteil an Eisen in der sauer extrahierbaren Phase) festgestellt. Allerdings konnte dieser Effekt durch Erhöhung der Säurestärke (von 1 auf 7 N HCl) aufgehoben werden.

Harizanova *et al.* [205] stellten anhand der Kristallisationserscheinungen in Fe_2O_3 - und Al_2O_3 -haltigem NBS-Glas (Zusammensetzung in Mol-%: 12 Na_2O , 12 Al_2O_3 , 14 B_2O_3 , 37 SiO_2 , 25 Fe_2O_3) fest, dass nanoskalige Magnetitkristallite überwiegend in den sphärischen Entmischungsbezirken lokalisiert sind, was die Untersuchungen von Ehrhart *et al.* [74] stützt. Eigentlich wurden aber große Magnetitkristalle (durch Wachstum von Magnetitnanokristallkeimen) erwartet. Erklärt wird dies dadurch, dass die (binodale) Phasenseparation vor der Kristallisation stattfindet und die Grenzfläche als Kristallisationskeim fungiert.

Cochain *et al.* [194] untersuchte die Struktur von eisenoxidhaltigem NBS-Glas (molares Zusammensetzungsverhältnis: 15 Na_2O :18 B_2O_3 :67 SiO_2 + 0 bis 10 Mol-% „ FeO “ (~ 0 bis 5 Mol-% Fe_2O_3 -Äquivalente)) außerhalb der Mischungslücke. Sie stellten ein sehr komplexes Verhalten von Eisenoxid in NBS-Glas fest: Demnach liegt ein gewisser Anteil an Fe^{3+} immer vierfach koordiniert vor und nimmt die Rolle eines Netzbildners ein, ähnlich wie $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Selbst nach Schmelzen in reduzierender Atmosphäre lag ein kleiner Anteil so vor. Allerdings kann Fe^{3+} auch oktaedrisch koordiniert sein und fungiert dann als eine Art Netzwerkmodifizierer. Es beeinflusst die lokale Struktur von benachbarten Boroxidgruppen. Nimmt die Menge an Fe^{3+} (in Netzwerkmodifizierfunktion) zu, konnten zunehmend NBOs nachgewiesen werden. Die Anzahl von $[\text{BO}_4]$ -Gruppen ist allerdings davon nicht beeinflusst, nur die Anzahl von BOs und NBOs an diesen Gruppen. Hier unterscheidet sich die strukturelle Rolle der Fe^{3+} -Ionen deutlich von Al^{3+} , ohne dass dies näher untersucht wurde. Für Fe^{2+} wurde überwiegend eine oktaedrische Struktur nachgewiesen, in kleineren Anteilen aber auch eine vier- bzw. fünffache Koordination. Mindestens in der überwiegenden oktaedrischen Koordination fungiert es als Netzwerkmodifizierer. Nach Cizman *et al.* [195] ist Fe^{2+} in oktaedrischer Koordination nach der Phasenseparation v. a. in der Boratphase lokalisiert und begünstigt das Auftreten von $[\text{BO}_3]$ -Gruppen in direkter Nachbarschaft.

Die Auswirkungen von Eisenoxid auf die Phasenseparation in NBS-Glas wurde daher in der Literatur [73, 74, 206, 207, 208, 209, 210, 211] eingehend untersucht. Nach Ehrhart *et al.* [74] wurde eine Verringerung der „oberen kritischen Entmischungstemperatur“ (T_{opt} , nach [47]) mit zunehmendem Fe^{3+} -Gehalt festgestellt, obwohl man nach Dietzelscher Feldstärke das Gegenteil erwarten sollte. Nach Tomozawa *et al.* [206] kommt es aber nur anfänglich zum Absinken von T_{opt} , bevor diese wieder ansteigt, was durch die Bildung von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - und $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{3+}$ -Clustern erklärt wird.

Hyun *et al.* [73] untersuchten die Phasenseparation in (molares Zusammensetzungsverhältnis) 10 Na_2O :27 B_2O_3 :63 SiO_2 unter Zusatz von 0 bis 2,3 Mol-% Fe_2O_3 . Auch sie stellten eine Abnahme der „oberen kritischen Entmischungstemperatur“ (T_{opt}) und der resultierenden Phasengröße nach Entmischung mit steigendem Eisenoxidgehalt fest. Außerdem wurde bei zunehmendem Eisenoxidgehalt weniger Na^+ während der Extraktion in H_2O (bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$) extrahiert.

Konon *et al.* [207, 208] untersuchten die Phasenseparation (bei $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 144 h bzw. $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 2 h) in NBS bei partieller Substitution von Na_2O durch Fe_2O_3 (Zusammensetzung in Mol-%: $(8-x)\text{Na}_2\text{O}$, 22 B_2O_3 , 70 SiO_2 , $x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0 - 6$)). Mit zunehmendem Eisenoxidgehalt

wurde ein Übergang der resultierenden Mikrostruktur von einer Durchdringungsstruktur (spinodaler Mechanismus) hin zur Bildung sphärischer Phasen (binodaler Mechanismus) festgestellt. Bei weiterer Erhöhung wurde die Bildung von Magnetit und dann auch FeSiO_3 beobachtet. Dies spiegelte sich in der Änderung des T_g wider.

Im Bereich eines absinkenden T_g findet eine Änderung des Mechanismus von spinodaler zu binodaler Entmischung statt. Wenn der T_g wieder ansteigt, wird Kristallisation beobachtet.

Außerdem untersuchten Konon *et al.* [207, 209, 210] die Phasenseparation (bei 550 °C für 144 h bzw. 700 °C für 2 h) in NBS-Glas bei partieller Substitution von B_2O_3 durch Fe_2O_3 (molares Zusammensetzungsverhältnis: $8 \text{ Na}_2\text{O}:(22-x) \text{ B}_2\text{O}_3:70 \text{ SiO}_2:x \text{ Fe}_2\text{O}_3$ ($x = 0 - 6$)). Hier wurden ähnliche Ergebnisse erzielt.

Folgt man Konon *et al.* [211] geht die Absenkung des T_g mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt mit einer Mechanismenänderung von spinodaler zu binodaler Entmischung einher, die mit einer Verschiebung an den Rand der Mischungslücke verglichen werden kann. Der folgende Anstieg des T_g steht nach Konon *et al.* [207, 209, 210] für auftretende Kristallisation. Mit zunehmendem Eisenoxidgehalt ist nach der Entmischung mehr Eisenoxid in der SiO_2 -Phase und weniger in der Natriumboratphase lokalisiert. Das Auftreten von Phasenseparation und Kristallisation ist aber auch von der verwendeten Temperatur der Entmischung abhängig. So werden Kristallphasen schon bei geringeren Eisenoxidgehalten festgestellt, wenn die Temperatur der Thermobehandlung erhöht wird (der T_g nimmt schon bei kleinere Eisenoxidgehalten wieder zu).

Hier zeigen sich auch die Grenzen der Bestimmung der Phasenseparation anhand der Differenz von T_d und T_g (nach Stolyar *et al.* [64]): Obwohl nach einer Thermobehandlung bei 550 °C (für 144 h) die Differenz für Fe_2O_3 -Gehalte $> 3,5$ Mol-% kleiner 100 K (aber immer noch > 65 K) ist, kann Phasenseparation auftreten. Es können nach saurer Extraktion poröse Materialien erhalten werden. Andererseits können nach einer Thermobehandlung bei 700 °C (für 2 h) trotz einer Differenz für > 100 K keine typischen Entmischungsstrukturen nach spinodalem oder binodalem Mechanismus mehr festgestellt werden. Die Erklärung ist, dass zusätzlich zur Heterogenisierung durch Phasenseparation Kristallisation stattfindet. In letzterem Fall werden poröse Glaskeramiken hergestellt. Die Vorhersage durch die T_d - T_g -Differenz bezieht sich aber auf Phasenseparation (ohne auftreten Kristallisation).

Zusammenfassend ist die strukturelle Rolle von Eisenoxid in NBS-Glas als sehr komplex zu betrachten und hängt neben der Ausgangsglaszusammensetzung (strukturdirigierender Parameter) auch von den Bedingungen der Phasenseparation und der (sauren und alkalischen) Extraktion ab.

Variation der chemischen Beständigkeit poröser Gläser durch Zusätze zum Glas

In der Literatur konnte ein Zusammenhang zwischen Glaszusammensetzung, Bedingungen der Thermobehandlung zur Phasenseparation und der chemischen Beständigkeit bei der sauren Extraktion bereits nachgewiesen werden [40, 46, 136, 212-216]. Das resultierende Silicaznetzwerk kann allerdings durch starke Alkalilaugen aufgelöst werden [217], weil die Si–O–Si-Bindung durch Hydroxidionen sehr leicht gebrochen werden kann, woraus die (im Vergleich zu z. B. SPG) relativ geringe Alkalistabilität der VYCOR®-Gläser resultiert [218]. Selbst durch Wasser werden die Gläser (sehr) langsam aufgelöst, da amorphes SiO_2 in Wasser ($\text{pH} = 7$, 25 °C) immerhin eine Löslichkeit von 120 mg l^{-1} hat [219]. Die Löslichkeit ist damit um rund eine Zehnerpotenz größer als von Quarz (Löslichkeit in Wasser ($\text{pH} = 7$) bei 25 °C: 10 mg l^{-1}). Gerade im Hinblick auf die Verwendung solcher porösen Gläser als Membranen in Durchflussprozessen kann dies von hoher Bedeutung für die Verwendbarkeit sein.

Kukazaki und Nakashima [29] verglichen die chemische Beständigkeit von porösem NBS- (= CPG) bzw. Shirasu-Glas (= SPG) in Wasser und stellten fest, dass diese durch den Zusatz von Al_2O_3 erhöht werden kann. Wie bereits gezeigt, sinkt dadurch aber auch die Tendenz zur Phasenseparation, zumindest wenn nur Al_2O_3 zu NBS zugegeben wird. Bei über 10 Ma.-% Al_2O_3 nimmt auch die Alkalistabilität zu [10], in NBS-Glas kann dann aber wahrscheinlich keine Entmischung mehr beobachtet werden.

Yazawa und Tanaka [218] untersuchten deshalb auch ZrO_2 -haltige $\text{RO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser ($R = \text{Mg, Ca, Sr, Ba, Zn}$). Dabei stellten sie fest, dass eine erhöhte Alkalistabilität für die resultierende Silicatphase gegeben war, wenn diese ZrO_2 enthält. Erklärt wird dies durch die Ausbildung kovalenter Zr-O-Si -Bindungen, die das Silicanetzwerk stärken. Allerdings wurde auch für ZrO_2 -haltige Gläser eine langsamere Phasenwachstumsrate festgestellt [220, 221] ähnlich wie für Al_2O_3 . Dies wird mit einer erhöhten Viskosität oder gesenkten Ionenmobilität begründet [218].

Zuvor konnten Hyun *et al.* [73] für ZrO_2 -haltiges NBS (Zusammensetzung in Mol-%: 10 Na_2O , 26,8 B_2O_3 , 62,2 SiO_2 , 1,0 ZrO_2) eine um 15 % gesenkte Auflösungsrate der Boratphase in H_2O (90 °C, bis zu 48 h) nach Phasenseparation zeigen.

Kukizaki [187] untersuchte daraufhin Al_2O_3 - und ZrO_2 -haltige NBS-Gläser (speziell: Shirasu-Gläser) und stellte fest, dass die Zugabe von ZrO_2 die Alkalistabilität des porösen Glases, im Vergleich zu CPG und SPG, noch weiter erhöht wird. Die Alkalistabilität war demnach in ZrO_2 -haltigem SPG 3,5-mal höher als bei SPG und 21-mal höher als bei CPG.

Auch die Zugabe von TiO_2 zum Ausgangsglas [222] oder die postsynthetische Behandlung des porösen Glases mit AlCl_3 [223] kann die Alkalistabilität erhöhen, weil ebenfalls – analog zur ZrO_2 -Zugabe – Si-O-Me-O-Si -Bindungen entstehen; bei AlCl_3 durch Kondensation mit Hydroxylgruppen der Oberfläche unter Freisetzung von HCl .

Hyun *et al.* [73] konnten eine erhöhte Stabilität auch für die Extraktion der Boratphase aus eisenoxidhaltigem, phasensepariertem NBS-Glas zeigen, allerdings nur für größere Eisenanteile und ohne den Einfluss der Mikrostruktur zu diskutieren. So steigt die Extraktionsrate bis zu einem Anteil von 2,0 Mol-% Fe_2O_3 an, sinkt danach aber wieder ab. Die Löslichkeit der SiO_2 -Phase wurde allerdings nicht untersucht. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Konon *et al.* [207].

2.4 Kristallisation in entmischten Gläsern

Grundsätzlich ist die Kristallisation als konkurrierender Prozess von wesentlicher Bedeutung in der Untersuchung der Mikrostrukturbildung und soll daher im Folgenden noch kurz beschrieben werden.

Eine Kristallisation, im Falle des Glases auch Devitrifikation genannt, kann zur Materialklasse der Glaskeramiken führen, die sich durch eine partiell kristalline Struktur (mit einem Volumenanteil von 30-95%) auszeichnen. Die Glasstabilität beschreibt dabei, dass eine Kristallisation mit steigender Glasstabilität unwahrscheinlicher wird. Nach Ferreira und Zanotto *et al.* [224, 225] kann die Glasstabilität durch Auswertung von DSC-Untersuchungen und den dadurch ermittelten, charakteristischen Temperaturen T_g , T_{krist} (Kristallisationstemperatur) und T_l (Liquidustemperatur) oder $T_{\log\eta=2}$ (Temperatur bei der $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$, in der Literatur z. T. T_m (z. B. [30, 226])) beschrieben werden.

Devitrifikation umfasst zwei Prozesse: Zum einen Keimbildung und zum anderen Kristallwachstum. Keimbildung kann homogen (das heißt im Inneren des Glases scheinbar aus dem Nichts) oder heterogen sein. Bei heterogener Keimbildung erfolgt diese an Grenzflächen, wie sie auch durch Verunreinigungen und z. B. Tiegelwände vorliegen oder durch Phasenseparation entstehen können.

Um einheitlich kristallisierte Glaskeramiken herstellen zu können, können z. B. kleine Mengen (bis zu 5 Mol-%) von Keimbildnern wie TiO_2 [227] oder ZrO_2 [228] zur heterogenen Keimbildung eingesetzt werden. Die Zugabe von ZrO_2 führte aber vereinzelt auch zu einem gegenteiligen Effekt [187, 218]. In Shirasu-Gläsern kann z.B. ab Temperaturen von 900 °C Wollastonit (CaSiO_3) gebildet werden, was durch Zugabe von ZrO_2 unterdrückt wird [187]. Eisenoxid als Zusatz wiederum fördert die Kristallisation in entmischendem NBS-Glas (u. a. [207, 208]). Gerade am Beispiel von ZrO_2 zeigt sich, welchen großen Einfluss aber auch die Ausgangsglaszusammensetzung hat.

Auf die Keimbildung folgt unter bestimmten Voraussetzungen ein zweiter Mikrostrukturbildungsprozess, das Kristallwachstum. Dieses erfolgt i. d. R. bei höheren Temperaturen als die Kristallkeimbildung, die aber unterhalb T_m liegen.

Kinetisch werden Keimbildung und Kristallwachstum durch Raten (Keimbildungsereignisse pro Zeiteinheit oder Verschiebungsgeschwindigkeit der Grenzfläche in Längeneinheit pro Zeiteinheit) beschrieben. Im sogenannten „Ostwald-Miers-Bereich“ [229] findet keine Keimbildung statt. Liegen aber stabile Keimkristalle vor, dann kann in diesem Bereich Kristallwachstum beobachtet werden. Beim Auskühlen kristallisieren stabile Gläser daher meist nicht, wenn die Überlappungsfläche von Keimbildungsrate und Kristallwachstumsrate nur gering ist. Es werden aber eventuell Kristallkeime gebildet. Dabei sollte erwähnt werden, dass die Kinetik der Kristallisation hier temperaturabhängig beschrieben wird, wie z. B. von Zanotto [230], oder in [231].

Die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit von Keimbildungs- und Kristallwachstumsrate kann bei einer zweistufigen Thermobehandlung genutzt werden. Dabei wird das Glas nach Abkühlen und Formgebung bei einer geeigneten Temperatur zur Keimbildung gebracht und dann bei einer höheren Temperatur der vorhandenen Keim auskristallisiert.

Boulay *et al.* [232] untersuchten den Einfluss der Phasenseparation auf die Kristallisation von $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Glas. Sie beschrieben, dass bei der thermischen Behandlung sowohl stöchiometrische als auch nicht-stöchiometrische Phasen gebildet werden. Demnach hat die Phasenseparation keinen Einfluss auf die Kristallisation. Zu einem anderen Ergebnis kamen

Zheng *et al.* [233]: Nach ihren Ergebnissen findet die Phasenseparation vor der Kristallisation statt, weil diese die Aktivierungsenergie zur Kristallkeimbildung herabgesetzt und zu einer homogenen Verteilung von Kristallkeimen im Material führt. Diese Ergebnisse werden von anderen Untersuchungen an TiO_2 - [227, 228, 234, 235, 236], CeO_2 -, V_2O_5 - [237] oder ZrO_2 -haltigen [237, 238] Glaskeramiken gestützt. Zu beachten ist auch, dass schon die Phasenseparation an sich die Zusammensetzung der Phasen ändert und Kristallisation ggf. in den neu gebildeten Phasen leichter stattfinden kann. Dabei kann die Phasengröße der durch Phasenseparation gebildeten Phasen auch die Kristallitgröße limitieren [239, 240, 241]. Betont werden sollte auch nochmals, dass zusätzliche Glaskomponenten analog zur Phasenseparation einen starken Einfluss auf die Kristallisation der Gläser haben, da sie diesen Prozess auch durch die Änderung von Glaseigenschaften wie u. a. T_g , der dynamischen Viskosität η oder durch die eigene Neigung der Zusätze zur Kristallkeimbildung maßgeblich beeinflussen.

3 Materialien & Methoden

In diesem Kapitel werden die durchgeführten Experimente und die grundlegenden Prinzipien der angewendeten Analysemethoden beschrieben.

3.1 Verwendete Chemikalien & Geräte

In dieser Arbeit wurden folgende Chemikalien für alle Synthesen verwendet (Tabelle 3.1):

Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien mit Herstellerinformationen und Konzentration (c) bzw. Reinheitsgrad.

Chemikalie	erworben bei	c / Vol.-%	Reinheit / %
γ -Al ₂ O ₃	Merck KGaA, Darmstadt, D	-	99,5
B ₂ O ₃	ABCR, Karlsruhe, D	-	99,6
BaCO ₃	Carl Roth, Karlsruhe, D	-	≥ 99,0
CaCO ₃	Carl Roth, Karlsruhe, D	-	≥ 99
Goethit / α -FeO(OH)	Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA	-	≥ 99
H ₂ O	(eigene Herstellung)	-	entmineralisiert
HCl (aq.)	VWR International, Radnor, PA, USA	37	-
HF (aq.)	VWR International, Radnor, PA, USA	40	-
Bühler IsoCut Fluid®	ITW Illinois Tool Work Inc., Glenville, IL, USA	-	-
K ₂ CO ₃	Carl Roth, Karlsruhe, D	-	≥ 99
KOH	VWR International, Radnor, PA, USA	-	≥ 86,5
4 MgCO ₃ · 1 Mg(OH) ₂	VWR International, Radnor, PA, USA	-	reinst
Na ₂ CO ₃	Carl Roth, Karlsruhe, D	-	≥ 99
NaF	VWR International, Radnor, PA, USA	-	≥ 99
NaNO ₃	Carl Roth, Karlsruhe, D	-	≥ 99
NaOH	Carl Roth, Karlsruhe, D	-	≥ 99
Seesand	Carl Roth, Karlsruhe, D	-	-
Quarzmehl W6 / SiO ₂	Dörentrup Quartz, Dörentrup, D	-	99,8

Zusätzlich wurden einige passende kommerziell erhältliche Gläser verwendet, die in Tabelle 3.2 aufgelistet sind. Die verwendete Bezeichnung ist in Analogie zu den selbst hergestellten Gläsern gewählt und soll daher an geeigneter Stelle in Kapitel 3.2 erläutert werden.

Tabelle 3.2: Verwendete kommerziell erhältliche Gläser

deren Zusammensetzung und Herstellerinformationen. Angaben lt. Hersteller in Ma.-%, Angaben in Mol.-% durch Umrechnung.

Glas	Zusammensetzung			erworben bei
	/ Ma.-%	/ Mol.-%	Lit.	
Vitron A®	Na ₂ O: 7,0 B ₂ O ₃ : 23,0 SiO ₂ : 70,0	Na ₂ O: 7,0 B ₂ O ₃ : 20,5 SiO ₂ : 71,5	[242]	LGC Biosearch Technologies GmbH, Steinach, D
Vitron B®	Na ₂ O: 7,0 B ₂ O ₃ : 30,0 SiO ₂ : 62,0 Al ₂ O ₃ : 1,0	Na ₂ O: 7,1 B ₂ O ₃ : 27,2 SiO ₂ : 65,1 Al ₂ O ₃ : 0,6	[242]	LGC Biosearch Technologies GmbH, Steinach, D
Duran®	Na ₂ O+K ₂ O: 4 B ₂ O ₃ : 13 SiO ₂ : 81 Al ₂ O ₃ : 2	Na ₂ O+K ₂ O: 3,3 B ₂ O ₃ : 11,6 SiO ₂ : 83,8 Al ₂ O ₃ : 1,2	[243]	DWK Life Science GmbH, Mainz, D
Jenaer Geräteglas 20®	Na ₂ O: 6,5 BaO: 4,0 B ₂ O ₃ : 7,0 SiO ₂ : 76,0 Al ₂ O ₃ : 4,5 Spuren von K ₂ O, CaO, F, Fe ₂ O ₃ , As ₂ O ₃	Na ₂ O: 6,7 BaO: 1,7 B ₂ O ₃ : 6,5 SiO ₂ : 81,0 Al ₂ O ₃ : 2,8 Spuren von K ₂ O, CaO, F, Fe ₂ O ₃ , As ₂ O ₃	[30]	VEB Carl Zeiss Jena, Jena, DDR.
DGG-Standardglas-I	Na ₂ O: 14,95 K ₂ O: 0,38 MgO: 4,18 CaO: 6,73 SiO ₂ : 71,72 Al ₂ O ₃ : 1,23 Fe ₂ O ₃ : 0,19 TiO ₂ : 0,14 SO ₃ : 0,44	Na ₂ O: 14,33 K ₂ O: 0,24 MgO: 6,16 CaO: 7,13 SiO ₂ : 70,92 Al ₂ O ₃ : 0,72 Fe ₂ O ₃ : 0,07 TiO ₂ : 0,10 SO ₃ : 0,33	[244]	HVG-DGG e.V., Offenbach, D
DGG-Standardglas-II	Na ₂ O: 13,78 MgO: 3,40 CaO: 10,05 SiO ₂ : 72,26 Al ₂ O ₃ : 0,10 Fe ₂ O ₃ : 0,02 TiO ₂ : 0,03 SO ₃ : 0,27	Na ₂ O: 13,12 MgO: 4,98 CaO: 10,57 SiO ₂ : 70,89 Al ₂ O ₃ : 0,06 Fe ₂ O ₃ : 0,01 TiO ₂ : 0,02 SO ₃ : 0,20	[245]	HVG-DGG e.V., Offenbach, D

Zur Herstellung und Analyse der Proben wurden folgende Geräte verwendet (Tabelle 3.3):

Tabelle 3.3: Verwendete Geräte zur Herstellung und Analyse der Proben mit Herstellerinformationen.

Anwendung / Methode	Gerät	Hersteller
Schmelzofen	Hochtemperaturofen LHT 04/17	Nabertherm GmbH, Liliental, D
Zerkleinern	manuelle SPEX Handhebelpresse 3622	C3 Prozess- und Analysetechnik GmbH, Haar, D
	+ Einsätze zum Brechen	Eigenbau, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), D
Heizplatte zum Glasgießen	Hochtemperatur-Heizplatte PZ28-3TD aus Titan mit PID-Temperaturregler	Harry Gestigkeit GmbH, Düsseldorf, D

Tabelle 3.3: Verwendete Geräte zur Herstellung und Analyse der Proben mit Herstellerinformationen.

Fortsetzung von Seite 58.

Anwendung / Methode	Gerät	Hersteller
Messingformen	-	Eigenbau
Laserthermometer	Infrarot Thermometer DT8380	Etekcity Corporation, Anaheim, CA, US
Sägen zur Formgebung	Buehler Isomet Niedertourensäge	ITW Illinois Tool Work Inc., Glenville, IL, USA
Bohren zur Formgebung	Profi-Säulenbohrmaschine GSB 25 R + L	Güde GmbH & Co. KG, Wolpertshausen, D
	Lochsäge-Bohrkopfeinsätze in verschiedenen Durchmessern	Rudi Knopp Maschinen GmbH, Rohrdorf, D
Mahlen zum Zerkleinern	High-energy planetary ball mill PM 100	Retsch GmbH, Haan, D
Thermobehandlung (T-Gradient)	Hochtemperaturofen RT 50-250/11	Nabertherm GmbH, Liliental, D
Thermobehandlung	Hochtemperaturofen N 7/H	Nabertherm GmbH, Liliental, D
Ofentemperaturmessung	NiCr-Ni-Thermoelement	Thomas Keating Ltd., Billingham, Westsussex, UK
	Mantelthermoelement	Thomas Keating Ltd., Billingham, Westsussex, UK
Heizpilz	Electromantle MA Solid State Stirrer	Cole-Parmer, Stone, Staffordshire, UK
Magnetrührplatte	VARIOMAG® Electronic-Rührer Poly 15	VWR International, Radnor, PA, USA
kombinierte Heiz- und Magnetrührplatte	MR Hei-Tec Magnetrührplatte	Heidolph Instruments GmbH & Co. KG, Schwabach, D
	RCTbasic	IKA-Werke
Dilatometrie	DIL 402	Netzsch GmbH & Co. KG, Selb, D
DSC/TG	STA 409 C	Netzsch GmbH & Co. KG, Selb, D
XRD (für alle Proben)	2 Bragg-Brentano X-ray powder diffractometer D8 Advanced	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, D
XRM	ZEISS Xradia 810 Ultra	Carl Zeiss AG, Oberkochen, D
RFA	wavelength dispersive S4 Explorer	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, D
He-Pycnometrie	Pycnomatic ATC	Thermo Fisher Scientific Corp., Waltham, MA, USA
Quecksilber-Porosimeter I	Poremaster	Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA
Quecksilber-Porosimeter II	Pascal 140/440	Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, USA
Stickstoffsorption	Autosorb iQ Chemi- und Physisorption Analyzer	Quantachrome Instruments, Boynton Beach, FL, USA
ICP-OES (saure Lösungen)	Optima™ 8000 Dual-View-ICP-OES mit vollwellenlängenbereich-CCD- Feld-Detektor	Perkin Elmer Inc., Waltham, MA, USA
ICP-OES (alkalische Lösungen)	PlasmaQuant® MS Elite	Analytik Jena AG, Jena, D
Partikelgrößenmessung	CILAS 1064 Partikelgranulometer	Anton Parr GmbH, Graz, Au
NMR-Spektroskopie	Avance III	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, D
Lichtmikroskopie	Stemi3000	Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena, D
REM(-EDX) I	JSM 6300	Jeol Ltd., Tokyo, J
REM(-EDX) II	Nova 200 Nanolab	FEI Company, Hillsboro, OR, USA
ESEM	ESEM XL 30 FEG	Philips, Amsterdam, NL
FTIR	Bruker Vector 22	Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, D

3.2 Experimentelles

3.2.1 Berechnung der Glaszusammensetzung

NBS-Gläser mit Additiven

Für eine entsprechende Menge Additiv x , dass zu NBS-Glas (der Zusammensetzung in Mol-%: 8 Na₂O, 26 B₂O₃, 66 SiO₂, genannt 8/26/66-Glas) zugesetzt wird, berechnet sich die Zusammensetzung (in Mol-%) nach Gleichung 3.1:

$$(1 - 0,01x) * (8 \text{ Na}_2\text{O} + 26 \text{ B}_2\text{O}_3 + 66 \text{ SiO}_2) + x \text{ Additiv} \quad (3.1)$$

Für ein Glas, das 5,0 Mol-% Additiv enthalten soll, ergibt sich also folgende Zusammensetzung (in Mol-%) nach Gleichung 3.2:

$$\begin{aligned} (0,95) * (8 \text{ Na}_2\text{O} + 26 \text{ B}_2\text{O}_3 + 66 \text{ SiO}_2) + 5 \text{ Additiv} \\ = 7,6 \text{ Na}_2\text{O} + 24,7 \text{ B}_2\text{O}_3 + 62,7 \text{ SiO}_2 + 5 \text{ Additiv} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Zum Teil wird in der Arbeit Na₂O als Additiv bezeichnet. Natürlich bedeutet das schlicht, dass die Menge an Na₂O im Glas erhöht wird. Die Zusammensetzung wurde aber dennoch mittels Gleichung 3.2 berechnet, um die Änderung mit denen der Probenserien mit Erdalkalioxiden vergleichbar zu halten. x Additiv ist im Falle von Na₂O also eher als Exzess zum Na₂O-Gehalt des Grundglases zu betrachten.

NBS-Gläser mit (partieller) Substitution von Glaskomponenten

In einer zweiten Probenserie wird u. a. im 8/26/66-Glas Na₂O (partiell) durch das Erdalkalioxid substituiert, woraus sich folgende Glaszusammensetzung (in Mol-%) ergibt (3.3):

$$(8 - x) \text{ Na}_2\text{O} + 26 \text{ B}_2\text{O}_3 + 66 \text{ SiO}_2 + x \text{ Substitutiv} \quad (3.3)$$

Wird SiO₂ partiell durch ein Zwischenoxide mit der Summenformel M₂O₃ (M = Al, Fe) substituiert, ist die Berechnung abweichend. Die Substitution erfolgt equimolar bezogen auf die (Halb)Metallatome, es werden also x Mol-% SiO₂ durch $(0,5 * x)$ Mol-% M₂O₃ (M = Al, Fe) substituiert. Die Berechnung erfolgt nach Gleichung 3.4:

$$\begin{aligned} (1 + 0,005 x) * (8 \text{ Na}_2\text{O} + 26 \text{ B}_2\text{O}_3 + (66 - x) \text{ SiO}_2) \\ + (1 + 0,01x) * 0,5x \text{ Substitutiv} \end{aligned} \quad (3.4)$$

Beispielhaft werden 5 Mol-% SiO₂ equimolar bezogen auf die (Halb)Metalle substituiert und es ergibt sich folgende Zusammensetzung (Gleichungen 3.5):

$$\begin{aligned} (1,025) * (8 \text{ Na}_2\text{O} + 26 \text{ B}_2\text{O}_3 + (61) \text{ SiO}_2) \\ + (1,05) * (2,5 \text{ Substitutiv}) \\ = 8,2 \text{ Na}_2\text{O} + 26,7 \text{ B}_2\text{O}_3 + 62,5 \text{ SiO}_2 + 2,6 \text{ Substitutiv} \end{aligned} \quad (3.5)$$

Zum Teil wird in der Arbeit „2 SiO₂“ als Additiv bezeichnet. Natürlich bedeutet das schlicht, dass die Menge an SiO₂ im Glas erhöht wird. Die Zusammensetzung wurde aber dennoch

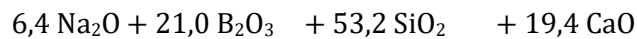
mittels Gleichung 3.5 berechnet, die „2“ in der Angabe resultiert daraus, dass SiO_2 equimolar bezogen auf das (Halb)Metall mit M_2O_3 substituiert wurde. Für SiO_2 scheint die Methode dadurch zwar unnötig kompliziert, dies dient aber, wie zuvor schon beschrieben, diesen SiO_2 -Exzess zum Gehalt im Grundglas sinnvoll mit den Mengen zugesetzter Zwischenoxide M_2O_3 vergleichen zu können.

NBS-Glas mit mehreren Zusätzen

Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, werden auch Gläser mit mehreren Zusätzen hergestellt. Die Zusammensetzung wird dann entsprechend der angegebenen Reihenfolge der Zusätze berechnet, abhängig davon ob der Zusatz additiv oder substitutiv zugegeben wird.

Dies soll am Beispiel der Beschreibung „8/26/66-Glas, + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% $2 \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3 verdeutlicht werden. Alle Werte sind in Mol-% angegeben.

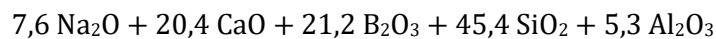
Zuerst wurde eine Glaszusammensetzung (in Mol-%) für 8/26/66-Glas mit 19,4 Mol-% CaO unter Beibehaltung des $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2$ -Verhältnis nach Gleichung 3.1 berechnet. Es ergibt sich eine Zusammensetzung:



Diese resultierende Glaszusammensetzung wurde dann als Ausgangswert zur Berechnung der Glaszusammensetzung (in Mol-%) analog zu Gleichung 3.4 verwendet, wenn x Mol-% SiO_2 equimolar durch $(0,5 * x)$ Mol-% Al_2O_3 substituiert werden (Gleichung 3.6).

$$(1 + 0,005 x) * (6,4 \text{Na}_2\text{O} + 19,4 \text{CaO} + 21,0 \text{B}_2\text{O}_3 + (53,2 - x) \text{SiO}_2) + (1 + 0,01x) * (0,5x \text{ Substitutiv}) \quad (3.6)$$

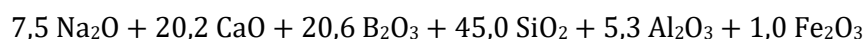
Daraus ergibt sich folgende Glaszusammensetzung (in Mol-%):



Unter Beibehaltung der so berechneten Verhältnisse der Glaskomponenten werden nun y Mol-% Fe_2O_3 hinzugefügt (in Mol-%, Gleichung 3.7).

$$(1 + 0,01 y) * (7,6 \text{Na}_2\text{O} + 20,4 \text{CaO} + 21,2 \text{B}_2\text{O}_3 + 45,4 \text{SiO}_2 + 0,5x \text{ Substitutiv}) + \left(\frac{100-y}{100} * 7,6\right) \text{Na}_2\text{O} + \left(\frac{100-y}{100} * 20,4\right) \text{CaO} + \left(\frac{100-y}{100} * 21,2\right) \text{B}_2\text{O}_3 + \left(\frac{100-y}{100} * 45,4\right) \text{SiO}_2 + \frac{100-y}{100} * 5,3 \text{Al}_2\text{O}_3 + y \text{Fe}_2\text{O}_3 \quad (3.7)$$

Für 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv ergibt sich dadurch eine Glaszusammensetzung (in Mol-%) von:



3.2.2 Schmelzen der Gläser

Die Gläser wurden basierend auf der Zielstellung in Kapitel 1.3 mit unterschiedlichen Additiv- bzw. Substitutivgehalten hergestellt. Die angestrebten und erhaltenen

Glaszusammensetzungen sind in den Kapiteln 4.2.1, 4.3.1, 4.4.1 und 4.5.1 gezeigt. Die Abdampfung von B_2O_3 wurde entsprechend zuvor an Testschmelzen durchgeführter RFA-Analysen durch Einwaage eines Überschusses von 15 Ma.-% kompensiert. Um eine Beschädigung des Schmelztiiegels durch Herauslösen des Rhodiums zu verhindern, wurden 5 % des Na_2CO_3 -Anteils äquimolar (bezogen auf Na) durch $NaNO_3$ substituiert. Dadurch wurde die Schmelze oxidierend eingestellt. Für die wenigen Na_2O -freien Gläser wurden entweder $Ca(NO_3)_2$ verwendet oder (in ebenfalls CaO -freien Gläsern z.B. reines B_2O_3) komplett darauf verzichtet.

Tabelle 3.4 zeigt die aus den Gleichung 3.1 bis 3.5 berechneten, angestrebte Zusammensetzung, sowie die dafür berechneten Einwaagen der verwendeten Edukte für die in dieser Arbeit geschmolzenen Gläser.

Tabelle 3.4: Angestrebte Zusammensetzung der Gläser ($X_{Komponente}$) und daraus berechnete Einwaagen m_{Edukt} jeweils verwendeter Eduktchemikalien.

5 Ma.-% Na_2CO_3 (bzw. $CaCO_3$) äquimolar substituiert durch $NaNO_3$ (bzw. $Ca(NO_3)_2$).

Nr.	$X_{Komponente}$ / Mol-%									
	Na_2O		B_2O_3	SiO_2	K_2O	MgO	CaO	BaO	Al_2O_3	Fe_2O_3
	Na_2CO_3	$NaNO_3$	B_2O_3	SiO_2	K_2CO_3	m_{Edukt} 4 $MgCO_3$ * 1 $Mg(OH)_2$	$CaCO_3$	$Ca(NO_3)_2$	$BaCO_3$	$\gamma-Al_2O_3$
1	9,5		6,5	84,0						
	16,19	0,27	8,55	82,90						
2	7,0		13,0	80,0						
	11,82	0,19	16,94	78,21						
3	12,6		14,2	73,2						
	21,37	0,34	18,43	71,31						
5	8,0		21,0	71,0						
	13,45	0,22	27,01	68,54						
6	9,5		21,0	69,5						
	15,96	0,26	27,00	67,06						
7	9,0		22,0	69,0						
	15,10	0,24	28,25	66,49						
8	8,0		26,0	66,0						
	13,34	0,22	31,19	63,23						
9	8,0		28,0	64,0						
	13,30	0,22	35,64	61,13						
10	7,0		32,0	61,0						
	11,57	0,18	40,50	57,93						
11	10,0		30,0	60,0						
	16,44	0,27	38,05	57,10						
12	12,0		30,0	58,0						
	19,71	0,32	38,02	55,17						
13	15,0		30,0	55,0						
	24,62	0,40	37,99	52,26						
14	25,0		25,0	50,0						
	41,55	0,68	31,80	47,73						
15	8,0		46,0	46,0						
	12,95	0,22	56,99	42,77						
16	7,9		69,1	23,0						
	12,53	0,20	82,68	20,68						
17	16,0		84,0							
	24,47	0,40	98,33							
18			100,0							
			115,00							

Tabelle 3.4: Angestrebte Zusammensetzung der Gläser ($X_{\text{Komponente}}$) und daraus berechnete Einwaagen m_{Edukt} jeweils verwendeter Eduktchemikalien.
Fortsetzung von Seite 62.

Nr.	$X_{\text{Komponente}}$ / Mol-%									
	Na ₂ O		B ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
	Na ₂ CO ₃	NaNO ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ CO ₃	m_{Edukt} 4 MgCO ₃ * 1 Mg(OH) ₂	CaCO ₃	Ca(NO ₃) ₂	BaCO ₃	γ-Al ₂ O ₃
19	9,8		25,5	64,7						
	16,35	0,26	32,56	62,00						
20	13,3		25,0	62,7						
	21,03	0,34	31,55	60,11						
21	7,7		25,2	63,9		3,2				
	12,99	0,22	32,54	61,93		4,73				
22	7,5		24,4	61,8		6,3				
	12,84	0,20	31,96	60,45		9,44				
23	7,7		25,1	63,7			3,5			
	12,89	0,22	32,16	61,25			5,61			
24	7,5		24,3	61,6			6,7			
	12,59	0,20	31,21	59,38			10,76			
25	6,8		22,1	56,1			15,0			
	11,53	0,18	28,67	54,61			24,33			
26	6,4		21,0	53,2			19,4			
	10,90	0,18	27,37	52,03			31,61			
27	7,8		25,3	64,1				2,8		
	12,49	0,20	31,10	59,06				8,46		
28	7,5		24,4	62,1				6,0		
	11,52	0,18	28,69	54,71				17,39		
29	7,1		27,7	61,1			4,1			
	11,85	0,20	35,37	58,56			6,55			
30	4,0		26,0	66,0		4,0				
	6,77	0,24	33,66	64,12		5,92				
31	4,0		26,0	66,0			4,0			
	6,70	0,20	33,32	63,47			6,41			
32			26,0	66,0			8,0			
			33,44	63,71			12,76	0,26		
33	4,0		26,0	66,0				4,0		
	6,31	0,20	31,37	59,75				11,89		
34	7,9		20,8	70,5						0,8
	13,12	0,22	26,43	67,22						1,69
35	7,8		25,5	66,7						
	12,92	0,21	32,58	63,95						
36	7,3		23,7	69,0						
	12,70	0,20	31,60	65,00						
38	7,9		25,7	65,3					1,0	
	13,11	0,22	32,64	62,34					1,62	
39	7,8		25,4	64,6					2,2	
	12,83	0,22	31,99	61,05					3,53	
40	7,6		24,6	62,5					5,3	
	12,27	0,20	30,40	57,96					8,34	
41	7,5		24,5	62,2					5,8	
	12,07	0,20	30,18	57,50					9,10	
42	8,0		25,9	65,7						0,5
	13,23	0,22	32,78	62,40						1,05
43	7,9		25,7	65,4						1,0
	12,99	0,22	32,34	61,67						2,10
44	7,5		24,4	62,1						6,0
	11,46	0,18	28,53	54,41						11,68
45	8,1		26,3	64,7					1,0	
	13,40	0,22	33,31	61,49					1,61	
46	8,1		26,4	64,1					1,4	
	13,38	0,22	33,37	60,80					2,25	

Tabelle 3.4: Angestrebte Zusammensetzung der Gläser ($X_{\text{Komponente}}$) und daraus berechnete Einwaagen m_{Edukt} jeweils verwendeter Eduktchemikalien.
Fortsetzung von Seite 63.

Nr.	$X_{\text{Komponente}}$										/ Mol-%
	Na ₂ O		B ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	
	Na ₂ CO ₃	NaNO ₃	B ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ CO ₃	m_{Edukt} 4 MgCO ₃ * 1 Mg(OH) ₂	CaCO ₃	Ca(NO ₃) ₂	BaCO ₃	γ-Al ₂ O ₃	
47	8,1		26,5	63,7							1,7
	13,35	0,22	33,43	60,30							2,73
48	8,4		27,2	59,8							4,6
	13,57	0,22	33,63	55,48							7,24
49	8,4		27,3	59,0							5,3
	13,49	0,22	33,68	54,24							8,30
50	8,0		26,1	65,3							0,5
	13,25	0,22	33,08	62,12							1,06
51	8,1		26,3	64,7							1,0
	13,28	0,22	33,00	60,93							2,09
52	8,3		24,9	64,1							3,6
	11,55	0,18	30,15	58,25							7,26
53	8,4		27,4	59,0							5,3
	12,89	0,22	32,17	51,98							10,36
54	7,8		25,5	55,1			6,7			4,9	
	12,66	0,20	31,68	51,37			10,41			7,75	
55	7,6		21,2	45,4			20,4			5,4	
	12,48	0,20	26,65	42,83			32,06			8,64	
56	7,5		21,0	45,0			20,2			5,3	1,0
	12,14	0,20	26,01	41,83			31,28			8,36	2,06
57	5,7		21,0	45,0	1,8	0,2	20,0			5,3	1,0
	9,11	0,22	25,79	41,48	3,82	0,28	30,71			8,29	2,05
58	5,6		20,8	44,6	1,8	0,2	19,8			5,2	2,0
	8,72	0,21	25,19	40,53	3,76	0,28	29,97			8,02	4,03

Standardverfahren (außer Gläser Nr. 1, 4, 6-9, 15-18, 32, 35)

Die Edukte für je ($m_E =$) 150 g Glas wurden gemischt. Alle Gläser wurden auf gleiche Weise geschmolzen: Je 1/3 der Mischung wurde in einen Pt:Rh-(80:20)-Tiegel eingelegt. Die Mischung wurde für 10 min bei ($T_{h,1} =$) 1200 °C ($T_h =$ angewendete Temperatur zum Schmelzen homogener Gläser) im Schmelzofen vorbehandelt. Nach Entnahme des Tiegels erfolgte die Einlage des zweiten Drittels und es wurde nochmals so verfahren, bis die komplette Eduktmischung in den Tiegel eingelegt werden konnte. Danach wurde die gesamte Mischung je für ($t_m =$) 1,5 h bei ($T_{h,2} =$) 1450 °C geschmolzen.

Anschließend wurde das Glas auf eine Messingplatte ($T_{Pl,1} =$ RT) gegossen und konnte auf RT kühlen. Das erhaltene Glas wurde zur Homogenisierung gemahlen ($d_{\text{Partikel}} < 2$ mm) und erneut wie beschrieben vorgelegt und aufgeschmolzen, anschließend aber in eine auf ($T_{Pl,2} =$) 400 °C vorgeheizte Messingform der Maße (Länge l x Breite b x Glasvolumen-abhängige Höhe h) 105 x 27 x h mm³ zu Ausgangsglasblöcken gegossen.

Alternatives Verfahren für Gläser Nr. 1, 4, 6-9, 12-15, 29, 32:

Die Abweichungen vom Standardverfahren sind in Tabelle 3.5 zusammengefasst.

Tabelle 3.5: Änderungen beim Schmelzvorgang im Vergleich zum Standardverfahren

Für Gläser angegeben durch fortlaufende Nummer.

Glas	Änderungen im Vergleich zum Standardverfahren
1	$T_{h,2} = 1650 \text{ °C}$
2	$T_{h,2} = 1600 \text{ °C}$
4	Eduktmischung aus kommerziell erworbenen Glas und 5 Ma.-% B_2O_3
6	$m_E = 1000 \text{ g}$, gleichmäßig verteilt auf 5 Schmelzvorgänge
7	nach zweiter Schmelze aufgeteilt gegossen: <ul style="list-style-type: none"> - ~25 Vol.-% in H_2O (RT, $V_{H_2O} \gg V_{Glas}$) - ~25 Vol.-% auf Messingplatte ($T_{Pl,2} = RT$) - je ~17 Vol.-% in Messingform ($T_{Pl,2} = 400\text{°C}$) der Maße ($l \times b \times h \Rightarrow 20 \times 20 \times h \text{ mm}^3$)
8	$m_E = 300 \text{ g}$, 1 weiterer Ansatz ($m_E = 100 \text{ g}$) nicht gegossen, sondern im Tiegel gekühlt
9	$m_E = 300 \text{ g}$
15-18	$T_{h,1} = 300 \text{ °C}$, $T_{h,2} = 900 \text{ °C}$, $T_{Pl,2} = 300\text{°C}$
32	$T_{h,2} = 1650 \text{ °C}$
35	Eduktmischung aus kommerziell erworbenen Glas und 5 Ma.-% B_2O_3

Alternatives Verfahren für Gläser Nr. 5, 29 & 34 zur Herstellung eines „laminierten Glasmonolithen“:

Es wurden für die Gläser Nr. 4, 29 und 34 nochmals Eduktmischungen für je 150 g Glas hergestellt und in drei Pt/Rh-(80:20)-Tiegel gleichzeitig im selben Ofen nach Standardverfahren geschmolzen. Beim zweiten Gießen wurden die Gläser in Schichten (zuerst Glas Nr. 4, dann Nr. 29, zuletzt Nr. 34) übereinander in eine auf 400 °C vorgeheizte Messingform der Maße (Länge l x Breite b x Glasvolumen-abhängige Höhe h) $200 \times 60 \times h \text{ mm}^3$ gegossen. So konnte ein (im Folgenden sog.) „laminiertes Glasmonolith“ aus drei Glasschichten unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt werden.

3.2.3 Thermische Entspannung

Die Entspannung erfolgte auf Basis der DIN ISO 7884-8 [246].

Standardverfahren (ausgenommen Glas Nr. 7)

Zur Vermeidung thermischer Spannungen wurden die Ausgangsglasblöcke anschließend in einen auf 300 °C vorgeheizten Ofen überführt und folgendem Temperaturprogramm unterzogen (T_g nach DSC-Analyse, siehe Kapitel 4.1.4, 4.1.5, 4.2.1, 4.4.1 und 4.5.1):

- aufheizen mit 10 K/min auf $T = (T_g + 30 \text{ K})$
- halten von $T = (T_g + 10 \text{ K})$ für 5 min
- kontrolliertes Abkühlen mit 1 K/min im Bereich von $T_g + 10 \text{ K}$ auf $T_g - 100 \text{ K}$
- unkontrolliertes Abkühlen auf RT

Ein ähnliches Verfahren wird in der Literatur z. B. von Ehrhart *et al.* [247] verwendet, ebenfalls zur Untersuchung entmischender Gläser, allerdings im Temperaturbereich von $T_g + 50 \text{ K}$ bis RT. So konnte spannungsfreie (im Folgenden sog.) „Ausgangsglasblöcke“ bzw. „Ausgangsgläser“ erhalten werden.

Alternatives Verfahren für Glas Nr. 7

Abweichend vom Standardverfahren wurde je einer der aus Glas Nr. 7 gegossenen Glasblöcke auch mit 3 K/min bzw. 5 K/min im Bereich von $T_g + 30 \text{ K}$ auf $T_g - 100 \text{ K}$ kontrolliert abgekühlt. (Wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben wurde ein Teil der Glasschmelze des Glas Nr. 7 nach

dem Schmelzen in Wasser oder auf Messingplatte bei RT gegossen und in diesem Fall ganz auf die Entspannung verzichtet.)

Alternatives Verfahren für den laminierten Glasmonolithen:

Der laminierte Glasmonolith wurde nach Standardverfahren entspannt, die verwendete Temperatur richtete sich dabei nach dem T_g des Glases mit dem höchsten Wert (T_g nach DSC-Analyse).

3.2.4 Formgebung I

Standardaufteilung der Ausgangsglasblöcke (ausgenommen Glas Nr. 7)

Die spannungsfreien Ausgangsglasblöcke wurden durch Sägen wie folgt aufgeteilt (Abbildung 3.1).

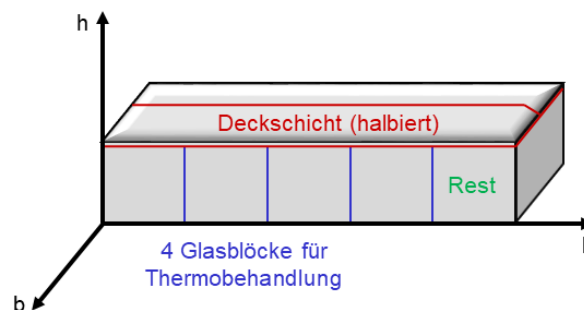


Abbildung 3.1: Schema eines spannungsfreien Ausgangsglasblocks und dessen Aufteilung.

- Entfernen der Deckschicht (restlicher Glasblock $h \geq 20$ mm), diese wurde halbiert zu zwei Glasstäben der Maße ($l \times b \times h$) $\sim 105 \times \sim 10 \times \sim 3$ mm³ → für polytherme Thermobehandlung
- min. 4 Monolithe der Maße ($l \times b \times h$) $\sim 20 \times 27 \times \sim 20$ mm³ → für isotherme Thermobehandlung
- 1 Rest des Standardglasblocks

Die Reste wurden dann je nach Bedarf für Analysen durch Sägen, Bohren oder Brechen und Mahlen weiter aufgeteilt in z.B.:

- Stäbe ($l \times b \times h = 12-25 \times 2 \times 1$ mm³) → für Dilatometrie, Untersuchung der Vorentmischung mittels N₂-Sorption nach saurer Extraktion und Bildgebungsverfahren
- Membranen ($l \times b \times h = \geq 5 \times \geq 5 \times 1-2$ mm³) → für XRD- und RFA-Analysen, zeitaufgelöste Thermobehandlung
- Granulat → für DSC/TG, (Pulver-)XRD, He-Pyknometrie, Viskosimetrie

Von Glas Nr. 6 wurde deutlich mehr Material benötigt, sodass mehrere solcher Glasblöcke gegossen wurden, die aber gleich aufgeteilt wurden, wobei auch der als „Rest“ bezeichnete Glasblock verwendet wurde.

Alternatives Verfahren für Ausgangsglasblock Nr. 7:

Der spannungsfreie Ausgangsglasblock Nr. 7 wurde vollständig in drei Blöcke im Verhältnis 2:1:2 aufgeteilt. Diese wurden dann entlang unterschiedlicher Raumrichtungen in ~ 1 mm dicke Membranen zersägt, wie in Abbildung 3.2 dargestellt:

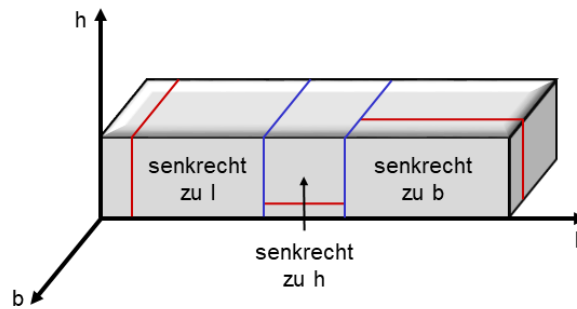


Abbildung 3.2: Schema eines spannungsfreien Ausgangsglasblocks und dessen Aufteilung für Glas Nr. 7. Aufgeteilt in drei Teile (blauen Trennlinien (—)) und anschließend in ~1 mm dicke Membranen zersägt entlang unterschiedlicher Ebenen (—) senkrecht zu den drei Raumachsen (Länge l , Breite b , Höhe h).

Die unterschiedlich gekühlten Glasmonolithe aus Glas Nr. 7 wurden dann je nach Bedarf für Analysen durch Sägen in:

- Stäbe ($l \times b \times h = 12-25 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$) → für Dilatometrie
- Granulat → für DSC/TG, (Pulver-)XRD, He-Pyknometrie

Alternatives Verfahren für den laminierten Glasmonolithen:

Der spannungsfreie laminierte Glasblock wurde nach Bedarf in Blöcke (variable Maße) aufgeteilt. Zylinder ($d \times h = 4 \text{ mm} \times \sim 7 \text{ mm}$) wurden mittels Hohlbohrer ausgebohrt. Dabei wurde immer darauf geachtet, dass senkrecht zu den Glasschichten gesägt bzw. gebohrt wurde, damit die Proben auch aus drei Glasschichten bestehen (Abbildung 3.3).

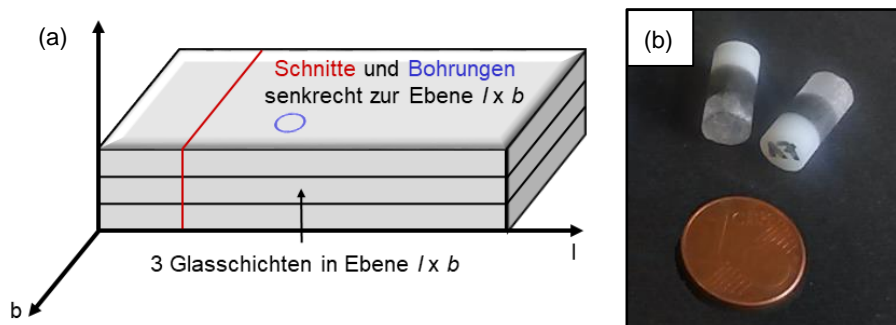


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des laminierten Glasblocks und ausgebohrte Zylinder
Links: Schematische Darstellung des laminierten Glasblocks aus den Gläsern (v. u. n. o.) Nr. 29, 34 und 4. Schnitte (—) und Bohrungen (○) erfolgten senkrecht zu den Glasschichten. Rechts: ausgebohrte Zylinder.

3.2.4 Thermobehandlung zur Phasenseparation

Da eine Vielzahl an Thermobehandlungen mit unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten durchgeführt wurde, soll hier nur die allgemeine Durchführung beschrieben werden. Die spezifischen Angaben sind im Ergebnis- und Diskussionsteil im Einzelnen aufgeführt.

Die Gläser wurden zur Phasenseparation im Ofen thermisch behandelt. Die Öfen wurden zuvor vorgeheizt. Da unterschiedliche Öfen verwendet wurden, wurden diese mit einem Thermometer mit NiCr-Ni-Mantelthermoelement kalibriert, so dass Abweichungen der Temperaturen durch Gerätefehler vermieden werden konnten.

Nach Ablauf der gewünschten Dauer der Thermobehandlung wurde der Ofen abgekühlt, im Bereich von $T_g + 30 \text{ K}$ bis $T_g - 100 \text{ K}$, um den T_g der Gläser wurde dabei kontrolliert mit 1 K/min

gekühlt um erneut das Auftreten von Spannungen im Glas zu vermeiden (analog zu Kapitel 3.2.2).

Zum Teil wurde mit einem Temperaturgradienten entmisch, Abbildung 3.4 zeigt das Temperaturprofil beispielhaft für eine maximale Temperatur von 710 °C und wie daraus der Temperaturbereich der Entmischung abgeleitet werden kann.

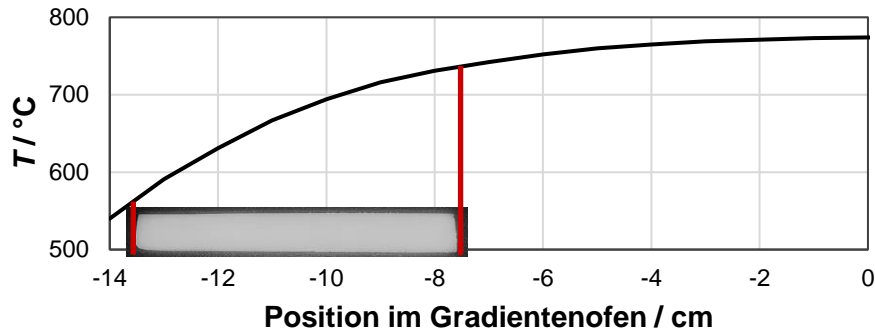


Abbildung 3.4: Angewendetes T-Profil des Gradientenofens.

8/26/66-Glasstab (Glas Nr. 8) nach Thermobehandlung für 24 h bei gezeigtem Temperaturprofil. Die Position „0 cm“ entspricht dem Ort mit der maximalen Temperatur (Mitte des Ofens).

Der Temperaturbereich der Entmischung kann aus der optischen Eintrübung und der bestimmten Position der Glasstäbe im Ofen mit Temperaturgradienten ermittelt werden. Aufgrund der Auswertung basierend auf optischen Änderungen ist der Fehler der Methode zwar relativ groß, gibt im relativen Vergleich doch einen guten Überblick über Trends.

3.2.5 Formgebung II nach Thermobehandlung

Aufteilung der thermobehandelten Glasmonolithe

Die so erhaltenen, phasenseparierten Glasmonolithen wurden durch Sägen, Bohren oder Brechen und Mahlen nach Bedarf aufgeteilt in:

- Stäbe ($l \times b \times h = 12\text{-}25 \times 2 \times 1 \text{ mm}^3$) → für Dilatometrie, selektive Extraktion und Bildgebungsverfahren
- Zylinder ($d \times h = 4 \text{ mm} \times \sim 7/12 \text{ mm}$) → für Dilatometrie, selektive Extraktion und Bildgebungsverfahren
- Membranen ($l \times b \times h = \geq 5 \times \geq 5 \times 1\text{-}2 \text{ mm}^3$) → für XRD- und RFA-Analysen und MAS-NMR-Spektroskopie, zeitaufgelöste Thermobehandlung, selektive Extraktion
- Granulat → für DSC/TG, (Pulver-)XRD, He-Pyknometrie, Viskosimetrie.

3.2.6 Saure Extraktion

Zur selektiven Entfernung der Boratphase wurden Stäbe, Zylinder oder Membranen der Gläser einer sauren Extraktion unterzogen. Zusätzlich wurden auch Stäbe, die aus den entspannten Ausgangsglasblöcken hergestellt wurden, einer sauren Extraktion unterzogen, um den Grad der Vorentmischung (unerwünschte, aber unvermeidbare Entmischung vor der eigentlichen Thermobehandlung) bestimmen zu können.

Zeit- und konzentrationsabhängige saure Extraktion

Zur Bestimmung der optimalen Extraktionsbedingungen für die saure Extraktion wurden Stäbe eines NBS (Nr. 5), NBS-Glas mit CaO-Additiv (Nr. 23) und eines Shirasu-Glas (Nr. 57) nach Thermobehandlung (Bedingungen im entsprechenden Kapitel angegeben) bei 30 bzw. 60 °C in 0,1 bzw. 3 N HCl (aq.) extrahiert. Die Lösung wurde mit 300 U min⁻¹ gerührt. Die monolithischen Proben wurden in einem Teflonkorb platziert. Während der Extraktion wurde regelmäßig (anfänglich alle 10 min. später stündlich oder seltener) je ein Stab je Glas entnommen, bei 120 °C getrocknet und der Massenverlust gravimetrisch bestimmt. Die monolithischen Proben wurden in einem Teflonkorb platziert.

Standardbedingungen

Die thermisch behandelten Gläser wurden zur Extraktion der Boratphase 72 h bei 60 °C in 0,1 N HCl (aq.) extrahiert. Die Lösung wurde mit 300 U min⁻¹ gerührt. Monolithische Proben und Granulat wurden in einem Teflonkorb platziert, Pulver (Mikroglaskugeln) wurden dispergiert und durch entsprechend Rühren der Lösung (mit 300 U min⁻¹) in Schwebelage gehalten. Anschließend wurden die Proben in H₂O gewaschen und für 72 h getrocknet. Der Massenverlust konnte gravimetrisch bestimmt werden.

3.2.7 Alkalische Nachbehandlung

Zur selektiven Entfernung des feindispersen Silica wurden die phasenseparierten und sauer extrahierten Gläser einer alkalischen Nachbehandlung unterzogen. Granulat wurde als Schüttung mit geringer Höhe in analoger Weise extrahiert. Pulver (Mikroglaskugeln) wurden dispergiert und durch entsprechend schnelles Rühren der Lösung in Schwebelage gehalten.

Zeitabhängige alkalische Nachbehandlung

Zur Bestimmung der optimalen Dauer der alkalischen Nachbehandlung wurden Stäbe eines NBS (Nr. 5) und eines Shirasu-Glases (Nr. 57) nach Thermobehandlung (Bedingungen im entsprechenden Kapitel angegeben) in 0,5 N NaOH (aq.) ausgelaugt. Die Lösung wurde mit 600 U min⁻¹ gerührt. Die monolithischen Proben wurden in einem Teflonkorb platziert. Dabei wurde regelmäßig (anfänglich alle 10 min, später seltener) je ein Stab je Glas entnommen, in H₂O bis zur Neutralität gewaschen, bei 120 °C getrocknet und der Massenverlust gravimetrisch bestimmt.

Standardbedingungen

Die Stäbe, Membranen oder Zylinder der phasenseparierten, sauer extrahierten Gläser wurden für 4 h bei 30 °C in 0,5 N NaOH (aq.) ausgelaugt. Die Lösung wurde mit 600 U min⁻¹ gerührt. Monolithische Proben und Granulat wurden in einem Teflonkorb platziert, Pulver (Mikroglaskugeln) wurden dispergiert und durch entsprechend Rühren der Lösung (mit 300 U min⁻¹) in Schwebelage gehalten. Anschließend wurden die Proben in H₂O gewaschen und bei 120 h getrocknet. Monolithische Proben wurden in einem Teflonkorb platziert. Diese Methode wurde für alle Proben angewendet. Bei Bedarf wurde der Massenverlust gravimetrisch bestimmt.

3.3 Charakterisierungsmethoden

3.3.1 Optische Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die optische Emissionsspektroskopie ist ein analytisches Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeiten (und darin gelösten Feststoffen). Die Methode wurde in dieser Arbeit hauptsächlich zur Charakterisierung der Zusammensetzung der alkalireichen Boratphase genutzt, nachdem diese bei der sauren Extraktion in Salzsäurelösung gelöst wurde. Es konnte aber auch die Zusammensetzung der säurebeständigen Phase und Ausgangsgläser bestimmt werden.

Zur Messung wird der Analyt vernebelt und in einem Argon-Plasma bei ca. 10000 K angeregt. Durch die thermische Anregung können Elektronen auf ein höheres Energieniveau gebracht werden. Anschließend fällt das Elektron in den energetischen Grundzustand zurück (Relaxation), wodurch ein Photon einer elementspezifischen Wellenlänge emittiert wird. So entsteht eine Strahlung, die nach spektraler Auftrennung mittels CCD-Detektor (**Charge-Coupled Device**) analysiert werden kann. Aus der Linienintensität kann die Konzentration des Analyten ermittelt werden. Zur Kalibrierung werden zuerst spezielle Kalibrierlösungen vermessen.

Da die alkalireiche Boratphase in HCl (aq.) gelöst werden kann, wurden die Proben lediglich mit H₂O verdünnt (1:25 bis 1:100) und dann gemessen. Zur Messung der beständigen Phase mussten die Gläser ($m = 25$ mg) zuerst in 0,1 M KOH (aq., $V = 50$ ml) bei 30 °C für 168 h unter Rühren aufgelöst werden und wurden anschließend ebenfalls mit H₂O (reinst) verdünnt (1:50). Zur Bestimmung der Ausgangsglaszusammensetzung musste das Glas zuerst hydrothermal aufgeschlossen werden. Dazu wurden ca. 50 mg Probe in 8 ml einer Mischung aus 48 %iger HF (aq.), 35 %iger HCl (aq.) und 69 %iger HNO₃ (aq.) im Verhältnis 2:3:3 bei 220 °C für 6 h in einer Mikrowelle (Multiwave 3000 der Fa. Anton Parr) aufgeschlossen. Die Aufheizzeit betrug 10 min und die Abkühlzeit 15 min. Anschließend wurde mit H₂O (reinst) 1:50 verdünnt. Es wurde darauf geachtet, dass kein Niederschlag ausfällt. Zur Kalibrierung wurde der Multielementstandard S1 (Fluka TraceCert) genutzt. Die Messung erfolgte im Gerät OPTIMA 3000 der Fa. Perkin Elmer. Der Messfehler beträgt allgemein ± 1 Mol-%. Bei der Analyse aufgeschlossener Proben erhöht sich dieser mindestens bei SiO₂ auf $\pm 3 - 5$ Mol-% aufgrund der Verwendung von HF (Bildung von volatilem SiF₆) bzw. durch die Messung alkalischer Lösungen wegen der Verwendung von Glasbauteilen (z. B. Zerstäuberkammer) aus Silicatglas, die angegriffen werden können. Aus diesem Grund ist die Analyse alkalischer Lösungen mittels ICP-OES äußerst unüblich, i. d. R. werden die Lösungen vorher angesäuert oder mindestens neutralisiert. Dabei kann es aber entweder zu Bildung eines Niederschlags kommen, oder die Lösungen müssen soweit verdünnt werden, dass die Konzentration einiger zu analysierender Elemente unter die Nachweisgrenze sinken kann. Da eine Bestimmung der Zusammensetzung so nicht mehr quantitativ durchgeführt werden kann, wurde stattdessen ein erhöhter Messfehler von $\pm 3 - 5$ Mol-% an- und in Kauf genommen.

3.3.2 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)

Die Röntgenfluoreszenzanalyse ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung von Feststoffen. In dieser Arbeit wurde sie

genutzt, um die quantitative Zusammensetzung der hergestellten Gläser anhand von Glas-scheiben (1 mm Dicke) zu bestimmen.

Wird eine Probe mit Röntgenstrahlung bestrahlt, wird diese absorbiert, was zur Emission kern-naher Elektronen und damit zur Entstehung von Elektronenfehlstellen führt. Elektronen aus höheren Energieniveaus gehen dann in die Fehlstellen über (Relaxation); dabei wird Röntgenstrahlung emittiert (Fluoreszenz). Die so freigesetzte Strahlung ist elementabhängig, da die Energiedifferenz zwischen den Energieniveaus der Elemente elementspezifisch ist. Bevor die Strahlung mittels Detektors gemessen wird, muss sie allerdings an einem Kristall (bzw. an einem anderen regelmäßigen Gitter) gebeugt werden. Die Beugung erfolgt anhand der Bragg-Gleichung 3.8:

$$n \cdot \lambda = 2 d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (3.8)$$

wobei n die Beugungsordnung, λ die eingestrahlte Wellenlänge, d_{hkl} den Gitterabstand (mit den Indizes hkl für die Kristallflächen und damit entsprechend den ganzzahligen reziproken Achsenabschnitten der Fläche mit den Koordinatensystemachsen) und θ den Bragg-Winkel angibt. Die Quantifizierung erfolgt anhand der Intensität der elementspezifischen Röntgenspektren. Die Ergebnisse der Reinelemente wurden abschließend in die Oxidform umgerechnet.

Die Messung erfolgte an einem S4 Explorer der Fa. Bruker, das durch die Verwendung verschiedener Analysatorkristalle in der Lage ist, alle Elemente mit einer Ordnungszahl ≥ 5 (Bor) zu quantifizieren. Eisenfreie Proben wurden mit einer 9 mm-Maske und eisenhaltige Proben mit einer 18 mm-Maske gemessen. Die Messung erfolgte wellenlängendispersiv. Der Messfehler wird in Kapitel 4.1.2 diskutiert.

3.3.3 Röntgendiffraktometrie (XRD)

Röntgendiffraktometrie ist ein zerstörungsfreies Verfahren, das zur qualitativen und quantitativen Analyse kristalliner Spezies genutzt werden kann. Zum Teil kann es daher zur Struktur-aufklärung genutzt werden oder umgekehrt den röntgenamorphen Zustand glasiger Materialien nachweisen.

Die Methode beruht auf der Beugung und konstruktiven Interferenz von Röntgenstrahlen an verschiedenen Netzebenen von Kristallgittern. Da Kristalle eine Fernordnung und damit periodisch wiederholte Struktur aufweisen wirken sie als Beugungsgitter. Dies wird durch die Bragg-Gleichung 3.8 ausgedrückt (siehe Kapitel 3.3.2). Entspricht in dieser Gleichung der Term $2 d_{hkl} \sin(\theta)$ einem ganzzahligen Vielfachen der eingestrahlten Wellenlänge, tritt konstruktive Interferenz auf und die Strahlung wird gebeugt.

Da der Winkel der ausfallenden Strahlung dem der einfallenden Strahlung entspricht, wird gegen 2θ aufgetragen. Eine quantitative Analyse wird durch Zusatz einer definierten Menge kristallinen Materials (i. d. R. CaF_2) mittels Rietveldanalyse möglich [248].

Möglich ist mit dieser Methode auch die Analyse geordnet poröser Materialien durch die Messung des Winkelbereichs $\theta = 0,5 - 5^\circ$ (Röntgenkleinwinkelstreuung).

Zur Messung wurde ein Bragg-Brentano X-ray powder diffractometer D8 Advanced von Bruker mit Vantec500-2D-Detektor verwendet. Für einige Proben konnten so keine Signale gemessen werden, weshalb die Messung mittels deutlicher Erhöhung der Messzeit wiederholt wurde, dass Messungen deutlich besser auflösen kann. Die Geräte verwendeten als Röntgenquelle

eine Cu-Kathode mit der K_{α} -Linie bei 8,04778 keV (und einer Wellenlänge λ von 154,0590 pm). Winkel θ zwischen 2,5 und 40° wurden in 0,05° Teilschritten analysiert. Auch wenn die Ergebnisse in charakteristische Bindungsabstände umgerechnet werden können, um die Phasen zu identifizieren, hat sich der Vergleich mit Datenbanken als schnelle und einfache Analysemethode etabliert. Unter Zuhilfenahme der Software „Match! 3“ von Crystal Impact wurden die Daten mit den dahinterliegenden Datenbanken abgeglichen.

3.3.4 Dilatometrie (DIL)

Dilatometrie ist ein thermisches Analyseverfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen eines Materials sowie dessen thermischer Längenausdehnung.

Die Länge einer Probe einer bestimmten Geometrie (üblicherweise Zylinder oder Quader) wird dabei unter Anlegen eines Messtaster, der mit einer konstanten Kraft angedrückt wird, kontinuierlich beim Aufheizen der Probe gemessen. Durch Auftragung der relativen Längenänderung gegen die Temperatur der Probe kann die thermische Längenausdehnung gemessen werden. Daraus kann der thermischen Längenausdehnungskoeffizient (α_{TE} , in dieser Arbeit üblicherweise im Bereich von 100 bis 400 °C bzw. im Bereich linearer Ausdehnung in diesem Intervall) bestimmt werden. Die Glasübergangstemperatur (T_g) wurde entsprechend DIN ISO 7884-8 [246] bestimmt. Der dilatometrische Erweichungspunkt (T_d) entspricht nicht dem Erweichungspunkt anderer Methoden, z.B. T_{soft} aus kalorimetrischen Methoden, sondern der Temperatur, bei der das Glas unter der anliegenden Kraft komprimiert werden kann.

Verwendet wurden das Dilatometer DIL 402 C der Fa. Netzsch. Eine Anpresskraft von 15 cN und eine Heizrate von 5 Kmin⁻¹ (wenn nicht anders angegeben) wurden eingestellt und die Proben im Bereich von 25 bis max. 800 °C untersucht. Eine Kalibrierung mittels Kieselglaszylinder (12 bzw. 25 mm) wurde durchgeführt und von den Rohdaten subtrahiert, um die Ergebnisse um die Längenausdehnung des Gerätes zu korrigieren. Die gemessenen Proben hatten eine Grundfläche von min. 4 mm² und eine Länge von i. d. R. 12 bzw. 25 mm ($\pm 5\%$) um den Messfehler zu minimieren. Durch die Messung von Standardgläsern (der DGG, von Schott (Duran)) und Kalibriersubstanzen wurde der Gerätefehler bestimmt und eliminiert. Bei der graphischen Auftragung wurde allerdings auf die Korrektur des Gerätefehlers verzichtet, da hier Trends gezeigt werden sollen, die unabhängig vom Gerätefehler sind.

Die Genauigkeit der Methode beträgt ± 5 K, da auch die thermische Vorgeschichte und Strukturänderungen (z. B. äußert geringe Restspannungen nach Entspannung des Glases oder Phasenseparation während der Messung) einen Einfluss auf die Messergebnisse haben können.

3.3.5 Dynamische Differenzkalorimetrie mit gekoppelter Thermogravimetrie (DSC/TG)

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC, oder auch Differenz-Thermoanalyse, DTA) und Thermogravimetrie (TG) sind thermoanalytische Verfahren zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen verschiedenster chemischen und physikalischen Prozesse in Materialien. Gerade die Kombination aus der Messung energetischer (DTA / DSC) und gravimetrischer (TG) Änderungen erlaubt dabei die Unterscheidung zwischen physikalischen (oft keine

Massenänderung) und chemischen (oft mit Massenänderung) Prozessen. DTA und DSC sind dabei ähnliche Verfahren, die ineinander umrechenbar sind.

Dabei wird eine zu analysierende Probe einem definierten Temperaturprogramm unterzogen und die Temperatur der Probe gemessen. Gleichzeitig wird (im in dieser Arbeit angewendeten Ein-Ofen-Messprinzip) ein im zu untersuchenden Temperaturprogramm inerter Standard im selben Ofen erhitzt und auch dessen Temperatur gemessen. Parallel wird die Probe gewogen. Als Messsignal wird die Differenz der Temperatur von Probe und Referenz sowie die Änderung der Masse gegen die Temperatur aufgetragen. Findet in der Probe ein physikalischer oder chemischer Prozess statt, ist dieser entweder exotherm (Energie wird frei) oder endotherm (Energie wird aufgenommen), was eine Erhöhung (exotherm) bzw. Erniedrigung (endotherm) der Proben temperatur im Vergleich zur Referenz nach sich zieht. Abhängig von der Art des Prozesses ändert sich gleichzeitig die Masse der Probe. Bei der DSC wird der gemessene Temperaturunterschied anhand eines geeigneten Standards noch in eine Wärmemenge umgerechnet. Bei der kombinierten Betrachtung können u. a. folgende Prozesse identifiziert und die korrespondierenden Temperaturen (u. a. T_g , Kristallisationstemperatur T_{krist} , Schmelztemperatur T_m) identifiziert werden (Tabelle 3.6).

Tabelle 3.6: Auswahl detektierbarer Prozesse und Merkmale zur deren Unterscheidung in der DSC/TG.

Prozess	Ursache	Massenänderung	exotherm	endotherm
Schmelzen	physikalisch	nein		X
Kristallisation	physikalisch	nein	X	
Verdampfen	physikalisch	nein		X
Sublimation	physikalisch	ja		X
Glasübergang	physikalisch	nein	Stufe in endothermer Richtung	
Adsorption	physikalisch	ja	X	
Desorption	physikalisch	ja		X
Chemisorption	chemisch	ja	X	
Desolvatation	chemisch	ja		X
Redoxreaktion	chemisch	ja	X	X
katalytische Reaktion	chemisch	ja	X	

Verwendet wurden das kombinierte DSC/TG-Gerät STA 409 der Fa. Netzsch. Eine Heizrate von 10 Kmin^{-1} (wenn nicht anders angegeben) wurde eingestellt und die Proben im Bereich von 25 bis 1200 (bzw. max. 1600) °C untersucht. Als Referenz wurde Korund verwendet. Eine Basislinie wurde ermittelt, indem eine Messung ohne Probe durchgeführt wurde. Diese wird von jeder Messung subtrahiert. Es wurden je 30 mg Standard und Probe ($\pm 5 \text{ Ma.-%}$) eingewogen um den Messfehler zu minimieren. Durch die Messung von kommerziell erhältlichen Gläsern und Kalibriersubstanzen mit bekannten charakteristischen Temperaturen wurde außerdem der Gerätefehler bestimmt und eliminiert. Nur bei der graphischen Auftragung wurde allerdings auf die Korrektur des Gerätefehlers verzichtet, da hier Trends gezeigt werden sollen, die unabhängig vom Gerätefehler sind.

Der Messfehler der Methode beträgt $\pm 10 \text{ K}$, was aus der vergleichsweise hohen Heizrate resultiert. Ohnehin existiert ein methodisch bedingter Messfehler bei der Bestimmung des T_g zur Dilatometrie (und später erklärten Viskosimetrie) aufgrund der Verwendung völlig unterschiedlicher Messprinzipien. Dieser Fehler wird allerdings nicht gesondert berechnet, sondern üblicherweise durch Angabe der Messmethode für die Vergleichbarkeit impliziert [249].

3.3.6 Helium-Pyknometrie

Die (Helium-/He-)Pyknometrie ist ein zerstörungsfreies Verfahren zur Bestimmung der Dichte von Festkörpern. Diese wird dabei durch die Verdrängung von Gas oder Flüssigkeit bestimmt. Definitionsgemäß ist die Dichte ρ gleich der Masse m pro Volumen V (Gleichung 3.9).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.9)$$

Durch Einwaage einer bestimmten Probenmasse in einem Gefäß definierten Volumens und der resultierenden Menge an verdrängtem Gas durch das enthaltene Volumen an Probe, kann die Dichte der Probe bestimmt werden.

Verwendet wurde ein Pycnomatic ATC von Thermo Fischer Scientific. Dabei wird Helium als inertes Messgas verwendet. Eingewogen wurden mindestens 100 mg der Probe in einem Messbehältnis von ca. 2,7 cm³ Volumen, um den Messfehler (der bei sehr kleinen Massen (< 20 mg) ansonsten auf bis zu 40 % ansteigen kann) zu minimieren. Die Probe wurde vor der Messung granuliert. Die zulässige Standardabweichung wurde auf 0,25 % gesetzt und mehrere Messzyklen gefahren, bis mindestens vier davon innerhalb der festgelegten Standardabweichung lagen.

In Vorversuchen wurde darüber hinaus festgestellt, dass der Messfehler durch die thermische Vorgeschichte und die genaue Einwaage beeinflusst wird. Darüber hinaus ergab die Messung identischer Proben in verschiedenen Messdurchläufen ebenfalls einen Messfehler. Alle Fehler addiert liegt die Genauigkeit der Methode bei $\pm 0,05 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$.

3.3.7 Dynamische Rotationsviskosimetrie

Die dynamische Rotationsviskosimetrie dient zur Bestimmung des Viskosität-Temperaturverlaufs von Gasen, Flüssigkeiten und damit auch von Glasschmelzen.

Das zu untersuchende Glas wird dazu in einem inertem Tiegel erhitzt und geschmolzen. Von einem in der Schmelze befindlichen Rotor wird dann das Drehmoment bestimmt und daraus die dynamische Viskosität η temperaturabhängig bestimmt. Unter Zuhilfenahme der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) wird dann der Viskositätsverlauf (z. T. unter Zuhilfenahme des T_g nach Dilatometrie) an die Messpunkte angefügt.

$$\log \eta = A + \frac{B}{T - T_0} \quad (3.10)$$

Dabei stehen A , B und T_0 für Konstanten. Aus dieser Kurve können dann charakteristische Temperaturen bzw. Temperaturbereiche wie der T_g (bei $(\eta / \text{dPas}) = 13,3 \text{ dPas}$), Littleton-Erweichungspunkt T_{soft} (bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 7,6$), Verarbeitungspunkt T_v (bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 4$), Mindesttemperatur zum Schmelzen homogener Gläser $T_{\log\eta=2}$ (Temperatur bei der $\log(\eta / \text{dPas}) = 2,0$) und der Glaslänge (Differenz Temperatur bei $\log \log(\eta / \text{dPas}) = 3$ und $\log(\eta / \text{dPas}) = 7,6$) berechnet werden.

Verwendet wurde ein dynamisches Rotationsviskosimeter VIS 403S von TA Instruments. Die Messungen wurden in Kooperation mit und an der TU Ilmenau durchgeführt. Gemessen wurde zwischen Temperaturen von 660 bis 1330 °C (mindestens jedoch bei $\log(\eta / \text{dPas}) > 7,6$). Die Genauigkeit der Methode ergibt sich im Wesentlichen aus der Genauigkeit der Anpassung der

Messwerte an die Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (VFT-Gleichung) und der Extrapolation in den nicht-messbaren Bereich.

3.3.8 Kernspinresonanzspektroskopie bei Rotation im „magischen Winkel“ (MAS-NMR-Spektroskopie)

Kernspinresonanzspektroskopie dient der zerstörungsfreien Strukturaufklärung von Proben, in dieser Arbeit im speziellen von Gläsern. Die Strukturaufklärung erfolgt dabei durch die unterschiedliche chemische Verschiebung des zu messenden Kerns, die wiederum aus der chemischen Umgebung (Bindungspartner / benachbarte Gruppen) resultiert. Zur Auswertung wurden auf die einschlägige Literatur zurückgegriffen, z. B. [30, 38, 39, 120, 121, 180, 250].

Die Kernspinresonanz ist ein physikalischer Effekt, bei dem Atomkerne, die einem konstanten Magnetfeld ausgesetzt sind, elektromagnetische Wechselfelder absorbieren und emittieren können. Sie beruht auf der Larmorpräzession, also der Ausrichtung des Kernspins nach der Achse des angelegten Magnetfeldes. Die Resonanzfrequenz ist dabei proportional zur Stärke des Magnetfeldes an der jeweiligen Position des Kerns und dem gyromagnetischen Verhältnis (Verhältnis von magnetischem Dipolmoment des Kerns zum Spin des Kerns). Die Amplitude der Resonanz wiederum ist proportional zur Konzentration der korrespondierenden Art des Atoms. Da Amplitude und Resonanzfrequenz sehr genau gemessen werden können, ermöglicht die Methode sehr genaue Rückschlüsse auf die chemische Umgebung der untersuchten Kernart. Untersucht werden können üblicherweise folgende Isotope: ^1H , ^2H , ^6Li , ^{10}B , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{31}P , ^{35}Cl , ^{113}Cd , ^{129}Xe , ^{195}Pt u. a., solange es sich um Kerne handelt, die eine ungerade Protonen- und Neutronenzahl aufweisen.

Um eine Linienverbreiterung durch dipolare Wechselwirkungen und die chemische Verschiebung bei der Messung von Festkörpern zu verringern, werden die Proben bei Rotationsgeschwindigkeiten von bis zu 130 kHz um eine Achse gedreht, die um dem sog. „magischen Winkel“ im Bezug zur Magnetfeldrichtung gekippt ist.

Es wurde in dieser Arbeit das Spektrometer Avance III (400 MHz) von Bruker verwendet. Sofern Teilspektren gezeigt werden, wurden diese durch Dekonvolution mittels Gaußscher Verteilungsfunktion und Optimierung über die Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten.

3.3.9 Mößbauer-Spektroskopie

Bei der Mößbauer-Spektroskopie handelt es sich um ein zerstörungsfreies Analyseverfahren, das hauptsächlich der Unterscheidung von zwei- und dreiwertigem Eisen dient. Darüber hinaus können so Zinn, Antimon und Tellur nachgewiesen werden.

Zugrunde liegt die Ausnutzung des Mößbauer-Effekts, also der rückstoßfreien Kernresonanzabsorption von Gammastrahlung, und des Dopplereffekts, also der zeitlichen Stauchung bzw. Dehnung eines Signals während dessen Aussendung durch Erhöhung bzw. Verringerung der Entfernung zum Sender. So wird bei der Messung eine Modulation des Gammastrahlers durch Bewegung der Strahlungsquelle erzeugt und eine Probe durchstrahlt. Handelt es sich bei der Probe um ein Material, das Gammastrahlen absorbieren kann, so lässt sich ein materialabhängiges Transmissionsspektrum detektieren. Das aus der Elektron-Kern-Wechselwirkung resultierende Spektrum lässt dann nicht nur qualitative und quantitative Rückschlüsse zu, sondern auch eine Bestimmung der elektronischen Umgebung der Kerne und damit u.a. der

Oxidationsstufe [251]. Die Mößbauerspektroskopie dient vor allem der Analyse kristalliner Strukturen.

Die Messung erfolgte in Kooperation mit und an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster.

3.3.10 Optische Spektroskopie unter Verwendung von Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich (IR-Spektroskopie)

Die IR-Spektroskopie ist ein analytisches Verfahren, bei dem Strahlung im infraroten Wellenlängenbereich zur Strukturaufklärung verwendet wird.

Die Methode basiert auf der Strahlungsabsorption bestimmter Struktureinheiten in diesem Wellenlängenbereich. Die Strahlung liegt energetisch in einem Energiebereich, in dem sie Schwingungen von Molekülbindungen anregen kann. Die absorbierte Energie ist spezifisch für die jeweilige Bindung, so dass Rückschlüsse auf die Struktureinheiten möglich sind (qualitative Analyse). Die Stärke der Absorption kann außerdem zwischen Proben relativ zueinander verglichen werden, um quantitative Aussagen ableiten zu können. Die Messergebnisse werden Fourier-transformiert. Dadurch wird das Signal-Rausch-Verhältnis erhöht und die Messzeit dennoch verkürzt.

In dieser Arbeit wurde ein Festkörper FTIR Bruker Vector 22 von Bruker verwendet. Die maximale Auflösung beträgt 2 cm^{-1} . Messungen sind in einem Wellenlängenbereich von 600 bis 4500 cm^{-1} möglich.

3.3.11 Stickstoffsorption

Die Stickstofftieftemperatursorption, oder kurz Stickstoffsorption, ist ein zerstörungsfreies Analyseverfahren zur Bestimmung mikrostruktureller Eigenschaften wie spezifischer Oberfläche und, bei porösen Materialien, Porenweite(nverteilung) und Porenvolumen. Die Methode ist geeignet zur Bestimmung von Porenweiten von $0,35$ bis max. 100 nm und deckt daher den Bereich von Mikro-, Meso- und Makroporen (gemäß der Einteilung von Porengrößen entsprechend IUPAC [252]) ab.

Die Methode basiert auf der schrittweisen Ad- und Desorption von Stickstoff auf der Oberfläche des zu analysierenden Feststoffs und erfolgt bei der Siedetemperatur von Stickstoff ($T_b = 77\text{ K}$). In einem evakuierten Messgefäß von definiertem Volumen wird nach schrittweiser Stickstoffzugabe bzw. -evakuierung der Druck bestimmt. Abhängig vom analysierten Material wird eine bestimmte Stickstoffmenge adsorbiert. Die Menge des ad- bzw. desorbierten Stickstoffs ergibt sich dadurch als Funktion des Relativdrucks P/P_0 abhängig vom Sättigungsdruck P_0 bei 77 K . Das Ergebnis ist eine Sorptionsisotherme, die nach IUPAC (Abbildung 3.5) klassifiziert werden kann [252].

Alle Isothermen erreichen bei einem Relativdruck von $p/p_0 = 1$ einen Maximalwert. An diesem Punkt sind die Poren mit kondensiertem Stickstoff gefüllt. Typ I und II sind typisch für eine starke Affinität des Adsorptivs zum Adsorbens, die Kurve steigt am Anfang stark an. Für Feststoffe, die eine geringere Affinität haben, erhält man eine Isotherme vom Typ III oder V, bei der eine erhöhte Adsorption erst bei höheren Relativdrücken einsetzt. Typ II ist charakteristisch für die Adsorption an nicht- oder makroporösen Festkörpern. Bei Typ VI erkennt man eine

stufenweise Adsorption der einzelnen Lagen. Dies tritt bei Körpern mit sehr glatten Oberflächen auf.

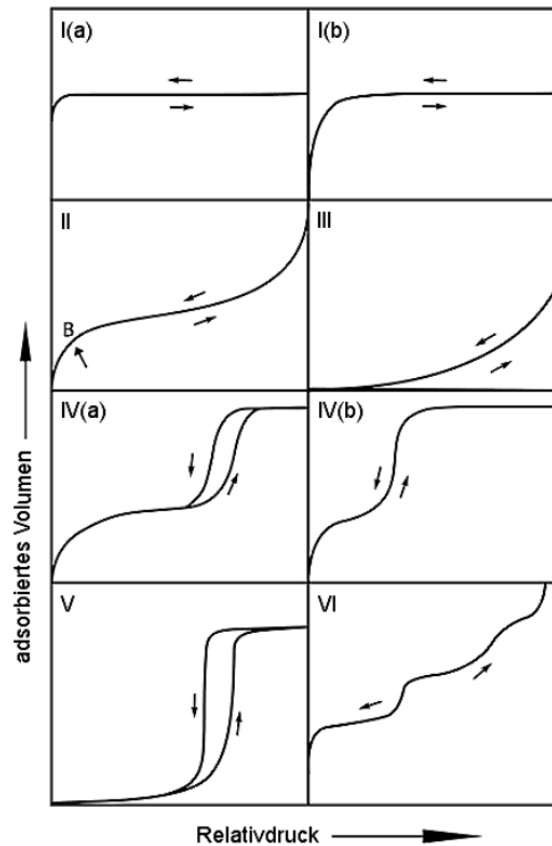


Abbildung 3.5: Klassifizierung der Sorptionsisothermen nach IUPAC
wie angegeben in [252].

Die zweistufige Adsorption, wie bei Typ IV und V zu erkennen, ist wiederum typisch für mesoporöse Festkörper. Kennzeichnend ist auch die Entstehung einer Hysterese zwischen dem Adsorptions- und dem Desorptionsast. Die große Stufe der Isotherme stellt dabei den Übergang von einer adsorbierten Lage über die Porenkondensation bis hin zur gefüllten Poren dar. Dadurch, dass die Adsorption und Desorption auf unterschiedliche Weise und deshalb bei unterschiedlichen Drücken stattfindet, ergibt sich die Hysterese, die dann nach IUPAC nochmals in einzelne Typen unterteilt werden kann (Abbildung 3.6).

Typ H1 repräsentiert dabei eine enge Verteilung einheitlicher Porenradien, Typ H2 hingegen steht für ein komplexes Porennetzwerk verbundener Poren unterschiedlicher Größe, H3 bis H5 repräsentieren für diese Arbeit nachrangige Strukturen wie plattenartige Mineralien (z.B. Ton) und sehr enge Schlitzporen (z. B. Aktivkohle).

Da die Methode auch die Bestimmung des Punktes vollständiger Mono- und Multilagenadsorption von Stickstoff erlaubt, eignet sie sich zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche. Während die Bestimmung der Mikroporenoberfläche aus dem t-plot erfolgt, wird für Meso- und Makroporen das BET-Modell verwendet [253].

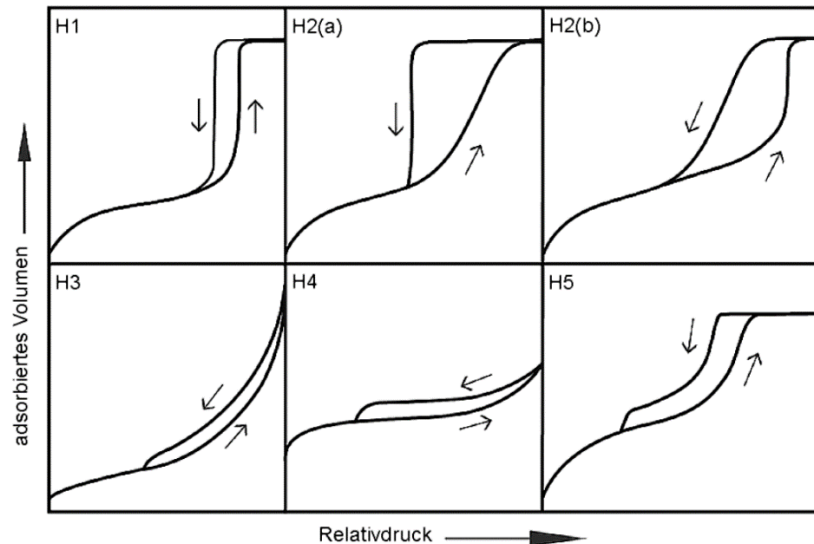


Abbildung 3.6: Klassifizierung der Sorptionshysteresekurven nach IUPAC
wie angegeben in [252].

Dieses Modell geht von Multischichten von Stickstoff auf der Oberfläche aus, die allerdings keine vollständige Bedeckung aufweisen. Die Berechnung erfolgt aus der adsorbierten Masse (Gleichung (3.11)):

$$\frac{1}{W(P/P_0 - 1)} = \frac{A + B}{T - T_0} + \frac{C - 1}{W_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad (3.11)$$

mit der adsorbierten Masse W , der adsorbierten Masse einer Monoschicht W_m und der Konstanten C , die ein Maß für das Verhältnis zwischen den Bedeckungen der einzelnen Schichten ist [254]. Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche erfolgt dabei aus dem linearen Bereich zwischen $p/p_0 = 0,05 - 0,3$ für den die Gleichung angepasst wird. Das (Gesamt)Porenvolumen wird bei einem Relativdruck von $0,95 - 0,98$ aus dem adsorbierten Volumen berechnet.

Zur Bestimmung des mittleren Porendurchmessers bzw. der Porendurchmesserverteilung gibt es verschiedene Methoden. Grundsätzlich kann der mittlere Porendurchmesser aus dem Relativdruck des maximalen P/P_0 -Anstiegs bestimmt werden. Zur genaueren Bestimmung dienen zwei Methoden:

Das **Barret-Joyner-Halenda-Modell** (BJH-Modell) basiert auf einer modifizierten Kelvin-Gleichung [254] und ist besonders geeignet für Poren im Meso- und Makrobereich (>10 nm). Die Kelvin-Gleichung (3.12)

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{-2 \sigma T_1}{R T r_m} \quad (3.12)$$

mit $p/p_0 =$ Relativdruck, $\sigma =$ Oberflächenspannung, $V_L =$ molares Volumen, $R =$ universelle Gaskonstante, $T =$ Temperatur, $r_m =$ Radius, stellt den Zusammenhang zwischen der Porenweite und dem relativen Druck bei konstanter Temperatur her, bei dem es zur Porenkondensation kommt. Allerdings ist diese Methode zur Bestimmung der Porenradienverteilung ungenau, da nur die Gasmenge, die in den Poren kondensiert und die nicht der gesamten Menge entspricht, betrachtet wird. Außerdem wird nicht der wirkliche Radius bestimmt, sondern nur der um die Adsorptionslagen verminderte Radius. In der optimierten BJH-Methode wird

deshalb die Gasmenge, die nicht aus der Porenkondensation stammt, über die Porenlänge und Oberfläche bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass die Poren bei einem relativen Druck von $P/P_0 = 0,95$ komplett gefüllt sind und daraus die unbekannt GröÙen berechnet werden können. Durch Kenntnis des Platzbedarfs des Adsorptivs und damit der Dicke der adsorbierten Lagen kann außerdem vom Radius der Kelvin-Gleichung auf den effektiven Radius geschlossen werden. Der Radius kann in den Durchmesser umgerechnet werden. Um die Porendurchmesserverteilung zu erhalten, wird nun einfach das Differential $dV/d\bar{d}_p$ gegen den Porendurchmesser \bar{d}_p aufgetragen.

Für Poren einer Größe < 10 nm eignet sich eher die DFT-Methode [255], die auf der Dichtefunktionaltheorie basiert. Hierbei wird im Unterschied zur BJH-Methode beachtet, dass die Dichte der adsorbierten Moleküle von der Stärke ihrer Wechselwirkung mit den Wänden und anderen Molekülen abhängig ist. Außerdem ist sie von der Porengröße abhängig, da Moleküle in kleinen Poren nicht so dicht gepackt werden können wie in größeren Poren. Unter Verwendung der Annahme monomodaler Porenradienverteilung können jetzt Modellisothermen für unterschiedliche Porenradien bestimmt werden. Die Gesamtisotherme kann dann durch die Summe der Produkte aus den „Einzelporen“-Isothermen und der Porenradienverteilung berechnet werden. Die Porenradienverteilung kann durch ein Invertierungsverfahren vorher aus der gemessenen Gesamtisotherme bestimmt werden.

3.3.12 Quecksilberporosimetrie

Eine weitere Methode zur Charakterisierung der Mikrostruktur ist die Quecksilberporosimetrie. Dabei können ebenfalls die Porenweite(nverteilung), spezifische Oberfläche und das Porenvolumen bestimmt werden. Die Methode ist geeignet [255] zur Bestimmung von Porenweiten von 3,6 bis min. 1000000 nm und deckt daher den Bereich von Meso-, Makro- (gemäß der Einteilung von Porengrößen entsprechend IUPAC [252]) sowie Supermakroporen (> 100000 nm) ab.

Die Methode basiert auf der speziellen Eigenschaft von Quecksilber, die meisten Oberflächen nicht zu benetzen. Daher muss Druck aufgebracht werden, um eine poröse Probe mit Quecksilber zu füllen. Daraus ergibt sich eine direkte Korrelation zwischen dem aufgewendeten Druck und der Größe der gefüllten Proben. Mittels der Washburn-Gleichung (3.13) kann die Porengröße abhängig vom aufgewendeten Druck berechnet werden.

$$p_0 = \left(\frac{2 \sigma}{r_p} \right) \cos \theta_K \quad (3.13)$$

Dabei gibt r_p den Porenradius, σ die Oberflächenspannung (hier 484 mNm^{-1}), p den aufgewendeten Druck und θ_K den Kontaktwinkel (hier 141°) an [255].

Weil das intrudierte Volumen abhängig vom Druck (und damit dem Porendurchmesser) bestimmt wird, lässt sich auch das Porenvolumen bestimmen. Die Porenoberfläche (A_{spez}) kann aus diesen theoretisch nach Gleichung 2.6 (Kapitel 2.3.3) bestimmt werden. Diese Methode basiert allerdings auf der Annahme isolierter Zylinderporen und ist daher sehr stark fehlerbehaftet. Dieser Fehler sollte sich jedoch im relativen Vergleich von Systemen, die im selben Maße von der Annahme abweichen (wie z. B. interpenetrierende Poren, wie hier in dieser Arbeit betrachtet) aufheben und kann damit als relatives Maß genutzt werden.

Die Messung erfolgte am Poremaster der Fa. Quantachrome (v. a. für supermakroporöse Proben durch Verwendung des Supermakroporenmessprogramms) und dem Pascal 140/440 von Thermo Scientific. Eingewogen wurden je mindestens 100 mg. Der Fehler zwischen beiden Geräten beträgt laut Voruntersuchungen $\pm 5\%$ und ist damit deutlich kleiner als die Streuung um den mittleren Porendurchmesser, die nach Analyse aller aufgenommenen Messungen im Mittel $\pm 25\%$ beträgt (untersucht im folgenden Kapitel 4.1.10). Letzteres ist daher als Fehler der Messung angegeben. Die Angabe als relativer Fehler korreliert hier im Übrigen sehr gut mit dem mittleren Porendurchmesser, da die Porendurchmesserverteilung i. d. R. mit dem mittleren Porendurchmesser zunahm. Als mittlerer Porendurchmesser wird der Medianwert angegeben, sofern nicht explizit anders aufgeführt. Der Medianwert ist der Porendurchmesser, bei dem die Hälfte des Porenvolumens gefüllt ist ($d_{P,50}$). Die Streuung der mittleren Porendurchmesserverteilung ergibt sich dann zusätzlich aus dem Porendurchmesser, bei dem 10 % ($d_{P,10}$) bzw. 90 % ($d_{P,90}$) des Porenvolumens gefüllt sind.

3.3.13 Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie dient der vergrößerten optischen Darstellung von Objekten. Die Funktion eines Lichtmikroskops basiert auf der Vergrößerung eines Bildes durch mehrere Linsensysteme, dem Objektiv und dem Okkular. Durch das doppelte Linsensystem kann ein höherer Grad der Vergrößerung erreicht werden als durch eine einzelne Linse. Außerdem wird dadurch ein seitenkorrektes Abbild erzeugt. Eine Beleuchtungsquelle sorgt für die ausreichende Ausleuchtung des Objekts. Bei der Lichtmikroskopie ist die Auflösung durch die untere Wellenlänge des sichtbaren Lichts (~ 400 nm) limitiert.

Es wurde das Stereomikroskop Stemi3000 der Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH verwendet.

3.3.14 Rasterelektronenmikroskopie mit gekoppelter energiedispersiver Röntgenspektroskopie (REM-EDX)

Zur Abbildung der Erscheinung von Strukturen, die mittels Lichtmikroskop nicht aufgelöst werden könnten, wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht. Oft sind entsprechende Geräte mit einer weiteren Methode kombiniert, der energiedispersiven Röntgenspektroskopie, die im Wesentlichen der Röntgenfluoreszenzanalyse entspricht und der Aufklärung der quantitativen Zusammensetzung dient. Sie soll daher hier nicht weiter besprochen werden, abgesehen von der Erwähnung, dass durch die kombinierte Methode die genaue Analytik einer bestimmten nano- oder mikroskopischen Struktur (in dieser Arbeit der Porenwand) möglich ist. So ist auch die Abbildung eines 2D- oder 3D-Elementverteilungsbildes durch die Kombination beider Methoden möglich, was besonders bei der Darstellung unterschiedlicher Phasen in einem Bulkmaterial genutzt wird.

Durch die Verwendung von Elektronen statt Photonen als Strahlungsquelle kann die Auflösung um bis zu Faktor 500 auf max. 1:1000000 erhöht werden. (Die Erhöhung der Auflösung ist jedoch durch die Genauigkeit der Fokussierung des Abtaststrahls limitiert und erreicht nur bei modernen Transmissionselektronenmikroskopen die Beugungsgrenze.) Die Bildgebung basiert hier auf der Rückstreuung der Elektronen an der Probenoberfläche und damit der Abbildung der topologischen Beschaffenheit [1]. Gleichzeitig erfolgt eine Anregung von Elektronen in den Atomen, die zur Aussendung von Auger-Elektronen mit einer elementspezifischen

Energie führt. Somit ist sogar die Bestimmung der Zusammensetzung möglich. Auch kann die zweidimensionale Verteilung von Elementen unterschiedlicher Masse so abgebildet werden. Ein unterschiedlicher Massenschwächungskoeffizient unterschiedlich zusammengesetzter Phasen ermöglicht darüber hinaus ggf. die Unterscheidung verschiedener Phasen durch unterschiedliche Graustufen.

Die Aufnahmen wurden an den Geräten Jeol JSM 6300 der Fa. Jeol bzw. einem Nova 200 Nanolab der Fa. FEI Company durchgeführt. Da es sich um Proben handelt, die elektrisch nichtleitend sind, wurden diese vorher mit Gold (ohne EDX-Messung) bzw. Kohlenstoff (mit EDX-Messung) bedampft. Noch davor wurden die Proben frisch gebrochen und anschließend die (gezwungenermaßen unregelmäßige) Bruchfläche analysiert. Zusätzlich wurde die Probe mittels Kohlenstoff- bzw. Silberleitpaste mit dem Probenträger elektrisch leitend verbunden. Es wurden Beschleunigungsspannung zwischen 7 und 15 kV verwendet.

Bezüglich der EDX-Messungen ist zu beachten, dass die gemessene Zusammensetzung sich aus einer Anregungsbirne von einer elementabhängigen Tiefe unter der Anregungsfläche ergibt, weshalb Messungen für Phasen kleinerer Geometrie stark fehlerbehaftet sein können.

3.3.15 Rasterelektronenmikroskopie unter kontrollierter Umgebung (ESEM)

Wie der Name schon sagt, handelt es sich bei der „**En**vironmetal **S**canning **E**lectron **M**icroscopy“ (dt. ungefähr = Rasterelektronenmikroskopie unter kontrollierter Umgebung) um ein der „reinen“ Rasterelektronenmikroskopie ähnliches Verfahren, bei dem allerdings nur die Elektronenstrahlerzeugung im Hochvakuum stattfindet. In allen anderen Bauteilen liegt nur ein leichtes Vakuum an, was die Probenpräparation dahingehend ändert, dass keine Beschichtung notwendig ist und damit die Darstellung von Phasenkontrasten erleichtert wird. Ansonsten wurde wie in Kapitel 3.3.14 mit den Proben verfahren.

Die Messungen wurden in Kooperation mit um am Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS) in Halle (Saale) an einem ESEM XL 30 FEG der Fa. Philips durchgeführt.

3.3.16 Röntgentomographie (XRM)

Die Röntgentomographie (engl. **X**-ray **M**icroscopy) ist ebenfalls ein bildgebendes Verfahren, das zur Darstellung der Mikrostruktur verwendet wird. Röntgenstrahlung der Wellenlänge 0,1 bis 10 nm wird hier zur Analyse verwendet. Die kleine Wellenlänge bietet, ähnlich zur Elektronenmikroskopie, aber in noch stärkerem Maße, die Möglichkeit einer höheren Auflösung als andere bildgebende Verfahren.

Im Unterschied zur Elektronenmikroskopie ist allerdings neben dem rasternden Betrieb auch eine transmittierende Messung möglich, die mittels CCD-Sensor orts aufgelöste Messungen erlaubt. Damit ist nicht nur eine zwei- sondern sogar eine dreidimensionale Darstellung der Mikrostruktur mehrphasiger Materialien möglich. Außerdem ist eine Leitfähigkeit der Probe (an sich bzw. durch Beschichtung) nicht notwendig.

Verwendet wurde ein ZEISS Xradia 810 Ultra der Fa. Carl Zeiss Microscopy GmbH (Deutschland). Die Untersuchungen erfolgten in Kooperation mit und am Fraunhofer-Institut für Mikrostruktur von Werkstoffen und Systemen (IMWS) in Halle (Saale).

4 Ergebnisse

4.1 Auswahl geeigneter Bedingungen zur Glasherstellung und -analyse

4.1.1 Kompensation der Borabdampfung beim Glasschmelzen

Um nach der Schmelze Gläser mit der gewünschten Zusammensetzung zu erhalten, wurde die Abdampfung von Glaskomponenten während des Schmelzvorgangs quantifiziert, um den Verlust durch entsprechend erhöhte Zugabe auszugleichen. Dazu wurden die Temperaturprofile der Schmelzvorgänge in der simultanen Thermoanalyse nachgestellt (Abbildung 4.1).

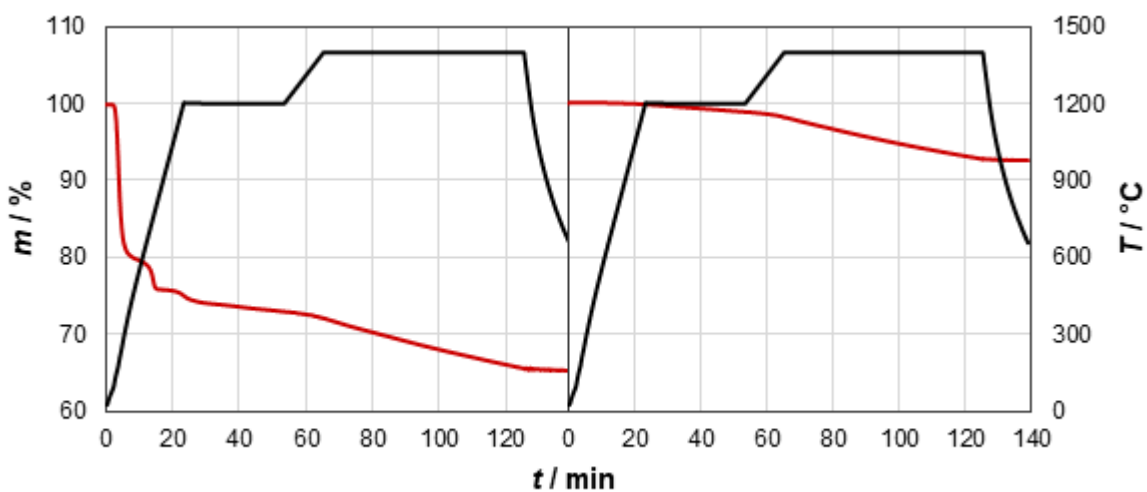


Abbildung 4.1: Thermogravimetrie des angewendeten, zweistufigen Schmelzprozesses

am Beispiel der Eduktmischung zur Herstellung von 8/26/66-Glas; (—) Temperaturverlauf, (—) Thermogravimetrie. Die Messung erfolgte analog zur Schmelze in einem Platintiegel mit Deckel; links Einschmelzen, rechts 2. Schmelze zur Homogenisierung

Zu beachten ist, dass im Gegensatz zum „echten“ Schmelzvorgang hier kontrolliert von 25 auf 1200 °C geheizt wurde. Im vorgeheizten Ofen erfolgt dieser Aufheizvorgang unkontrolliert. Die Zuordnung der Signale für den Massenverlust kann anhand der Messung der Einzelkomponenten erfolgen (Abbildung 4.2).

Ein Teil des Materials verdampft zwischen 100 und 400 °C. Dabei handelt es sich im Wesentlichen um die (mehrstufige) Abgabe gebundenen Kristallwassers von B_2O_3 [256]. Der deutlich größere Massenverlust beim Aufheizen auf 1200 °C kann daher zusätzlich auf die Freisetzung von CO_2 aus Na_2CO_3 zurückgeführt werden. Deutlich sichtbar ist ein zunehmender Massenverlust in beiden Schmelzvorgängen ab 1300 °C. Dieser kann auf eine verstärkte Abdampfung von B_2O_3 und/oder Na_2O in diesem Temperaturbereich zurückgeführt werden: Die Abdampfung von Bor erfolgt nach [256] besonders zwischen 1300 und 1500 °C und kann bis zu 30 % betragen, auch Na_2O verdampft weiterhin in diesem Temperaturbereich. Dies führt zum erhöhten Massenverlust in Abbildung 4.1 in diesem Temperaturbereich.

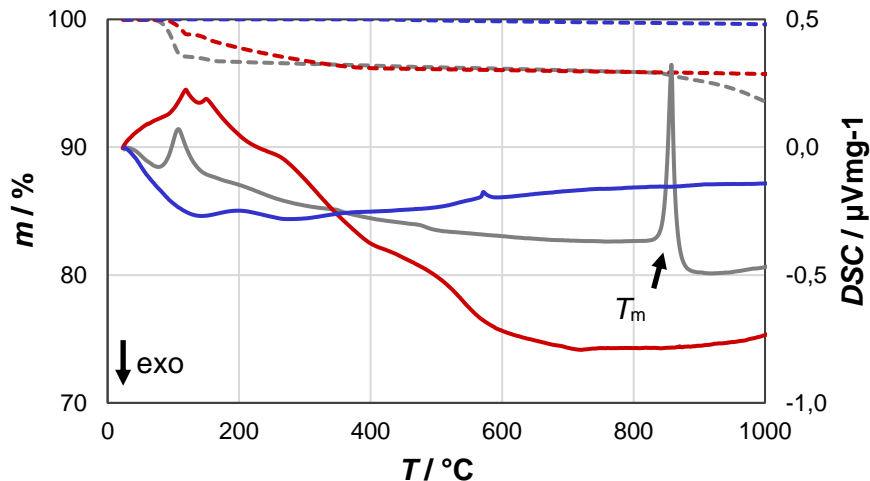


Abbildung 4.2: Ergebnisse der DSC/TG von Eduktchemikalien.

(—) DSC und (- - -) TG der eingesetzten Edukte Na_2CO_3 , B_2O_3 und Quarzmehl.

Verringern ließe sich eine solche Abdampfung nur, wenn die Schmelztemperatur geringer gewählt oder in einem geschlossenen System mit kontrolliertem Gasablass geschmolzen werden könnte. Um dies zu prüfen, wurden $T_{\log\eta=2}$ (Temperatur zum Schmelzen homogener Gläser, also in dieser Arbeit die Temperatur bei der die Viskosität der Schmelze $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$) aller Gläser nach der Methode von Flügel *et al.* [225, 257, 258] berechnet (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Berechnete Temperatur zum Schmelzen der Gläser.

Temperatur für $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$ ($T_{\log\eta=2}$) berechnet nach Flügel *et al.* [226, 257, 258].

Nr.	$T_{\log\eta=2} / ^\circ\text{C}$	Nr.	$T_{\log\eta=2} / ^\circ\text{C}$	Nr.	$T_{\log\eta=2} / ^\circ\text{C}$	Nr.	$T_{\log\eta=2} / ^\circ\text{C}$	Nr.	$T_{\log\eta=2} / ^\circ\text{C}$
1	1644	13	947	25	991	37	1259	49	1271
2	1578	14	* n.be.	26	922	38	1271	50	1238
3	1350	15	* n.be.	27	1195	39	1297	51	1222
4	1390	16	* n.be.	28	1140	40	1361	52	1208
5	1360	17	* n.be.	29	1136	41	1373	53	1123
6	1300	18	** 475	30	1377	42	1220	54	1145
7	1297	19	1181	31	1314	43	1243	55	907
8	1247	20	1084	32	1379	44	1242	56	903
9	1202	21	1241	33	1314	45	1249	57	930
10	1161	22	1234	34	1354	46	1252	58	921
11	1066	23	1186	35	1267	47	1254		
12	976	24	1127	36	1329	48	1264		

* n.be. = nicht berechenbar

** nach [259]

In der Regel liegen die berechneten Temperaturen zur Schmelze homogener Gläser ($T_{\log\eta=2}$, also die Temperatur bei der bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$) zwischen 1200 und 1400 °C. Um eine optimale Gießfähigkeit der Schmelze zu erreichen und eine einheitliche thermische Geschichte für die Glasschmelze (fast) aller Gläser festzulegen, wurde eine noch höhere Temperatur zum Schmelzen gewählt (i. d. R. 1450 °C). Außerdem sollten für die Vergleichbarkeit alle Gläser gleichbehandelt werden, weshalb das Schmelzprogramm aus Abbildung 4.1 für fast alle Gläser (außer Nr. 1, 15 – 18, 32, siehe Kapitel 3.2.2, „Schmelzen der Gläser“) angewendet und die Abdampfung von Na_2O und B_2O_3 danach kompensiert wurde.

Insgesamt betrug der Massenverlust im Bereich $> 1300\text{ °C}$ bei beiden Schmelzvorgängen je 7 Ma.-%, was bezogen auf den enthaltenen Boroxidanteil einem Verlust von 14,2 Ma.-% entspricht. Es wurden daher 15 Ma.-% B_2O_3 (bezogen auf die Einwaage von B_2O_3) zusätzlich zugegeben.

Im Zusammenhang mit der Auswertung des Schmelzprozesses soll auch erwähnt werden, dass sich das verwendete $\text{FeO}(\text{OH})$ bei ca. 260 bis 280 °C unter Wasserverlust zu Fe_2O_3 umwandelt [260], weshalb im Folgenden vom Zusatz von Fe_2O_3 gesprochen wird.

4.1.2 Bestimmung der Zusammensetzung mittels RFA

Anmerkung: Die Ergebnisse dieses Kapitels entstanden in einer Kooperation mit Dr. M. Weiss und sind daher z. T. so auch in [261] enthalten.

Um die Zusammensetzung der Gläser zu überprüfen, wurde RFA verwendet. Gerade die Abdampfung in den Randschichten der Glasblöcke kann zu einer signifikanten Änderung der Zusammensetzung führen. Daher sollte die Dicke dieses Bereichs bestimmt werden, um daraus resultierende Messfehler zu vermeiden. Es wurde deshalb ein Glasblock speziell für diese Untersuchungen präpariert und charakterisiert (siehe Kapitel 3.2.4, „Formgebung I“) Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.3 zusammengefasst.

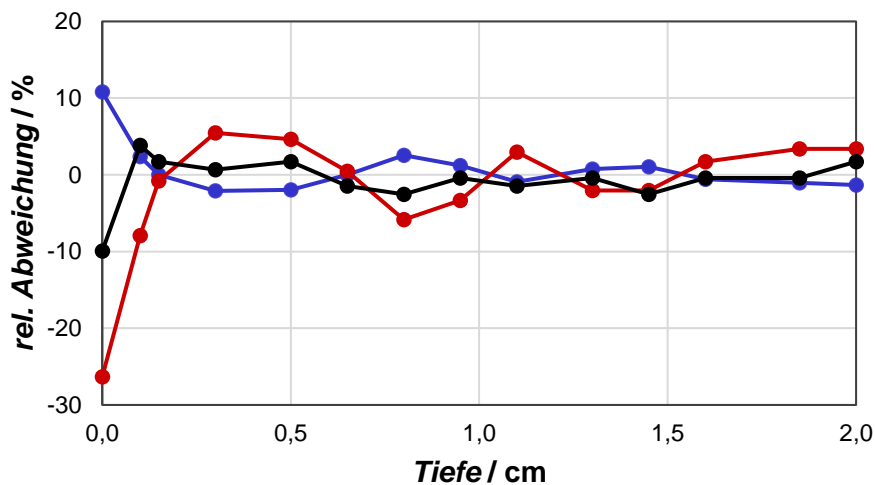


Abbildung 4.3: Profil der ortsabhängigen Zusammensetzungsbestimmung mittels RFA.

Relatives Abweichung des Messwerts vom Mittelwert von (—) Na_2O , (—) B_2O_3 und (—) SiO_2 in einer Raumrichtung (l) eines 8/26/66-Glasblocks (Nr. 8). Die relativen Abweichungen beziehen sich auf den Mittelwert aller Messpunkte der jeweiligen Komponente. Die Tiefe Null entspricht der Glasblockoberfläche [261].

Unabhängig davon, ob es sich um die Luftseite oder eine an die Messingform grenzende Seite des Glasblocks handelt, ergaben sich ähnliche Profile, sodass dieses Ergebnis exemplarisch für alle Raumrichtungen steht. Deutlich wird, dass an der Glasblockoberfläche signifikant weniger Na_2O und B_2O_3 gemessen werden, was auf Abdampfung der Glaskomponenten beim Abkühlen der Schmelze zurückzuführen ist. Die Messingform verhindert dabei offensichtlich nicht die Abdampfung. Ab einer Tiefe von 1,5 mm konnten nur noch Abweichungen von $\pm 5\%$, ohne klaren Gradienten, gemessen werden, diese relative Abweichung ab $> 1,5\text{ mm}$ kann also als Messfehler der Methode verstanden werden (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Fehlerabschätzung der Zusammensetzungsbestimmung mittels RFA

Anteil, Standardabweichung (s) der Messung, maximale Abweichung der Messung und jeweils resultierender Messfehler für Na₂O, B₂O₃ und SiO₂ ausgehend vom relativen Konzentrationsprofil (Abbildung 4.3).

Komponente	Anteil nach RFA / Mol-%	$s_{>1,5\text{ mm}}$ / %	Messfehler nach Standardabweichung / Mol-%	max. Abweichung / Mol-%	Messfehler nach max. Abweichung / Mol-%
Na ₂ O	7,8	± 1,5	± 0,12	± 2,6	± 0,20
B ₂ O ₃	26,3	± 3,4	± 0,89	± 5,5	± 1,44
SiO ₂	65,9	± 1,4	± 0,92	± 2,6	± 1,71

Daraus ergeben sich elementspezifische Messfehler für die RFA, die in dieser Arbeit bei der Bestimmung der Glaszusammensetzung angewendet werden können. Allerdings wurde dieser Fehler nicht für alle verwendeten Komponenten bestimmt, weshalb ein näherungsweise Messfehler der Methode von ± 1 Mol-% zugrunde gelegt wurde.

4.1.3 Bestimmung des Messfehlers der Thermoanalysen

Zur Bestimmung charakteristischer Temperaturen wurden Dilatometrie und DSC verwendet. Zur Dilatometrie standen zwei baugleiche Geräte zur Verfügung, die jedoch über unterschiedliche Probenhalterungen (DIL1: Korund, DIL2: Kieselglas) verfügten. Außerdem besteht zwischen Dilatometrie und DSC ein methodenbedingter Fehler, dem i. d. R. durch Nennung der angewendeten Messmethode Ausdruck verliehen wird. Allerdings wurden auch unterschiedliche Heizraten (wenn nicht anders angegeben: Dilatometrie 5 Kmin⁻¹, DSC 10 Kmin⁻¹) verwendet. Eine Erhöhung der Heizrate kann das Messergebnis zu höheren Temperaturen verschieben [187]. Außerdem weisen alle Messgeräte einen systematischen Fehler auf, der zur Vergleichbarkeit bestimmt werden sollte. Zur Bestimmung des Fehlers wurden verschiedene eigene und kommerziell erhältliche Gläser gemessen (Tabelle 4.3).

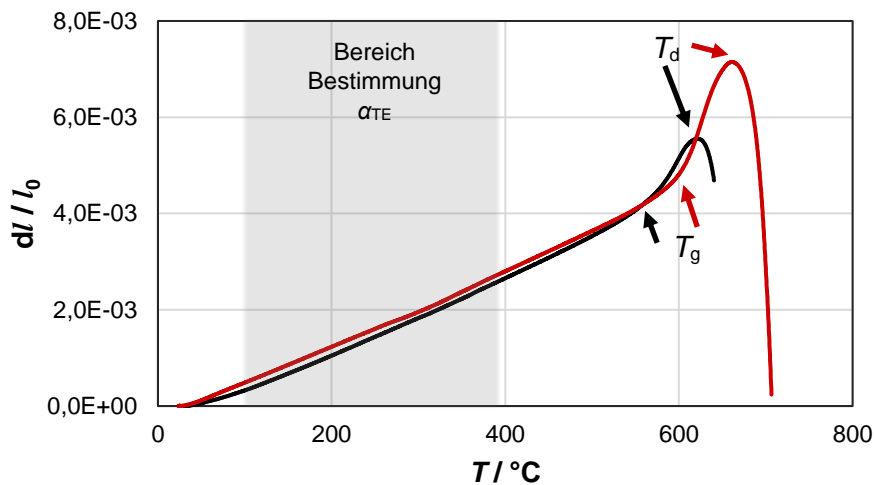
Dass sich die Verwendung unterschiedlicher Dilatometer nur auf die charakteristischen Temperaturen auswirkt, nicht aber auf den thermischen Längenausdehnungskoeffizienten, zeigt Abbildung 4.4 exemplarisch für Glas Nr. 57:

Aus den gemessenen Werten wurde ein temperaturabhängiger Korrekturfaktor bezogen auf das Dilatometer mit einem Probenhalter aus Kieselglas (DIL2) erstellt, um die Messungen beider Dilatometer vergleichen zu können. Der Bezug auf DIL2 erfolgte deshalb, da die Ergebnisse hier deutlich besser mit den Literaturwerten übereinstimmten. Der Messfehler beträgt dennoch ± 5 K min⁻¹ für dilatometrische Messungen. Die Verdopplung der Heizrate von 5 K min⁻¹ auf 10 K min⁻¹ allein kann eine Signalverschiebung von bis zu + 25 K begründen [187], der korrigiert wurde. Eine Kalibrierung der DSC mittels hochreiner Kalibriermetalle ergab eine systematische Abweichung zum Erwartungswert von ± 3 K (bei 400 °C) bis ± 5 K (bei 600 °C). Methodisch liegt zwischen Dilatometer und DSC insgesamt ein Fehler von max. ± 25 K vor, der in dieser Arbeit im Folgenden angenommen wird.

Tabelle 4.3: Vergleich verschiedener Thermoanalysen anhand ausgewählter Gläser.

T_g nach Literatur ($T_{g,Lit}$, Methode angegeben), Dilatometrie (unkorrigiert) an zwei baugleichen Dilatometern (DIL1: Probenhalter aus Korund; DIL2: Probenhalter aus Kieselglas) und/oder DSC von eigenen und kommerziell erhältlichen Gläsern [30, 214, 243, 244]. Für Glas Nr. 57 Angabe entsprechend der auch hier angewendeten Heizrate von 10 Kmin^{-1} [187].

Glas	$T_{g,Lit}$ / °C	Methode	Literatur	$T_{g,DIL1}$ / °C	$T_{g,DIL2}$ / °C	$T_{g,DSC}$ / °C
Duran®	525	Dilatometrie	[243]	510,8	-	537,5
Jenaer Geräteglas 20®	550	Dilatometrie	[30]	-	-	572,9
Standardglas-I	$537,5 \pm 1,5$	Dilatometrie	[244]	523,3	533,0	550,0
Standardglas-II	-	-	-	524,9	537,6	563,6
Kalk-Natron-Glas	-	-	-	512,8	-	538,3
Nr. 3 (7/21/72)	500-510	DSC	[214]	484,2	-	502,7
Nr. 8 (8/26/66)	-	-	-	441,4	452,9	454,3
Nr. 23	-	-	-	498,2	513,0	524,9
Nr. 24	-	-	-	522,1	-	551,4
Nr. 29	-	-	-	541,7	555,8	-
Nr. 40	-	-	-	416,3	430,8	438,6
Nr. 42	-	-	-	427,1	436,2	455,9
Nr. 43	-	-	-	434,1	446,0	456,1
Nr. 54	-	-	-	517,6	-	543,9
Nr. 55	-	-	-	580,6	596,3	603,2
Nr. 56	-	-	-	577,5	-	612,6
Nr. 57	600	DSC	[187]	579,0	601,9	601,0

**Abbildung 4.4: Dilatometrie von Shirasu-Glas Nr. 57**

nach Messung an unterschiedlichen Dilatometern (—: DIL1, Probenhalter und Stempel aus Korund; —: DIL2, Probenhalter und Stempel aus Kieselglas) unter gleichen Messbedingungen. Zur Messung wurde eine Heizrate von 5 K min^{-1} verwendet.

4.1.4 Optimierung der Entspannung von Glas

Beim Abkühlen von Glas nimmt dessen Viskosität zu. Die Temperatur des Glasblocks nähert sich der Umgebungstemperatur (z. B.: Platte und Form, in die gegossen wurde, T_{PL}) an. Die äußeren Bereiche kühlen dabei schneller ab, als das Innere des Glasblocks, wodurch ein Temperaturgradient in den Glasblöcken entsteht. Dies kann zu thermisch induzierten, mechanische Spannungen führen, wenn der Temperaturgradient zwischen Probenrand und dem Inneren des Glasblocks zu groß ist. Die thermische Spannung bildet sich auch in dilatometrischen

Messungen ab, wodurch die Bestimmung des T_g dann nur eingeschränkt möglich ist. Daher ist ein (zusätzlicher) kontrollierter Kühlvorgang notwendig, um das Auftreten dieser thermischen Spannung zu vermeiden. Die Optimierung des Kühlvorgangs – also die Bestimmung einer geeigneten Abkühlrate – ist folglich notwendig und wurde dilatometrisch geprüft. Zur Entspannung wird das Glas nochmal leicht über T_g erhitzt, kurze Zeit bei konstanter Temperatur gehalten und anschließend kontrolliert gekühlt (entsprechend [246]). An 9/22/69-Glas (Nr. 7) wurden zur Überprüfung unterschiedliche Kühlraten untersucht, die Ergebnisse sind in den Abbildung 4.5, Abbildung 4.6 und Tabelle 4.4 zusammengefasst.

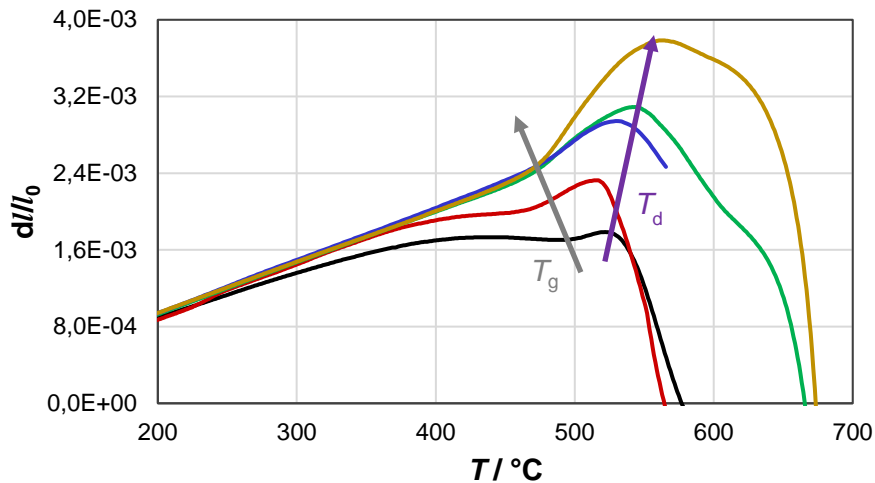


Abbildung 4.5: Dilatometrie von 9/22/69 (Nr. 7)

nach unterschiedlich schneller Abkühlung: Schrecken in Wasser (ca. 350 Kmin^{-1} , —); Abkühlen in kalter ($T = \text{RT}$) Messingform (ca. 10 Kmin^{-1} , —); kontrolliertes Kühlen im Ofen mit 5 Kmin^{-1} (—), 3 Kmin^{-1} (—) bzw. 1 Kmin^{-1} (—). Die Pfeile deuten die Entwicklung von T_g und T_d abhängig von der Abkühlrate an.

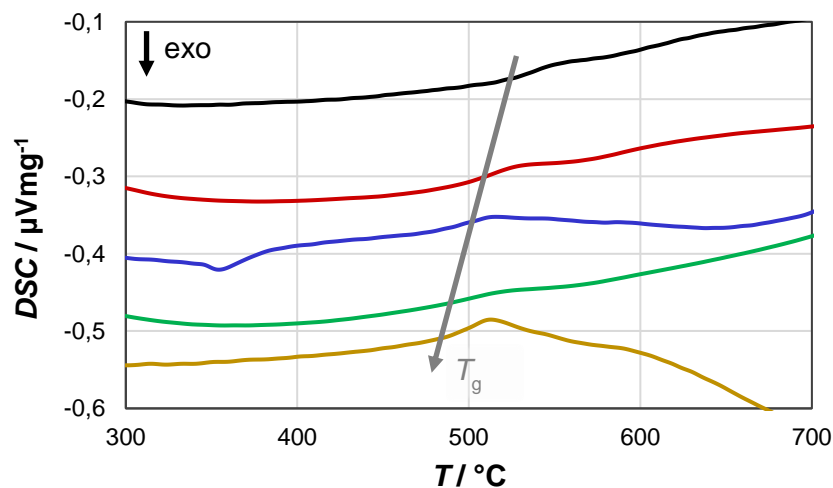


Abbildung 4.6: DSC von 9/22/69 (Nr. 7) nach verschiedenen Behandlungsschritten

DSC verschoben für eine verbesserte Übersichtlichkeit für Glas Nr. 7 nach unterschiedlich schneller Abkühlung: Schrecken in Wasser (ca. 350 Kmin^{-1} , —); Abkühlen in kalter ($T = \text{RT}$) Messingform (ca. 10 Kmin^{-1} , —); kontrolliertes Kühlen im Ofen mit 5 Kmin^{-1} (—), 3 Kmin^{-1} (—) bzw. 1 Kmin^{-1} (—). Der Pfeil deuten die Entwicklung von T_g abhängig von der Abkühlrate an.

Tabelle 4.4: Thermoanalysen und Stickstoffsorption von 9/22/69-Glas (Nr. 7) in Abhängigkeit der Kühlrate
 Abhängigkeit von T_g , T_d , der T_d-T_g -Differenz und des resultierenden Porendurchmessers (d_p nach selektiver Extraktion) von 9/22/69 (Nr. 7) in Abhängigkeit von der angewendete Kühlrate, jeweils nach angegebener Messmethode bestimmt. Die Angabe der Kühlrate als „ca.“ bezieht sich darauf, dass die exponentielle Kühlkurve im relevanten Bereich um T_g linear angepasst wurde und der Wert daher nur eine Näherung zur realen Kühlrate ist.

Kühlrate / Kmin ⁻¹	Dilatometrie			DSC	N ₂ Sorption
	T_g / °C	T_d / °C	$T_d - T_g$ / K	T_g / °C	d_p / nm
ca. 350	499	547	48	523	3,1
ca. 10	469	515	46	496	3,5
5	470	542	72	484	4,5
3	471	565	94	487	11,0
1	470	571	101	480	19,0

Deutlich wird eine starke Abhängigkeit der Messwerte charakteristischer Temperaturen von der angewendeten Kühlrate. So etwas wurde auch von Monahan *et al.* [262] für die fiktive Temperatur T_f im Glasübergangsbereich gezeigt, die mit dem hier bestimmten T_g korrespondiert [262, 263].

Bei der Dilatometrie liegen die Messergebnisse für Kühlraten ≤ 10 Kmin⁻¹ innerhalb des Messfehlers, aber die in Kapitel 4.1.3 bestimmten systematischen Abweichungen von ± 10 K zwischen Dilatometrie und DSC wird erst bei Kühlraten von 1 Kmin⁻¹ eingehalten. Gleichzeitig zeigt sich dann eine erhöhte Tendenz zur Vorentmischung, was nach Stolyar *et al.* [64] durch die Zunahme der Differenz zwischen T_g und T_d ersichtlich wird: Differenzen von 65 K indizieren dabei eine eventuelle Entmischung, ab 100 K eindeutig eine Entmischung in NBS-Gläsern, der Grad der Vorentmischung nimmt, aufgrund der längeren Verweilzeit oberhalb T_g , also mit abnehmender Kühlrate zu (Tabelle 4.4).

Zur besseren Vergleichbarkeit der Messwerte wird eine Kühlrate von 1 Kmin⁻¹ verwendet, die Verweilzeit innerhalb des Temperaturbereichs der Entmischung (15 min) allerdings bei der Zeitabhängigkeit der Entmischung als Korrektur berücksichtigt. Dennoch zeigt sich auch hier, dass eine Differenz zwischen Dilatometrie und DSC hinsichtlich der T_g -Bestimmung von bis zu 30 K auftreten kann und entsprechend der Korrektur (siehe Kapitel 4.1.3) bei der Datenauswertung berücksichtigt werden muss.

Für alle Gläser wurde der T_g zunächst aus der Messung an Glasresten mittels DSC gemessen, die nach dem Gießen noch im Tiegel haften geblieben sind, um das angewendete Temperaturprogramm zur thermischen Entspannung (v. a. die maximale Temperatur) für jedes Glas zusammensetzungsabhängig zu bestimmen. Nach der Entspannung und Formgebung wurde der T_g allerdings nochmals mittels DSC und DIL bestimmt, da die Messung von Bruchstücken aus Gießresten mit einem zusätzlichen, systematischen Fehler behaftet sein kann. Im Folgenden sind nur die T_g -Werte angegeben, die nach der Entspannung gemessen wurden.

4.1.5 Auswahl geeigneter Temperaturen für die Phasenseparation

Nach Heidenreich *et al.* [165] gibt es eine optimale Temperatur („obere kritische Opaleszenztemperatur“, T_{opt} [47]) für die Phasenseparation im Minimum thermodynamischer und kinetischer Hinderung der Phasenseparation, bei dem die Phasenwachstumsrate ein Maximum erreicht. Haller *et al.* [47] haben diesen Temperaturbereich für das NBS-System im gesamten Bereich der Mischungslücke bestimmt, dieser liegt i. d. R. knapp unter der maximalen Entmischungstemperatur der jeweiligen Glaszusammensetzung (T_{max} , nicht zu verwechseln mit T_{krit} ,

die sich auf das gesamte NBS-System bezieht) und ist für einige Gläser, die auch in ähnlicher Zusammensetzung in dieser Arbeit untersucht wurden, in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Tabelle 4.5: Zusammensetzung und „obere kritische Opaleszenztemperatur“ (T_{opt}) von NBS-Gläsern nach Haller *et al.* [47] für ausgewählte Gläser, die eine ähnliche Zusammensetzung wie verwendete Gläser haben.

Zusammensetzung nach [47] / Mol-%			ähnlich zum verwendeten Glas	$T_{\text{opt}} / ^\circ\text{C}$
Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂		
6,9	12,9	80,2	Nr. 2	694
6,3	20,0	73,6	Nr. 4	753
8,4	19,8	71,9	Nr. 3 / 4	721
9,3	20,9	69,8	Nr. 5 / 6	680
9,1	25,1	65,8	Nr. 8	710
8,3	29,4	62,2	Nr. 9 - 11	740
6,5	43,8	49,6	Nr. 15	738

Die Bestimmung der T_{opt} erfolgte dabei durch die optische Trübung der Gläser. Außerdem weicht die Glaszusammensetzung in [47] um bis zu 3 Mol-% von den verwendeten Gläsern ab, weshalb der Vergleich durchaus fehlerbehaftet sein kann. Dennoch geben sie einen Hinweis auf einen zur Untersuchung geeigneten Temperaturbereich. T_{krit} ist im NBS-System 755 °C.

Nach Nakashima und Kuroki [28] entmischen Shirasu-Gläser im Bereich zwischen 600 (ca. T_g) und 750 °C (ca. T_{krit}), also sollte deren T_{opt} ebenfalls in diesem Bereich liegen. Es wurden daher folgende Standardtemperaturen für die temperaturabhängigen Untersuchungen der Phasenseparation ausgewählt:

- eine Temperatur unterhalb T_{opt} (630 °C),
- zwei im Bereich für den T_{opt} angenommen werden kann (680 bis 730 °C) und
- (teilweise) eine vierte nahe T_{krit} von NBS-System (750 °C).

Allerdings können Additive den Temperaturbereich der Entmischung verändern. Im Fall der Mischung verschiedener Alkalioxide ist die Veränderung aufgrund des Mischalkaliefekts nicht linear und kann zu einer abgesenkten T_{krit} führen. Daher wurde die Entmischung verschiedener Gläser bei den gewählten Temperaturen optisch ausgewertet, die Ergebnisse sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Sofern Phasenseparation auftrat, konnte diese nur bei einer Temperatur von 680 °C in fast jedem Fall optisch festgestellt werden, einzige Ausnahme ist Glas Nr. 54. Wie später gezeigt wird, kann aber auch in diesem Fall Trübung bei 680 °C beobachtet werden, jedoch nicht innerhalb von 120 h. Deshalb sollte beachtet werden, dass eine optische Trübung erst bei Phasengrößen von 30 - 50 nm beobachtet werden kann. Bleibt das Glas unter den gewählten Bedingungen klar, ist bei der gewählten und niedrigeren Temperatur eine Phasenseparation nicht ausgeschlossen. Bei höheren Temperaturen ist aber eher davon auszugehen, dass die obere Entmischungstemperatur überschritten wurde und keine Phasenseparation aufgetreten ist. Aufgrund dieser Ergebnisse und einer deutlich erschwerten Handhabung der Gläser, die bei 730 °C entmischt wurden, z. B. durch starke Versinterung mit dem Sandbett, wurde eine Standardtemperatur von 680 °C für die zeitaufgelöste Untersuchung der Phasenseparation gewählt. Die verwendeten Temperaturen werden im Folgenden immer angegeben.

Tabelle 4.6: Auftreten von Trübung abhängig von der Temperatur der Phasenseparation

in verschiedenen, exemplarisch ausgewählten Gläsern. Angegeben sind auch die zusätzlichen Glaskomponenten neben Na_2O , B_2O_3 und SiO_2 . Leere Zellen stehen für Parameter, die bei dem entsprechenden Glas nicht angewendet wurden.

Glas	Zusätzliche Glas- komponenten	Auftreten von Trübung der Gläser nach Phasenseparation für 120 h bei $T =$			
		630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
Nr. 8	-	ja	ja	ja	ja
Nr. 19	-	ja	ja	ja	nein
Nr. 21	MgO	ja	ja	ja	
Nr. 23	CaO	ja	ja	ja	ja
Nr. 26	CaO	nein	ja	nein	nein
Nr. 27	BaO	nein	ja	ja	
Nr. 28	BaO	ja	ja	ja	
Nr. 38	Al_2O_3	ja	ja	ja	
Nr. 42	Fe_2O_3	ja	ja	ja	ja
Nr. 43	Fe_2O_3	ja	ja	ja	ja
Nr. 44	Al_2O_3	ja	ja	ja	
Nr. 47	Al_2O_3	ja	ja	nein	
Nr. 54	CaO, Al_2O_3	nein	nein	ja	
Nr. 55	CaO, Al_2O_3	nein	ja	nein	
Nr. 56	CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3	nein	ja	ja	
Nr. 57	K_2O , MgO, CaO, Al_2O_3 , Fe_2O_3	nein	ja	ja	nein

Erste Voruntersuchungen wurden darüber hinaus in anderer Reihenfolge der Materialherstellungsschritte durchgeführt: Zuerst wurden Glasmonolithe (1 mm x 2 mm x 20 mm) gesägt und diese dann thermisch behandelt. Dabei verrundeten sich die Stäbe und waren nicht mehr extrahierbar. Dies kann auf Oberflächenkristallisation zurückgeführt werden, die im folgenden Kapitel diskutiert wird. Daher wurde die Herstellungsreihenfolge so geändert, dass aus den Ausgangsglasblöcken zuerst kleinere Glasblöcke hergestellt werden, die dann nach der Phasenseparation zu Monolithen der gewünschten Größe gesägt wurden. Dadurch konnten die Gläser allerdings nach der Phasenseparation nicht abgeschreckt werden, sondern müssen kontrolliert abgekühlt werden, was in den Kapiteln 4.1.4 und 4.1.10 diskutiert wurde bzw. wird. Bei der thermischen Behandlung von Glaspulvern stört auch deren Sinterschwinden (Abbildung 4.7).

Deutlich wird, dass eine Komprimierung des Glaspulverpresslings knapp oberhalb T_g aber deutlich unterhalb T_d auftritt und nur auf Versinterung der Glaspartikel zurückgeführt werden kann. Wenn Granulat für andere Untersuchungen notwendig war, wurden die hergestellten Glasmonolithe gemörsert.

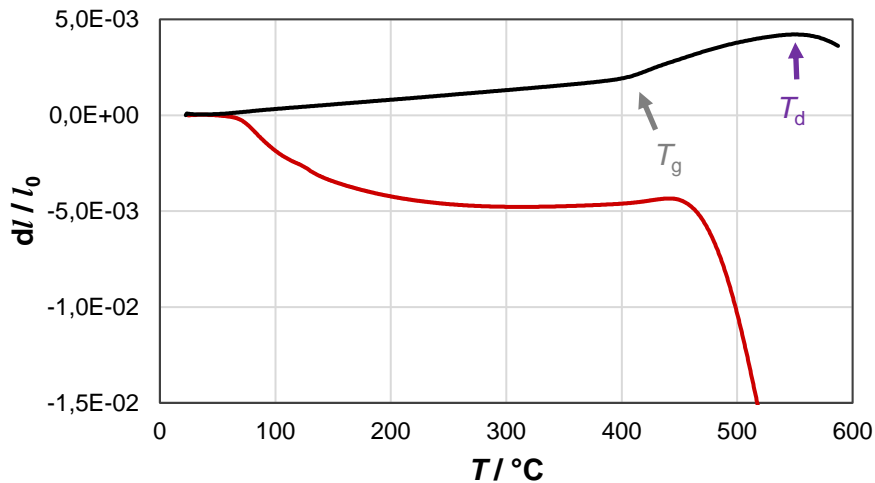


Abbildung 4.7: Dilatometrie von Glas Nr. 37
(unkorrigiert) als (—) Glasblock und als (—) Pulverpressling.

4.1.6 Entfernung der Randschicht entmischter Glasblöcke

Bei der Thermobehandlung zur Phasenseparation sind die Gläser Temperaturen ausgesetzt, die zu einer Kristallisation der Oberfläche oder der Abdampfung von Glaskomponenten von der Oberfläche führen können. Durch die Abdampfung kann die Zusammensetzung so geändert werden, dass sie nicht mehr innerhalb der Mischungslücke liegt, außerdem ist das Auftreten von Kristallisation an der Oberfläche denkbar. Beides kann also zu einer Versiegelung der Oberfläche führen, wodurch die entmischten Strukturen im Inneren der Probe nicht mehr ohne Weiteres zugänglich sind und eine Extraktion der löslichen Phase daher nicht möglich ist.

Eine Kristallisation der Oberfläche konnte elektronenmikroskopisch und durch Röntgendiffraktometrie an einigen Gläsern nach der Thermobehandlung festgestellt werden (Abbildung 4.8-b, roter Pfeil; c).

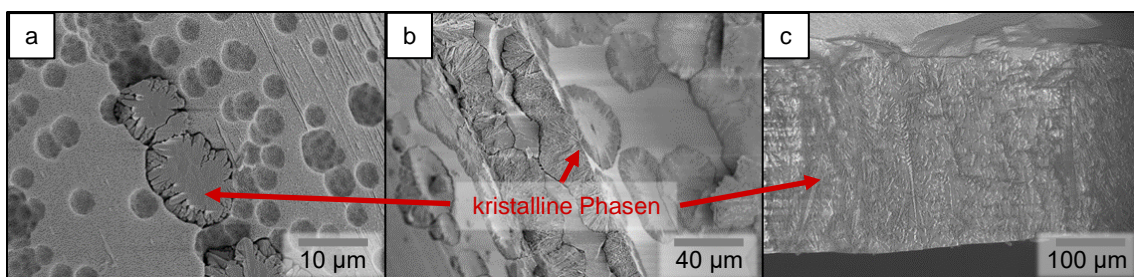


Abbildung 4.8: Mikrographen von kristallinen Phasen auf der Glasoberfläche gebildet nach Thermobehandlung.

Mikrographen der Oberflächen von (a & b) Al_2O_3 -haltigem Glas (Nr. 37) mittels REM und (c) NBS-Glas (Nr. 4 (& 35)) mittels ESEM nach Phasenseparation und selektiver Extraktion. Phasenseparation wurde durchgeführt bei (a) 630 °C für 24 h, (b) bei 680 °C für 24 h (c) 680 °C für 600 h. Bei (a & b) zusätzlich saure und alkalischer Extraktion. Extraktion (a & b) mit 0,1 N HCl bei 60 °C für 72 h und 0,5 NaOH bei 30 °C für 4 h.

Zur Entfernung der kristallinen Oberfläche wurden deshalb die Randbereiche der Glasmonolithen nach der Phasenseparation abgesägt. Die Vollständigkeit der Entfernung soll anhand von Glas Nr. 24 mittels XRD exemplarisch gezeigt werden (Abbildung 4.9).

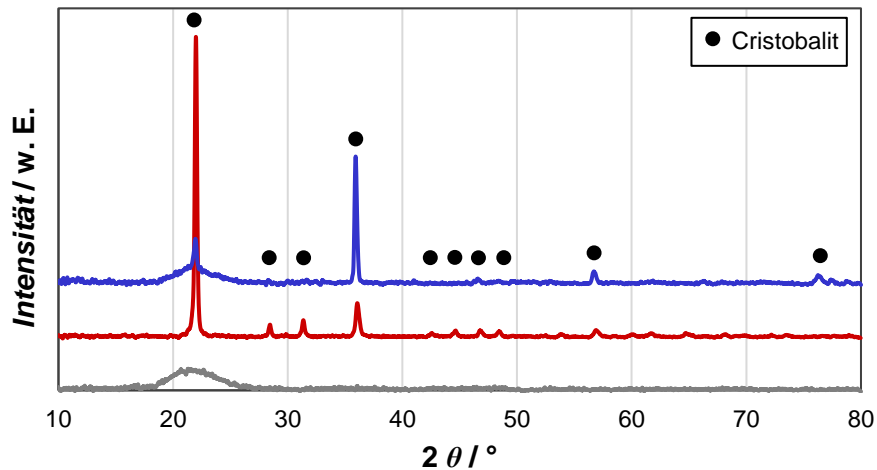


Abbildung 4.9: Diffraktogramm und Phasenanalyse von Glas Nr. 24.

XRD von entmischtem, CaO-haltigem Glas (Nr. 24) nach Phasenseparation (730 °C, 72 h): (—) Glas nach Entfernung der Oberfläche, (—) abgeplatzte Schicht bzw. (—) entfernte Randschicht.

Bei diesem Glas platzen schon bei der Thermobehandlung einige „Schuppen“ von der Oberfläche des Glases ab. Deutlich wird, dass die abgeplatzte Schicht rein kristallin ist, die entfernte Schicht aber teilweise kristallin und teilweise amorph. Die Struktur des Glasblock an sich war nach der Entfernung der Oberfläche röntgenamorph. Im Folgenden wurde von allen Gläsern eine mindestens 1,5 mm dicke Oberflächenschicht vor weiteren Untersuchungen entfernt. Aber auch in einigen dieser Glaskörper konnten kristalline Phasen mittels XRD nachgewiesen werden. Daher wurden alle hergestellten Proben mittels XRD untersucht.

4.1.7 Optimierung der Bedingungen der sauren Extraktion

Entmischte Gläser können bei der sauren Extraktion brechen, was besonders bei der in dieser Arbeit angestrebten Herstellung von porösen Glasmonolithen zu berücksichtigen ist. Daher wurden unterschiedliche Extraktionsbedingungen getestet, um diese Beeinträchtigungen zu vermeiden. Untersucht wurden dabei ein reines NBS- (Nr. 5), ein CaO-haltiges NBS-Glas (Nr. 23) und ein Shirasu-Glas (Nr. 57), da sie, außer Bariumoxid, alle in dieser Arbeit relevanten Glasbestandteile enthalten und somit in gewissen Grenzen auch eine Zusammensetzungsabhängigkeit untersucht werden konnte. Es wurde in allen Untersuchungen ein Feststoff-zu-Lösungsvolumen-Verhältnis ($m_{\text{Glas}}:V_{\text{Extraktionslösung}}$) von $< 1:1000$ verwendet, um den Einfluss von reaktionsbedingten pH-Wert-Änderungen so weit zu minimieren, dass er vernachlässigbar ist. Die Ergebnisse der Extraktionsversuche sind in Tabelle 4.7 und den Abbildungen Abbildung 4.10 bis Abbildung 4.12 zusammengefasst. Es werden zwei Möglichkeiten diskutiert, warum es zur Rissbildung in entmischten Glasmonolithen kommen kann.

Tabelle 4.7: Auftreten von Brüchen im Glas abhängig von der Zusammensetzung des Glases und den gewählten Extraktionsbedingungen

für Gläser Nr. 5, Nr. 23 bzw. Nr. 57. Um die Abhängigkeit von der Porengröße abschätzen zu können, wurde ein gerundeter Wert als ungefähre Phasengröße angegeben, der auf der Messung der Porosität mittels Quecksilberporosimetrie nach saurer und alkalischer Extraktion basiert. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Glas	Bedingungen Thermobehandlung T / °C / t / h	Auftreten von Brüchen bei den Extraktionsbedingungen					Phasengröße lösliche Phase d_{Ph} / nm
		$c_{HCl} = 3 \text{ N}$ t = 48 h (für T = 30 & 90 °C) bzw. 72 h (für T = 60 °C)			$c_{HCl} = 0,1 \text{ N}$ t = 48 h		
		T = 30 °C	T = 60 °C	T = 90 °C	T = 30 °C	T = 60 °C	
Nr. 5	entspannt	ja			nein		~10
	530 / 24	ja			nein	ja	~25
	580 / 24	ja			nein		~70
	630 / 120	nein		nein	nein	nein	~300
	680 / 120	nein	ja	nein	nein	nein	~1000
	730 / 120	nein		ja	nein	nein	~5000
	750 / 120	ja		ja	nein	ja	~150
Nr. 23	entspannt	ja				nein	~5
	630 / 120	nein				nein	~200
	680 / 120	nein				nein	~400
	730 / 120	ja				nein	1800-2300
	750 / 120	ja				nein	~2000
Nr. 57	entspannt	ja			ja	ja	~5
	680 / 120	nein			nein	nein	~300
	730 / 60	nein	ja	ja	nein	nein	300-450
	730 / 120	nein			nein	nein	~3200
	750 / 120	nein			nein	ja	~20

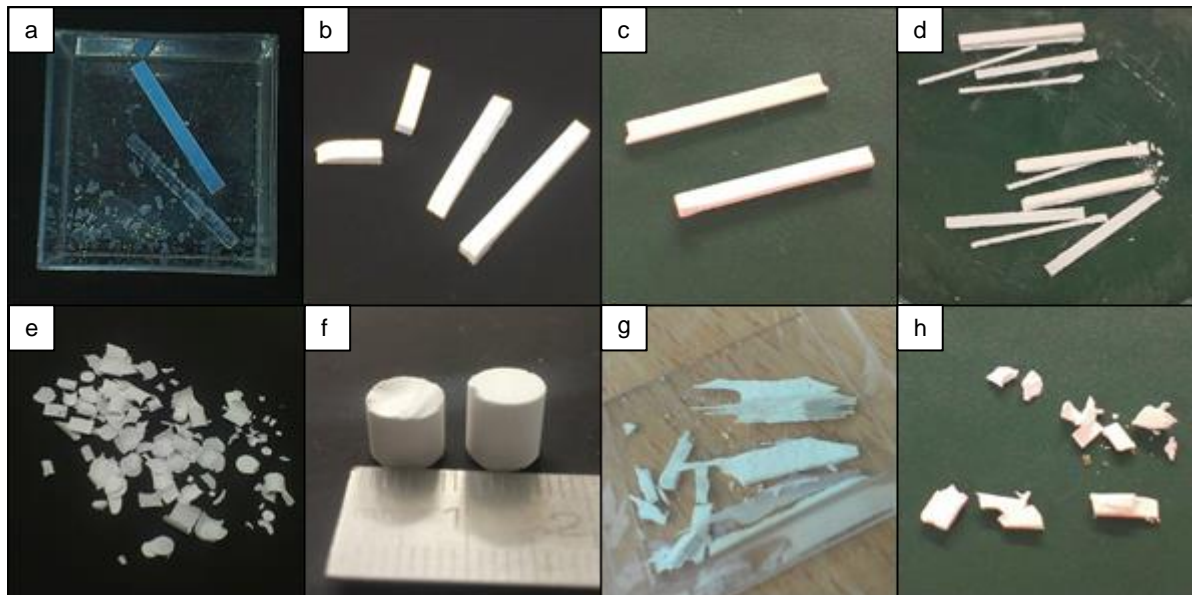


Abbildung 4.10: Abbildungen von porösem 8/21/71-Glas (Nr. 5) nach Extraktion mit varierten Parametern. 8/21/71-Glas (Nr. 5) nach (Thermobehandlung und) saurer Extraktion: entspannt, (a, unten) Extraktion mit 3 N HCl bzw. (a, oben) 0,1 N HCl; Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h und Extraktion mit (b) 3 N HCl bzw. (c) 0,1 N HCl; Thermobehandlung bei 730 °C für 120 h und Extraktion mit (d & e) 3 N HCl bzw. (f) 0,1 N HCl; Thermobehandlung bei 750 °C für 120 h und Extraktion mit (f) 3 N HCl bzw. (h) 0,1 N HCl. Extraktion mit 3 N HCl bei 30 °C für 48 h, mit 0,1 N HCl bei 60 °C für 48 h durchgeführt.

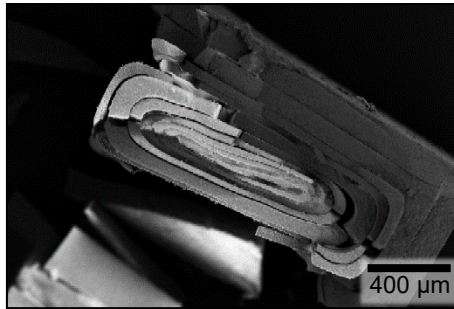


Abbildung 4.11: Mikrograph von porösem 8/26/66-Glas (Nr. 8).

Aufnahmen nach Thermobehandlung (bei 680 °C für 120 h) und saurer Extraktion (3 N HCl, 60 °C, 72 h) mittels REM.

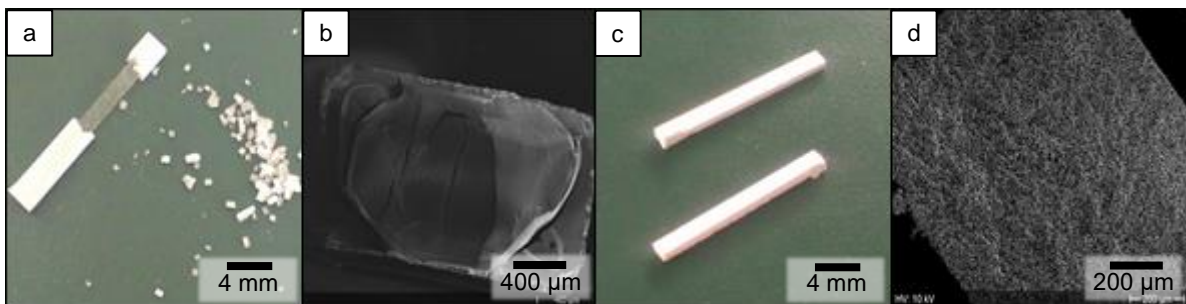


Abbildung 4.12: Mikrographen von porösen Shirasu-Gläsern (Nr. 57).

Shirasu-Glas (Nr. 57), nach (Thermobehandlung und) saurer Extraktion: (a) nach Entspannung Extraktion mit 3 N HCl; (b bis d) nach Thermobehandlung bei 730 °C für 60 h und Extraktion mit (b) 3 N HCl bzw. (c & d) 0,1 N HCl. Extraktion mit 3 N HCl bei 60 °C für 72 h, mit 0,1 N HCl bei 60 °C für 48 h durchgeführt. Anschließend wurden die Proben bei RT für 24 h getrocknet. Bilder b und d wurden mittels REM aufgenommen.

Zum einen kann nach Morimoto und Mackenzie [137] die Verwendung von Säuren, wie im VYCOR®-Prozess üblich, zur Extraktion von Alkaliionen aus der Silicatphase führen, wodurch mechanische Spannungen zwischen ausgelaugten und nicht ausgelaugten Bereichen des Glases entstehen. Die Tendenz dazu nimmt mit kleineren Porendurchmessern und höheren Extraktionstemperaturen zu [29, 46]. Im Gegensatz dazu konnten Takamori und Tomozawa [214] zeigen, dass dieser Trend ab einer bestimmten Porengröße wieder abnimmt und die Extraktionsrate sinkt, was durch die Zunahme der SiO₂-Konzentration in der Boratphase begründet wird. Dieser Mechanismus führt vor allem zum Bruch zwischen bereits extrahierten und noch nicht extrahierten Bereichen und kann daher für alle in Abbildung 4.10 und Abbildung 4.12 gezeigten, gebrochenen Materialien angenommen werden. Gleiches gilt auch für das in Abbildung 4.11 gezeigte Material, dass im gesamten Material Brüche aufweist. Zur Vermeidung kann statt Säuren Wasser (bzw. eine sehr stark verdünnte Säure) verwendet werden. Es gibt aber auch eine weitere Erklärung für die Rissbildung: Durch Sekundärentmischung in der löslichen Phase entstandenes, feindisperses Silica kann nach der sauren Extraktion eine Gelschicht in den Poren bilden. Nach Volf [264], sowie Takamori und Tomozawa [49] kann dann eine Quellung dieser Gelschicht ebenfalls zum Bruch führen. Morimoto und Mackenzie [137] beobachteten in diesem Fall vor allem Brüche in der Probenmitte. Dies könnte den Bruch im Inneren des entmischten Shirasu-Glases (Nr. 57) nach saurer Extraktion (Abbildung 4.12 (b)) erklären.

Wichtig ist allerdings auch die Zeit, die für eine vollständige Extraktion der Monolithen benötigt wird. Deshalb wurde der Einfluss der Extraktionsbedingungen auf die Kinetik der Extraktion von NBS- und Shirasu-Gläsern untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 zusammengefasst.

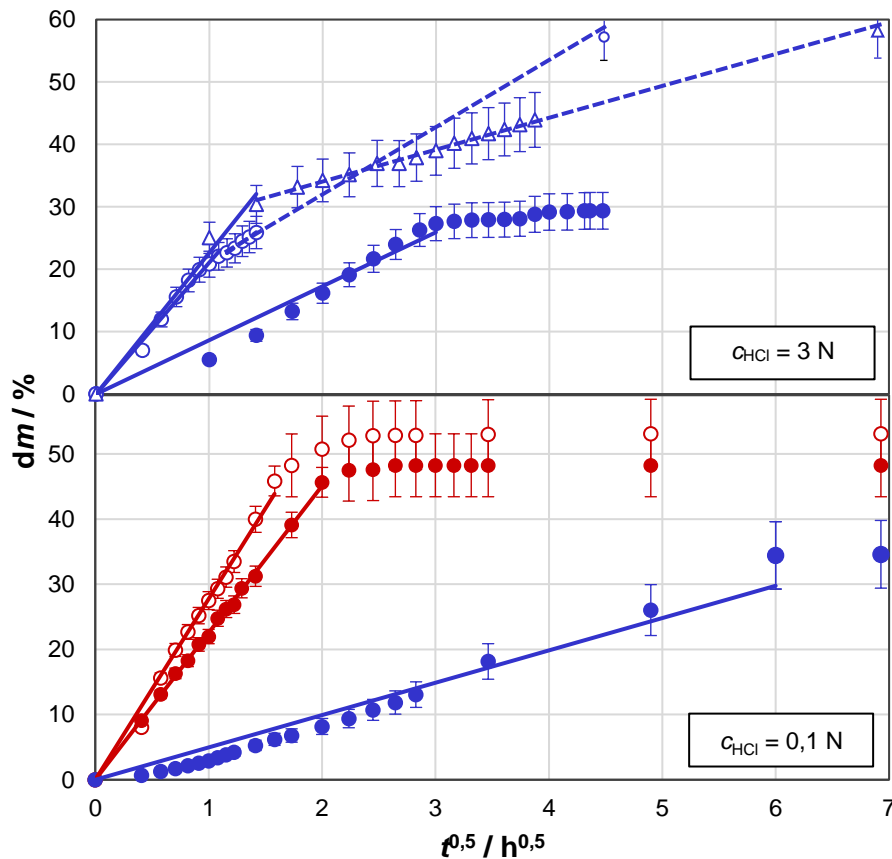


Abbildung 4.13: Zeitaufgelöste Untersuchung der sauren Extraktion.

Abhängigkeit des Massenverlusts (dm , als Massenanteil der Anfangsmasse) von $t^{0,5}$ von Shirasu-Glas (Nr. 57, Thermobehandlung bei 730 °C für 60 h, **blau**) bzw. 8/21/71 (Nr. 5, Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h, **rot**). Die Extraktion erfolgte bei 30 °C (●, alle Farben), 60 °C (○, alle Farben) bzw. 90 °C (△) und wurde im linearen Bereich angepasst. Die Messwerte entsprechen dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung, deren Messwertschwankungen durch die Fehlerbalken angegeben wird.

Eine Erhöhung der Extraktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur, wie durch Eguchi *et al.* [46] und Kukizaki und Nakashima [29] gezeigt, konnte auch in diesen Untersuchungen festgestellt werden. Eine veränderte Zusammensetzung der Gläser wirkt sich ebenfalls auf die Extraktionsgeschwindigkeit aus. Dieser Effekt, sowie ggf. ein Einfluss der Phasengröße auf die Extraktionsgeschwindigkeit (nach [29, 214]) wurde bei der Auswahl der Standardbedingungen der sauren Extraktionsbedingungen berücksichtigt.

Die Vollständigkeit der Extraktion, neben der Ausbildung eines Plateaus des zeitaufgelösten Messverlusts (Abbildung 4.13), kann durch den theoretisch extrahierbaren Massenanteil im Vergleich zur tatsächlich extrahierten Masse bestimmt werden, weiterhin wurden einige Proben gebrochen um die Vollständigkeit der Extraktion optisch zu prüfen (z. B. Abbildung 4.10 (b)).

Die Berechnung des theoretisch extrahierbaren Massenanteils (= theoretischer Massenverlust) basiert auf der Verteilung der Glaskomponenten auf die säurelösliche und -unlösliche Phase berechnet nach den Ergebnissen von Haller [47] (NBS-Glas ähnlich Glas Nr. 5) bzw. wie bestimmt von Kukizaki und Nakashima [29] (Shirasu-Glas ähnlich Nr. 57). Für beide Gläser wurde bestimmt, welcher Anteil der jeweiligen Glaskomponenten in der (säure)löslichen, bzw. in der (säure)unlöslichen Phase enthalten ist. Daraus lässt sich dann also die maximal

extrahierbare Masse, d. h. die Masse der löslichen Phase, berechnen. Dazu wurden die Ergebnisse aus [29, 47] auf die verwendeten Gläser umgerechnet (Tabelle 4.8). Eine direkte Bestimmung der Phasenzusammensetzung in entmischten (aber nicht extrahierten) Gläsern war in dieser Arbeit aufgrund der Auflösung des verwendeten Geräts zur EDX-Messung nicht möglich, (da das Volumen der Ausdehnungsbirne des Elektronenstrahl größer als mittlere Phasengröße der untersuchten Materialien ist,) weshalb auf die Literaturdaten zurückgegriffen wird.

Tabelle 4.8: Berechnung der theoretischen Verteilung von Glaskomponenten der Gläser Nr. 5 und 57 aus die durch Entmischung gebildeten Phasen

Berechnung basierend auf der Verteilung der Glaskomponenten nach Haller [47] bzw. Kukizaki und Nakashima [29].

Nr.	Glas-komponenten	Erwartung (NBS: [47]; Shirasu: [29])		Umrechnung auf untersuchte Gläser		
		$X_{\text{lösliche_Phase}}$ / %	$X_{\text{unlösliche_Phase}}$ / %	X_{Glas} / Ma.-%	$X_{\text{lösliche_Phase}}$ / Ma.-%	$X_{\text{unlösliche_Phase}}$ / Ma.-%
5	Na ₂ O	88	12	31,46	27,63	3,83
	+ B ₂ O ₃					
	SiO ₂	31	69	68,54	21,11	47,43
57	Na ₂ O	86	14	5,42	4,65	0,77
	K ₂ O	97	3	2,60	2,51	0,09
	MgO	80	20	0,12	0,10	0,02
	CaO	85	14	17,21	14,56	2,65
	B ₂ O ₃	76	24	22,43	17,15	5,28
	Fe ₂ O ₃	90	10	2,45	2,20	0,25
	Al ₂ O ₃	25	75	8,29	2,07	6,22
	SiO ₂	46	54	41,48	19,08	22,40

Zu beachten ist, dass andere Ausgangsglaszusammensetzungen untersucht wurden, was einen Einfluss auf die Phasenzusammensetzung nach der Entmischung haben kann und damit eine Fehlerquelle darstellt. Außerdem wurde das Glas in [29] bei 700 °C für 20 h entmischt, in dieser Arbeit aber bei 730 °C für 60 h, was eine weitere Fehlerquelle darstellt. Die Ergebnisse sollen dennoch mit den gemessenen Massenverlusten verglichen werden (Tabelle 4.9).

Für NBS-Glas (Nr. 5) stimmen die Ergebnisse gut überein und liegen innerhalb des Messfehlers. Beim Shirasu-Glas (Nr. 57) zeigen sich zum Teil allerdings deutliche Abweichungen, v. a. bei niedrigeren Säurekonzentrationen und/oder Temperaturen. Nach Morimoto und Meckenzie [137] hängt die Konzentration bestimmter Glaskomponenten im zurückbleibenden Silicaskelett auch von der Säurekonzentration ab. So wurden bei steigender Säurekonzentration z. B. mehr Al₂O₃ und Alkaliionen aus der unlöslichen Phase extrahiert. Die Phasenzusammensetzungen nach Kukizaki und Nakashima [29] basiert auf der Extraktion mit 0,5 N HCl, wodurch die extrahierbare Menge für niedrigere Säurekonzentrationen eher überschätzt wird. Weiterhin kann es temperaturabhängig dazu kommen, dass feindisperses Silica an den Porenwänden abgeschieden wird und dadurch die Gesamtmenge an extrahierter Masse (und damit das resultierende Porenvolumen und der resultierende Porendurchmesser) ab-, sowie die resultierende spezifische Oberfläche zunimmt [29].

Tabelle 4.9: Vergleich berechneter und gemessener Massenverlust bei der sauren Extraktion.

Theoretischen (dm_{th}) und maximal (dm_{max}) gemessener Massenverlust nach Phasenseparation (angegebenen Bedingungen Temperatur T und Zeit t) und selektiver Extraktion der Gläser Nr. 5 und 57. Die selektive Extraktion wurde für 72 h unter gegebenen Bedingungen (Konzentration HCl (aq.) c_{HCl} und Temperatur T) durchgeführt. Theoretischer Massenverlust entsprechend der Verteilung der Glaskomponenten auf die Phasen nach Haller [47] (NBS-Glas Glas Nr. 5) bzw. Kukizaki und Nakashima [29] (Shirasu-Glas Nr. 57). Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Nr.	Bedingungen Thermobehandlung $T/^\circ\text{C} / t/h$	dm_{th} / %	dm_{max} / % bei Extraktion mit				
			$c_{HCl} = 0,1 \text{ N}$		$c_{HCl} = 3 \text{ N}$		
			$T = 30^\circ\text{C}$	$T = 60^\circ\text{C}$	$T = 30^\circ\text{C}$	$T = 60^\circ\text{C}$	$T = 90^\circ\text{C}$
5	680 / 120	48,7	48	53	55		
57	730 / 60	62,3	35	46	29	56	58

Dieser Effekt wird im Folgenden durch die Messung der Porosität vor und nach einer zusätzlichen, basischen Behandlung untersucht. Dazu wurde das Glas zusätzlich 4 h bei 30°C in $0,5 \text{ N NaOH}$ extrahiert (Tabelle 4.10).

Tabelle 4.10: Mikrostrukturdaten nach Hg Porosimetrie von porösen Gläsern Nr. 5, 23 und 57.

mittlerer Porendurchmesser d_p , Porenvolumen V_p , spezifische Oberfläche A_{spez} nach Phasenseparation und saurer (sowie alkalischer) Extraktion unter angegebenen Bedingungen.

Nr.	Bedingungen Thermobehandlung $T/^\circ\text{C} / t/h$	Bedingungen saure Extraktion c_{HCl}, T, t	Bedingungen alkal. Extraktion c_{NaOH}, T, t	d_p / nm	V_p / cm^3g^{-1}	A_{spez} / m^2g^{-1}
5	680 $^\circ\text{C}$ / 120 h	0,1 N, 60 $^\circ\text{C}$, 72 h		1053	0,6	4
		3 N, 30 $^\circ\text{C}$, 24 h		1025	0,6	23
23	730 / 120 h	0,1 N, 60 $^\circ\text{C}$, 72 h	0,5 N, 30 $^\circ\text{C}$, 4 h	164	0,3	13
		3 N, 30 $^\circ\text{C}$, 24 h		168	0,4	52
57	730 $^\circ\text{C}$ / 60 h	0,1 N, 60 $^\circ\text{C}$, 72 h		463	0,9	21
		3 N, 60 $^\circ\text{C}$, 144 h		423	0,9	10

Bei der sauren Extraktion von entmischtem NBS liegt die Schwankung der Ergebnisse (d_p , V_p) innerhalb des Messfehlers der Methode. Bei Senkung der Säurestärke nimmt der Porendurchmesser ebenfalls zu, was nicht den Erwartungen entspricht, aber auch von Toquer *et al.* [45] beobachtet wurde. Durch den geringeren Massenverlust wurden eigentlich geringere Porendurchmesser und/oder -volumen durch den geringeren Massenaustrag erwartet. Da jedoch zusätzlich alkalisch extrahiert wurde, ist die Aussagekraft dieser Ergebnisse ggf. fehlerbehaftet.

Shirasu-Gläser brechen z. T. nach der Extraktion, wenn „extremere“ Bedingungen (3 N HCl bei $> 45^\circ\text{C}$) verwendet werden (wie auch in [29]). In dieser Arbeit war ein Ziel, Monolithen mit besonders großen Porendurchmessern herzustellen. Auch wenn „milde“ Bedingungen der sauren Extraktion (3 N HCl (aq.) bei $< 45^\circ\text{C}$ oder 0,01 N HCl (aq.)) die resultierende Porengröße um bis zu 25 % (im Vergleich zur Extraktion mit 3 N HCl bei $> 45^\circ\text{C}$) reduzieren können, wurde der Erhalt stabiler Monolithe priorisiert. Die Abweichung im Porendurchmesser wurde in die Berechnung des Messfehlers der Mikrostrukturcharakterisierung mit einbezogen.

Zusätzlich kann es zu Brüchen kommen, wenn die Gläser bei der Phasenseparation auch teilweise kristallisieren (z. B. bei 8/21/71 nach Thermobehandlung bei 750°C für 120 h, dass auch bei der Extraktion mit 0,1 N HCl gebrochen ist). Brüche treten außerdem bei Proben auf, die nicht zur Mikrostrukturbildung thermisch behandelt wurden, oder trotz Thermobehandlung

nicht entmischen. Da der Fokus der Arbeit aber auf der Herstellung entmischter Gläser liegt, kann dies vernachlässigt werden.

Mindestens für optisch getrübe Proben trat unter den Bedingungen allerdings kein Bruch auf, die Extraktion in 0,1 N HCl bei 60 °C für 72 h wird daher im Weiteren als „Standardbedingung“ für alle Proben verwendet und Abweichungen ggf. gesondert aufgeführt.

4.1.8 Optimierung der Bedingungen der alkalischen Nachbehandlung

Die alkalische Extraktion dient in dieser Arbeit in erster Linie zur Entfernung des „(feindispersen) Silicas“ [45], also sphärischen Einschlüssen einer SiO₂-Phase innerhalb der Boratphase, die bei der sauren Extraktion nicht aufgelöst werden. Dafür wurde (Mehrfach- bzw.) Sekundärentmischung und das Ausfallen bei der sauren Extraktion als mögliche Ursachen im Kapitel 2.3.3 vorgestellt.

Die dabei entstandenen, (annähernd) sphärischen SiO₂-Phasen können aber nach der sauren Extraktion in den Poren verbleiben. Damit ist eine Bestimmung der nach spinodalem Mechanismus gebildeten Mikrostruktur dann nicht möglich, aber für diese Arbeit essentiell. Das „feindisperse Silica“ muss also entfernt werden. Allerdings wird durch die dafür genutzte alkalische Behandlung auch die Porenwand angelöst, was zu einer Vergrößerung der Pore im Vergleich zur ursprünglich gebildeten Phase führt. Deshalb ist die Bestimmung geeigneter Extraktionsbedingungen unabdingbar, um einerseits die vollständige Entfernung des feindispersen Silica zu gewährleisten und andererseits die Poren nicht unnötig aufzuweiten. Dazu wurde die alkalische Behandlung anhand des zeitaufgelösten Masseverlust untersucht (Abbildung 4.14).

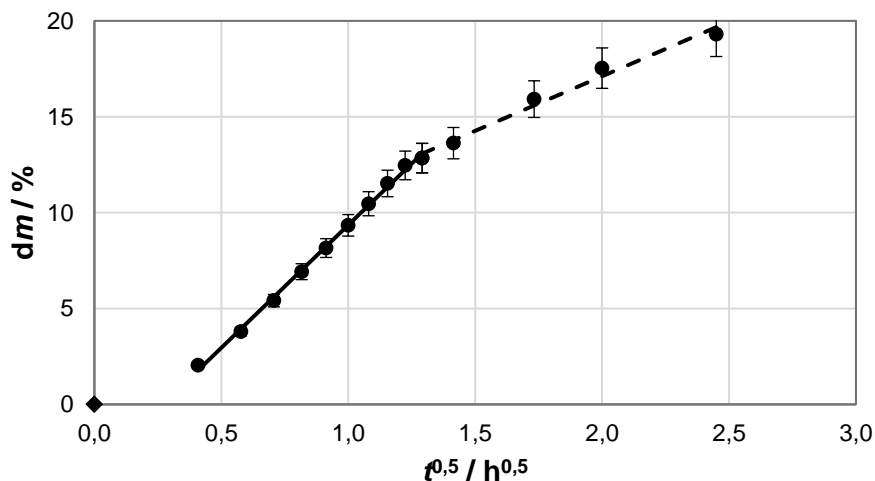


Abbildung 4.14: Zeitaufgelöste Untersuchung der alkalischen Extraktion.

Abhängigkeit des Massenverlust von $t^{0,5}$ von 8/21/71 (Nr. 5); Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h, saure Extraktion mit 0,1 N HCl bei 60 °C für 72 h). Die Extraktion wurde in linearen Bereichen angefüttet (—, - - -). Die Messwerte entsprechen dem Mittelwert einer Dreifachbestimmung deren Messwertschwankungen durch die Fehlerbalken angegeben wird.

Wie bei der sauren Extraktion ergibt die Auftragung des Massenverlusts gegen $t^{0,5}$ eine lineare Abhängigkeit, was auf einen diffusionslimitierten Prozess schließen lässt. Außerdem nimmt die Oberfläche der sphärischen Partikel ab, was ebenfalls die Auflösungsrate verringert. Der Wechsel des Anstiegs indiziert allerdings eine deutliche Änderung der Auflösungsrate und kann ggf. als Endpunkt der Auflösung der Silicapartikel interpretiert werden.

Die Vollständigkeit der alkalischen Extraktion wurde auch durch Mikrostrukturanalysen bestimmt: Nach Toquer *et al.* [45] entsteht durch feindisperses SiO_2 unabhängig von der eingesetzten Säurestärke bei der sauren Extraktion ein mikro- bis mesoporöses Porensystem. Kann nach alkalischer Extraktion also im Vergleich zu den nur sauer extrahierten Proben kein Mikro- oder Mesoporensystem mehr gemessen werden, sondern nur ein deutlich größeres Porensystem, kann davon ausgegangen werden, dass das feindisperse Silica aufgelöst wurde (Abbildung 4.15; Abbildung 4.16, Abbildung 4.17 und Tabelle 4.11).

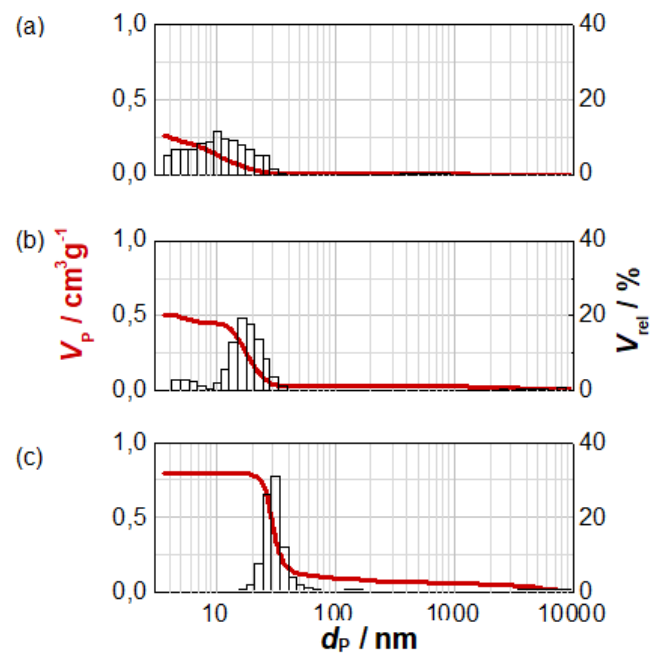


Abbildung 4.15: Ergebnisse der Hg Porosimetrie von porösen 7/20,5/71,5-Glas (Nr. 4).

Abhängigkeit der (—) Porendurchmesserverteilung (V_{rel}) und des (—) kumulativen Porenvolumen (V_p) nach Phasenseparation (530 °C für 60 h) von den Extraktionsbedingungen: (a) nach saurer Extraktion, (b) nach zusätzlicher alkalischer Extraktion, (c) nach weiterer alkalischer Extraktion. Saure Extraktion in 3 N HCl bei 90 °C für 24 h. Alkalische Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für (b) 2 bzw. (c) 4 h.

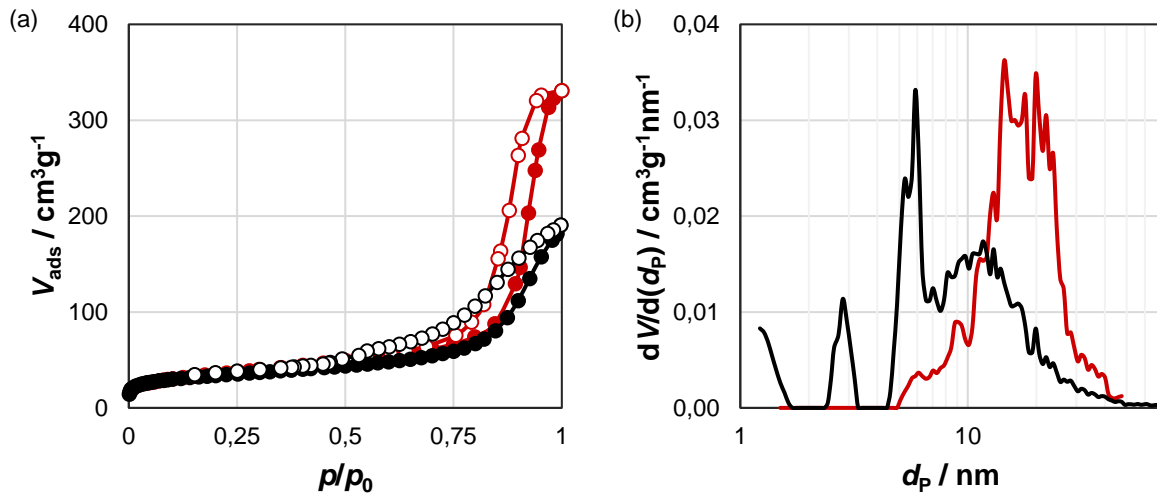


Abbildung 4.16: Ergebnisse der Stickstoffsorption von porösen 7/20,5/71,5-Glas (Nr. 4).

(a) (—●—/—○—) Adsorptions- und (—○—/—●—) Desorptionsisothermen der Stickstoffsorption, sowie (b) nach DFT-Methode daraus berechnete (—/—) Porendurchmesserverteilung ($dV/d(d_p)$) nach Phasenseparation (530 °C für 60 h) und (**schwarz**) nach saurer Extraktion und (**rot**) nach zusätzlicher alkalischer Extraktion. Saure Extraktion in 3 N HCl bei 90 °C für 24 h. Alkalische Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h.

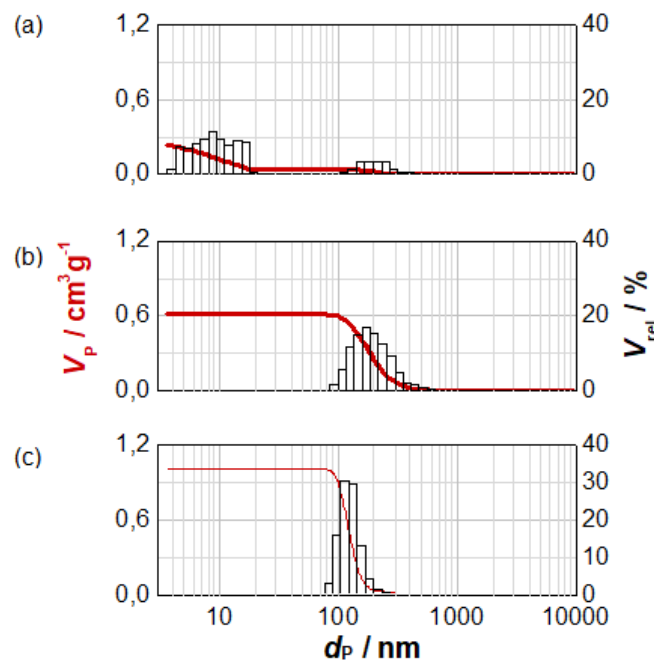


Abbildung 4.17: Ergebnisse der Hg Porosimetrie von porösen 7/20,5/71,5-Glas (Nr. 4).

Abhängigkeit von Porengröße (—) und Porenvolumen (—) von 7/20,5/71,5-Glas (Nr. 4) nach Phasenseparation (630 °C für 60 h) von den Extraktionsbedingungen: (a) nach saurer Extraktion, (b) nach zusätzlicher alkalischer Extraktion, (c) nach weiterer alkalischer Extraktion. Saure Extraktion in 3 N HCl bei 90 °C für 24 h. Alkalische Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für (b) 4 bzw. (c) 10 h.

Tabelle 4.11: Ergebnisse der Hg Porosimetrie von porösen Gläsern in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen.

Abhängigkeit der Mikrostruktur von den Bedingungen der sauren und alkalischen (alk. Ex.) Extraktion von phasensepariertem NBS (Nr. 4, 5., 23 und 57) nach Hg Porosimetrie. Alkalische Extraktion wurde durchgeführt mit 0,5 N NaOH bei 30 für die angegebene Zeit. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Glas	Bedingungen der Thermobehandlung		Mikrostrukturdaten bei saurer Extraktion für 72 h mit					
	$T/^\circ\text{C} / t/\text{h}$	alk. Ex. t/h	$c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ N}, T = 60^\circ\text{C}$			$c_{\text{HCl}} = 3 \text{ N}, T = 90^\circ\text{C}$ (Glas Nr. 3) / 30°C (Glas 4, 20 & 53)		
			d_p / nm	V_p / cm^3g^{-1}	A_{spez} / m^2g^{-1}	d_p / nm	V_p / cm^3g^{-1}	A_{spez} / m^2g^{-1}
Nr. 4	530 / 60	-				15	0,3	62
		2				18	0,5	18
		4				33	0,8	11
	630 / 60	-				50	0,2	28
		4				180	0,6	7
		10				146	1,0	6
Nr. 5	630 / 120	-				84	0,2	27
		4				373	0,6	7
	680 / 24	-				72	0,2	34
		4				313	0,6	11
	680 / 120	4	1054	0,6	4	1025	0,6	22
	730 / 120	4	4651	0,9	16	5023	0,8	2
750 / 120	4	96	0,7	66	126	0,6	33	
Nr. 23	630 / 120	-				118	0,5	33
		1				134	0,6	27
		4				183	0,7	24
	680 / 24	-				63	0,7	35
		4				140	0,8	33
	680 / 120	4				114	0,3	36
					306	0,6	17	
730 / 120	4	164	0,3	13	168	0,4	52	
					865	0,7	17	
760 / 120	4	140	0,5	17	1965	0,4	11	
Nr. 57	730 / 60	-				146	0,3	44
		2				312	0,7	38
		4	464	0,9	21	326	0,7	36
	730 / 120	-	19	0,1	26			
4		3170	0,5	12				

Dabei ist die Abnahme des Porendurchmesser zwischen Abbildung 4.17 (b) und (c) nur scheinbar und durch die relative Auftragung bedingt: Tatsächlich bleibt das Porenvolumen der Poren mit einem Durchmesser $> 200 \text{ nm}$ gleich, das Volumen der Poren bei 70-200 nm nimmt aber deutlich zu.

Bei allen untersuchten Proben waren nach alkalischer Extraktion für 4 h keine sehr kleinen Poren mehr detektierbar, was also für eine Entfernung des feindispersen Silica spricht. Porendurchmesser für geringere alkalische Extraktionszeiten sind ggf. sehr stark fehlerbehaftet, da (teilweise) Porendurchmesser von bimodalen Strukturen aus vollständig und unvollständig vom feindispersen Silica befreiten Bereichen, gemittelt wurden. Unabhängig davon ist der

maßgebliche Faktor die vollständige Entfernung des feindispersen Silica, die innerhalb von 4 h anhand der exemplarischen Messung der gezeigten Gläser für verschiedene Zusammensetzungen, Porengrößen und Extraktionsbedingungen gezeigt werden konnte.

Es wurden zur Überprüfung der Vollständigkeit der Extraktion aber auch elektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Abbildung 4.18 zeigt 8/26/66-Glas (Nr. 8), dass für unterschiedlich lange Zeiten entmischt wurde.

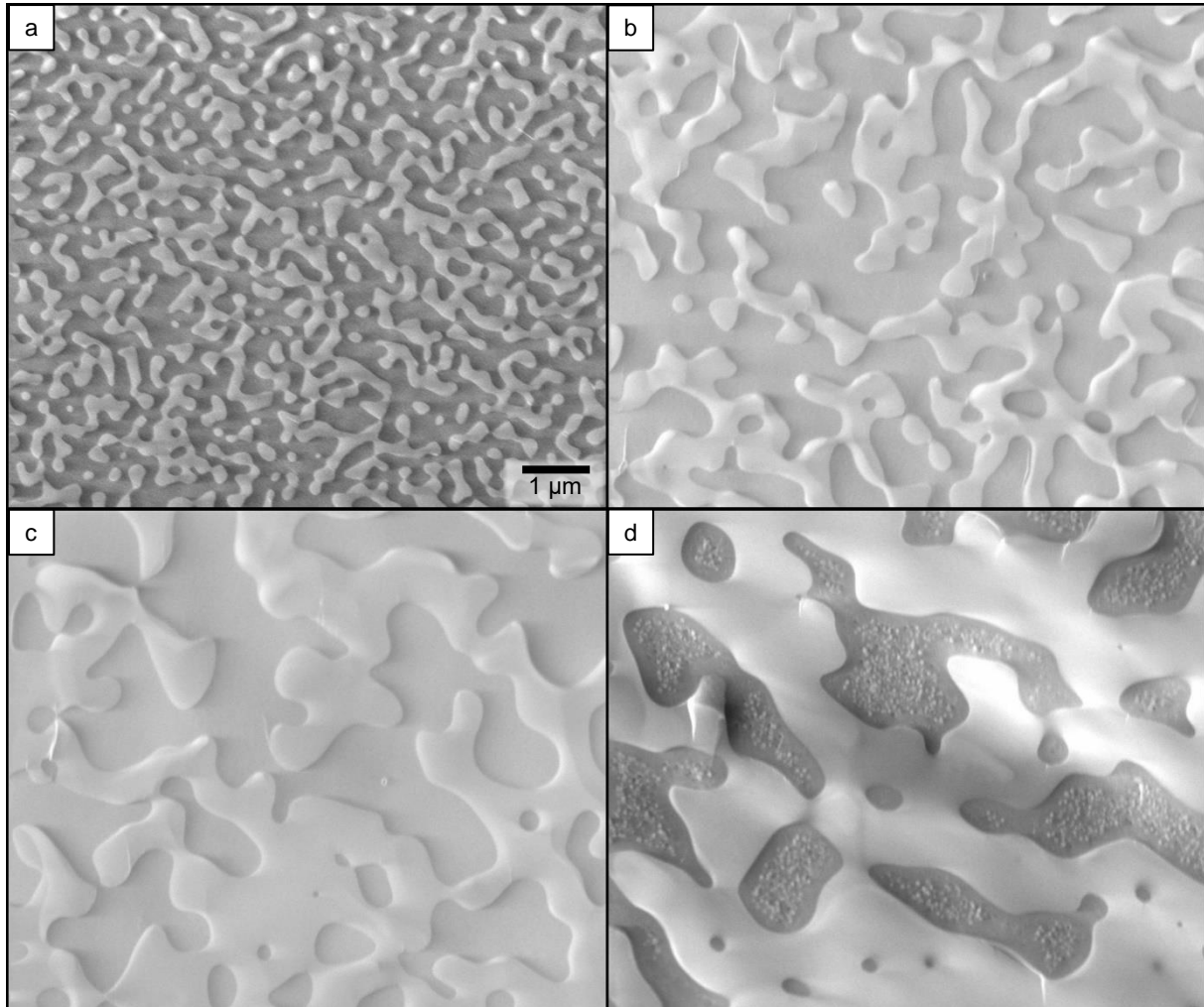


Abbildung 4.18: Mikrographen von phasensepariertem 8/26/66-Glas (Nr. 8)

nach Thermobehandlung bei 680 °C für (a) 24 h, (b) 120 h, (c) 240 h und (d) 600 h mittels ESEM. Die Größenskala gilt für alle Abbildungen.

Auffällig ist, dass nach sehr langen Zeiten der Thermobehandlung sphärische Einschlüsse von Silicapartikeln innerhalb der Boratphase deutlich erkennbar sind. Abbildung 4.19 zeigt noch weitere Aufnahmen der Probe aus Abbildung 4.18 (d).

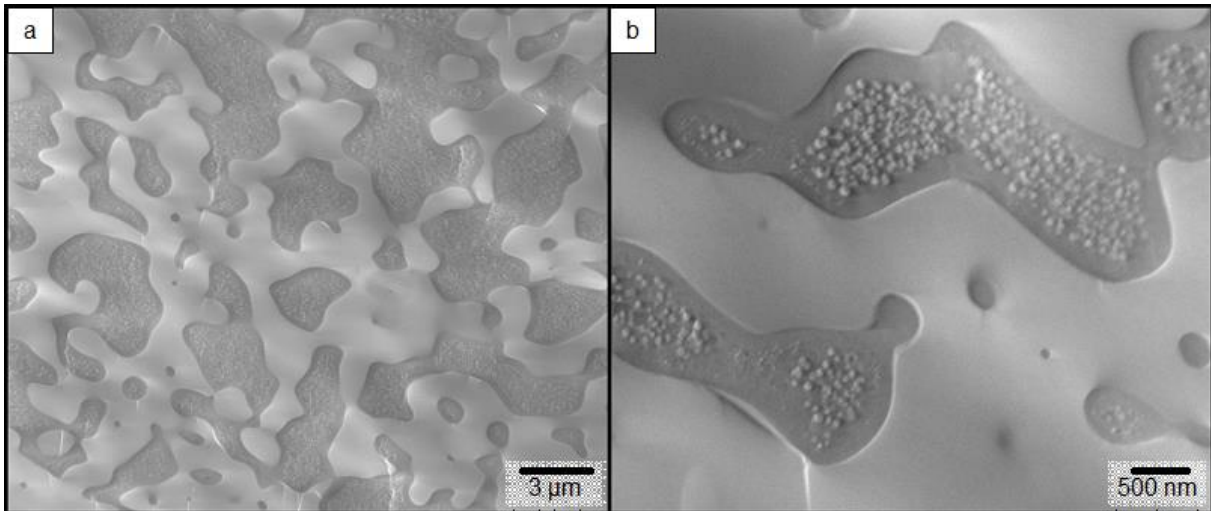


Abbildung 4.19: Mikrographen von phasensepariertem 8/26/66-Glas (Nr. 8)

Mikrographen von 8/26/66-Glas (Nr. 8) nach Thermobehandlung bei 680 °C für 600 h mittels ESEM.

Die sphärischen Einschlüsse sind erst nach einer Dauer der Thermobehandlung von > 240 h erkennbar, müssen also bei langen Thermobehandlungszeiten entstanden sein und können weder allein auf den Abkühlprozess (Sekundärentmischung durch Verbreiterung des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke beim Abkühlen) bzw. auf Gelbildung bei der sauren Extraktion zurückgeführt werden. Durch graphische Auswertung konnte ein mittlerer Durchmesser der sphärischen Phasen von ≤ 100 nm bestimmt werden. Bouttes *et al.* [60] konnten ein ähnliches Phänomen auch für BBS-Gläser zeigen. Es ist aber nicht auszuschließen, dass solche Partikel bei kürzeren Zeiten dennoch schon in der Boratphase gebildet werden, nur beim verwendeten Elektronenmikroskop nicht aufgelöst werden konnten. Für die Herstellung ist allerdings maßgeblich, dass auch diese großen Silicapartikel durch die alkalische Extraktion unter den gewählten Bedingungen entfernt werden können. Abbildung 4.20 zeigt daher beispielhaft sauer und alkalisch extrahierte Gläser, in deren Porensystem keine Silicapartikel mehr festgestellt werden kann.

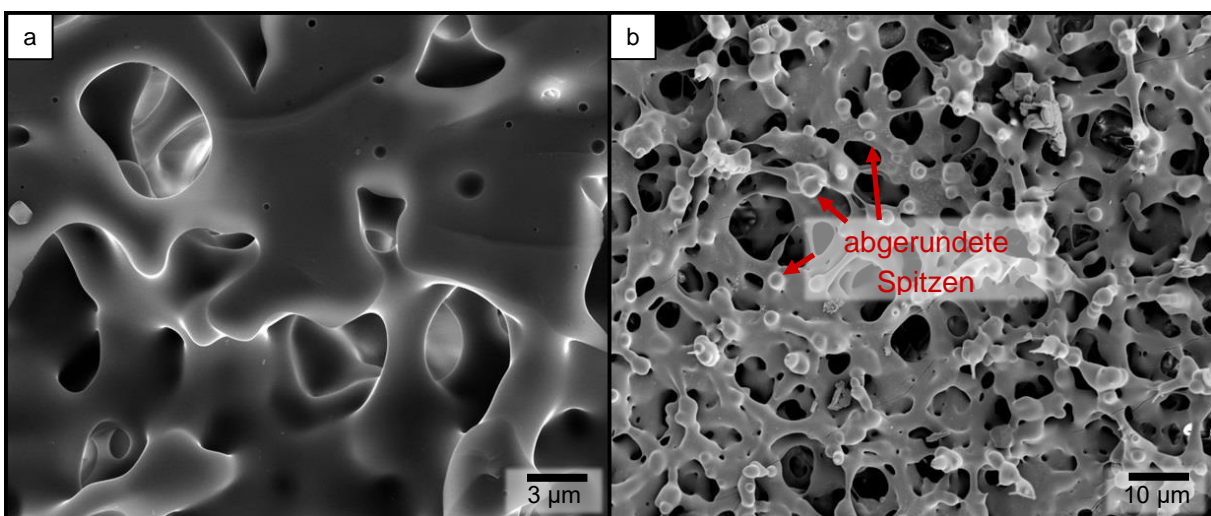


Abbildung 4.20: Mikrographen von phasensepariertem 8/26/66-Glas (Nr. 8)

Mikrographen von 8/26/66-Glas (Nr. 8) nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion. Die Thermobehandlung wurde durchgeführt bei (a) 680 °C für 384 h bzw. (b) 730 °C für 120 h. Die selektive Extraktion wurde durchgeführt mit 0,1 N HCl bei 60 °C für 72 h, alkalische Extraktion mit 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h. Aufgenommen mittels REM.

Bei der in Abbildung 4.20 (b) gezeigten Probe sind „abgerundete Spitzen“ (nach [60]) zu erkennen, die nicht der typischen Struktur von nach spinodalem Mechanismus entmischten NBS-Gläsern entspricht. Darauf wird im Folgenden noch detailliert eingegangen.

Für Shirasu-Glas (Nr. 57) zeigte sich in ersten Untersuchungen noch ein weiteres besonderes Ergebnis: Nach saurer Extraktion in 3 N HCl (aq.) bei 60 °C für 72 h und alkalischer Extraktion in 0,5 N NaOH (aq.) für 4 h waren die Monolithe innen hohl (Abbildung 4.21).

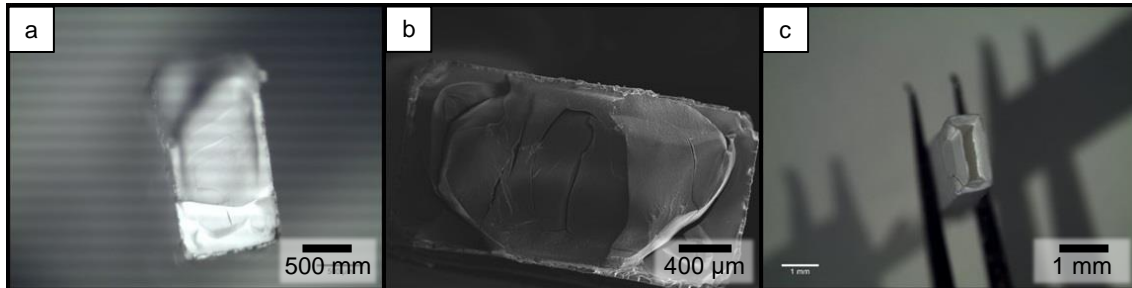


Abbildung 4.21: Mikrographen von porösem Shirasu-Glas (Nr. 57)

Mikrographen von phasensepariertem Shirasu-Glas (Nr. 57) nach (a & b) saurer und (c) zusätzlich alkalischer Extraktion. Thermobehandlung bei 730 °C für 60 h, saure Extraktion mit 3 N HCl bei 60 °C für 72 h, alkalische Extraktion mit 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h. Bilder aufgenommen mittels (a & c) Mikroskopie bzw. (b) REM.

Anzunehmen ist, dass Risse in der Probenmitte zu einer deutlich vergrößerten Oberfläche in den Monolithen geführt haben, sodass die Auflösungsgeschwindigkeit derart erhöht wurde, dass das Innere der Probe bereits vollständig aufgelöst war, während die Probe außen noch ein stabiler Monolith war. Durch die Optimierung der sauren Extraktion konnte dies vermieden werden, die Monolithen waren auch nach zusätzlicher Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h stabil, innen nicht hohl und wiesen auch keine Risse im Inneren des Monolithen auf.

Die Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h wird als Standardbedingung definiert. Im Folgenden werden diese Bedingungen für alle Proben verwendet und Abweichungen ggf. gesondert aufgeführt.

4.1.9 Bestimmung des Fehlers der Phasenzusammensetzung nach Phasenseparation mittels ICP-OES

Zur Bestimmung Zusammensetzung der entstandenen Phasen wurde überwiegend ICP-OES verwendet. Dazu wurde die Extraktionslösung der sauren Extraktion analysiert. Zur Bestimmung der Zusammensetzung der säurebeständigen Phase wurde diese in KOH aufgelöst und dann chemisch analysiert. Zu beachten ist allerdings, dass feindisperses SiO₂ in der boratreichen Phase gebildet werden kann und sphärische Einschlüsse der boratreichen Phase innerhalb des Silicaskellets ebenfalls denkbar sind (siehe Kapitel 4.1.8). Da bei den in dieser Arbeit verwendeten Auflösungsbedingungen solche Einschlüsse mit aufgelöst und daher mit analysiert werden, soll der systematische Fehler der Methode bestimmt werden.

Exemplarisch sind die Ergebnisse von 8/26/66-Glas nach Phasenseparation in Abbildung 4.22 zusammengefasst.

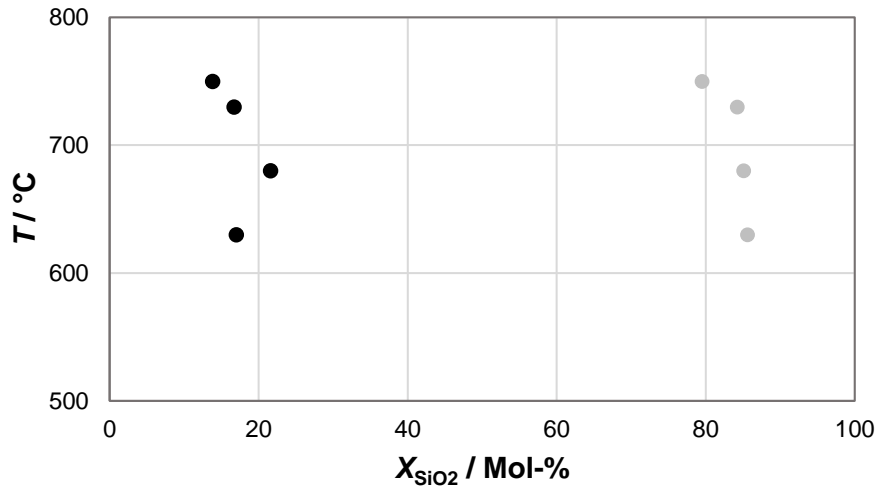


Abbildung 4.22: Zusammensetzungsbestimmung der Phasen in entmischtem 8/26/66-Glas (Nr. 8).

Phasenzusammensetzung nach Phasenseparation für 120 h, saurer (und alkalischer) Extraktion in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur der Phasenseparation. Lösliche Phase (●) nach saurer Extraktion in 0,1 N HCl bei 60 °C für 72 h. Danach alkalische Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h. Die übriggeblieben beständige Phase (●) wurde zur Analyse in 0,1 N KOH bei 30 °C für 168 h aufgelöst und vermessen.

Nach Nordberg und Hood [36] bzw. Vogel [30] hätte für die beständige Phase eine Zusammensetzung von 96 Mol-% SiO₂ erwartet werden können. Die beständige Phase hat allerdings eine deutlich geringere SiO₂-Konzentration. Es gibt einige Gründe, die zu dieser Abweichung führen können: Zum einen wurde eine sehr niedrige Säurekonzentration für die Extraktion gewählt, was zu einer verminderten Extraktion von z.B. Na₂O u.a. Komponenten (z.B. andere Alkalioxide, Al₂O₃, etc.) aus der säurebeständigen Phase führt [29]. Da dadurch keine VYCOR®-Zusammensetzung mehr erhalten wird [137], ist eine Verschiebung der Messwerte für die säurebeständige Phase hin zu geringeren SiO₂-Anteilen erklärbar. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Einschlüsse der Boratphase in der Silicaphase, die durch Sekundärentmischung beim Abkühlen entstanden sein können, durch das Auflösen der beständigen Phase nun mit gemessen werden. Ein systematischer Fehler von min. 1 Ma.-% kann zusätzlich angenommen werden. Zusätzlich ist die Messung von Silica beim Ausgangsglas oder der säurebeständigen Phase mit einem zusätzlichen Fehler belegt: Entweder muss die beständige Phase u. a. mit HF aufgeschlossen werden, wodurch Si als SiF₆ abdampfen kann (zu geringer Messwert). Oder sie wird in Laugen aufgeschlossen, was dazu führen kann, dass die aus silicatischem Glas bestehende Zerstäuberkammer im ICP-Gerät angegriffen werden kann (zu hoher Messwert).

Exemplarisch wurde auch die Zusammensetzung eines phasenseparierten Shirasu-Glases (Nr. 57) mittels ICP-OES- und EDX-Messung bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 4.12 verglichen. Da mittels EDX-Messung die Bor-Konzentration nicht bestimmt werden konnte, wurde die B₂O₃-Konzentration der ICP-OES-Messung vorgegeben.

Die EDX-Messungen weisen v. a. für Na₂O, SiO₂ und Al₂O₃ eine deutliche Abweichung zu den Ergebnissen nach ICP-OES auf. Da die Borkonzentration allerdings nicht gemessen wurde, unterliegen diese Abweichungen wiederum selbst einem gewissen Fehler.

Tabelle 4.12: Zusammensetzungsbestimmung der Phasen in entmischtem Shirasu-Glas (Nr. 57).

Zusammensetzung der säurebeständigen Phasen nach Phasenseparation und selektiver saurer und alkalischer Extraktion von Glas Nr. 57 nach ICP-OES- bzw. EDX-Messung. Die Thermobehandlung zur Phasenseparation wurde bei 730 °C für 120 h durchgeführt und das Glas anschließend sauer (0,01 N HCl (aq.), 60 °C, 72 h) sowie alkalisch (0,5 N NaOH (aq.), 30 °C, 4 h) extrahiert. Für die ICP-OES-Messung wurde das resultierende poröse Glas in einer Mischung aus HF:HCl:HNO₃ (aq., Volumenverhältnis 2:3:3) hydrothermal aufgeschlossen. Rot = festgelegter Wert nach ICP-OES.

Methode	Zusammensetzung X / Mol-%							
	Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
ICP-OES	6,4	9,5	65,9	2,8	0,5	5,0	9,7	0,3
EDX	2,0	9,5	74,8	2,0	0,1	4,8	6,8	0,1

Basierend auf allen gezeigten Ergebnissen, wird ein Fehler von 7 Mol-% für SiO₂ und ein mittlerer Fehler von ± 2 Mol-% für alle übrigen Elemente in dieser Arbeit angenommen.

Ungewöhnlich ist allerdings, trotz eines solch großen Fehlers, der abnehmende Silicagehalt der löslichen Phase bei einer Thermobehandlung bei > 680 °C. Da es Ziel dieser Arbeit war, stabile Monolithen herzustellen, musste die Entstehung von Spannungen im Glas nach der Phasenseparation vermieden werden. Nach Ende der Phasenseparation wurden daher die Proben zum Kühlen im Ofen belassen und im Bereich um den T_g kontrolliert abgekühlt. Dies kann allerdings zu einer stufenförmigen Entmischung führen, v. a. wenn diese Temperaturen noch über dem T_g der Phasen liegen. Dies kann für die Boratphase angenommen werden, da der T_g nach Inoue [265] auch in unentmischten, Na₂O-armen NBS bei steigendem Borgehalt abnimmt. Daher kann es zu weiteren Entmischungserscheinungen kommen, die die Zusammensetzung der Phase ändern, da z.B. mehr feindisperses Silica in der löslichen Phase gebildet wird.

Da alle hergestellten Proben gleichbehandelt wurden, kann dieser Effekt allerdings als systematisch angenommen werden. Die Ergebnisse sind daher untereinander ggf. aber nicht mit anders behandelten Proben in der Literatur (z.B. [30, 50]) vergleichbar.

4.1.10 Bestimmung des Fehlerrahmens der Mikrostrukturdaten

In dieser Arbeit wird auch der Einfluss verschiedener Metalloxide auf die Phasenseparation in NBS untersucht. Zwar können durch den VYCOR[®]-Prozess Poren mit enger Porendurchmesserverteilung erhalten werden, andererseits können sich Phasenbildungs- und wachstumsprozesse bei der Phasenseparation überlagern [166]. Daher kann es zu einer Verbreiterung der Porenverteilung im resultierenden Material kommen. Weiterhin wurde in den Kapiteln 4.1.7 und 4.1.8 bereits gezeigt, dass auch die Extraktionsbedingungen einen Einfluss auf die resultierende Porendurchmesser haben können.

Auch wenn einheitliche Extraktionsbedingungen verwendet wurden, wurde bereits auf die Diffusionsabhängigkeit der Extraktionsvorgänge hingewiesen (siehe Kapitel 2.3.4, „Strukturlenkende Parameter“, [29, 215]). Gerade an der Oberfläche der Proben ist eine Diffusionslimitierung der Auflösung der SiO₂-Phase, wie innerhalb der Poren, allerdings nicht zu erwarten. Daher kann es zu einer stärkeren Aufweitung der „Poreneingänge“ bei der alkalischen Extraktion kommen. In der Mikrostrukturbestimmung drückt sich dies durch eine Verbreiterung der Porendurchmesserverteilung aus. Daher wurden die Porositätsdaten exemplarischer Proben verschiedenster Zusammensetzung ausgewertet und die Ergebnisse in Tabelle 4.13 zusammengefasst.

Tabelle 4.13: Fehlerbestimmung der Hg Porosimetrie von porösen Gläsern.

Porendurchmesser bei 10, 50 bzw. 90 %iger Porenfüllung ($d_{P,10}$, $d_{P,50}$ = Medianwert, $d_{P,90}$) bei Quecksilberintrusion verschiedener Gläser nach gegebener Thermobehandlung sowie saurer (und alkalischer) Extraktion sowie daraus berechneter durchschnittlicher Porendurchmesser ($d_{P,modal}$), Standardabweichung (σ) und Abweichung des Durchschnittswertes vom Medianwert. Proben die nur entspannt wurden, wurden auch nur sauer extrahiert. Saurer Extraktion in 0,1 N HCl bei 60 °C für 72 h. Alkalische Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h.

Nr.	Bedingungen der Thermobehandlung T / °C / t / h	Porendurchmesser / nm				Asymmetrie σ / % (d_{50} zu $d_{P,modal}$) / %	
		$d_{P,90}$	$d_{P,50}$	$d_{P,10}$	$d_{P,modal}$		
5	680 / 24	276,5	397,3	538,2	-	33,0	-
	680 / 48	324	629,5	775,4	-	36,6	-
	680 / 96	754,4	1142,8	1439,1	-	30,0	-
	680 / 384	5213,6	6780	10187,9	-	37,5	-
8	680 / 18	143,3	181,2	195,2	184,2	12,5	1,7
31	630 / 120	78	191	251	214	39,0	12,0
39	(entspannt)	13,1	20,4	22,1	19	23,4	-6,9
	630 / 120	257,4	295,2	331	289,1	12,5	-2,1
	680 / 120	845,3	1540,2	1677,7	1395,3	29,0	-9,4
	730 / 120	16520,7	25410	29531,5	24597	26,2	-3,2
43	630 / 120	307,6	467,4	673,5	521,6	39,2	11,6
	630 / 120	268,9	478,3	584,6	474,1	33,6	-0,9
	680 / 120	299,1	345,6	398,4	370,7	14,4	7,3
	730 / 120	474,7	818,2	888	753,1	27,0	-8,0
46	750 / 120	60,1	80,8	121,3	88,9	38,5	10,0
47	750 / 120	74,9	101,7	119	98,5	21,8	-3,1
48	630 / 120	183	344	381	366	26,6	6,4
	680 / 120	509,2	783,2	906,2	739,7	25,9	-5,6
	730 / 120	250,1	347,9	372,5	326,4	18,6	-6,2
49	630 / 120	353,6	379,4	412,4	382,3	7,8	0,8
	680 / 120	2426,2	3822,9	4442,8	-	27,0	-
50	(entspannt)	8,3	10,7	15	11,2	31,7	4,7
	680 / 120	339,3	486,9	565,1	469,8	23,5	-3,5
	680 / 120	350,8	512,8	573,4	486,2	22,4	-5,2
56	630 / 120	9,9	12,6	17,5	13,4	30,6	6,3
		414,2	576,7	598,8	561,5	17,5	-2,6
57	630 / 120	463,8	902,7	992,9	813,6	31,4	-9,9
	680 / 120	2494,2	4892,5	6043,6	4463	37,0	-8,8
Durchschnitt:						28,0	

Da der durchschnittliche Porendurchmesser ($d_{P,modal}$) schlicht ein Mittelwert ist, ohne den Volumenanteil je Porengröße am Gesamtvolumen mit in Betracht zu ziehen, kann dieser besonders bei unsymmetrischen Porendurchmesserverteilungen große Abweichungen vom volumenanteilgewichteten Porendurchmesser ($d_{P,50}$, Medianwert) aufweisen. Es wird daher im Folgenden der Medianwert angegeben.

Die über einen großen Porendurchmesserbereich bestimmte Schwankung des $d_{P,10}$ sowie $d_{P,90}$ -Wert von ± 25 % um den $d_{P,50}$ -Wert, ist daher geeignet, diesen und zuvor diskutierte

Fehlerquellen in der Angabe der Porendurchmesser abzubilden und wird daher im Folgenden verwendet.

Weiterhin ist dies bei der Auswahl einer geeigneten Dauer der Thermobehandlung zu beachten: Um den Einfluss bestimmter Metalloxide auf die Phasenseparation in NBS untersuchen zu können, sollte die Differenz der Porendurchmesser zwischen untersuchten, metalloxidhaltigen Gläsern im Vergleich zur reinen NBS-Referenz ausreichend groß sein. Daher wurde eine Dauer von 120 h für diese Untersuchungen gewählt.

4.2 NBS-Gläser und Mikrostrukturbildung nach thermischer Behandlung

Wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, ist es durchaus umstritten, ob die Größe der Phasen, die bei der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas gebildet werden, limitiert ist oder nicht. Es wurde bereits in Kapitel 4.1 gezeigt, dass sehr große Phasen und daraus resultierende Poren (nach spinodalem Mechanismus, nicht nur Supermakroporen) auch in NBS-Glas entstehen können. In diesem Kapitel soll daher die Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern vor allem unter „extremen“ Bedingungen der Thermobehandlung (hohe Temperaturen und/oder lange Dauer der Thermobehandlung) untersucht werden. „Vorentmischung“ meint auch im Folgenden den Grad der Entmischung, der vor der Thermobehandlung, aber nach der Entspannung der Monolithen bestimmbar ist, also beim verwendeten, modifizierten VYCOR®-Prozess nicht vermeidbar ist.

4.2.1 Charakterisierung der hergestellten NBS-Gläser

Zusammensetzung der NBS-Gläser

Die Zusammensetzung der hergestellten Gläser wurde mit chemischer Analyse und RFA überprüft. Tabelle 4.14 nennt die geplanten und gemessenen Zusammensetzungen hergestellter NBS-Gläser.

Die Messungen zeigen, dass die Glaszusammensetzung der meisten Gläser im Vergleich zu der angestrebten Zusammensetzung innerhalb eines Fehlerrahmens von $\pm 1,1$ Mol-% liegt, was nur knapp über dem Fehlerrahmen der Messmethode liegt. Für wenige Gläser liegt der Fehler zwar höher (Gläser Nr. 1, 11 - 13), die Glaszusammensetzung befindet sich ihrem Verwendungszweck entsprechend allerdings immer noch im richtigen Bereich: Sie sollen z. B. zur dilatometrischen Untersuchung des Randbereichs der Mischungslücke dienen und liegen trotz der größeren Abweichung von der geplanten Zusammensetzung immer noch innerhalb (Nr. 11), auf der Grenze (Nr. 12) und außerhalb (Nr. 13) der Mischungslücke. Sie wurden entsprechend ihrer tatsächlichen Zusammensetzung benannt. In geringfügigem Maße ($< 0,1$ Mol-%) enthaltene Verunreinigungen im Glas (K_2O , CaO , Al_2O_3) wurden bei der Angabe vernachlässigt. Im Folgenden werden die Glaseigenschaften als Funktion der gemessenen Zusammensetzung gezeigt und diskutiert.

Tabelle 4.14: Zusammensetzungs(bestimmung) der hergestellten NBS-Gläser.

Angestrebte und gemessene Zusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$) sowie $Na_2O:B_2O_3$ -Verhältnis (als Verhältnis normiert auf Na_2O und Quotient $R = X_{Na_2O}/X_{B_2O_3}$) der hergestellten NBS-Gläser..

Nr.	Glas	Methode	$X_{\text{Komponente}} / \text{Mol-\%}$			$Na_2O:B_2O_3$	R
			Na_2O	B_2O_3	SiO_2		
1	10/10/80	geplant	9,5	6,5	84,0	1:0,7	1,42
		RFA	10,7	9,7	79,6	1:0,9	1,11
2	7/13/80	geplant	7,0	13,0	80,0	1:1,5	0,67
		RFA	7,3	13,3	79,4	1:1,8	0,56
3	13/17/69	geplant	12,6	14,2	73,2	1:1,1	0,91
		RFA	13,9	17,1	69,0	1:1,2	0,83
4	7/21,5/71,5	geplant	7,0	21,5	71,5	1:3,0	0,33
		ICP-OES	7,4	20,9	71,7	1:2,8	0,35

Tabelle 4.14: Zusammensetzung(sbestimmung) der hergestellten NBS-Gläser.

Fortsetzung von Seite 109.

Nr.	Glas	Methode	X _{Komponente} / Mol-%			Na ₂ O:B ₂ O ₃	R
			Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂		
5	8/21/71	geplant	8,0	21,0	71,0	1:2,6	0,38
		RFA	7,5	21,3	71,2	1:2,8	0,35
6	9,5/21/69,5	geplant	9,5	21,0	69,5	1:2,2	0,45
		RFA	9,4	21,1	69,5	1:2,3	0,44
7	9/22/69	geplant	9,0	22,0	69,0	1:2,4	0,42
		RFA	9,0	22,0	69,0	1:2,4	0,42
8	8/26/66	geplant	8,0	26,0	66,0	1:3,3	0,30
		RFA	7,8	26,3	65,9	1:3,4	0,29
9	8/28/64	geplant	8,0	28,0	64,0	1:3,5	0,29
		RFA	7,7	27,8	64,5	1:3,6	0,28
10	7/32/61	geplant	7,0	32,0	61,0	1:4,6	0,22
		RFA	6,7	32,3	61,0	1:4,8	0,21
11	11/28/61	geplant	10,0	30,0	60,0	1:3,0	0,33
		RFA	11,1	27,7	61,2	1:2,5	0,40
12	13/28/59	geplant	12,0	30,0	58,0	1:2,5	0,40
		RFA	13,1	28,1	58,8	1:2,2	0,47
13	16/28/56	geplant	15,0	30,0	55,0	1:2,0	0,50
		RFA	16,3	28,2	55,5	1:1,7	0,58
14	25/25/50	geplant	25,0	25,0	50,0	1:1,0	1,00
		RFA	25,7	23,9	50,4	1:0,9	1,11
15	8/46/46	geplant	8,0	46,0	46,0	1:5,8	0,17
		RFA	7,6	46,4	46,0	1:6,1	0,16
16	13/52/35	geplant	7,9	69,1	23,0	1:8,8	0,11
		RFA	12,8	51,7	35,5	1:4,0	0,25
17	16/84/0	geplant	16,0	84,0	0,0	1:5,3	0,19
18	0/100/0	geplant	0,0	100,0	0,0	-	-
		RFA	0,8	98,9	0,3	1:123,6	0,01

Der röntgenamorphe Zustand wurde mittels XRD überprüft, Abbildung 4.23 zeigt exemplarisch die drei Röntgendiffraktogramme von 8/21/71-, 8/27/66- und 8/28/64-Glas.

Dass dabei keine scharfen Reflexe, sondern ein breiter „Glasberg“ gemessen wird, spricht für den (röntgen)amorphen Zustand der Materialien. Alle anderen Gläser sind ebenfalls amorph, einzig bei Glas Nr. 17 (Natriumborat) wurde eine kleine Menge kristalliner Phase (Natriumborathydroxid) festgestellt, obwohl Wasser beim Schmelzen aus dem Material größtenteils abdampfen sollte. Das Glas neigt allerdings bereits bei Lagerung an Luft zu Bildung einer kristallinen Oberfläche, da es hygroskopisch ist, was sich durch die Bildung von Ameghinit zeigt (Abbildung 4.24).

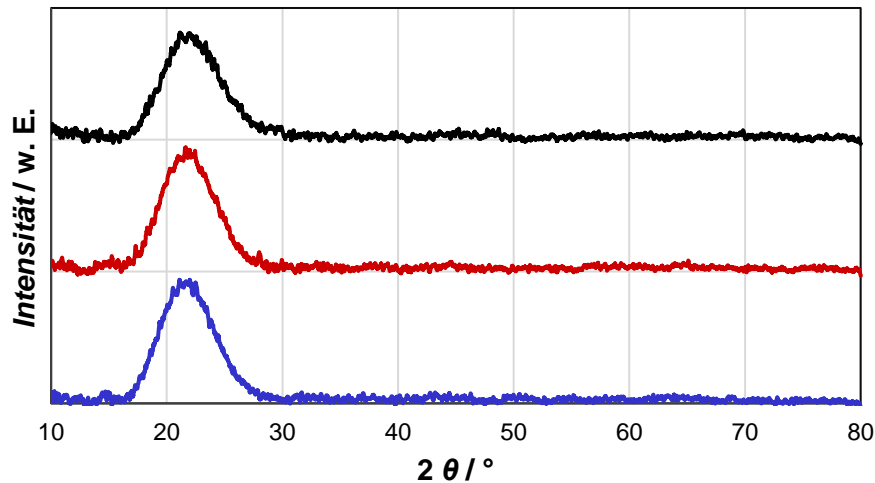


Abbildung 4.23: Diffraktogramme hergestellter NBS-Gläser

Röntgendiffraktogramme von (—) 8/21/71-, (—) 8/26/66- bzw. (—) 8/28/68-Glas. Gemessen wurde mit Cu-K α -Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben. „w. E.“ bedeutet „willkürliche Einheit“.

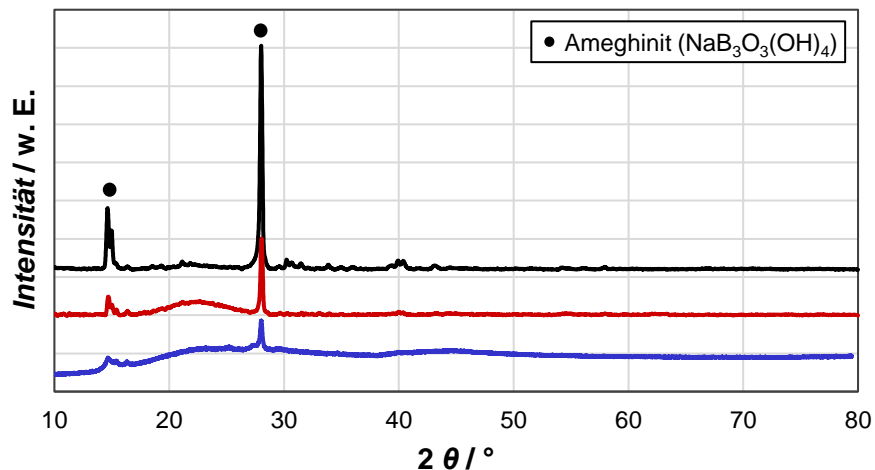


Abbildung 4.24: Diffraktogramme und Phasenbestimmung von 16/84/0-Glas (Nr. 17)

Röntgendiffraktogramme von 16/84/0-Glas (Nr. 17): (—) zwei Wochen Lagerung an Luft, (—) drei Tage Lagerung an Luft und (—) Lagerung unter wasserfreiem Sägefluid vor der Messung (ausgenommen Abkühlzeit nach Schmelzen und beim Zersägen, sowie kurz vor der Messung). „w. E.“ bedeutet „willkürliche Einheit“.

Es kann daher angenommen werden, dass die kristallinen Bestandteile im Folgenden vernachlässigt werden können, da nur mit einer in Sägefluid gelagerten Probe weitergearbeitet wurde.

Dichte der NBS-Gläser

Die Dichte des Glases wurde nach Inoue *et al.* [265] und Flügel [226, 266] berechnet und mittels He-Pyknometrie gemessen (Tabelle 4.15).

Die Berechnung nach Flügel [226, 266] und nach Inoue *et al.* [265] stimmen annähernd überein. Die tatsächlich gemessene Dichte weicht allerdings in vielen Fällen von den Berechnungen nach beiden Methoden ab: Eine gute Übereinstimmung gibt es nur, für homogene Gläser, also solche, die nicht entmischen. Da Inoue *et al.* [265] auch theoretisch berechnete

Dichtewerte für Glaszusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke angeben, sollten die berechneten Werte mit Messdaten überprüft werden. Die Berechnungen nach Inoue *et al.* [265] (und Flügel [226, 266]) sind für Glaszusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke nicht anwendbar. Die Ergebnisse werden in Abbildung 4.25 nochmals gegenübergestellt und mit weiteren Literaturdaten von Inoue *et al.* [265] und Doweidar [267, 268] verglichen.

Tabelle 4.15: Berechnete und gemessene Dichte hergestellter NBS-Gläser

berechnet Inoue *et al.* (ρ_{IN}) [265], nach Flügel (ρ_{FL}) [226, 266]) und gemessen (ρ) mittels He-Pyknometrie. Der Fehler der Berechnung liegt bei $\pm 5\%$, der des Messwerts bei $0,05 \text{ gcm}^{-3}$ (siehe Kapitel 4.1). Nicht gezeigte Gläser wurden nicht charakterisiert. $R = X_{Na_2O} / X_{B_2O_3}$.

Nr.	Glas	R	Berechnung		He-Pyknometrie
			$\rho_{IN} / \text{gcm}^{-3}$	$\rho_{FL} / \text{gcm}^{-3}$	ρ / gcm^{-3}
1	10/10/80	1,11	2,40	2,35	2,32
2	7/13/80	0,56	2,35	2,32	2,25
3	14/17/69	0,83	2,52	2,43	2,40
4	7/20,5/72,5	0,35	2,35	2,27	2,28
5	8/21/71	0,35	2,35	2,27	2,16
6	9,5/21/69,5	0,44	2,40	2,21	2,11
7	9/22/69	0,42	2,40	2,19	2,17
8	8/26/66	0,29	2,35	* n. be.	2,15
9	8/28/64	0,28	2,32	* n. be.	2,12
10	7/32/61	0,21	2,30	* n. be.	2,11
14	25/25/50	1,11	2,51	* n. be.	2,48
15	8/46/46	0,16	2,25	* n. be.	2,05
16	13/52/35	0,25	2,05	* n. be.	2,09

* n. be. = nicht berechenbar

Interessanterweise zeigt sich eine relativ gute Übereinstimmung zu der Dichteentwicklung bei konstantem $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis. Für die hier mehrheitlich untersuchten Gläser mit einer Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke ist dieses Modell allerdings unbrauchbar.

Die beste Übereinstimmung für Gläser einer Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke (mit $X_{\text{SiO}_2} > 50 \text{ Mol-\%}$ und $R < 0,5$) ergibt sich zu dem einzigen Modell, dass die Effekte einer Mischungslücke mit einbezieht: Doweidar [268] nutzte zur Berechnung in einem Modell die von ihm (und anderen) gemessenen Volumenverhältnisse in $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ -Glas auch innerhalb des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke [267] und übertrug diese Ergebnisse theoretisch auf NBS. Für NBS-Glas einer ähnlichen Zusammensetzung wie 8/28/64-Glas ermittelte Ehrh [247] eine Dichte von $2,15 \text{ gcm}^{-3}$, die den Messwert aus dieser Studie bestätigt.

Ein anderes Modell von Doweidar [268] bezieht sich auf konstante Massen- und Volumenverhältnisse und stimmt mit dessen gemessenen Ergebnissen überein. Gemessen wurden allerdings nur Gläser mit $< 50 \text{ Mol-\% SiO}_2$, auf die Doweidar [268] auch seine Berechnungen bezieht. Für solche Gläser (Nr. 15 & 16) zeigt sich dann auch in eigenen Messungen die beste Übereinstimmung.

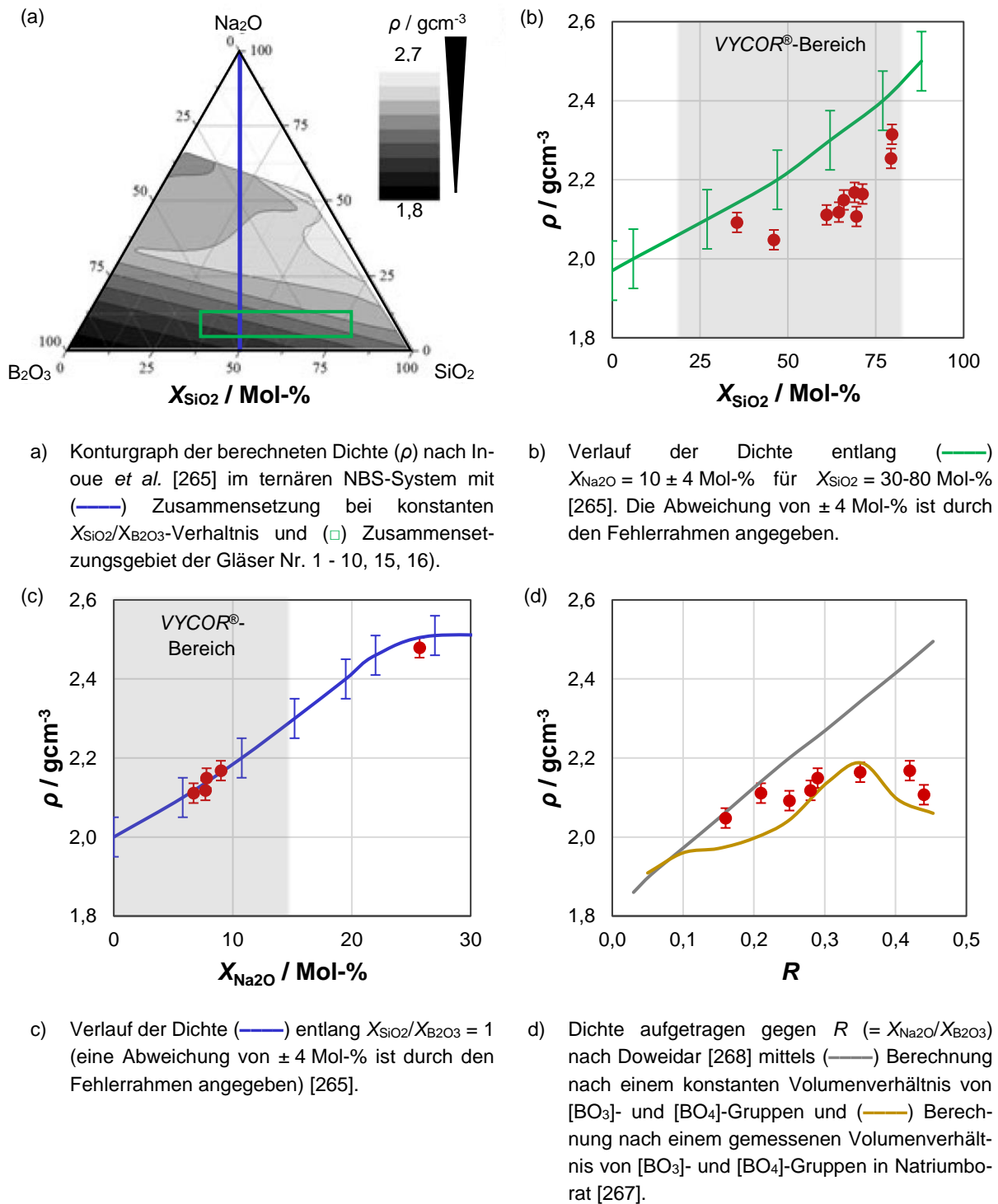


Abbildung 4.25: Vergleich berechneter und gemessener Dichte hergestellter NBS-Gläser.

Dichte (ρ) der hergestellten Gläser (●) nach He-Pyknometrie. Zum Vergleich Literaturergebnisse wie angegeben.

Bestimmung thermischer Eigenschaften der NBS-Gläser

Die thermischen Eigenschaften wurden hauptsächlich mittels Dilatometrie und DSC/TG bestimmt. Exemplarisch zeigt Abbildung 4.26. die thermoanalytischen Messungen für 8/26/66-Glas.

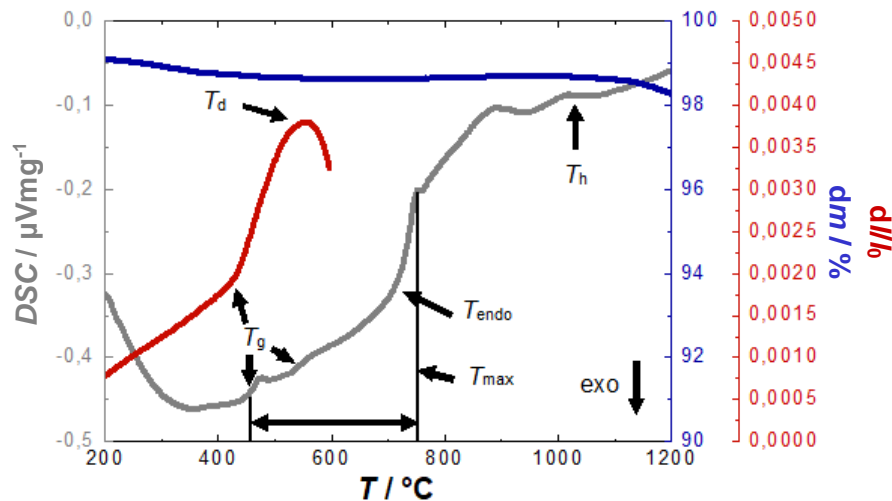


Abbildung 4.26: Thermoanalysen von 8/26/66-Glas (Nr. 8).

(—) DSC, (—) Thermogravimetrie (dm) und (—) Dilatometrie (dl/lo) von 8/26/66-Glas und mögliche Interpretationen der gefundenen Signale. T_h ($= T$ bei $\log \eta = 2$ dPas) repräsentiert die Temperatur zum Einschmelzen homogener Gläser. T_{endo} gibt allgemein an, dass es sich um einen (noch nicht näher bestimmten) Peak in endotherme Richtung handelt. ΔT_{PS} gibt Temperaturbereich an, in dem Phasenseparation auftreten kann (zwischen T_g und T_{max}).

In den Thermoanalysen wird keine signifikante Massenänderung im Entmischungsbereich festgestellt. Zu sehen sind jedoch die bereits beschriebenen Prozesse (Trocknung ab $T > 100$ °C und Boratverlust ab $T > 1000$ °C). Deshalb können alle übrigen Vorgänge auf physikalische Phänomene zurückgeführt werden. T_{endo} bezeichnet den Onset eines Anstiegs in endothermer Richtung. T_{endo} liegt leicht unterhalb T_{krit} des NBS-Systems und T_{max} von 8/26/66-Glas, sowie in dem Temperaturbereich, in dem T_{opt} nach [47] für dieses Glas erwartet wird. Ob T_{endo} mit T_{opt} vergleichbar ist, kann an dieser Stelle noch nicht gesagt werden, darauf wird in der Diskussion allerdings detailliert eingegangen.

Aus der dilatometrischen Messung lassen sich T_g und T_d bestimmen. Auch aus der DSC lässt sich der T_g bestimmen. Kurz nach diesem T_g befindet sich ein zweiter kleiner Anstieg, der als zweiter T_g ($T_{g,2}$) interpretiert werden könnte. Auch Stolyar *et al.* [166] konnten in dilatometrischen Messungen $T_{g,2}$ 150 K oberhalb des ersten T_g nachweisen (siehe Kapitel 2.3.3, Abbildung 2.16).

Dabei wurden deutlich langsamere Aufheizraten als in dieser Studie gewählt. Es ist denkbar, dass durch eine schnellere Aufheizrate der (auf einer geringen Änderung der Steigung der relativen Längenausdehnung resultierende) $T_{g,2}$ in der in Abbildung 4.26 dargestellten Dilatometrie ggf. „weggeglättet“ wird. Eine andere Erklärung wäre, dass durch die höhere Heizrate die Verweilzeit des Glases im Temperaturbereich der Mischungslücke verringert wird und dadurch die Entmischung weniger ausgeprägt ist. Dadurch ist in den eigenen Messungen der unbehandelten Gläser ggf. nur (noch) kein $T_{g,2}$ messbar.

Die Ergebnisse thermischer Analysen sind in Tabelle 4.16 und Abbildung 4.27 zusammengefasst; die Ergebnisse werden mit den Berechnungen von Inoue *et al.* ($T_{g,IN}$) [265] und Flügel ($T_{g,FL}$) [226, 258] verglichen.

Tabelle 4.16: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser.

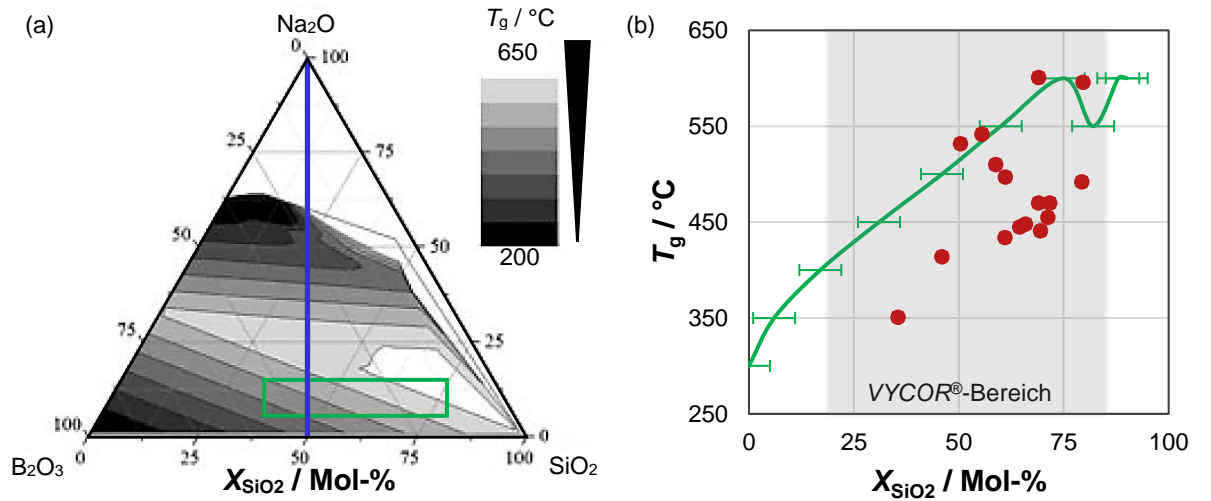
Ergebnisse der Dilatometrie und DSC der entspannten NBS-Ausgangsgläser im Vergleich zum berechneten T_{g_FI} und T_{d_FI} nach Inoue *et al.* (T_{g_IN}) [265] bzw. Flügel (T_{g_FL}) [226, 258]. Der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{te}) wurde im Temperaturbereich von 100 bis 400° C berechnet.

Nr.	Glas	Berechnung			Dilatometrie					DSC		
		T_{g_IN} / °C	T_{g_FL} / °C	T_{d_FL} / °C	T_g / °C	T_{g_2} / °C	T_d / °C	$(T_d - T_g)$ / °C	α_{te} / $10^{-6}K^{-1}$	T_g / °C	T_{g_2} / °C	T_{endo} / °C
1	10/10/80	~600	564	616	596	-	637	41	5,8	589	741	635
2	7/13/80	~600	573	630	492	-	631	139	4,4	456	627	706
3	14/17/69	~600	597	627	601	-	627	26	7,2	598	-	732
4	7/20,5/72,5	~575	582	633	470	-	620	150	4,4	465	619	748
5	8/21/71	~575	584	633	455	523	560	105	5,1	458	535	741
6	9,5/21/69,5	~575	593	636	441	-	526	85	6,1	439	525	726
7	9/22/69	~575	593	636	470	-	571	101	5,2	480	554	733
8	8/26/66	~550	592	636	448	523	572	124	4,9	454	523	718
9	8/28/64	~500	594	637	445	-	570	125	4,8	441	508	709
10	7/32/61	~525	588	633	434	-	568	134	4,8	433	509	719
11	10/30/60	~525	*	*	497	-	534	37	6,4			
12	12/30/58	~525	*	*	510	-	541	31	6,9			
13	15/30/55	~550	*	*	542	-	576	34	8,4	547	651	721
14	25/25/50	~525	*	*	532	-	563	31	11,1	544	-	638
15	8/46/46	~425	617	647	414	473	570	156	5,1	418	499	606
16	13/52/35	~350	*	*	351	-	389	38	8,6	368	509	526

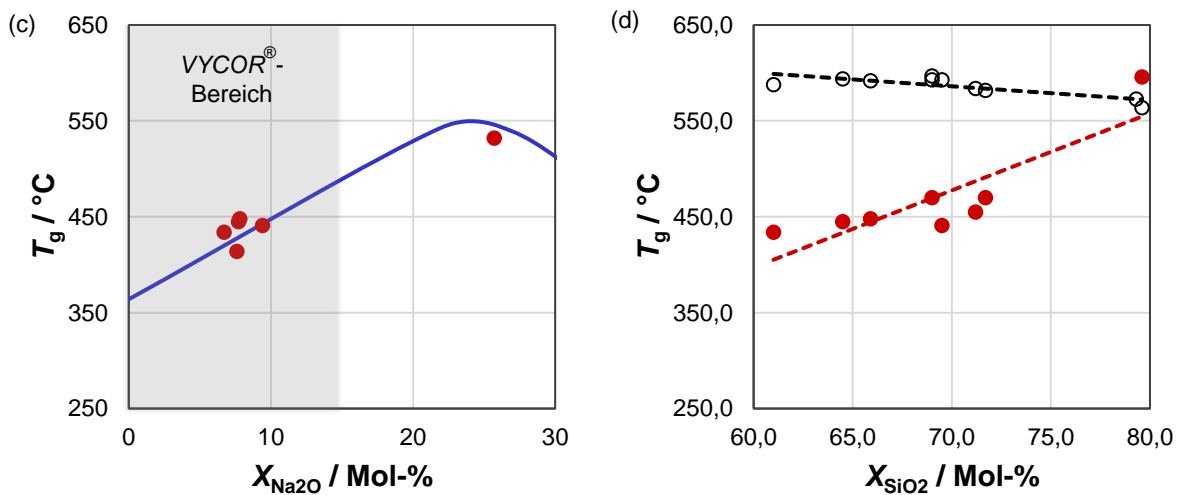
* nicht berechenbar

Die Messungen des T_g stimmen zwischen Dilatometrie und DSC innerhalb des Fehlerrahmens beider Methoden überein. T_{g_2} kann in entspannten Proben – ohne weitere Thermobehandlung – meist nur mittels DSC gemessen werden.

Im Vergleich zwischen literaturbekannten [265], berechneten [226, 258] und gemessenen Werten fällt auf, dass diese Werte kaum übereinstimmen, obwohl zumindest Inoue *et al.* [265] auch Werte für Glaszusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke angeben, die fast immer in guter Näherung zu den Werten nach Flügel [226, 258] liegen. Daher sollte die Anwendbarkeit der Modelle überprüft werden. Die Ergebnisse aus der Berechnung nach Flügel [226, 258] nähern sich den gemessenen Werten an, wenn sich die Glaszusammensetzung dem Rand der Mischungslücke annähert. Die Berechnung nach Inoue *et al.* [265] stimmen nur für die Glaszusammensetzungen außerhalb der Mischungslücke mit den Messungen überein. Auch beim T_g lassen sich beide Modelle also nicht für NBS-Gläser einer Zusammensetzung innerhalb der Mischungslücke anwenden.



a) Konturgraph des T_g nach Inoue *et al.* [265] im ternären NBS-System mit (—) Zusammensetzung bei konstanten $\text{SiO}_2\text{:B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und (□) Zusammensetzungsgebiet der Gläser Nr. 1 - 10, 15, 16). b) Verlauf des T_g entlang (—) $X_{\text{Na}_2\text{O}} = 10 \pm 4$ Mol-% [265]. Die Abweichung von ± 4 Mol-% ist durch den Fehlerrahmen angegeben.



c) Verlauf des T_g (—) entlang $\text{SiO}_2\text{/B}_2\text{O}_3 = 1$ [265]. Eine Abweichung von ± 4 Mol-% ist durch den Fehlerrahmen angegeben. d) T_g der Gläser (O) berechnet nach Flügel [226, 258]. Dazu Trendlinien der (---) berechneten und (---) gemessenen Werte.

Abbildung 4.27: Vergleich berechneter und gemessener Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser.

T_g der hergestellten NBS-Gläser Nr. 1 bis 16 in Abhängigkeit der Zusammensetzung: (●) gemessenen mittels Dilatometrie. Zum Vergleich Literaturwerte wie angegeben.

Zusätzlich wurde der temperaturabhängige Viskositätsverlauf mittels dynamischer Rotationsviskosimetrie gemessen, nach Flügel [226, 258] berechnet oder der Literatur [247] entnommen (Abbildung 4.28).

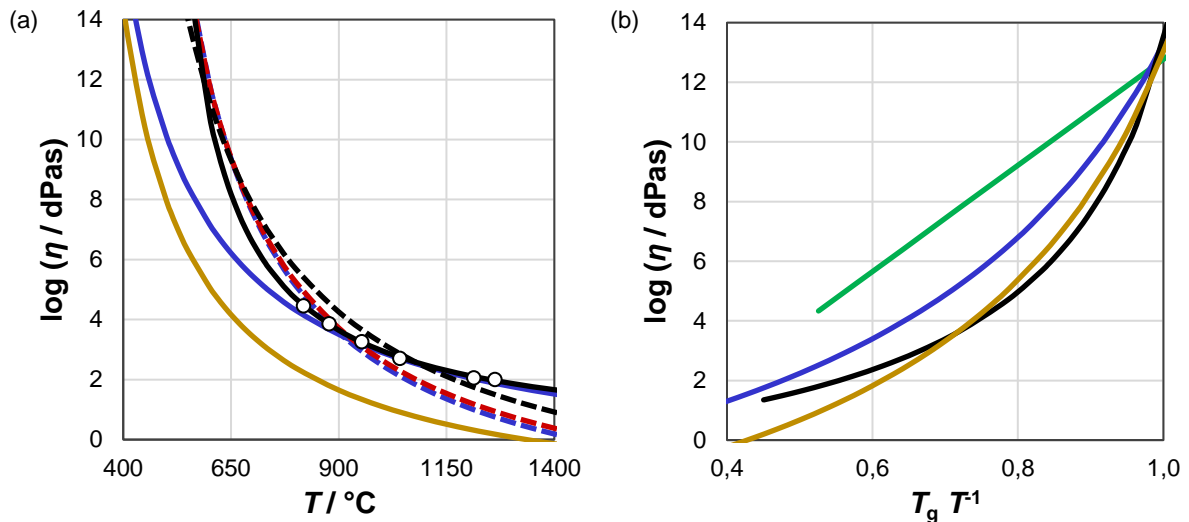


Abbildung 4.28: Fit berechneter und gemessener dynamischer Viskosität von NBS-Gläsern.

Dynamische Viskosität ($\log \eta$) in Abhängigkeit von (a) der Temperatur (T) bzw. (b) der T_g -bezogenen Temperatur ($T_g T^{-1}$) von (schwarz) 8/21/71-Glas (Nr. 5), (rot) 8/26/66-Glas (Nr. 8), (blau) 8/28/64-Glas (Nr. 9) nach [247], (gold) 12/63/25-Glas nach [247] und (grün) Kieselglas nach [269]: (O) gemessen mittels dynamischer Rotationsviskosimetrie. (—; alle Farben) Anpassung Messwerte nach Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) sowie (- - -; alle Farben) berechnet nach Flügel [226, 258]. Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Die Daten wurden auch nach Angell (ein auf den jeweiligen T_g -bezogener Temperatur-Viskositätsverlauf $\eta(T/T_g)$) dargestellt [269]. Tabelle 4.17 fasst die Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.3) und daraus berechneter Fixpunkte zusammen.

Wird die dynamische Viskosität abhängig der T_g -bezogenen Temperatur (T/T_g) aufgetragen (siehe Abbildung 4.28 (b)) kann daraus die Aktivierungsenergie von Diffusionsprozessen berechnet werden. Die aus der Messung bestimmten Aktivierungsenergien für Fließprozesse zeigen eine gute Übereinstimmung mit Werten, die nach Flügel [226, 258] berechnet wurden. Dies trifft allerdings nicht für den Vergleich der berechneten Daten mit Literaturdaten von 8/28/64-Glas zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Modell nach [226, 258] eben nur für homogene Gläser anwendbar ist. Bei der dynamischen Rotationsviskosimetrie wird auch nur der Temperaturbereich $T > T_{\text{krit}}$ des NBS-Systems untersucht und für die Anpassung herangezogen, in dem die Gläser homogen sind. Eine alternative Anpassungsmethode unter Einbeziehung des thermoanalytisch bestimmten T_g wird weiter unten in Kapitel 5.3.3 vorgeschlagen und diskutiert. Da diese Methode schließlich eine deutlich größere Übereinstimmung mit den Literaturdaten (u. a. [247]) zeigt, wird im Folgenden nur noch auf diese alternative Anpassungsmethode eingegangen.

Tabelle 4.17: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechnete Wert von NBS-Gläsern

Littleton-Erweichungspunkt (T_{EW}), Verarbeitungspunkt (T_V), Temperatur zur Herstellung homogener Glasschmelzen bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$ (T_h) und die „Länge“ des Glases (= Temperaturintervall im Glasverarbeitungsbereich $dT = T_{\eta=3} - T_{\eta=7,6}$) der Materialien in Abbildung 4.28. Der Fehler der berechneten Aktivierungsenergie E_A liegt bei ca. $\pm 10\%$.

Nr.	Glas	Parameter der VFT-Gleichung	berechnete Fixpunkte	E_A in Abhängigkeit von T
Anpassung der Messung durch Gerätesoftware:				
5	8/21/71	$A = -0,158$	$T_{EW} / ^\circ\text{C} = 640$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 393$
		$B = 1745,6$	$T_V / ^\circ\text{C} = 895$	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 274$
		$T_0 / ^\circ\text{C} = 440,8$	$T_h / ^\circ\text{C} = 1255$	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 207$
			Glaslänge / K = 354	
berechnet nach [226]:				
		$A = -3,168$	$T_{EW} / ^\circ\text{C} = 750$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 302$
		$B = 4602,3$	$T_V / ^\circ\text{C} = 1029$	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 257$
		$T_0 / ^\circ\text{C} = 282,7$	$T_h / ^\circ\text{C} = 1387$	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 225$
			Glaslänge / K = 505	
berechnet nach [226]:				
8	8/26/66	$A = -3,376$	$T_{EW} / ^\circ\text{C} = 738$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 367$
		$B = 3987,5$	$T_V / ^\circ\text{C} = 963$	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 298$
		$T_0 / ^\circ\text{C} = 338,0$	$T_h / ^\circ\text{C} = 1249$	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 251$
			Glaslänge / K = 342	
Nach [247]:				
9	8/28/64	$A = -1,137$	$T_{EW} / ^\circ\text{C} = 584$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 181$
		$B = 3149,9$	$T_V / ^\circ\text{C} = 837$	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 159$
		$T_0 / ^\circ\text{C} = 223,6$	$T_h / ^\circ\text{C} = 1228$	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 143$
			Glaslänge / K = 401	
berechnet nach [226]:				
		$A = -3,558$	$T_{EW} / ^\circ\text{C} = 736$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 375$
		$B = 4010,2$	$T_V / ^\circ\text{C} = 952$	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 304$
		$T_0 / ^\circ\text{C} = 340,8$	$T_h / ^\circ\text{C} = 1220$	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 256$
			Glaslänge / K = 388	
nach [247]:				
	12/63/25	$A = -2,560$	$T_{EW} / ^\circ\text{C} = 510$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 168$
		$B = 2820,1$	$T_V / ^\circ\text{C} = 661$	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 147$
		$T_0 / ^\circ\text{C} = 228,7$	$T_h / ^\circ\text{C} = 848$	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 132$
			Glaslänge / K = 229	
	0/0/100	Nach [269]:		$E_{A,T} / \text{kJMol}^{-1} = \sim 150$

Bei der Anpassung der Ergebnisse der Rotationsviskosimetrie von 8/21/71 werden Werte für die Parameter der VFT-Gleichung (3.10) erhalten, die ungewöhnlich erscheinen. In Kapitel 5.2.3 wird darauf eingegangen und eine Anpassungsmethode vorgeschlagen, die zu wesentlich realistischeren Werten führt und so in den folgenden Kapiteln auch für weitere Messungen angewendet wird.

4.2.2 Temperaturabhängigkeit der Mikrostrukturbildung

Die untersuchten Eigenschaften der NBS-Gläser entsprechen den Erwartungen, v. a. für das 8/26/66-Referenzglas (Nr. 8). Im Folgenden wird daher das temperaturabhängige Entmischungsverhalten dieses Glases untersucht. Um die Ergebnisse zu überprüfen, wurde außerdem die Entmischung in zwei weiteren Gläsern, 8/21/71 (Nr. 5) und 8/28/64 (Nr. 9), untersucht.

Zuerst soll also geprüft werden, ob die Gläser im ausgewählten Temperaturbereich entmischen. Dazu wurden sie in einem Ofen mit Temperaturgradienten thermisch behandelt. Das Glas sollte also mindestens bei den Temperaturen ≤ 730 °C entmischen (siehe Abbildung 3.4). Für die anderen beiden Gläser (Nr. 5 & 9) wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Die drei Gläser wurden deshalb bei den vier ausgewählten Temperaturen (630, 680, 730 und 750 °C) für 120 h entmischt, um die optimale Temperatur der Phasenseparation ermitteln zu können, denn die Temperatursteigerung pro Längeneinheit war bei der Entmischung mit Temperaturgradienten zu groß, um diese mittels Porosimetrie unter Einhaltung eines akzeptablen Fehlerrahmens auswerten zu können. Für alle vier angewendeten Temperaturen wurde ein eingetrübtes Glas erhalten, bei Temperaturen ≤ 730 °C war das Material undurchsichtig weiß, bei 750 °C war es weniger trüb und schimmerte durch Streuung bläulich, wie Abbildung 4.29 zeigt.



Abbildung 4.29: Bild von entmischem 8/26/66-Glas (Nr. 8).

Scheibe von 8/26/66-Glas nach Thermobehandlung bei 750 °C für 120 h (vor Entfernung der unteren Randschicht, die hier durch Versintern mit dem Seesandbett besonders stark ausgeprägt ist).

Die Trübung an sich kommt durch die Lichtbrechung an durch Phasenseparation bzw. Kristallisation entstandenen Phasengrenzen zu Stande. Nach der Phasenseparation wurde außerdem der amorphe Zustand mittels XRD überprüft, da die Trübung allein hier eben keine Rückschlüsse zulässt (Abbildung 4.30).

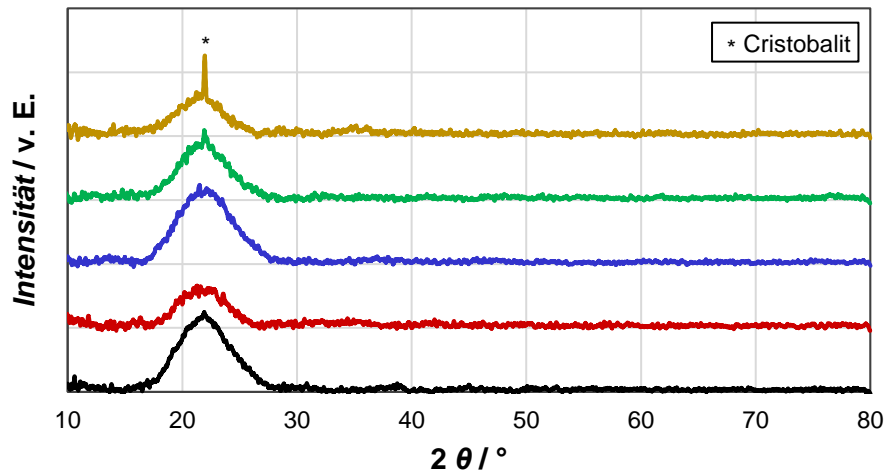


Abbildung 4.30: Diffraktogramme und Phasenzuordnung (entmischtem) 8/26/66-Glas (Nr. 8).

Röntgendiffraktogramme von 8/26/66 nach Thermobehandlung für 120 h bei (—) 630 °C, (—) 680 °C, (—) 730 °C ((—) zusätzlich sauer extrahiert) bzw. (—) 750 °C. Die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in der Intensität verschoben.

8/26/66-Glas ist auch nach der Phasenseparation und der sauren Extraktion amorph, außer wenn die Phasenseparation bei 750 °C erfolgte, dann wurden Cristoballitphasen nachgewiesen. Dies beruht aber nur auf einem Peak, der sehr gering ausgeprägt ist, was dafür spricht, dass nur ein geringer Anteil des Glases kristallisiert ist. Für die anderen Gläser wurden ähnliche Ergebnisse erhalten.

Von den phasenseparierten Gläsern wurde wieder der T_g gemessen (Tabelle 4.18).

Tabelle 4.18: Vergleich T_g nach Dilatometrie verschiedener NBS-Gläser.

T_g von abgeschreckten und entspannten Ausgangsgläsern 8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-Glas, sowie von diesen Gläsern nach Thermobehandlung für 120 h bei angegebener Temperatur. Zum Vergleich außerdem die Ergebnisse von Stolyar *et al.* [166] für ein NBS Glas ähnlicher Zusammensetzung (in Mol-%): 7 Na₂O, 22 B₂O₃, 71 SiO₂, hier wurde die Thermobehandlung allerdings für 140 h durchgeführt. Die T_g -Werte der Gläser in dieser Tabelle entsprechen dem Mittelwert einer Doppelbestimmung.

Bedingungen der Thermobehandlung T / t	$T_g / ^\circ\text{C}$			
	8/28/64 (Nr. 9)	8/26/66 (Nr. 8)	8/21/71 (Nr. 5)	NPF von Stolyar <i>et al.</i> [166] (ähnlich Glas Nr.5)
keine (abgeschreckt)	455	457	464	464
keine (entspannt)	445	448	455	-
550 °C / 140 h	-	-	-	449
630 °C / 120 h	-	438	441	-
680 °C / 120 h	435	432	438	-
730 °C / 120 h	441	442	439	-
750 °C / 120 h	-	452	-	-

Nach der Phasenseparation wurde ein geringerer Wert für den Glasübergang gemessen als vorher. Ähnliche Ergebnisse teilte auch Stolyar *et al.* [166] mit und führte dies ebenso auf die Entmischungsvorgänge im Glas zurück - die Phasenzusammensetzung ändert sich. Nur für Glas, das bei 750 °C phasensepariert wurde, wurde kein niedrigerer T_g gemessen. Dies hängt mit dem geringeren Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke nahe T_{krit} zusammen: die Zusammensetzungsänderung durch die Phasenseparation ist geringer als bei niedrigeren Temperaturen. Es sollte bei Temperaturen zwischen 630 und 730 °C eine Phasenseparation

deutlich festzustellen sein. Daher wurde die Mikrostruktur der Gläser nach saurer und alkalischer Extraktion charakterisiert (Tabelle 4.19).

Tabelle 4.19: Porositätsdaten von entmischten NBS-Gläsern.

Durchschnittlicher Porendurchmesser (d_p), Porenvolumen (V_p) und spezifische Oberfläche (A_{spec}) der entspannten und thermisch behandelten 8/21/71-, 8/26/66- und 8/21/71-Glas nach selektiver Extraktion. Die Extraktion wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. Zur Bestimmung wurde Stickstoffsorption oder Quecksilberporosimetrie verwendet. „<1“ bedeutet, dass der Wert unterhalb der Nachweisgrenze liegt und daher nur so angegeben ist.

Nr.	Glas	Bedingungen der		d_p	V_p	A_{spec}	
		Thermobehandlung	Messmethode				
		T / t		/ nm	/ cm^3g^{-1}	/ m^2g^{-1}	
5	8/21/71	keine (entspannt)		Stickstoffsorption	17	0,3	91
		630 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	373	0,5	6
		680 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	1101	0,7	<1
		730 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	8568	0,9	<1
		750 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	126	0,7	66
8	8/26/66	keine (entspannt)		Stickstoffsorption	24	0,4	65
		630 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	408	0,5	6
		680 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	1948	0,7	<1
		730 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	7778	0,9	<1
		750 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	96	0,7	66
9	8/28/64	keine (entspannt)		Stickstoffsorption	15	0,3	85
		630 °C / 120 h					
		680 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	2025	0,6	<1
		730 °C / 120 h		Hg-Porosimetrie	5023	0,8	<1
		750 °C / 120 h					

Abbildung 4.31 zeigt elektronenmikroskopische Bilder der Poren von 8/26/66-Glas nach Phase-separation bei 630 bis 730 °C für 120 h und selektiver Extraktion (unter Standardbedingungen).

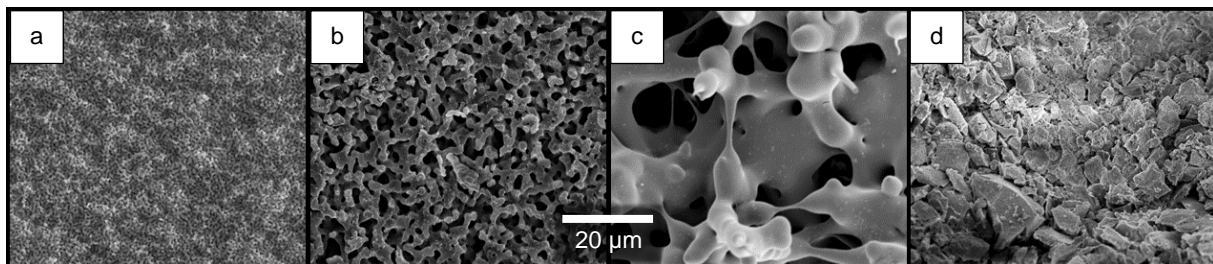


Abbildung 4.31: Mikrographen von porösem 8/26/66-Glas.

REM-Bilder von phasensepariertem und selektiv extrahiertem 8/26/66-Glas; die Phase-separation wurde durchgeführt bei: (a) 630 °C, (b) 680 °C, (c) 730 °C bzw. (d) 750 °C für 120 h. Die selektive Extraktion fand unter Standardbedingungen statt. Die Größenskala gilt für alle Bilder.

Die REM-Aufnahmen bestätigen die Ergebnisse der XRD- und Porositätsmessungen. Für alle Materialien wurde eine typische, schwammartige Durchdringungsstruktur erhalten, außer für das Glas, das bei 750 °C thermisch behandelt wurde. Hier zeigt sich eine partikuläre Struktur, die untypisch für klassische Entmischungsvorgänge ist. Denkbar ist, dass die Struktur auf die gebildeten kristallinen Phasen zurückzuführen ist, wahrscheinlicher ist aber – aufgrund der geringen Ausprägung und [270] – ein Übergang zu einer Phase-separation nach binodalem Mechanismus, worauf in der Diskussion erneut eingegangen wird.

Da die Ausgangsglaszusammensetzung aller Gläser im *VYCOR*[®]-Bereich lag, kann außerdem davon ausgegangen werden, dass die Entmischung zumindest für $T \leq 730$ °C nach spinodalem Mechanismus stattgefunden hat.

Ein Maximum des Porendurchmessers und Porenvolumens sowie ein Minimum der spezifischen Oberfläche wird für eine Temperatur zwischen 680 und 730 °C erwartet [47]. Es ist außerdem davon auszugehen, dass die Phasenseparation durch die Diffusionsrate der Struktureinheiten ($[M_xO_y]$ -Gruppen, $M = (\text{Halb})\text{Metall}$) beeinflusst wird, wobei der Porenradius der resultierenden Pore dem mittleren Diffusionsweg der Struktureinheiten, wie z. B. $[\text{SiO}_4]$, entspricht. Wenn dies so ist, kann die Temperaturabhängigkeit des mittleren Porendurchmessers der Materialien genutzt werden, um die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses mittels eines Arrhenius-Plot zu berechnen [28, 46]. Dazu wurden aber nur die Daten der Phasenseparation zwischen 630 und 730 °C ausgewertet, da bei 750 °C eine spinodale Phasenseparation nicht eindeutig nachgewiesen werden konnte. In Abbildung 4.32 sind die Ergebnisse aus Tabelle 4.19 und der Arrhenius-Plot nochmals graphisch dargestellt und der daraus abgeleitete Bereich der kritischen oberen Entmischungstemperatur (T_{opt}) markiert.

Die lineare Abhängigkeit im Arrhenius-Plot deutet auf einen thermisch aktivierten Prozess hin. Tabelle 4.20 zeigt die Ergebnisse für die obere kritische Entmischungstemperatur und die Aktivierungsenergie, berechnet aus dem Arrhenius-Plot. Im Fall von 8/28/64-Glas kann aus zwei Messwerten kein zuverlässiges Ergebnis erhalten werden, es ist der Vollständigkeit halber dennoch aufgeführt.

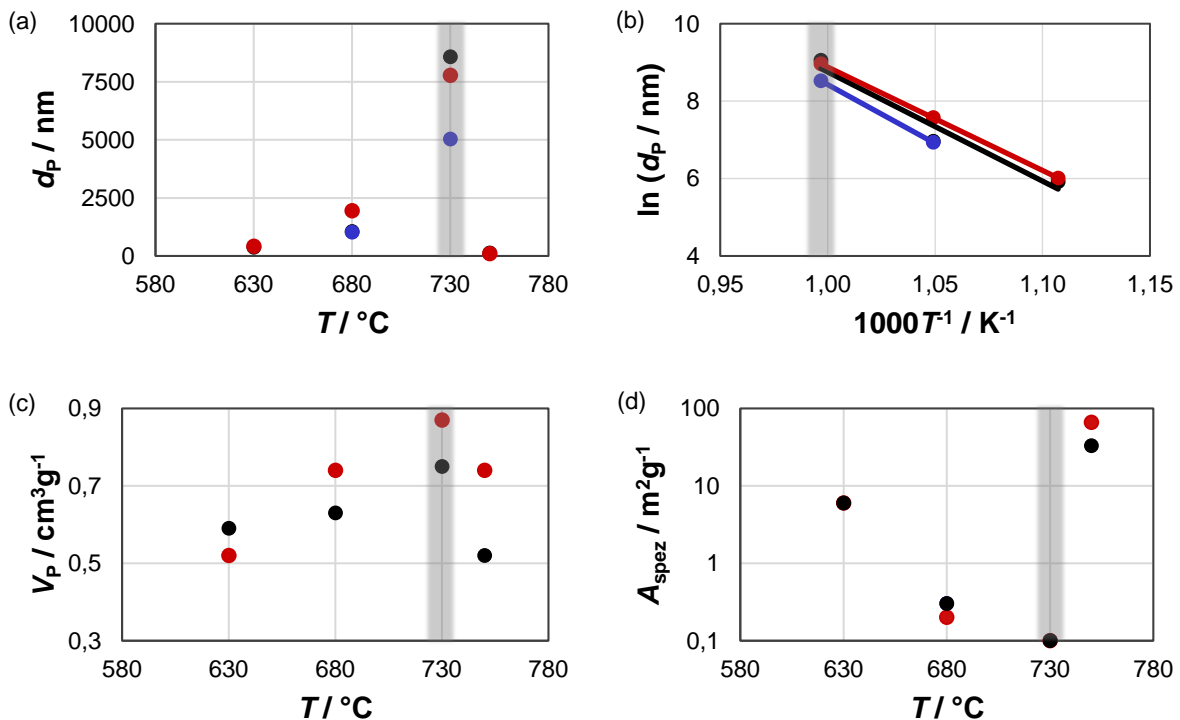


Abbildung 4.32: Mikrostrukturdaten nach Hg Porosimetrie und Arrhenius-Plot poröser NBS-Gläser.

(a & b) Mittlerer Porendurchmesser (d_p), Porenvolumen (c) von (●) 8/21/71-, (●) 08/26/66- und (●) 8/28/64-Glas nach Phasenseparation für 120 h bei der angegebenen Temperatur, in (b) als Funktion gegen $1/T$ mit (—) angepasster Trendlinie der jeweiligen Ergebnisse. Die Gläser wurden unter Standardbedingungen extrahiert. Der Bereich des gemessenen T_{opt} ist grau unterlegt.

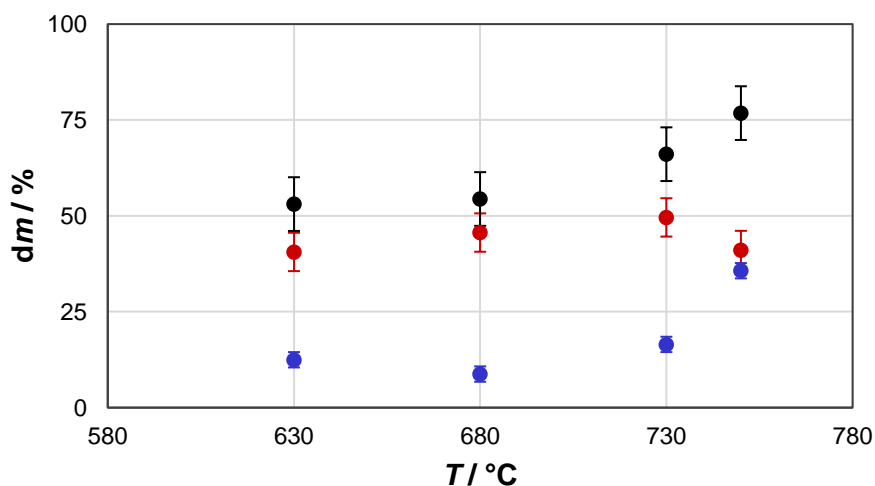
Tabelle 4.20: Vergleich Aktivierungsenergie und T_{opt} verschiedener, entmischender NBS-Gläser

Aus dem Arrhenius-Plot (Abbildung 4.32) berechnete Aktivierungsenergie der Entmischung, bestimmte T_{opt} im Vergleich zu T_{opt} einiger Gläser aus der Literatur [47] vergleichbarer Zusammensetzung.

Nr.	Glas	E_A / kJMol^{-1}	T_{opt} / $^{\circ}\text{C}$	Glas ähnlicher Zusammensetzung nach [47] / Mol-%			T_{opt} nach [47] / $^{\circ}\text{C}$
				Na_2O	B_2O_3	SiO_2	
5	8/21/71	230 ± 10	730	8,4	19,8	71,9	721
				9,3	20,9	69,8	680
8	8/26/66	220 ± 10	730	9,1	25,1	65,8	710
9	8/28/64	250	730	8,3	29,4	62,2	740

Die Aktivierungsenergie, die für dieses Stadium der Phasenseparation berechnet wurde, beträgt zwischen 220 und 250 kJMol^{-1} , ein Wert, der gut mit den von Eguchi *et al.* [46] bestimmten 260 kJMol^{-1} übereinstimmt.

Außerdem wurde für 8/26/66-Glas der Massenverlust während der selektiven, sauren und anschließend alkalischen Extraktion gravimetrisch bestimmt (Abbildung 4.33).

**Abbildung 4.33: Gravimetrie der Extraktionen von entmischem 8/26/66-Glas.**

Gravimetrisch bestimmter Massenverlust nach selektiver (●) saurer und (●) alkalischer Extraktion, sowie (●) gesamt, in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung. Die Extraktionen wurden unter Standardbedingungen durchgeführt.

Der Massenverlust nach saurer Extraktion erreicht bei $730 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Maximum, insgesamt wird allerdings nach thermischer Behandlung bei $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ der größte Massenverlust nach selektiver saurer und anschließend alkalischer Extraktion bestimmt. Das Porenvolumen ist aber nach Thermobehandlung bei $730 \text{ }^{\circ}\text{C}$ am größten. Der gesamte Massenverlust korreliert gut mit dem gemessenen Porenvolumen. Für eine Behandlungstemperatur von $750 \text{ }^{\circ}\text{C}$ passt der Gesamtmassenverlust nicht zum gemessenen Porenvolumen.

Abschließend wurden mittels DSC das 8/26/66-Glas nach jedem Schritt (Entspannung, Thermobehandlung bei $680 \text{ }^{\circ}\text{C}$, saurer Extraktion und alkalischer Extraktion) charakterisiert (Abbildung 4.34)

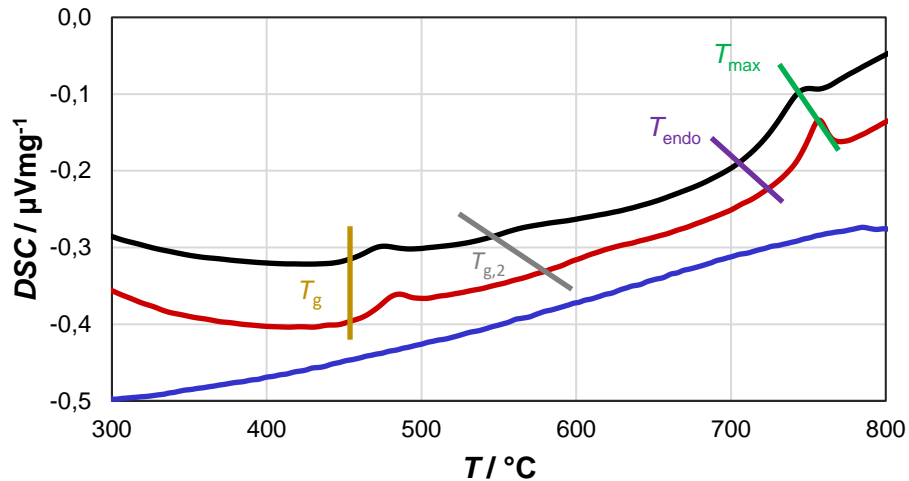


Abbildung 4.34: DSC von 8/26/66-Glas nach verschiedenen Herstellungsschritten.

DSC-Ergebnisse nach verschiedenen Schritten des VYCOR®-Prozess in 8/26/66-Glas: (—) nach Entspannung, (—) nach zusätzlichen Phasenseparation bei 680 °C für 120 h, sowie (—) nach saurer Extraktion (unter Standardbedingungen). Gezeigt ist auch (—) T_g , (—) ein möglicher $T_{g,2}$, Onset-Temperatur (—) T_{endo} und Temperatur am Maximum des endothermen Signals (—) T_{max} . Die Messwerte sind für eine bessere Übersichtlichkeit entlang der DSC-Intensität verschoben.

T_g , $T_{g,2}$, T_{endo} und T_{max} können nach der sauren Extraktion nicht mehr gemessen werden, was dafürspricht, dass die durch Entmischung entstandene Phase vollständig aus dem Glas gelöst wurde. Auch T_{endo} wird nicht mehr gemessen, der ggf. der Rückvermischung der Phasen zugeordnet wurde. Dies bestätigt die Vollständigkeit der Extraktion zu den gewählten Bedingungen.

Mittels ICP-OES wurde zusätzlich die Zusammensetzung der Phasen bestimmt (Abbildung 4.35).

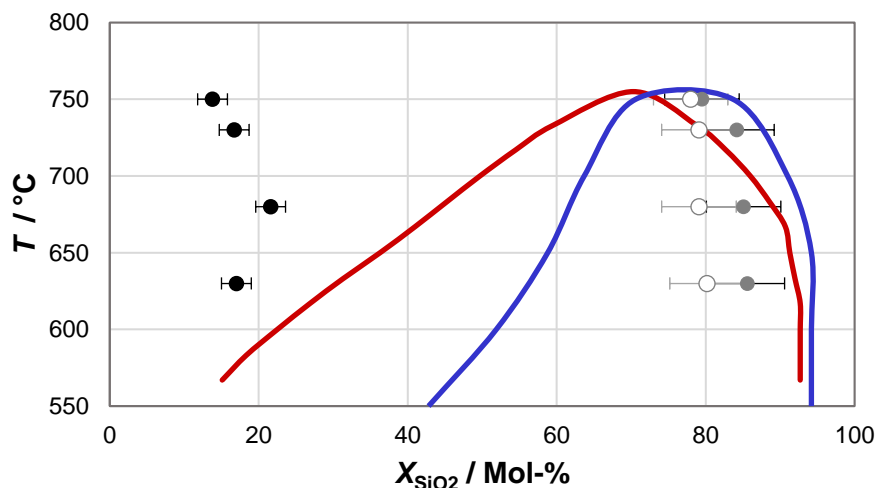


Abbildung 4.35: Vergleich gemessene und erwartete Zusammensetzung von entmischten NBS-Gläsern.

Zusammensetzung der (●) säurelösliche Phase, (●) säureunlöslichen Phase und (○) der bei der alkalischen Extraktion aufgelösten Silicapartikel nach ICP-OES. Zum Vergleich: Phasenzusammensetzung nach Vogel [30] (—, für Gläser mit $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ von 16:84) bzw. Tomozawa und Takamori [50] (—, für Glas Nr. 3, bestimmt nach der Methode von Mazurin und Streltsina [271]).

Die gemessene Zusammensetzung stimmt nur für die SiO₂-reiche Phase innerhalb des bestimmten Fehlerrahmens mit der Erwartung nach Vogel [30] annähernd überein. Deutliche Abweichungen zeigen sich für die Erwartungen nach Tomozawa und Takamori [50].

Von Vogel *et al.* [30, 52] wird die Zusammensetzung der Phasen nach einer Entmischung entlang der Anomaliegerade diskutiert, die verwendeten Gläser liegen allerdings nicht auf der Anomaliegerade. Haller *et al.* [47] bestimmte Konoden im gesamten NBS-System und erhielt dadurch ähnliche Zusammensetzung der gebildeten Phasen wie Mazurin *et al.* [271], die Linien gleicher Viskosität im NBS-System ermittelten. Demnach entstehen bei der Entmischung eines Glases, das dem verwendeten 8/28/64-Glas entspricht, eine Natriumboratphase der groben Zusammensetzung (in Mol-%) 6-13 Na₂O, 40-72 B₂O₃, 21-49 SiO₂ und eine Natriumsilicatphase der groben Zusammensetzung (in Mol-%) 6-11 Na₂O, 3-5 B₂O₃, 84-91 SiO₂. Diese Zusammensetzungen entsprechen deutlich eher den tatsächlich gemessenen Zusammensetzungen der Phasen auch für 8/26/66-Glas.

Auffällig ist, dass die Zusammensetzung der sphärischen Silicapartikel von der Zusammensetzung der säureunlöslichen Phase abweicht. Zwar liegt die Abweichung im Rahmen des Fehlers und sollte nicht überinterpretiert werden, andererseits zeigten Bouttes *et al.* [60] für BBS-Glas, dass solche Abweichungen in der Zusammensetzung auftreten können, wenn die sphärischen Silicapartikel nicht während des Abkühlungsprozesses oder durch Gelbildung bei der sauren Extraktion entstehen, sondern durch Keimbildung- und Wachstum bei langen Behandlungszeiten. In Kapitel 4.1.8 wurde dies bereits gezeigt, dass große sphärische Einschlüsse der Silicaphase innerhalb der natriumreichen Boratphase bei langen Behandlungszeiten nachweisbar sind, so wie in [60] diskutiert. Die Abweichungen in der Zusammensetzung passen zu einem solchen Mikrostrukturbildungsmechanismus.

4.2.3 Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung

Die Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung wurde bei einer Temperatur der Thermobehandlung von 680 °C untersucht. Zwar wurde in Kapitel 4.2.2 730 °C als T_{opt} bestimmt, die Absenkung der gewählten Temperatur ist aber durch die zunehmende Vergleichbarkeit zu chemisch modifizierten NBS-Gläsern und die einfachere Handhabbarkeit begründet (siehe Kapitel 4.1.5).

Bestimmung des T_g

Die drei untersuchten NBS-Gläser (8/21/71- (Nr. 5), 8/26/66- (Nr. 8) und 8/28/64-Glas (Nr. 9)) wurden bis zu 1536 h (= 64 d) bei 680 °C thermisch behandelt. Abbildung 4.36 zeigt die Abhängigkeit des dilatometrisch bestimmten T_g von der Behandlungszeit.

Die Entstehung einer Natriumsilicatphase könnte auch den mittels DSC gemessenen $T_{g,2}$ erklären. So stellten Stolyar *et al.* [166] ebenfalls die Ausbildung eines $T_{g,2}$ im Übergangsbereich zwischen Phasenseparation und Ostwald-Reifung fest; zusätzlich wurde auch da die Ausbildung eines zweiten T_g beobachtet, der erst ab dem Beginn der Ostwaldreifung gemessen wurde. Die Bestimmung des zweiten T_g ist allerdings durch die geringere Änderung des Anstiegs der thermischen Ausdehnung nicht immer ganz eindeutig und sollte daher nicht überinterpretiert werden.

Für die untersuchten Gläser können mindestens zwei Zeitregime anhand der gemessenen Glasübergangstemperaturen identifiziert werden: Das Absinken des T_g zwischen dem abgeschreckten und dem phasenseparierten Glas repräsentiert nach Stolyar *et al.* [166] den

Übergang von $T_{g,i}$ ($= T_g$ des abgeschreckten Glases) zu $T_{g,s}$ ($= T_g$, der während des Stadiums der spinodalen Entmischung gemessen wird).

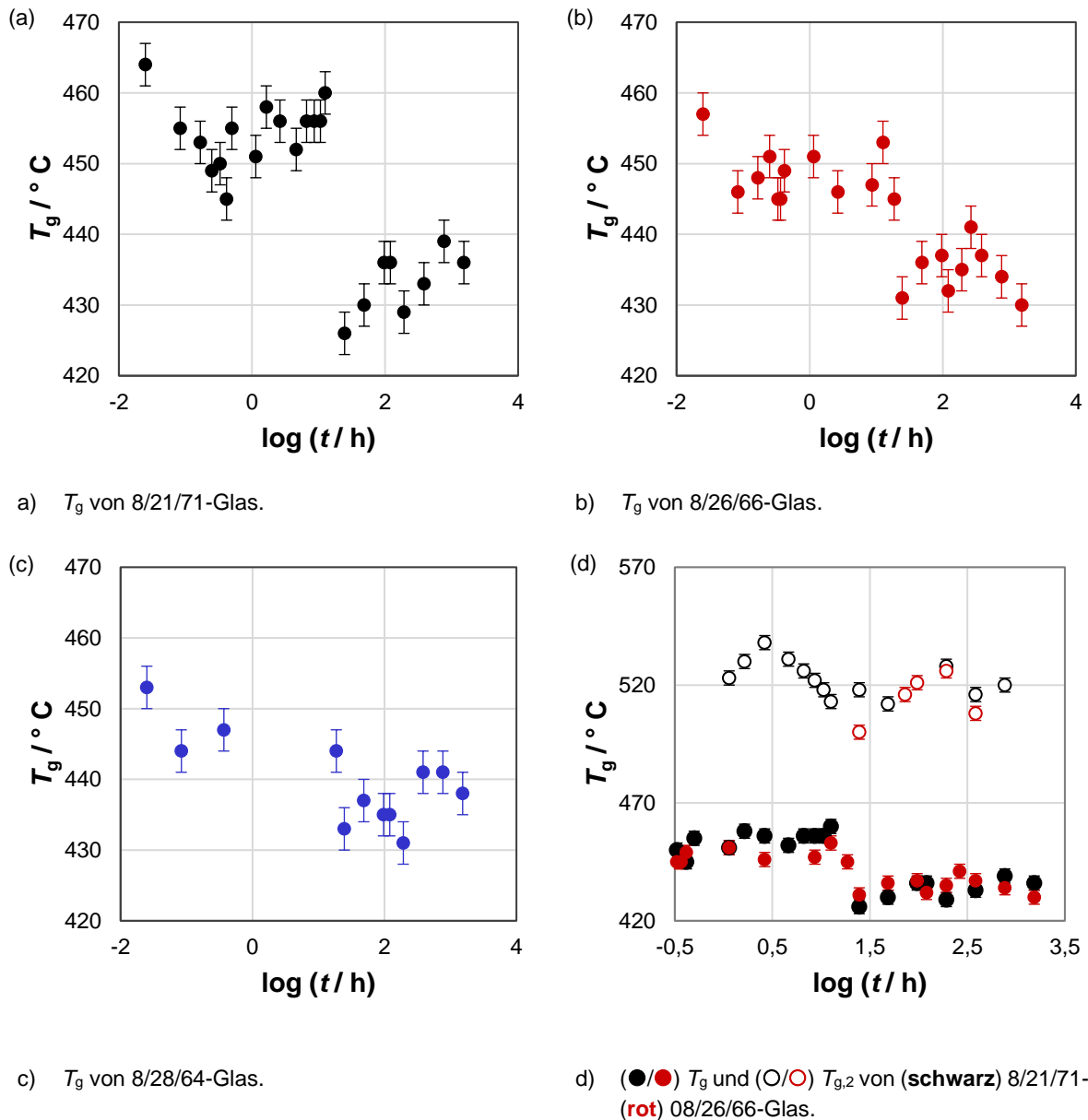


Abbildung 4.36: Zeitaufgelöster T_g nach Dilatometrie entmischter NBS-Gläser.

(a - d) T_g und (d) $T_{g,2}$ nach Dilatometrie als Funktion der Dauer der Thermobehandlung ($T = 680\text{ }^\circ\text{C}$). Abgeschrecktes Glas durchlief den Temperaturbereich der Entmischung innerhalb von $t = 90\text{ s}$ und ist bei $\log(t/h) = -1,6$ dargestellt. Analog dazu durchlief das entspannte Glas den Temperaturbereich der Entmischung für $t = 20\text{ min}$ (ermittelt aus Temperaturprogramm der thermischen Entspannung) und ist deshalb bei $\log(t/h) = -0,48$ dargestellt.

Charakterisierung der primären Mikrostruktur nach Entmischung und selektiver Extraktion

Die hergestellten Gläser wurden dann nach selektiver Extraktion unter Standardbedingungen mittels Stickstoffsorption und Quecksilberporosimetrie charakterisiert. Abbildung 4.37 zeigt die Abhängigkeit des Porenvolumens von der Dauer der Thermobehandlung.

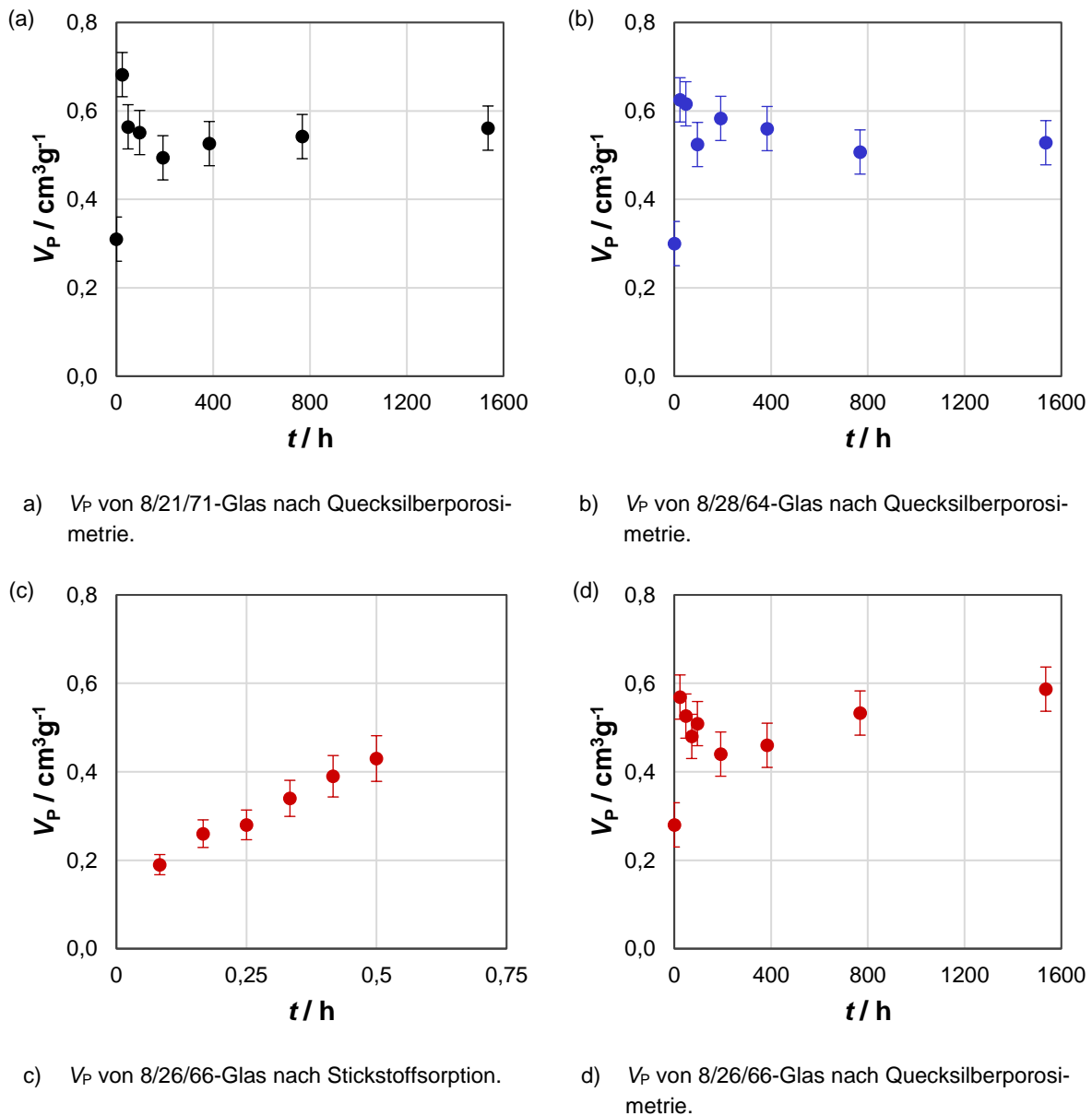


Abbildung 4.37: Zeitaufgelöstes Porenvolumen poröser NBS-Gläser.

Porenvolumen (V_P) als Funktion der Dauer der Thermobehandlung ($T = 680 \text{ }^\circ\text{C}$). Die Gläser wurden vor der Messung (a) nur in 0,01 N HCl ($T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 72 \text{ h}$) bzw. (b) unter Standardbedingungen sauer und alkalisch extrahiert.

Bei 8/26/66-Glas nimmt das Porenvolumen besonders bei kurzen Thermobehandlungszeiten ($t \leq 0,5 \text{ h}$, Abbildung 4.37 (c)) zu. Dies könnte ein Hinweis auf eine ablaufende Phasenseparation sein. Diese Materialien ließen sich nicht alkalisch extrahieren, ohne dass sie sich auflösten, was darauf schließen lassen kann, dass zwar bereits unterschiedliche Phasen, allerdings noch ohne definierte Phasengrenze im Glas existieren. Demnach könnte es sich bei dieser Phase um Zeitregime 1 (Ausbildung der Durchdringungsstruktur) nach Vasilevskaya [58] handeln.

Für alle thermisch behandelten Gläser wurde ab einer Thermobehandlungszeit von $\geq 24 \text{ h}$ ein Porenvolumen von $0,5 \pm 0,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ gemessen, ein typischer Wert für CPG [33, 48, 62]. Es scheint allerdings, als ob das Porenvolumen ein Minimum bei einer Behandlungsdauer von 192 h (bei 8/21/71- und 8/26/66-) bzw. 768 h (8/28/64-Glas) erreicht, bevor es wieder zunimmt.

Es wurde auch der Massenverlust aller aus 8/26/66-Glas hergestellten Proben nach saurer sowie nach alkalischer Extraktion bestimmt. Dieser ist zeitaufgelöst in Abbildung 4.38 dargestellt.

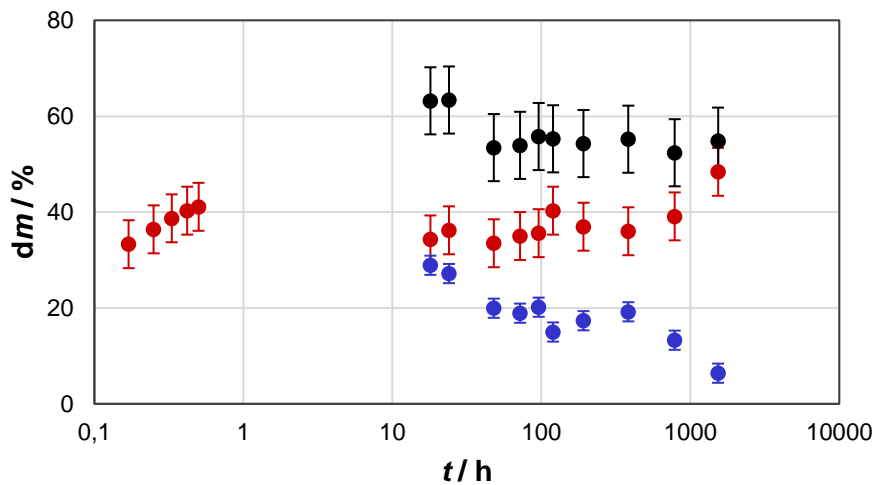


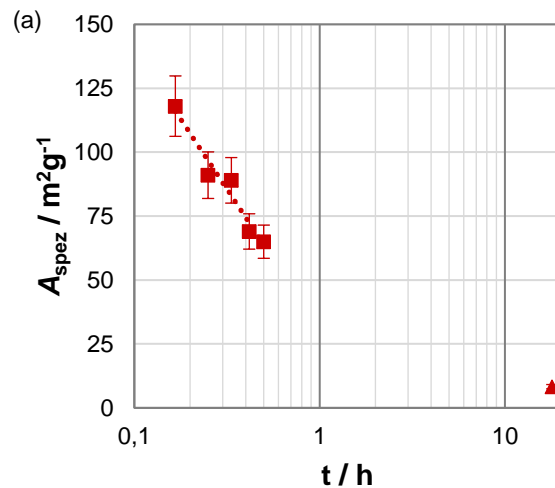
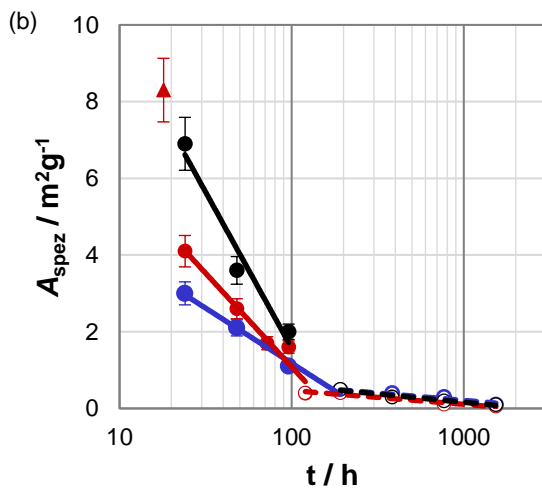
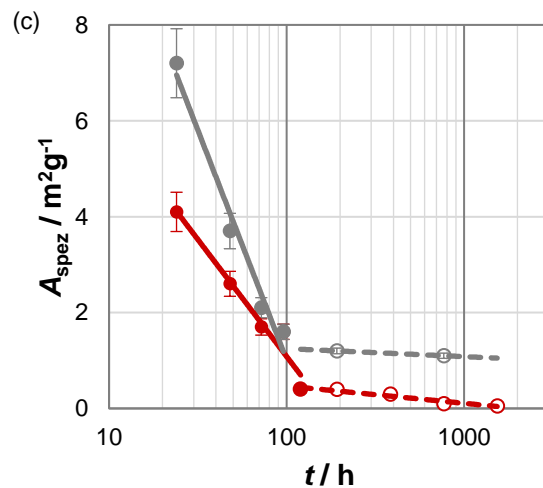
Abbildung 4.38: Zeitaufgelöste Gravimetrie der Extraktionen phasenseparierter NBS-Gläser.

Gravimetrisch bestimmter Massenverlust nach selektiver (●) saurer und (●) alkalischer Extraktion, sowie ggf. (●) gesamt, in Abhängigkeit der Dauer (t) der Thermobehandlung bei $T = 680\text{ °C}$ von 8/26/66-Glas. Die Extraktion wurde unter Standardbedingungen durchgeführt

Die Ergebnisse zeigen einen relativ konstanten Gesamtmassenverlust, der so gut mit dem relativ konstanten, ermittelten Porenvolumen korreliert. Für Thermobehandlungszeiten von 18,6 bzw. 24 h kann ein Maximum der insgesamt extrahierten Masse gemessen werden, dass auch gut zum lokalen Maximum des Porenvolumens dieser Proben passt. Das Minimum bei einer Thermobehandlung für 192 h zeigt sich hier allerdings nicht.

Die Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche von der Dauer der Thermobehandlung wird in Abbildung 4.39 gezeigt.

Wie zu erwarten sinkt die spezifische Oberfläche mit zunehmender Dauer der Thermobehandlung. Dieser Effekt ist allerdings unterschiedlich stark ausgeprägt und kann in unterschiedlichen Zeitabschnitten linear angefittet werden. Dazwischen gibt es Punkte, an denen sich der Anstieg des linearen Fit ändert. Betrachtet man diese Änderung als einen weiteren Übergangspunkt, so können auch aus diesen Messwerten mindestens zwei, für 8/26/66-Glas sogar drei Zeitregime abgeleitet werden (Tabelle 4.21).

a) A_{spez} von 8/26/66-Glas nach Stickstoffsorption.b) A_{spez} von (schwarz) 8/21/71-, (rot) 08/26/66- und (blau) 8/28/64-Glas nach Quecksilberporosimetrie.c) A_{spez} von 08/26/66-Glas nach (rot) Quecksilberporosimetrie und (grau) Stickstoffsorption.**Abbildung 4.39: Zeitaufgelöste spezifische Oberfläche poröser NBS-Gläser.**

Spezifische Oberfläche (A_{spez}) als Funktion der Dauer (t) der Thermobehandlung ($T = 680 \text{ °C}$) der jeweils angegebenen Gläser und nach jeweils angegebener Messmethode. Zuordnung zu (■) Zeitregime 1 ($t < 1\text{h}$) mit (·····) Trendlinie, (●, alle Farben) Zeitregime 2 ($2 < t < \sim 100\text{ h}$) mit (—, alle Farben) Trendlinie oder (○, alle Farben) Zeitregime 3 ($t > \sim 100\text{ h}$) mit (---, alle Farben) Trendlinie. (▲) kann keinem der genannten Zeitregime eindeutig zugeordnet werden. Die Gläser wurden vor der Messung (a) nur sauer bzw. (b & c) sauer und alkalisch unter Standardbedingungen extrahiert.

Nach den dilatometrischen Messungen kann in Bezugnahme auf Stolyar *et al.* [166] Ostwaldreifung für das Zeitregime 2 als dominierender Mechanismus angenommen werden. Die starke Abnahme der spezifischen Oberfläche im Zeitregime 2 unterstützt diese Vermutung zusätzlich. Der Übergangspunkt würde dann den Wechsel zu einem weiteren Stadium der Mikrostrukturbildung andeuten. Vor der Ostwaldreifung findet die Phasenseparation statt (Zeitregime 1). Unklar ist an dieser Stelle noch, um welchen Mikrostrukturbildungsprozess es sich im Zeitregime 3 handelt.

Tabelle 4.21: Abgeschätzte Inkubationszeiten der Phasenseparation hergestellter NBS-Gläser.

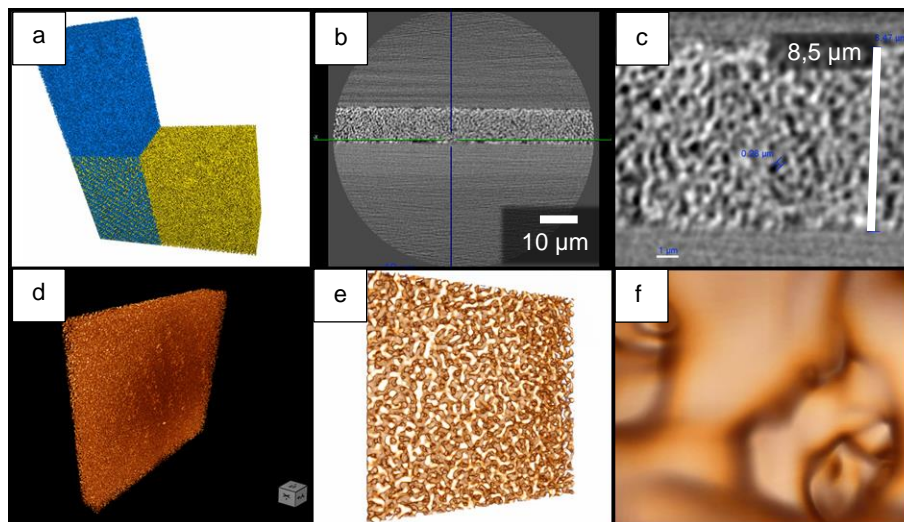
Durch Dilatometrie und Porosimetrie bestimmte, grober Zeitrahmen oder -punkt des Beginns der Zeitregime der Mikrostrukturbildung von 8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-Glas nach Phasenseparation bei 680 °C und Extraktion (Zeitregime 1) nur in 0,01 N HCl ($T = 60\text{ °C}$, $t = 72\text{ h}$) bzw. (Zeitregime 2 und 3) unter Standardbedingungen.

Glas	Methode*	Zeitregime 1	Zeitregime 2	Zeitregime 3
		$t_{1,1} / \text{h}$	$t_{1,2} / \text{h}$	$t_{1,3} / \text{h}$
8/21/71	DIL	-	12 – 24	-
	Hg	-	-	~120
8/26/66	DIL	-	18,6 – 24	-
	Hg	-	-	~110
	N ₂	n.b., < 18	-	~95
8/28/64	DIL	-	18,6 – 24	-
	Hg	-	-	~190

* DIL = Dilatometrie, N₂ = Stickstoffsorption, Hg = Quecksilberporosimetrie

Anzumerken ist, dass Vasilevskaya [58] die Phasenseparation in drei Unterstadien unterteilt, die jeweils unterschiedliche Exponenten β im Zeit-Potenz-Gesetz ausweisen. Entsprechend wird das Zeitregime 1 in dieser Arbeit ebenfalls in drei Stadien unterteilt: Erhöhung der Amplitude der Konzentrationsfluktuationen im Zeitregime 1a ($t < t_{1,b}$) mit dem Exponent $\beta = 0,05$, die Bildung der Phasengrenzen im Zeitregime 1b ($t_{1,a} < t < t_{1,c}$) mit dem Exponent $\beta = 0,25$ und das unabhängige Phasenwachstum ($t_{1,c} < t < t_{1,2}$) mit dem Exponent $\beta = 0,5$. An dieses Stadium schließt sich nach [58] dann die Ostwaldreifung (charakterisiert durch einen Exponent $\beta = 0,33$) an.

Die Abbildung 4.40 und Abbildung 4.41 zeigen röntgentomographische bzw. elektronenmikroskopische Aufnahmen des Porensystems nach verschiedenen Thermobehandlungszeiten.

**Abbildung 4.40: Mikrographen von entmischem 8/21/71-Glas.**

Mikrographen der Röntgentomographie (XRM) nach Thermobehandlung bei 680 °C für 24 h; (a: blau, b + c: Graustufen, d – f: braun) SiO₂-reiche Phase bzw. (a: gold, b + c: schwarz, in d – f: ausgeblendet) natriumboratreiche Phase nach XRM.

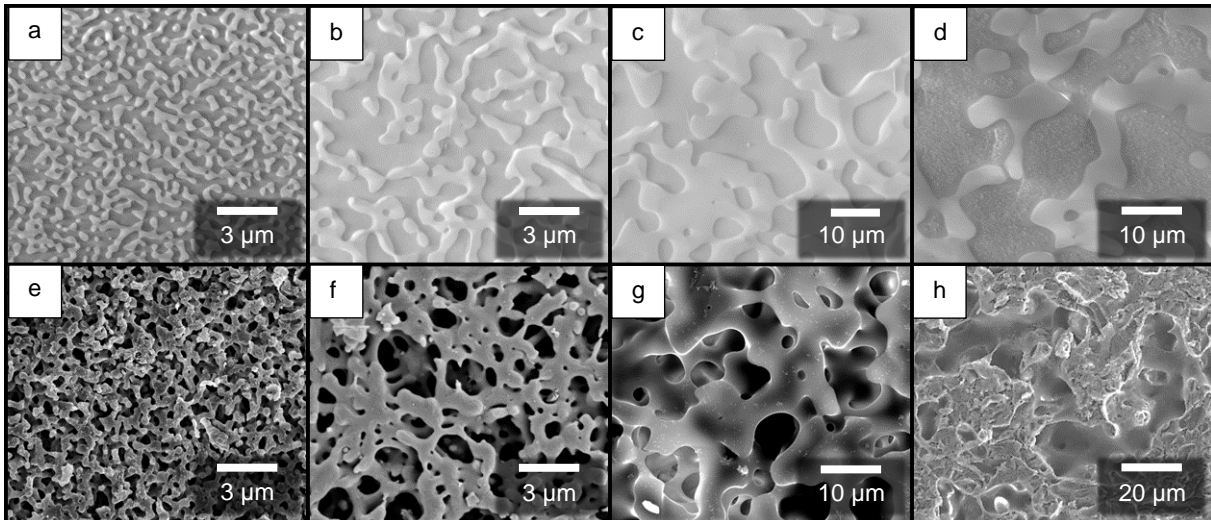


Abbildung 4.41: Mikrographen von entmischtem und porösem 8/26/66-Glas.

Mikrographen von von phasensepariertem (und in e bis h selektiv extrahiertem) 8/26/66-Glas nach (a – d) ESEM- und (e – h) REM-Untersuchungen. Die Phasenseparation wurde durchgeführt bei 680 °C für: (a & e) 24 h, (b & f) 120 h, (c) 240 h, (g) 384 h, (d) 600 h bzw. (h) 1536 h. Die selektive Extraktion wurde unter Standardbedingungen durchgeführt.

Deutlich ist eine Zunahme des Porendurchmessers mit verlängerter Dauer der Phasenseparation unter Beibehaltung der typischen, schwammartigen Durchdringungsstruktur auch bei sehr großen Zeiten. Für 8/21/71-Glas konnte mittels XRM nach Thermobehandlung bei 680 °C für 24 h deutlich die Durchdringungsstruktur aus natriumreicher Boratphase und SiO₂-reicher Phase gezeigt werden.

Durch Quecksilberporosimetrie wurde auch die resultierende Porengröße in Abhängigkeit der Dauer der Thermobehandlung bestimmt. Aus diesen Ergebnissen können die Exponenten der Zeit-Potenz-Gesetze bestimmt werden. Einige Autoren, wie z. B. Simmons *et al.* [48], Vasilenskaya [58] und Bouttes *et al.* [60], korrigieren die Zeiten der Temperaturbehandlung um eine Inkubationszeit (t_i). Gleichung 4.1 zeigt ein solches modifiziertes Zeit-Potenz-Gesetz,

$$d_p \propto K_\beta (t - t_{i,\beta})^\beta \quad (4.1)$$

worin K_β für eine prozess-, temperatur- und zusammensetzungsabhängige Konstante steht. Als Ausgangswert für den Fit können die grob bestimmten Inkubationszeiten aus Tabelle 4.20 verwendet werden. Für das Zeitregime 3 werden durch eine solche Anpassung allerdings Ergebnisse mit sehr großen Fehlerwerten erhalten. Für Zeitregime 3 wurden die besten Ergebnisse nach Methode der kleinsten Fehlerquadrate erhalten, wenn ein additives Zeit-Potenz-Gesetze verwendet wird, also als Annahme zwei Prozesse parallel ablaufen (Gleichung 4.2):

$$d_p = K_{\beta_1,t} \cdot (t - t_{i,1})^{\beta_1} + K_{\beta_2,t} \cdot (t - t_{i,2})^{\beta_2} \quad (4.2)$$

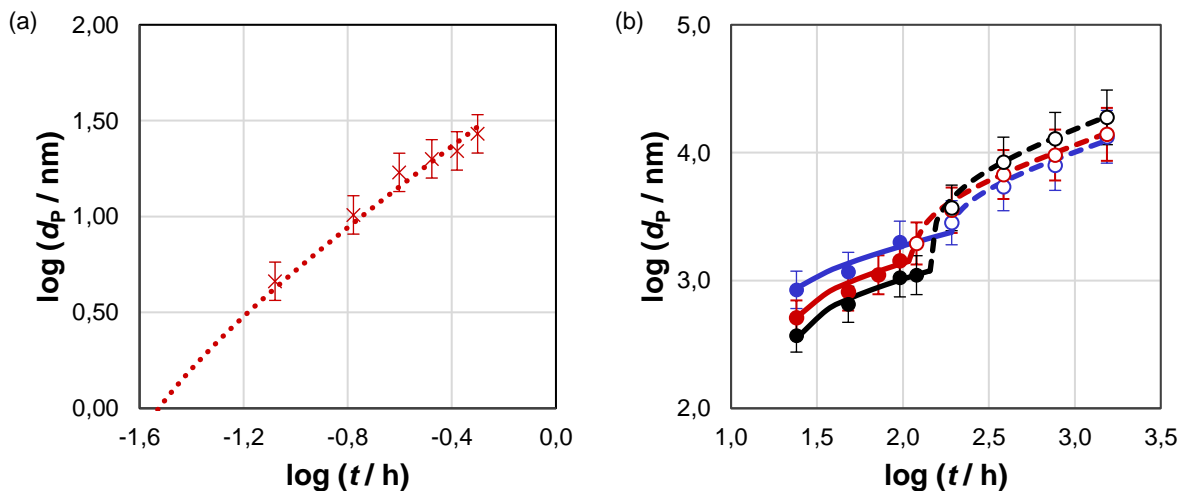
Mit dieser Anpassungsmethode wurden die Wachstumsexponenten β und Inkubationszeiten t_i der drei Zeitregime mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate bestimmt. Bouttes *et al.* [60] zeigten für BBS-Glas, dass verschiedene Wachstumsprozesse parallel stattfinden können. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.22 und den Abbildung 4.42 und Abbildung 4.43 gezeigt.

Tabelle 4.22: Parameter der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.

Berechnete Parameter des Zeit-Potenz-Gesetz der untersuchten Stadien (nach Gl. 4.1 für Zeitregime 1 & 2, bzw. Gl. 4.2 für Zeitregime 3) der Mikrostrukturbildung von 8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-Glas nach Phasenseparation bei 680 °C und Extraktion (Zeitregime 1a & 1b) nur in 0,01 N HCl ($T = 60$ °C, $t = 72$ h) bzw. (Zeitregime 1c, 2 & 3) unter Standardbedingungen. **Rote Werte** wurden nicht bestimmt, sondern sind Annahmen nach [58].

Zeitregime	Parameter	Werte für Glas		
		8/21/71	8/26/66	8/28/64
1a*	β_{1b}			0,05
	$t_{i,1b} / h$			< 0,15
	$K_{\beta,1b,t < t_{i,2}}$			n. b.
1b	β_{1b}		$0,28 \pm 0,04$	
	$t_{i,1b} / h$		0,15	
	$K_{\beta,1b,t < t_{i,2}}$		33,9	
	R_{Korr}		0,994	
1c*	β_{1c}			0,50
	$t_{i,1c} / h$			-0,25
	$K_{\beta,1c,t < t_{i,2}}$			n. b.
2	β_2	$0,33 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$
	$t_{i,2} / h$	20,7	19,1	17,7
	$K_{\beta,2,t < t_{i,3}}$	241,9	272,7	433,4
	R_{Korr}	0,991	0,972	0,976
3	β_3	$0,47 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$
	$t_{i,3} / h$	168,5	115,5	192,8
	$K_{\beta,3,t > t_{i,3}}$	532,0	209,2	176,0
	R_{Korr}	0,999	0,999	0,991

* $K_{\beta,ti}$ konnten aufgrund der geringen Anzahl an Messwerten z. T. nicht bestimmt werden (n. b.), die Angabe von β beruht auf der Annahme der Gültigkeit der Daten nach Vasilievskaya [58] auch für 8/26/66-Glas und t_i aus den Ergebnissen zu Zeitregime 1b.



- a) d_p für (X) Zeitregime 1b mit (.....) Trendlinie nach Stickstoffsorption. Die Trendlinie schneidet die x-Achse nicht.
- b) d_p für (●, alle Farben) Zeitregime 2 mit (—, alle Farben) Trendlinie bzw. (○, alle Farben) Zeitregime 3 mit (- - - -, alle Farben) Trendlinie nach Quecksilberporosimetrie.

Abbildung 4.42: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.

Porendurchmesser ($\log d_p$) als Funktion der Dauer ($\log t$) der Thermobehandlung ($T = 680$ °C) von: (schwarz) 8/21/71-, (rot) 08/26/66- und (blau) 8/28/64-Glas. Die Gläser wurden vor der Messung (a) nur in 0,01 N HCl ($T = 60$ °C, $t = 72$ h) bzw. (b) unter Standardbedingungen extrahiert.

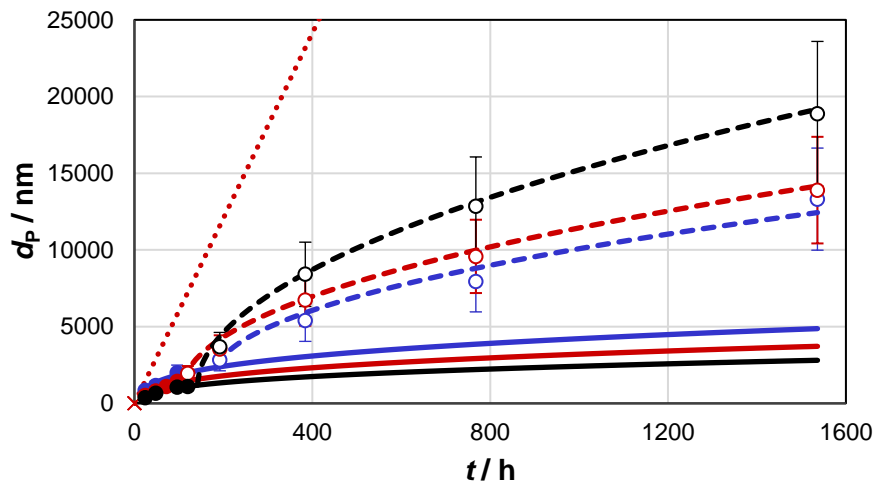


Abbildung 4.43: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.

Daten aus Abbildung 4.42 zusammengefasst und in nicht-logarithmierter Auftragung dargestellt.

Deutlich wird, dass die Porengrößen nicht durch die Parameter des Zeit-Potenz-Gesetze von nur einem Stadium beschrieben werden können, sondern jedes Zeitgesetz nur in gewissen zeitlichen Grenzen gültig ist. Durch die Verwendung verschiedener Parameter des Zeit-Potenz-Gesetz für die verschiedenen Stadien, lässt sich die Entwicklung des Porendurchmessers in Abhängigkeit der Zeit und innerhalb des Fehlerrahmens der Messmethode aber gut abbilden.

Charakterisierung einer weiteren Mikrostruktur mit veränderten Porengeometrie nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion

Zusätzlich zur typischen Mikrostruktur poröser VYCOR®-Gläser, die als schwammartige 3D-Durchdringungsstruktur beschrieben wird, wurden nach sehr langen Temperaturbehandlungen eine weitere Porengeometrie erhalten: sehr große Poren mit Schichtstruktur (Abbildung 4.44).

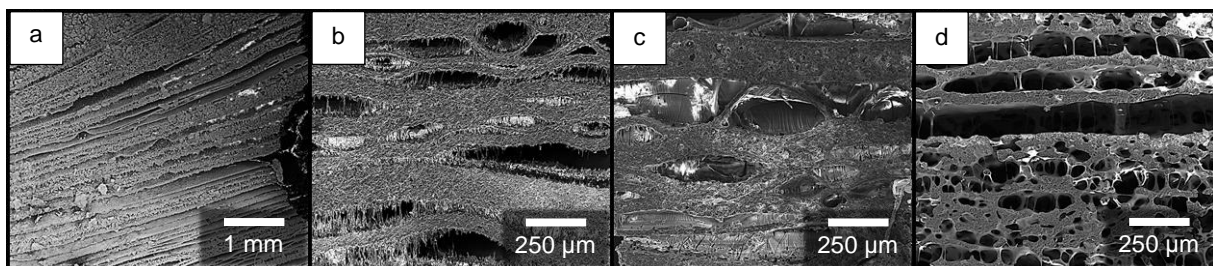


Abbildung 4.44: Mikrographen von Schichtporen in porösen NBS-Gläsern.

Mikrographen von phasensepariertem und selektiv extrahiertem (a) 8/21/71-, (b) 8/26/66-, (c) 8/28/64- und (d) 8/46/46-Glas nach REM. Die Thermobehandlung wurde bei (b & c) 680 °C bzw. (a & d) 730 °C für (a & d) 120 h, (b) 768 h und (c) 1536 h durchgeführt. Die selektive Extraktion wurde unter Standardbedingungen durchgeführt.

Diese Schichten orientieren sich dabei horizontal und parallel zum Boden der Probe bzw. entlang von Inhomogenitäten, die durch den Herstellungsprozess entstanden sind (Gießschlieren). Im Folgenden werden diese Poren als „Schichtporen“ und der Prozess als „Schichtbildung“ bezeichnet, um dies begrifflich abzutrennen.

Solche Schichtstrukturen konnten in allen drei untersuchten Gläsern nachgewiesen werden, allerdings jeweils erst nach der Thermobehandlung. Bei 730 °C waren diese bereits nach 120 h deutlich ausgebildet, bei 680 °C lassen sie sich teilweise nur erahnen, entstehen aber im Zeitregime 3 und sind z. T. ab 384 h deutlich sichtbar. In diesem Stadium sind also parallel zwei verschiedene Porengeometrien zu finden, die Proben sind also bimodal. Auch die Größe dieser Schichtporen nimmt mit der Behandlungsdauer zu. Die Daten wurden auch für diese neu entdeckten Strukturen im Zeitregime 3 mittels eines Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 4.2) angepasst. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.45 und Tabelle 4.23 dargestellt. Dass die Zeitregime als 3.1 und 3.2 bezeichnet werden hängt damit zusammen, dass sich für das betrachtete Glas ein ähnlicher Zeitabschnitt für beide Strukturbildungsprozesse ergibt, nicht weil beide Prozesse zwingend in Zusammenhang stehen.

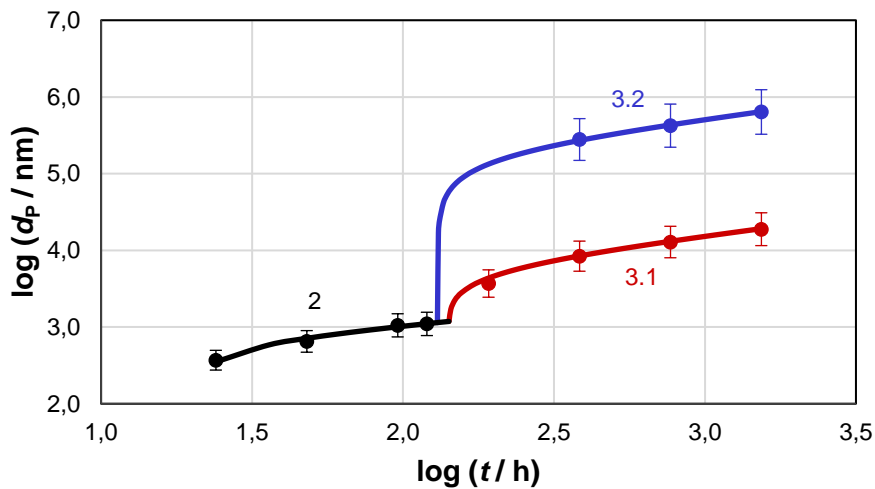


Abbildung 4.45: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.

Porendurchmesser ($\log d_p$) als Funktion der Dauer ($\log t$) der Thermobehandlung ($T = 680 \text{ °C}$) von 8/21/71: im (●) Zeitregime 2, (●) Zeitregime 3.1 (Poren mit Durchdringungsstruktur) und (●) Zeitregime 3.2 (Schichtporen, d_p quer zur Schicht), sowie (—; alle Farben) Trendlinie der Ergebnisse für Zeitregime 2 und (- - -; alle Farben) Zeitregime 3. Im Zeitregime 3 weisen die Gläser eine bimodal Porengrößenverteilung auf. Die Gläser wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert.

Tabelle 4.23: Parameter der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.

Berechnete Parameter des Zeit-Potenz-Gesetz der untersuchten Stadien im Zeitregime 2 und 3 der Mikrostrukturbildung von 8/21/71-Glas nach Phasenseparation bei 680 °C und Extraktion unter Standardbedingungen.

Zeitregime	Parameter	Werte
2	β_2	$0,35 \pm 0,02$
	$t_{i,2} / \text{h}$	19,1
	$K_{\beta_2, t < t_{i,2}}$	272,7
	R_{Korr}	0,972
3.1	β_3	$0,53 \pm 0,03$
	$t_{i,3} / \text{h}$	115,5
	$K_{\beta_3, t > t_{i,3}}$	209,2
	R_{Korr}	0,999
3.2	β_{3b}	$0,51 \pm 0,01$
	$t_{i,3b} / \text{h}$	130,0
	$K_{\beta_{3b}, t > t_{i,3b}}$	210678076,0
	R_{Korr}	0,997

Der große Sprung zu Beginn von Zeitregime 3.2 resultiert dabei aus der Berechnungsmethode. Da solche Poren aber bei 96 h Behandlungszeit noch nicht zu finden sind, bereits bei 120 h z. T. aber deutlich vorhanden sind, könnte auch ein schnelles Wachstum zu Beginn dieser Phase möglich sein. Für die 8/26/66- und 8/28/64-Gläser liegen leider zu wenig Daten vor, um die Parameter des Zeit-Potenz-Gesetz berechnen zu können. Für 8/21/71-Glas war dies aber möglich, ein Exponent $\beta \sim 0,5$ wurde auch für das Zeitregime 3.2 berechnet. Neben der Größe der Schichtporen wurde mittels REM auch die Dicke des dazwischenliegenden Silicaskeletts bestimmt (Abbildung 4.46).

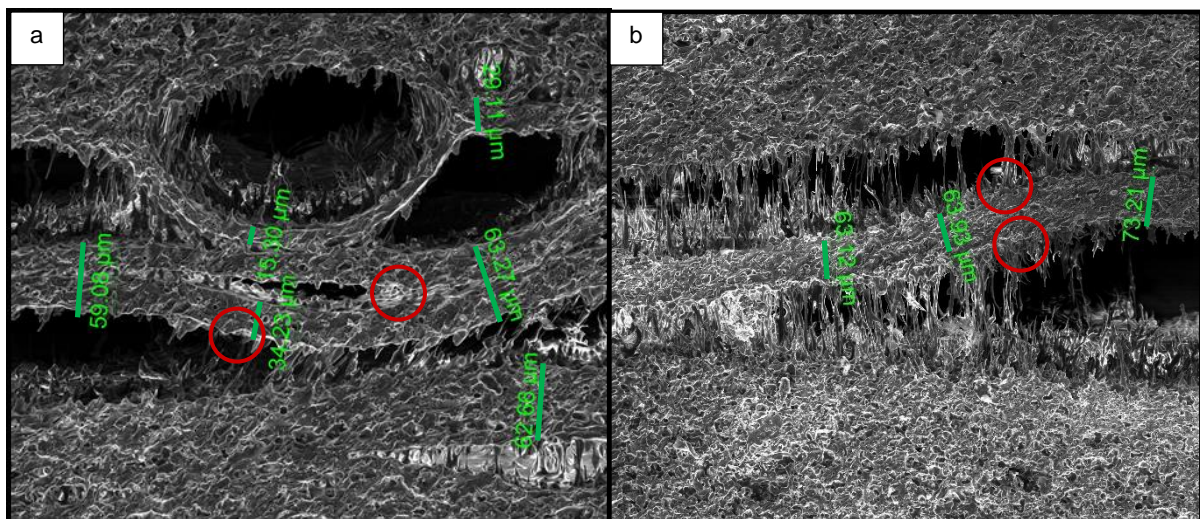


Abbildung 4.46: Mikrographen von Schichtporen von porösem 8/26/66-Glas.

REM nach Phasenseparation und selektiver saurer und alkalischer Extraktion. Die Thermobehandlung wurde bei 680 °C für 768 h durchgeführt. Die selektive Extraktion wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. (—) gemessene Schichtdicken, (○) markiert bpsw. Bereiche in denen die Krümmung der poröse Schicht (grau), die die großen Poren (schwarz) umgibt, einen Wendepunkt durchläuft.

Eine weitere Auffälligkeit ist, dass in einigen Proben diese „Schichtporen“ eine elliptische Form haben (z. B. Abbildung 4.46), in anderen aber bereits Schichten über die gesamte

Probengeometrie ausgebildet sind (z. B. Abbildung 4.44 (a)). Weiterhin Auffällig ist, dass die säurebeständigen Schichten zwischen den Schichtporen zum Probenrand hin ihre Porosität verlieren (Abbildung 4.47).

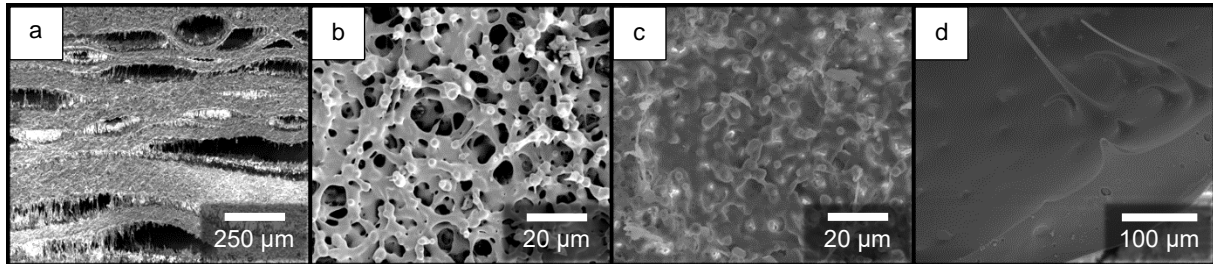


Abbildung 4.47: Mikrographen von Schichtporen(wänden) von porösen NBS-Gläsern.

Beispielhafte Mikrographen für (a) große „Schichtporen“ getrennt von porösen Schichten aus SiO_2 -Phasen mit einer Durchdringungsstruktur, die in (b) gezeigt sind nach REM. Die Abbildung (b – d) zeigen alle eine Draufsicht auf eine solche Silicatphase, allerdings mit zunehmender Annäherung zum Rand der Probe und gleichzeitig abnehmender Porosität dieser Schichten. In (d) ist eine solche Phase völlig unporös, gleichzeitig sind kaum noch herausragende Wandreste zu sehen.

Unporöse Schichten weisen eine Dicke von ca. 100 μm auf. In Abbildung 4.48 ist nochmal eine Vergrößerung eines Bereichs mit planaren, unporösen SiO_2 -Schichten direkt am Rand einer Probe gezeigt.

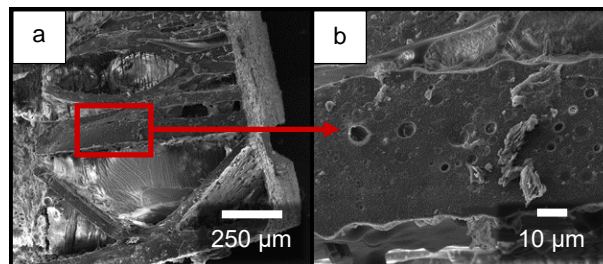


Abbildung 4.48: Mikrographen von Schichtporen(wänden) von porösem 8/28/64-Glas.

REM-Bilder nach Phasenseparation (bei 680 $^{\circ}\text{C}$ für 1536 h) und selektiver Extraktion. Gezeigt sind vollständig zu unporösen SiO_2 -Schichten entmischte Bereiche am Rand eines Monolithen. Die selektive Extraktion wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. b ist eine Vergrößerung von a.

Es sind Bereiche der Silicatphase zu sehen, die planar erscheinen und unporös sind. In direkter Nachbarschaft sind dann elliptische Schichtporen zu erkennen.

Mittels REM-EDX wurde außerdem überprüft, ob sich Zusammensetzungsinhomogenitäten am Probenrand nachweisen lassen (Abbildung 4.49).

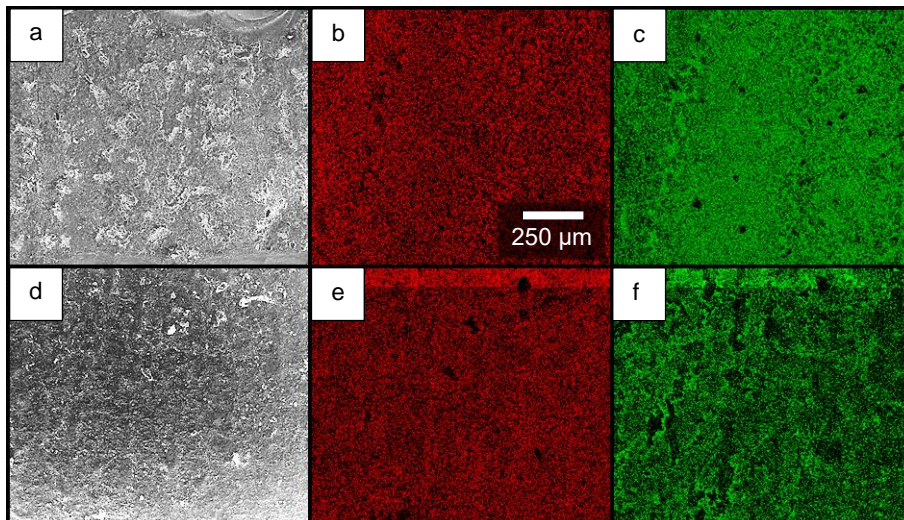


Abbildung 4.49: Mikrographen und zugehörige Verteilung von [Na] und [Si] in (entmischtem) 8/26/66-Glas. Mikrographen nach (a bis c) Entspannung und Formgebung, (d bis f) zusätzlicher Phasenseparation bei 680 °C für 120 h nach REM(-EDX). Die Oberfläche des Glasblocks ist jeweils am oberen Bildrand. In (b & e) ist die Verteilung von [Si], in (c & f) von [Na] farbig gezeigt. Die Größenskala gilt für alle Mikrographen.

Im 2D-EDX-Scan kann keine inhomogene Verteilung von [Si] gezeigt werden. Allerdings ist das auch im entmischten Glas der Fall, wo sich nur für [Na] eine inhomogene Verteilung messen lässt. Es sollte aber darauf hingewiesen werden, dass SiO_2 in der natriumboratreichen Phase deutlich besser löslich ist, als Na_2O in der SiO_2 -reichen Phase [30].

Da sich diese Schichtporen v. a. am Rand der Glasproben und entlang von Gießschlieren bilden, sollte auch überprüft werden, ob eine solche Inhomogenität der Mikrostruktur v. a. aus dem Gießprozess resultiert und im Zusammenhang mit der Phasenseparation steht. Also wurde auch ein NBS-Glas geschmolzen, das nicht gegossen wurde, sondern im Tiegel auskühlte. Das Glas ist schon nach dem Schmelzen inhomogen und hat Bereiche, die bereits getrübt sind, und solche, die klar sind (Abbildung 4.50 (a)).

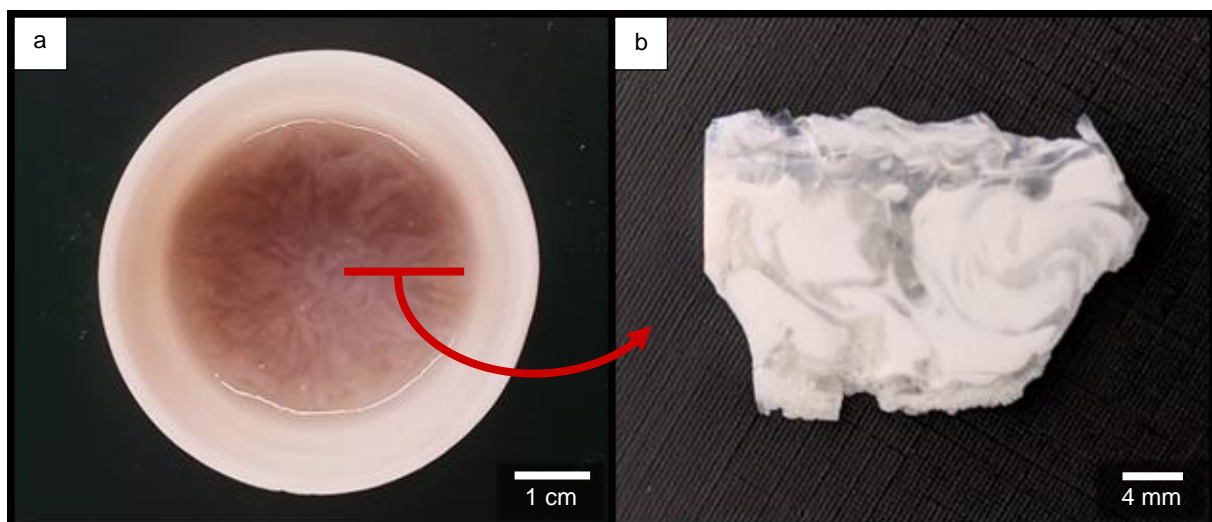


Abbildung 4.50: Abbildungen von nicht-gegessenem, phasensepariertem 8/26/66-Glas.

8/26/66 nach (a) Auskühlen im Schmelztiegel bzw. (b) Thermobehandlung bei 730 °C für 120 h und selektiver saurer und alkalischer Extraktion, die unter Standardbedingungen durchgeführt wurde. In (b) ist ein senkrechter Schnitt durch den Glasblock aus (a) gezeigt.

Nach Thermobehandlung ist auch eine sehr inhomogene Struktur zu erkennen. Weniger getriebene Bereiche in Abbildung 4.50 (b) können sehr großen Bereichen der natriumboratreichen Phase zugeordnet werden. Diese großen Poren scheinen eine Orientierung zu haben, die an Konvektionsströme aufgrund von Temperaturunterschieden in Fluiden erinnert. Die Mikrostruktur dieses Material ist deutlich inhomogener, als wenn die Schmelze in Formen gegossen wird. Allerdings lässt sich keine Schichtstruktur wie bei den untersuchten NBS-Gläsern nachweisen. Festgehalten werden kann also, dass auf der einen Seite zwar auch sehr große Poren gebildet werden, wenn das Glas nicht gegossen wird, allerdings keine solchen Schichten, die sich an der äußeren Form der Glasblöcke resultieren. In der Diskussion wird später diskutiert, ob solche „Schichtporen“ als ein Teil der Mikrostrukturbildung bei der thermisch induzierten Phasenseparation, oder als ein separater Prozess betrachtet werden sollte, der zusätzlich zu Mikrostrukturbildung durch Phasenseparation auftritt.

4.3 NBS-Glas mit Erdalkalizusatz

In dieser Arbeit wurden auch Gläser mit Erdalkalizusätzen (MgO, CaO, BaO) hergestellt. Bevor der Einfluss auf die Phasenseparation betrachtet wird, sollen die hergestellten Ausgangsgläser mit Erdalkalizusätzen in ihren Eigenschaften diskutiert werden.

4.3.1 Charakterisierung der hergestellten Gläser

Zusammensetzung der NBS-Gläser mit Erdalkalizusatz

Abbildung 4.51 zeigt beispielhaft einige der hergestellten Glasblöcke.

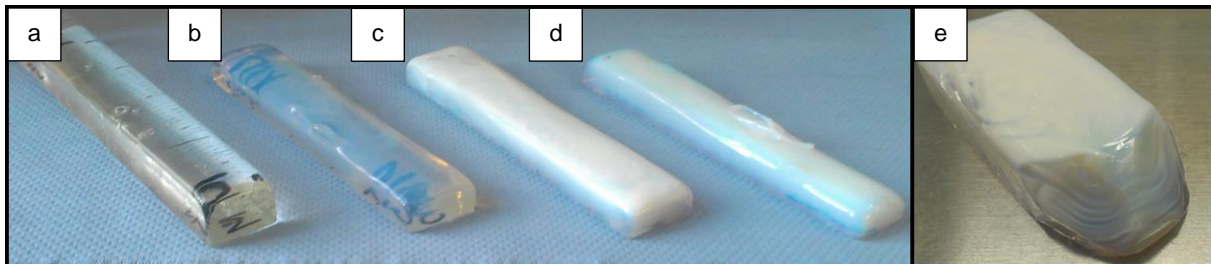


Abbildung 4.51: Bilder hergestellter NBS-Gläser mit CaO-Zusatz.

(a - d) Gegossene Glasblock etwa der Maße 1050 mm x 23 mm x 20-25 mm und (e) gebrochener Glasblock von 8/26/66-Glas mit (a) 0 Mol-%, (b) 3,5 Mol-%, (c & e) 6,7 Mol-% angestrebter CaO-Additivkonzentration bzw. (d) 4,0 Mol-% Na₂O equimolar substituiert durch CaO.

Deutlich zu sehen ist eine zunehmende Trübung schon unmittelbar nach dem Gießen der Glasblöcke mit steigendem CaO-Gehalt (Abbildung 4.51 (a bis c)). Auch 8/26/66-Glas mit partieller Substitution von Na₂O durch CaO ist deutlich getrübt (Abbildung 4.51 (d)). Das eine für diese Arbeit hergestellte **CaO-B₂O₃-SiO₂-Glas (CBS)** zeigte schon in der Schmelze deutliche Entmischungserscheinungen, da die Mischungslücke solcher Gläser eine $T_{\text{krit}} > T_{\text{h}}$ aufweist. Die Trübung durch Vorentmischung war bei den CaO-haltigen Gläsern am deutlichsten ausgeprägt, MgO- und BaO-haltige Gläser zeigten vergleichbare Trübung zu 3,5 Mol-% CaO-Additiv enthaltendem Glas (auch im Fall der partiellen Substitution).

In den Tabelle 4.24 und Tabelle 4.25 sind die angestrebte und die gemessene Zusammensetzung der NBS-Gläser mit Zusätzen zusammengefasst.

Die Messungen zeigen, dass die Zusammensetzung fast aller Gläser innerhalb eines Fehlerahmens von $\pm 1,1$ Mol-% stimmt. Nur vereinzelt liegt der Fehler höher, ist in diesen Fällen aber von geringerer Bedeutung, da das Na₂O:B₂O₃:SiO₂-Verhältnis (bei Gläsern mit Additiven) bzw. das (Netzwerkwanter):B₂O₃:SiO₂-Verhältnis hier die entscheidende Größe ist, die in diesen Fällen dennoch in ausreichender Näherung eingehalten wird. In Folgenden werden die Ergebnisse dann auf die tatsächlichen Gehalte der Zusätze referenziert.

Tabelle 4.24: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit erhöhtem Netzwerkwandlergehalt.

Angestrebte und gemessene Zusammensetzung sowie $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Additiv} = \text{Netzwerkwanler (NW)}) : \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (als Verhältnis normiert auf $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Additiv})$ und Quotient R) der hergestellten NBS-Gläser. NW = Netzwerkwanler, also $\text{Na}_2\text{O} + \text{Erdalkalioxid}$.

Nr.	ReferenzGlas	Additiv	Methode	Zusammensetzung / Mol-%				NW:B ₂ O ₃	R
				Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Additiv		
8	8/26/66	-	geplant	8,0	26,0	66,0	-	1:3,3	0,31
			RFA	7,8	26,3	65,9	-	1:3,4	0,30
19		Na ₂ O	geplant	* 7,8	25,5	64,7	* 2,0	1:2,6	0,38
			RFA	* 7,8	25,9	64,3	* 2,0	1:2,6	0,38
20		Na ₂ O	geplant	* 7,6	24,7	62,7	* 5,0	1:2,0	0,51
			RFA	* 7,6	25,0	61,7	* 5,7	1:1,9	0,53
21		MgO	geplant	7,7	25,2	63,9	3,2	1:2,3	0,43
			RFA	7,3	25,0	64,5	3,2	1:2,4	0,42
22		MgO	geplant	7,5	24,4	61,8	6,3	1:1,8	0,57
			RFA	6,7	23,4	63,5	6,4	1:1,8	0,56
23			geplant	7,7	25,1	63,7	3,5	1:2,2	0,45
			RFA	7,8	24,0	63,9	4,3	1:2,0	0,50
24		CaO	geplant	7,5	24,3	61,6	6,7	1:1,7	0,58
			RFA	7,6	24,0	60,7	7,7	1:1,6	0,64
25		CaO	geplant	6,8	22,1	56,1	15,0	1:1,0	0,99
			RFA	6,9	21,9	56,1	15,1	1:1,0	1,00
26			geplant	6,4	21,0	53,2	19,4	1:0,8	1,23
			RFA	6,9	20,1	53,6	19,4	1:0,7	1,34
27		BaO	geplant	7,8	25,3	64,1	2,8	1:2,4	0,42
			RFA	7,0	25,9	64,3	2,8	1:2,7	0,38
28		BaO	geplant	7,5	24,4	62,1	6,0	1:1,8	0,55
			RFA	7,2	23,2	63,3	6,3	1:1,7	0,58
9	8/28/64	-	geplant	8,0	28,0	64,0	-	1:3,5	0,29
			RFA	7,7	27,8	64,5	-	1:3,6	0,28
29		CaO	geplant	7,1	27,7	61,1	4,1	1:2,5	0,40
			RFA	7,1	27,6	61,1	4,2	1:2,4	0,41

* Der Na₂O-Gesamtgehalt im geschmolzenen Glas ist bei Nr. 19: 9,8 Mol-% und bei Nr. 20 13,3 Mol-%. Die Angabe ist aufgeteilt auf einen Grundwert korrespondierend zum Referenzglas und dem Exzess zu dieser Menge (unter „Additiv“ angegeben).

Tabelle 4.25: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von Na₂O.

Angestrebte und gemessene Zusammensetzung sowie $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Additiv} = \text{Netzwerkwanler (NW)}) : \text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (als Verhältnis normiert auf $(\text{Na}_2\text{O} + \text{Substitutiv})$ und Quotient R) der hergestellten NBS-Gläser. Nicht gezeigte Gläser wurden nicht charakterisiert.

Nr.	ReferenzGlas	Substitutiv für Na ₂ O	Methode	Zusammensetzung / Mol-%				NW:B ₂ O ₃	R
				Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Substitutiv		
8	8/26/66	-	geplant	8,0	26,0	66,0	-	1:3,3	0,31
			RFA	7,8	26,3	65,9	-	1:3,4	0,29
30		MgO	geplant	4,0	26,0	66,0	4,0	1:3,3	0,31
			RFA	3,6	26,7	66,4	3,3	1:3,9	0,26
31		CaO	geplant	4,0	26,0	66,0	4,0	1:3,3	0,31
			RFA	4,5	25,0	65,7	4,8	1:2,7	0,37
32			geplant	-	26,0	66,0	8,0	1:3,3	0,31
33		BaO	geplant	4,0	26,0	66,0	4,0	1:3,3	0,31
			RFA	3,6	26,2	66,6	3,6	1:3,6	0,28

* NW = Netzwerkwanler, also $\text{Na}_2\text{O} + \text{Erdalkalioxid}$.

Der röntgenamorphe Zustand wurde mittels XRD überprüft, Abbildung 4.52 zeigt die Röntgendiffraktogramme der Gläser mit Erdkaliadditiven.

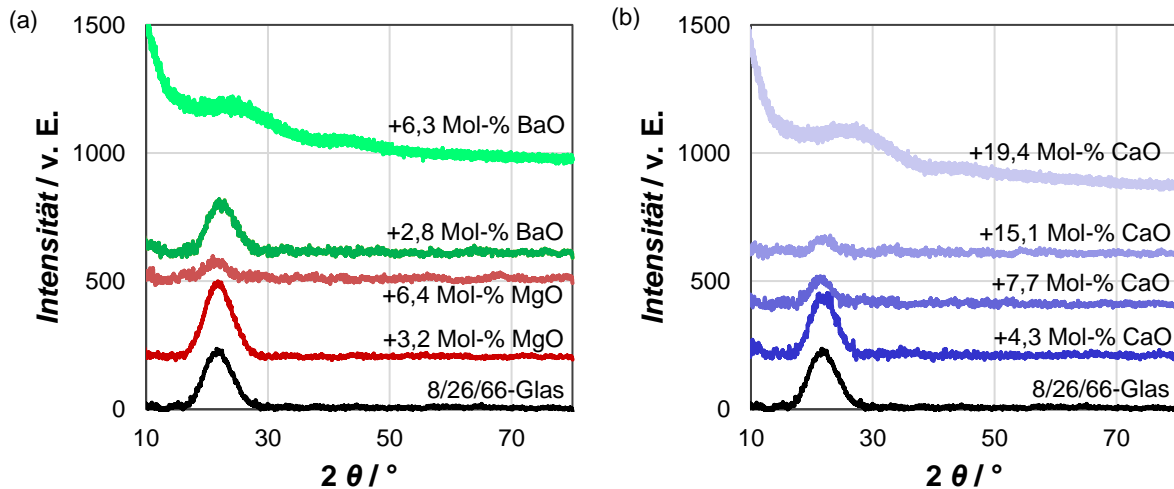


Abbildung 4.52: Diffraktogramme von hergestellten NBS-Gläsern mit Erdkaliadditiv.

Röntgendiffraktogramme von (—) 8/26/66-Glas mit angegebener Menge an (—) MgO-, (—) CaO bzw. (—) BaO-Additiv nach thermischer Entspannung. Gemessen wurde mit Cu-K α -Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben.

Bei keinem Glas wurden scharfe Reflexe detektiert, was den röntgenamorphen Zustand bestätigt. Auffällig ist die Abnahme der Intensität des „Glasbergs“ mit steigender Menge an Additiv. Die Intensität des Glasbergs nimmt dabei bei gleicher Additivkonzentration mit steigender Ordnungszahl des Erdkaliadditivs ab und folgt damit der zunehmenden Massenschwächung. Für große Mengen an Erdkaliadditiven (z.B. 19,4 Mol-% CaO oder 6,3 Mol-% BaO) konnte erst kein Glasberg gemessen werden. Durch Wiederholung mit deutlich höherer Sensitivität konnte auch für diese Materialien ein „Glasberg“ gemessen werden.

Dichte der NBS-Gläser

Die Dichte der Gläser wurde mittels He-Pyknometrie gemessen (Tabelle 4.26 & Tabelle 4.27 und Abbildung 4.53). Dichteberechnungen nach Flügel (ρ_{FL}) [225,265] waren nicht möglich, da alle Zusammensetzungen außerhalb des Anwendungsbereichs des Modells lagen.

Bei der Addition von Netzwerkwandlern nimmt die Dichte in allen Fällen zu, außer bei Addition von 2,8 Mol-% BaO, allerdings ist dies im Rahmen des Messfehlers nicht eindeutig und soll nicht überinterpretiert werden. Bei der Substitution ändert sich die Dichte kaum.

Tabelle 4.26: Dichte von hergestellten hergestellter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.

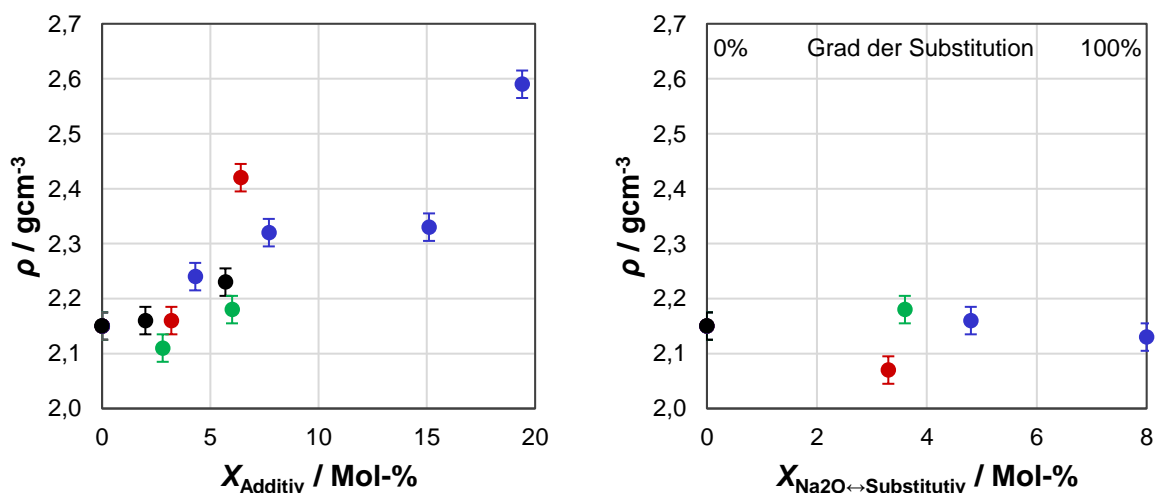
Dichte (ρ) gemessen mittels He-Pyknometrie in Abhängigkeit des zugesetzten Additivgehalts (X_{Additiv}) der Gläser nach thermischer Entspannung. Nicht gezeigte Gläser wurden nicht charakterisiert.

Nr.	Referenz-Glas	Additiv	$X_{\text{Additiv}} / \text{Mol-\%}$	He-Pyknometrie ρ / gcm^{-3}
8	8/26/66			2,15
19		Na ₂ O	2,0	2,16
20		Na ₂ O	5,7	2,23
21		MgO	3,2	2,16
22		MgO	6,4	2,42
23		CaO	4,3	2,24
24		CaO	7,7	2,32
25		CaO	15,1	2,33
26		CaO	19,4	2,59
27		BaO	2,8	2,11
28		BaO	6,0	2,18

Tabelle 4.27: Dichte von hergestellten NBS-Gläsern mit Substitution von Na₂O.

Dichte (ρ) gemessen mittels He-Pyknometrie in Abhängigkeit des zugesetzten Substitutivgehalts ($X_{\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Substitutiv}}$) nach thermischer Entspannung. Nicht gezeigte Gläser wurden nicht charakterisiert.

Nr.	Referenz-Glas	Additiv	$X_{\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Substitutiv}} / \text{Mol-\%}$	He-Pyknometrie ρ / gcm^{-3}
8	8/26/66			2,15
30		MgO	3,3	2,07
31		CaO	4,8	2,16
32		CaO	8,0	2,13
33		BaO	3,6	2,18

**Abbildung 4.53: Dichte von hergestellten NBS-Gläsern mit Erdalkalioxid-Zusätzen.**

Dichte (ρ) gemessen mittels He-Pyknometrie von 8/26/66-Glas mit angegebener Menge an (●) Na₂O, (●) MgO-, (●) CaO-, (●) BaO-Zusatz, (a) additiv zu bzw. (b) substitutiv für Na₂O in 8/26/66-Glas. Gemessen an thermisch entspannten Gläsern.

Bestimmung thermischer Eigenschaften der NBS-Gläser mit Erdalkalizusatz

Die thermischen Eigenschaften der hergestellten Gläser wurden mittels Dilatometrie, DSC und Rotationsviskosimetrie bestimmt. Die Tabelle 4.28 und Tabelle 4.29, sowie die Abbildung 4.54 fassen die Ergebnisse der Dilatometrie und DSC in Abhängigkeit der Menge an Additiv bzw. Substitutiv zusammen.

Tabelle 4.28: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.

Ergebnisse der Dilatometrie & DSC der thermisch entspannten Gläser im Vergleich zum berechneten T_g und T_d nach Flügel (T_{g_FL}) [225, 258] in Abhängigkeit des Additivgehalts (X_{Additiv}). Der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{te}) wurde im Temperaturbereich von 100 bis 400° C berechnet.

Nr.	Referenzglas	Additiv	$X_{\text{Additiv}} / \text{Mol-\%}$	Berechnung		Dilatometrie				DSC	
				$T_{g_FL} / ^\circ\text{C}$	$T_{d_FL} / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$(T_d - T_g) / ^\circ\text{C}$	$\alpha_{te} / 10^{-6}\text{K}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{endo}} / ^\circ\text{C}$
8	8/26/66			592	636	448	572	124	4,9	454	718
19		Na ₂ O	2,0	608	642	463	494	31	5,1	466	734
20		Na ₂ O	5,7	632	651	497	526	29	6,9	515	697
21		MgO	3,2	581	634	465	575	110	5,5	478	790
22		MgO	6,4	570	633	532	685	153	5,1	529	807
23		CaO	4,3	590	631	512	568	56	5,0	520	818
24		CaO	7,7	590	628	536	581	45	5,5	555	819
25		CaO	15,1	590	623	579	608	29	6,2	591	784
26		CaO	19,4	593	623	594	627	33	9,3	600	-
27		BaO	2,8	586	631	458	503	45	6,1	472	833
28		BaO	6,0	587	628	553	578	25	6,6	557	820
9	8/28/64			594	637	445	570	125	4,8	441	709
29		CaO	4,2	589	629	496	556	60	5,4	505	813

Tabelle 4.29: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von Na₂O.

Ergebnisse der Dilatometrie & DSC der thermisch entspannten Gläser im Vergleich zum berechneten T_g und T_d nach Flügel (T_{g_FL}) [225, 258] in Abhängigkeit des Substitutivgehalts ($X_{\text{Substitutiv}}$). Der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{te}) wurde im Temperaturbereich von 100 bis 400° C berechnet.

Nr.	Referenzglas	Substitutiv	$X_{\text{Substitutiv}} / \text{Mol-\%}$	Berechnung		Dilatometrie				DSC	
				$T_{g_FL} / ^\circ\text{C}$	$T_{d_FL} / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$(T_d - T_g) / ^\circ\text{C}$	$\alpha_{te} / 10^{-6}\text{K}^{-1}$	$T_g / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{endo}} / ^\circ\text{C}$
8	8/26/66			592	636	448	572	124	4,9	454	718
30		MgO	3,3	551	623	449	531	82	5,0	472	713
31		CaO	4,8	569	622	502	582	80	4,4	524	975
32		CaO	8,0	539	603	406	486	80	4,1	n.b.	1210
33		BaO	3,6	558		468	552	84	4,9	506	866
*		BaO	8,0	529	602					* 630	+ n. b.

* nach M. Brehl (FAU Erlangen Nürnberg), private Kommunikation

+ nicht bestimmt, aber T_{max} im Bereich 1270-1370 °C nach [60].

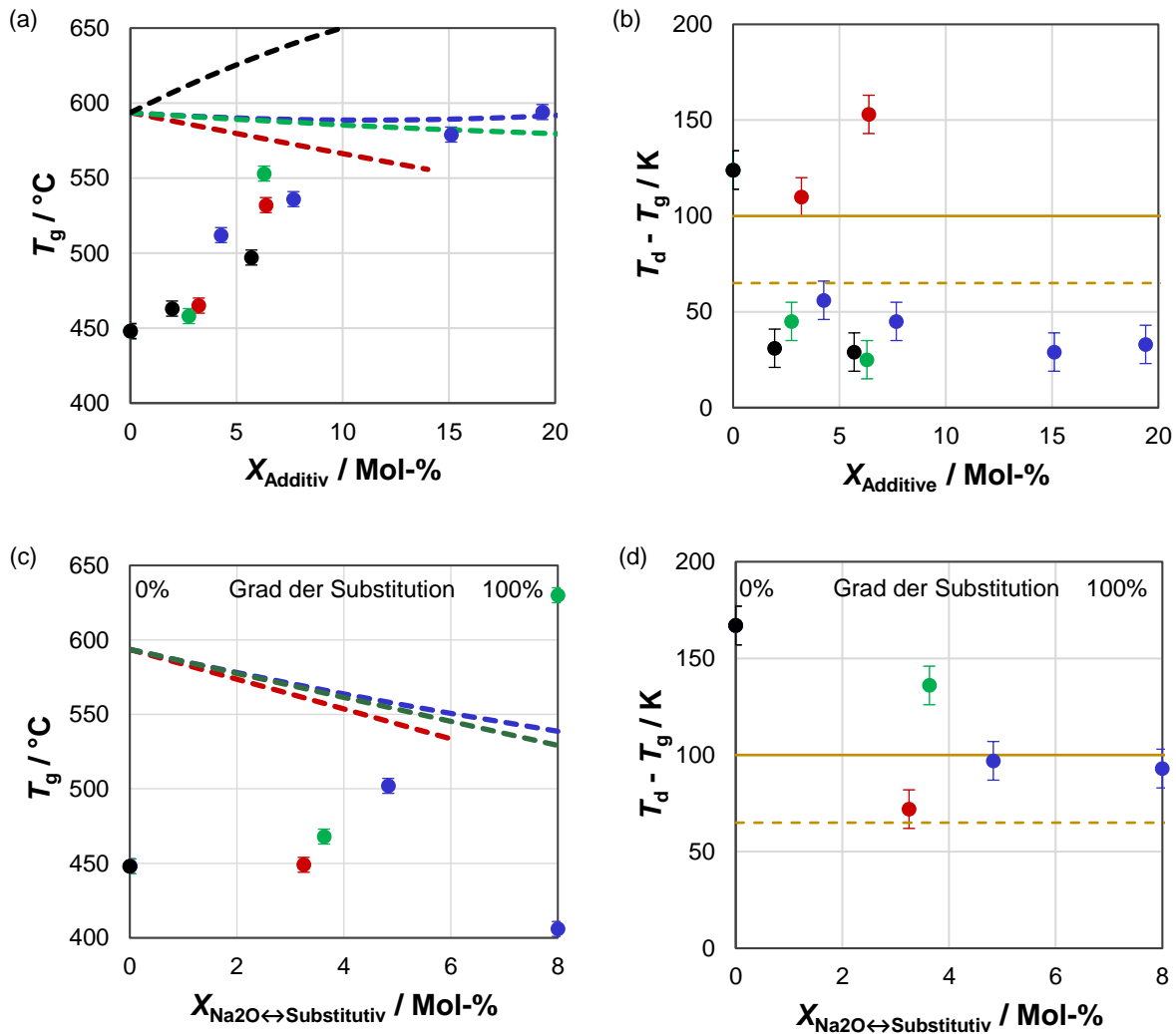


Abbildung 4.54: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser mit Erdalkali-Zusätzen.

(a & c) T_g (●, alle Farben) gemessen an thermisch entspannten Gläsern bzw. (- - -) berechnet nach Flügel [225, 258] und (b & d) $T_d - T_g$ -Differenz in Abhängigkeit des Gehalts des Zusatzes (a & c) additiv zu 8/26/66-Glas bzw. (b & d) substitutiv für Na_2O in 8/26/66-Glas. Ergebnisse von (●) Na_2O , (●) MgO , (●) CaO und (●) BaO . In (c & d) inklusive Mindestwerte der Differenz für (—) Phasenseparation bzw. (- - -) eventuell vorhandene Phasenseparation nach Stolyar *et al.* [64].

Die Messungen des T_g stimmen zwischen Dilatometrie und DSC innerhalb des Fehlerrahmens überein. Dass sie stark von den Berechnungen nach Flügel [225, 258] abweichen, kann ein Hinweis darauf sein, dass die Gläser entmischen. Nahezu überein stimmen die Werte aber bei dem 19,4 Mol-% CaO -Additiv haltigen Glas, für das - zumindest nach schmelzen, gießen und entspannen - auch keine sichtbare Trübung auftritt. Dies kann also Hinweis gewertet werden, dass dieses Glas nicht entmischt.

Die sehr hohen Werte für T_{endo} bei CaO -haltigen Gläsern könnten auf eine Vergrößerung des Temperaturbereichs der Mischungslücke hin zu deutlich höheren Temperaturen stehen. Reine NBS-Gläser gleicher Zusammensetzungsverhältnisse weisen z. B. $T_{\text{krit}} > T_{\text{liq}}$ auf; Glas Nr. 32 war unter den angewendeten Bedingungen dadurch nicht homogen aufschmelzbar, alle gezeigten Ergebnisse also mit einem gewissen Fehler behaftet.

Nach der $T_d - T_g$ -Differenz würden nur reinen NBS-Gläser und solche mit MgO -Additiv vorentmisch sein. Da fast alle Gläser eine sichtbare Vorentmischung zeigen, scheinen die

Grenzwerte nach [64] nicht anwendbar. Ähnliche Ergebnisse zeigen sich auch für die Gläser mit (partieller) Substitution von Na_2O : Alle Gläser sollten entmischen, der Grenzwert nach [64] scheint aber nicht anwendbar.

Für das CaO -haltige 8/28/64-NBS (Nr. 26) wurde außerdem die dynamische Viskosität gemessen und mittels Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) unter Einbeziehung des T_g angepasst und mit den Literaturdaten zu 8/28/64-Glas verglichen (Abbildung 4.55 und Tabelle 4.30).

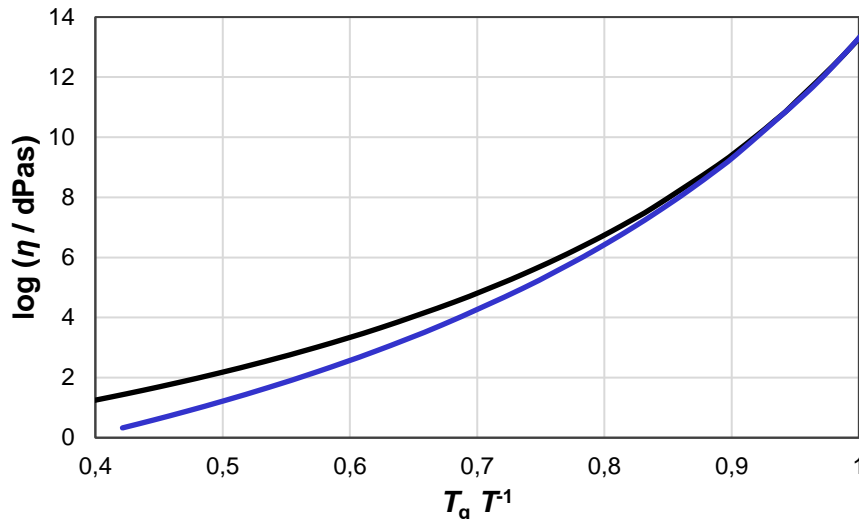


Abbildung 4.55: T_g -bezogene Viskosität von NBS-Gläser (mit CaO -Additiv).

Dynamische Viskosität ($\log \eta$) in Abhängigkeit der T_g -bezogenen Temperatur ($T_g T^{-1}$) für (—) 8/28/64-Glas nach [247] und (—) mit 4,3 Mol-% CaO -Additiv unter Einbeziehung des T_g nach Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10). Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Tabelle 4.30: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechneter Werte von NBS-Gläser (mit CaO -Additiv).

Littleton-Erweichungspunkt (T_{EW}), Verarbeitungspunkt (T_V), Temperatur zur Herstellung homogener Glasschmelzen bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$ (T_h) und „Länge“ des Glases (= Temperaturintervall im Glasverarbeitungsbereich $dT = T_{\eta=3} - T_{\eta=7,6}$), sowie berechnete Aktivierungsenergie für Fließprozesse der Materialien in Abbildung 4.55. Der Fehler der berechneten Aktivierungsenergie E_A beträgt ca. $\pm 10\%$.

Nr.	Referenz-Glas	X_{CaO} / Mol-%	Parameter der VFT-Gleichung	berechnete Fixpunkte	E_A / kJMol^{-1} in Abhängigkeit von T			
Anpassung der Werte nach [247]:								
9	8/28/64		$A =$	-3,560	$T_{EW} / ^\circ\text{C} =$	736 $^\circ\text{C}$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	375
			$B =$	4010,2	$T_V / ^\circ\text{C} =$	952 $^\circ\text{C}$	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	304
			$T_0 / ^\circ\text{C} =$	340,8	$T_m / ^\circ\text{C} =$	1220 $^\circ\text{C}$	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	256
					Glaslänge / K =	388 K		
Anpassung der Messung unter Einbeziehung des T_g nach Dilatometrie:								
29		4,2	$A =$	-2,8618	$T_{EW} / ^\circ\text{C} =$	661	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	256
			$B =$	430497	$T_V / ^\circ\text{C} =$	877	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	223
			$T_0 / ^\circ\text{C} =$	249,7	$T_m / ^\circ\text{C} =$	1135	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	198
					Glaslänge / K =	323		

Bei einer Anpassung ohne Einbeziehung des T_g (nach Dilatometrie) würde sich aus der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung ein T_g berechnen lassen, der mehr als 100 K vom gemessenen Wert abweicht. Eine solche Abweichung ließe sich nicht durch Entmischung allein erklären. Die Anpassung unter Einbeziehung des T_g ergibt einen Verlauf, der im Vergleich zu den Literaturdaten des reinen NBS-Glases realistisch erscheint, weshalb diese Methode verwendet wurde. Der Vergleich zeigt auch, dass die Fragilität des Glases im Vergleich zum 8/28/64-Glas

zunimmt und damit auch die Temperaturabhängigkeit von Relaxationsprozessen im Glas, was sich in den berechneten Aktivierungsenergien widerspiegelt. Die Anpassung wurde auch nach Flügel und ohne Einbeziehung des T_g durchgeführt, zeigte aber – wie zu erwarten – ähnliche Abweichungen wie für NBS-Glas, weshalb auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet wurde.

4.3.2 Mikrostrukturbildung in NBS mit Erdalkalizusätzen

Einfluss von CaO auf die Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung

Es wurde untersucht, ob eine erhöhte Menge an Netzwerkwandlern tatsächlich die Phasenseparation beschleunigt. Dazu wurden die Gläser bei 680 °C für unterschiedlich lange Zeiten thermisch behandelt und beobachtet, ab wann die Gläser getrübt oder völlig undurchsichtig waren (Tabelle 4.31 und Tabelle 4.32).

Tabelle 4.31: Zeitabhängigkeit der Trübung von 8/26/66-Glas mit CaO-Additiv.

nach Thermobehandlung bei 680 °C in Abhängigkeit der Zeit (t) und der Menge an CaO-Additiv im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas.

(Referenz)Glas	t / h											
	0	0,5	1	2	4	6	8	10	12	24	72	120
8/26/66												
+ 4,3 Mol-% CaO												
+ 7,7 Mol-% CaO												

Tabelle 4.32: Zeitabhängigkeit der Trübung von 8/26/66-Glas mit partieller Substitution von Na₂O.

Trübung der Gläser nach Thermobehandlung bei 680 °C in Abhängigkeit der Zeit (t) und der Menge an CaO als Substitutiv für Na₂O im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas.

(Referenz)Glas	t / h											
	0	0,5	1	2	4	6	8	10	12	24	72	120
8/26/66												
4,8 Mol-% Na ₂ O ↔ CaO												

Sowohl bei 8/26/66-Glas mit CaO-Additiv, als auch bei partieller Substitution von Na₂O mit CaO tritt (mit zunehmender Menge) schneller eine Trübung im Glas auf, als zu erwarten war. Allerdings ist eine vollständige Trübung bei höheren Mengen an Additiv bzw. bei der Substitution von Na₂O durch CaO erst bei längeren Thermobehandlungszeiten zu beobachten. Diese Gläser wurden auch mittels Dilatometrie untersucht (Abbildung 4.56).

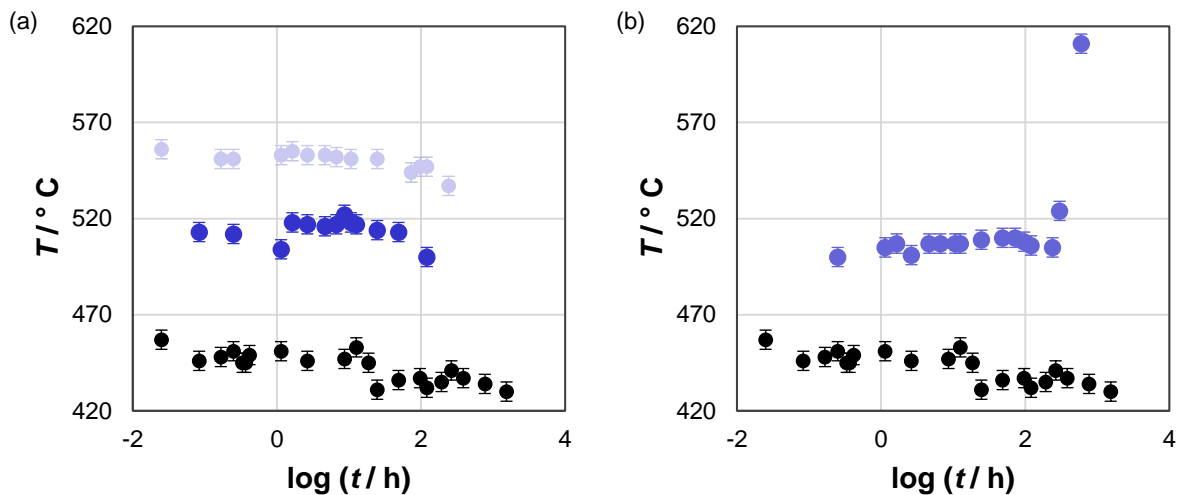


Abbildung 4.56: Zeitabhängig T_g nach Dilatometrie entmischter 8/26/66-Gläser mit CaO-Additiv.

T_g in Abhängigkeit der Zeit ($\log t$) der Thermobehandlung bei 680 °C von (●) 8/26/66-Glas (a) mit (●) 4,3 Mol-% bzw. (●) 7,7 Mol-% CaO-Additiv sowie (b) (●) 8/26/66-Glas bei dem 4,8 Mol-% Na_2O durch CaO substituiert wurden.

Wie bei 8/26/66-Glas nimmt der T_g auch im Glas mit 7,7 Mol-% CaO-Additiv gleich in den ersten Minuten ab, zusammen mit der eher früher eintretenden Trübung kann hier wieder von einer einsetzenden Phasenseparation ausgegangen werden. Auch der Übergang von $T_{g,s}$ zu $T_{g,o}$ bei $t_{i,2}$ (Inkubationszeit bis zum Einsetzen der Ostwaldreifung als Strukturwachstumsprozess, also Zeitregime 2,) kann in den Gläsern mit CaO-Additiv festgestellt werden, tritt jedoch verzögert ein im Vergleich zum Referenzglas (Tabelle 4.33).

Tabelle 4.33: Abgeschätzte Inkubationszeit für Zeitregime 2 der Entmischung von NBS-Gläsern mit CaO-Zusatz.

Zeitspanne, innerhalb derer die Inkubationszeit $t_{i,2}$ des Zeitregimes 2 liegt, in Abhängigkeit der Menge an zugesetztem CaO-Additiv zu 8/26/66-Glas nach Phasenseparation bei 680 °C. Zeitspanne abgeleitet aus den Ergebnissen der Dilatometrie. Angabe einer Zeitspanne, da aufgrund der Abstände der Messpunkte kein genauer Wert abgeleitet werden kann.

Referenzglas	Art der Zugabe von CaO	$X_{\text{Zusatz}} / \text{Mol-\%}$	Zeitregime 2 $t_{i,2} / \text{h}$
8/26/66	-	-	19 – 24
	additiv	4,3 Mol-%	72 – 120
	additiv	7,7 Mol-%	120 – 240
	substitutiv für Na_2O	4,8 Mol-%	96 – 120

Bei der partiellen Substitution von Na_2O durch CaO (Abbildung 4.56 (b)) ist auch ein Übergang von $T_{g,s}$ zu $T_{g,o}$ bei $t_{i,2}$ ablesbar, könnte hier aber auch im Rahmen des Messfehlers liegen. Spätestens ab $t > 240 \text{ h}$ ist aber ein deutlicher Anstieg des T_g zu sehen. Dies kann z. B. auf eine Kristallisation im Material zurückgeführt werden [208] (Abbildung 4.57).

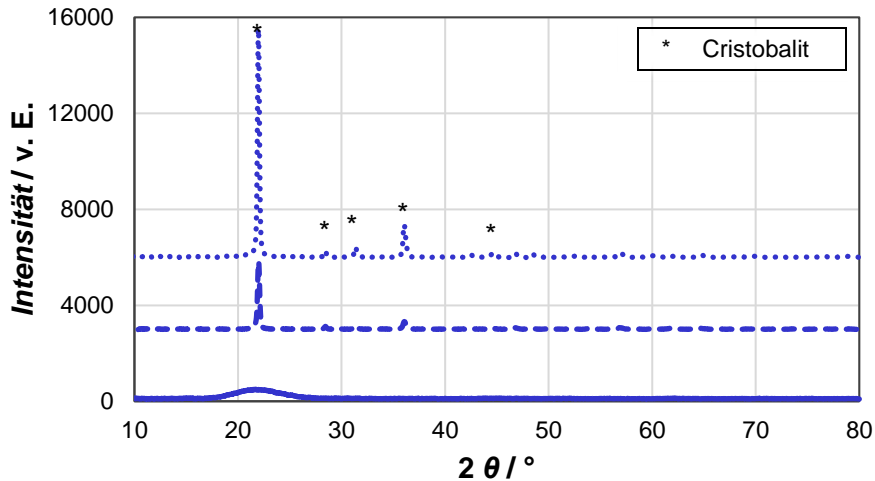


Abbildung 4.57: Diffraktogramme von entmischem 8/26/66-Glas mit partieller Substitution von Na_2O .

Röntgendiffraktogramme von 8/26/66 mit 4,8 Mol-% Na_2O substituiert durch CaO nach Thermobehandlung bei 680 °C für (—) 120 h, (- - -) 240 h, (.....) 600 h.

Die Röntgendiffraktogramme zeigen eine deutliche Zunahme scharfer Reflexe für $t > 120$ h, die Cristobalitphasen zugeordnet werden können.

Die Porengröße nach isothermer Behandlung ($T = 680\text{ °C}$) ist in Abbildung 4.58 in Abhängigkeit der Dauer der Thermobehandlung für 8/26/66-Glas mit CaO -Additiv gezeigt.

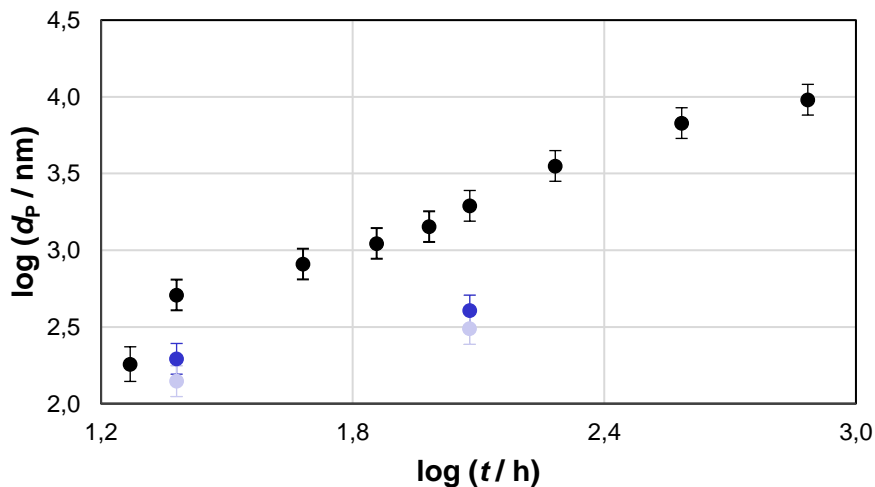


Abbildung 4.58: Zeitaufgelöste Porendurchmesser poröser 8/26/66-Gläser mit CaO -Additiv.

Porendurchmesser (d_p) in Abhängigkeit der Thermobehandlungszeit (t) von (●) 8/26/66-Glas, mit (●) 4,3 Mol-% bzw. (●) 7,7 Mol-% CaO -Additiv. Die Gläser wurden bei $T = 680\text{ °C}$ entmischt und anschließend sauer und alkalisch unter Standardbedingungen extrahiert. Porendurchmesser gemessen mit Quecksilberporosimetrie.

Mit zunehmender CaO -Konzentration sinkt die Phasenwachstumsrate, es werden kleinere Porendurchmesser als im Referenzglas gemessen. Dies steht scheinbar im Widerspruch zu den Ergebnissen in Tabelle 4.32, worauf in der Diskussion eingegangen wird.

Einfluss der Erdalkalioxide auf den Temperaturbereich der Mischungslücke

Erdalkalihaltige Gläser zeigten z. T. schon nach dem Gießen eine Trübung. Miyoshi *et al.* [39] berichteten für CaO -Additiv haltige NBS-Gläser etwas Ähnliches und führten dies auf eine beschleunigte Phasenseparation aufgrund einer niedrigeren Viskosität der Gläser zurück. Die

Viskosität sinkt aufgrund der erhöhten Konzentration an Netzwerkwandlern im Glas, die die Zusammensetzung des Glases im ternären System verschiebt (Abbildung 4.59).

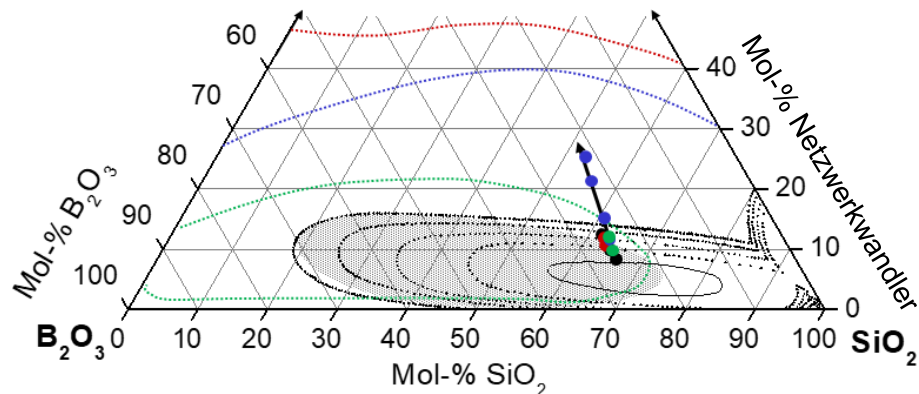


Abbildung 4.59: Ternäres Diagramm NW-B₂O₃-SiO₂ und Mischungslücken verschiedener Gläser.

(→) Verschiebung der Glaszusammensetzung der hergestellten Gläser im ternären System bei zunehmender Addition von Netzwerkwandlern bei konstantem Na₂O:B₂O₃:SiO₂-Verhältnis ausgehend von (●) 8/26/66-Glas mit (●) MgO-, (●) CaO- bzw. (●) BaO-Additiv und im Vergleich zur Mischungslücke (·····) im NBS-System nach Haller *et al.* [47], im (·····) im MgO-B₂O₃-SiO₂-System, im (·····) im CaO-B₂O₃-SiO₂-System, im (·····) im BaO-B₂O₃-SiO₂-System [32] und dem (■) VYCOR®-Bereich [36]. Bei der Substitution ändert sich die Position im ternären System ausgehend vom Referenzglas nicht.

Die geänderte Zusammensetzung kann sich außerdem auf den Temperaturbereich der Mischungslücke auswirken. Um dies zu untersuchen wurden Glasstäbe in einem Temperaturgradientenofen entmischt und die optischen Veränderungen ausgewertet (Abbildung 4.60).

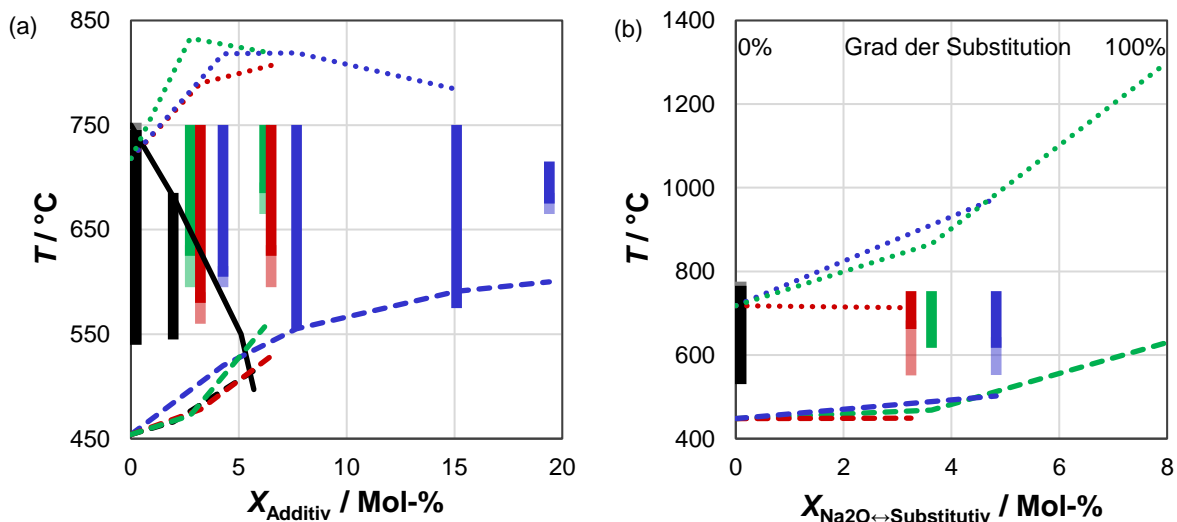


Abbildung 4.60: Charakteristische Temperaturen und T-Gradientenanalyse von NBS-Gläsern mit Erdalkalilzusatz.

Auftreten von (■) leichter bzw. (■) vollständiger Trübung in Abhängigkeit der Temperatur der Phasenseparation und der Konzentration von (■) Na₂O, (■) MgO, (■) CaO oder (■) BaO nach Thermobehandlung für 24 h. Das Auftreten von Trübung wurde im Temperaturbereich von 550 bis 750 °C untersucht. Außerdem (---, alle Farben) T_g nach Dilatometrie, (·····, alle Farben) T_{endo} nach DSC und [60] und (—) T_{max} für NBS nach Haller *et al.* [47]. Zusatz in (a) additiv zu 8/26/66-Glas bzw. in (b) substitutiv für Na₂O. „Leichte Trübung“ steht für Opaleszenz (bläulicher Schimmer durch Beugung des Lichts), „vollständige Trübung“ für Opazität (Undurchsichtigkeit durch Streuung des Lichts).

Zum Vergleich zeigen Tabelle 4.34 und Tabelle 4.35 auch die optische Veränderung der Gläser nach Thermobehandlung bei für 120 h.

Tabelle 4.34: Trübung entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.

Erscheinung der hergestellten Gläser vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und der Menge an zugesetztem Additiv. Betrachtet wurden jeweils Scheiben mit einer Dicke von 1 mm. „Leicht“e Trübung steht für Opaleszenz (bläulicher Schimmer durch Beugung des Lichts), „vollständig“e Trübung für Opazität (Undurchsichtigkeit durch Streuung des Lichts). Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenzglas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	Trübung nach Thermobehandlung für 120 h bei			
			630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
8/26/66			vollständig	vollständig	vollständig	leicht
	Na ₂ O	2,0	vollständig	vollständig	klar	
	Na ₂ O	5,7	klar	klar	klar	klar
	MgO	3,2	vollständig	vollständig	vollständig	
	MgO	6,4	vollständig	vollständig	vollständig	
	CaO	4,3	vollständig	vollständig	vollständig	vollständig
	CaO	7,7	vollständig	vollständig	vollständig	vollständig
	CaO	15,1	vollständig	vollständig	vollständig	
	CaO	19,4	klar	vollständig	klar	klar
	BaO	2,8	klar	vollständig	vollständig	
	BaO	6,3	leicht	vollständig	vollständig	

Tabelle 4.35: Trübung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na₂O.

Erscheinung der hergestellten Gläser vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und der durch Erdalkalioxid substituierten Na₂O-Konzentration. Betrachtet wurden jeweils Scheiben mit einer Dicke von 1 mm. „Leicht“e Trübung steht für Opaleszenz (bläulicher Schimmer durch Beugung des Lichts), „vollständig“e Trübung für Opazität (Undurchsichtigkeit durch Streuung des Lichts). Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenzglas	Substitutiv	$X_{\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Substitutiv}}$ / Mol-%	Erscheinung nach Thermobehandlung für 120 h bei			
			630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
8/26/66			vollständig	vollständig	vollständig	leicht
	MgO	3,3	leicht	klar	klar	
	CaO	4,8	leicht	vollständig	vollständig	vollständig
	CaO	8,0	vollständig	vollständig	vollständig	vollständig
	BaO	3,6	vollständig	vollständig	vollständig	

Mindestens für alle getrübbten Proben kann also von einer Mikrostrukturbildung ausgegangen werden. Alle Materialien waren farblos. Der bläuliche Schimmer bei leichter Trübung kann durch Mie-Streuung erklärt werden.

Die Ergebnisse fallen für die Addition von Erdalkalioxiden – im Vergleich zu Na₂O – deutlich unterschiedlich aus: Eine Trübung tritt erst bei höheren Temperaturen auf. Allerdings nimmt auch der T_g deutlich zu. T_{endo} durchläuft mit steigender Konzentration an Erdalkalioxidadditiv ein Maximum, wobei das Maximum mit steigendem Ionenradius zu geringeren Konzentrationen verschoben wird.

Wenn die Na₂O-Konzentration erhöht wird, verschiebt sich die Glaszusammensetzung an den Rand der Glaszusammensetzung bzw. darüber hinaus. Die Addition vergleichbarer Konzentration an Erdalkalioxiden führt aber nicht dazu, dass keine Phasenseparation mehr beobachtet wird. Die Ergebnisse lassen also darauf schließen, dass sich der Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke ändert, wenn dem NBS-Glas Erdalkalioxide zugesetzt werden.

Ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn Na₂O durch Erdalkalioxide substituiert wird. Anders als bei der Addition durchläuft T_{endo} allerdings kein Maximum, sondern nähert sich T_{max}

bei BaO-haltigem NBS-Glas mit steigendem Substitutionsgrad dem des BBS-Systems an [272]. Auch T_{krit} ist im BBS-System deutlich höher als im NBS-System, allerdings kommt es auch zu einer deutlichen Verschiebung des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke und der Glaszusammensetzung bei T_{krit} [272], weshalb ein Vergleich anhand von T_g und T_{max} sinnvoller ist.

Für NBS mit vollständiger Substitution von Na_2O durch CaO erhöht sich der Temperaturbereich der Mischungslücke. Der Trend ist mit dem für die Substitution von Na_2O durch BaO vergleichbar.

Wird Na_2O (partiell) durch MgO substituiert erhöht sich T_{endo} nicht, T_g nimmt aber leicht zu. Aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten, sollten diese Ergebnisse aber nicht überinterpretiert werden.

Einfluss der Erdalkalioxide auf Eigenschaften und Mikrostruktur phasenseparierter NBS-Gläser

Aus den bisherigen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass die Phasenwachstumsrate bei gleicher Temperatur in den modifizierten Gläsern verlangsamt sein könnte, dass die Dauer bestimmter Strukturbildungsmechanismen deutlich verlängert und Kristallisation denkbar ist. Ausgehend von diesen Annahmen wurden die Gläser nun für 120 h bei 630, 680, 730 und z. T. 750 °C thermisch behandelt und anschließend charakterisiert.

Mittels Röntgendiffraktometrie wurde geprüft, ob das Glas weiterhin eine amorphe Struktur hat (Tabelle 4.36 und Tabelle 4.37), oder ob es sich bei der Mikrostrukturbildung auch um Kristallisation handeln kann.

Tabelle 4.36: Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.

Kristalline Phasen in den hergestellten Gläser vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und der Menge an zugesetztem Additiv. **Grüne Schrift** steht für eine sehr geringe Ausprägung der Peakintensität. **Grau unterlegte Zellen** weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenzglas	Additiv	$X_{Additiv}$ / Mol-%	Kristalline Phasen nach Thermobehandlung für 120 h bei				
			(keine)	630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
8/26/66			-	-	-	-	Cristobalit
	Na_2O	2,0	-	-	-	-	
	Na_2O	5,7	-	-	-	-	
	MgO	3,2	-	-	-	Malinkoit	
	MgO	6,4	-	-	-	Cristobalit	
	CaO	4,3	-	-	-	Cristobalit	Cristobalit, Quarz
	CaO	7,7	-	-	-	-	Cristobalit, Quarz
	CaO	15,1	-	-	-	-	
	CaO	19,4	-	-	-	Quarz	-
	BaO	2,8	-	-	-	$Ba_2B_3O_6$, Quarz	
BaO	6,3	-	-	-	-		

* Malinkoit = säurelösliches, kristallines $Na[BSiO_4]$ [273]

Tabelle 4.37: Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na₂O.

Kristalline Phasen in den hergestellten Gläser vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und des durch Erdalkalioxid substituierten Na₂O-Gehalts. **Grüne Schrift** steht für eine sehr geringe Ausprägung der Peakintensität. **Grau unterlegte Zellen** weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenzglas	Substitutiv	$X_{\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Substitutiv}}$ / Mol-%	Erscheinung nach Thermobehandlung für 120 h bei				
			(keine)	630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
8/26/66			-	-	-	-	Cristobalit
	MgO	3,3	-	-	-	-	
	CaO	4,8	-	-	-	-	-
	BaO	3,6	-	-	BaNa(B ₉ O ₁₅)	BaNa(B ₉ O ₁₅)	

Sofern die Gläser nach der Thermobehandlung trüb sind, kann von einer Mikrostrukturbildung durch Entmischung ausgegangen werden, sofern (nur ein geringer Anteil oder) keine kristallinen Phasen nachgewiesen werden konnten.

Es wurde außerdem der T_g der Gläser nach der Phasenseparation gemessen (Abbildung 4.61 und Abbildung 4.62).

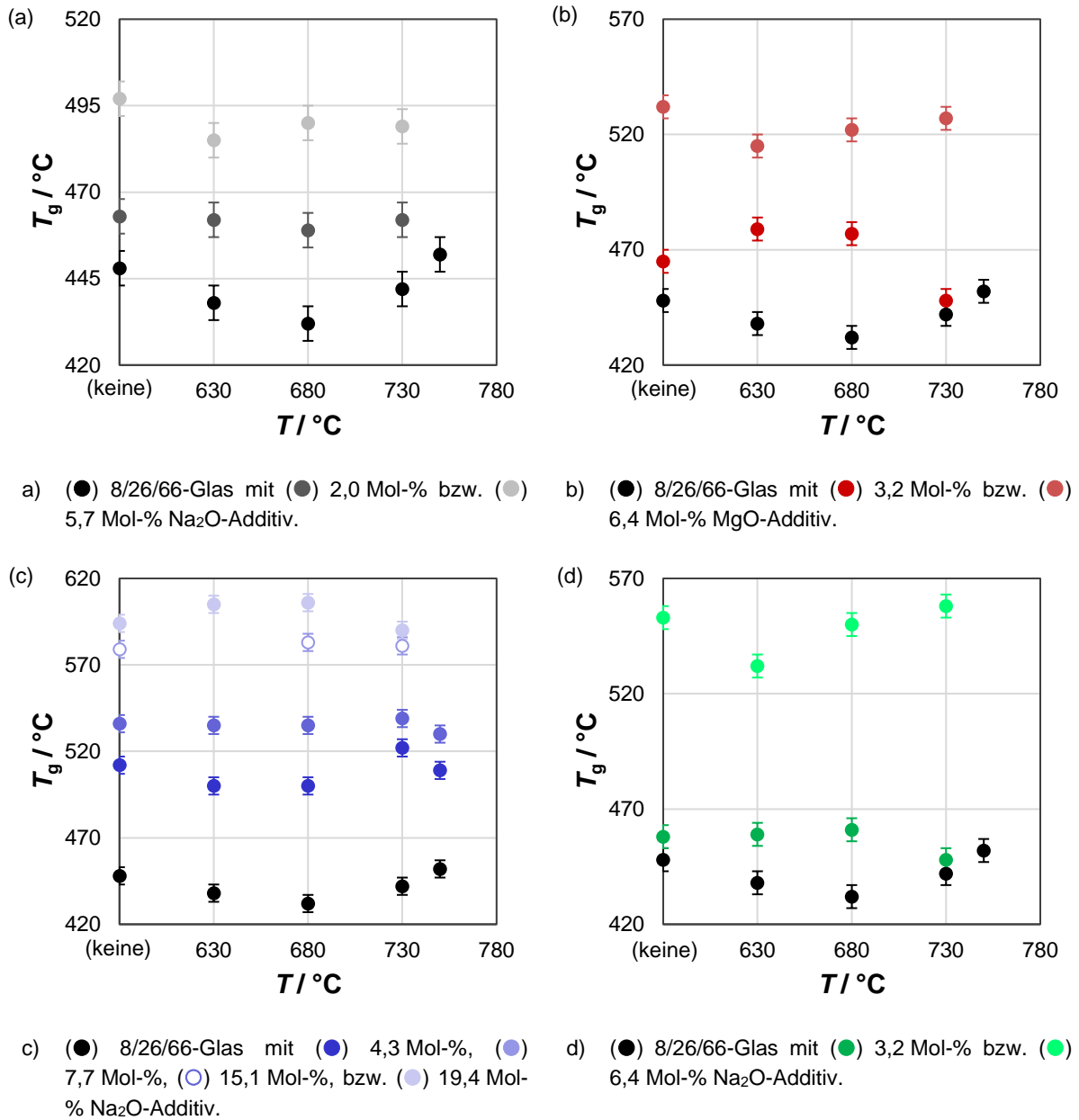


Abbildung 4.61: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.

T_g in Abhängigkeit der Temperatur (T) der Thermobehandlung für 120 h von 8/26/66-Glas (mit Additiven) wie angegeben. Die Skalierung der x-Achse entspricht zwischen „keine“ und $T = 630$ °C keiner tatsächlichen Temperaturdifferenz, ist allerdings zur besseren Veranschaulichung der Trends vor und nach der Thermobehandlung so dargestellt.

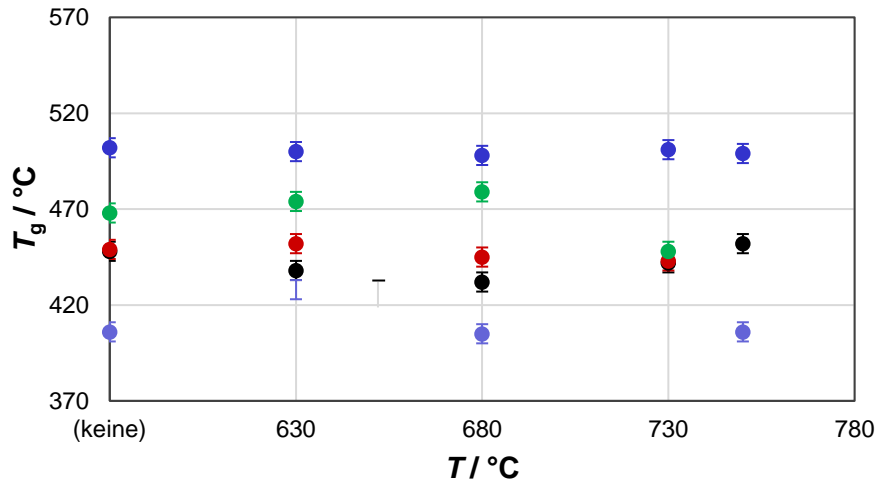


Abbildung 4.62: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O .

T_g in Abhängigkeit der Temperatur (T) der Thermobehandlung für 120 h von (●) 8/26/66-Glas mit (●) 3,3 Mol-% Na_2O substituiert durch MgO , (●) 4,8 Mol-% bzw. (●) 8,0 Mol-% Na_2O substituiert durch CaO , sowie (●) 3,6 Mol-% Na_2O substituiert durch BaO . Die Skalierung der x-Achse entspricht zwischen „keine“ und $T = 630$ °C keiner tatsächlichen Temperaturdifferenz, ist allerdings zur besseren Veranschaulichung der Trends vor und nach der Thermobehandlung so dargestellt.

Insgesamt spiegelt sich der Trend der nicht-temperaturbehandelten Gläser auch nach der Thermobehandlung wider.

Da die bisherigen Untersuchungen noch keine Aussage zur resultierenden Mikrostruktur geben, wurden die Gläser nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion mittels Stickstoffsorption und Quecksilberintrusion charakterisiert (Tabelle 4.38 und 4.39).

Tabelle 4.38: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.

Porendurchmesser (d_p), Porenvolumen (V_p) und spezifische Oberfläche (A_{spez}) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an (Erd)Alkalioxidadditiv und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung (keine Thermobehandlung) in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h bzw. (alle thermisch behandelten Gläser) unter Standardbedingungen extrahiert. Daten nach (rote Schrift) Stickstoffsorption bzw. (alle anderen) Quecksilberporosimetrie. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz- glas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	Mikrostrukturdaten in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)														
			(keine) entspannt			630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h		
			d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹
8/26/66			24	0,4	65	408	0,5	< 10	1948	0,7	< 10	7778 / 52418	0,9	< 10	96	0,7	66
	Na ₂ O	2,0	4	< 0,1	60	259	0,5	< 10	1077	0,9	< 10						
	Na ₂ O	5,7	3	< 0,1	308	3	0,2	509	4	0,2	333	3	0,2	326			
	MgO	3,2	5	< 0,1	19	498	0,8	< 10	312	0,9	25	585 / 6864	1,1	< 10			
	MgO	6,4	14	< 0,1	< 10	291	0,5	< 10	588	0,9	< 10	786	0,6	< 10			
	CaO	4,3	5	< 0,1	16	215	0,7	47	405	0,6	< 10	1939 / 11700	0,6	< 10	1965 / 34836	0,4	< 10
	CaO	7,7	6 / 30	< 0,1	< 10	134	0,6	33	307	0,6	17	885 / 19127	0,7	17	7776 / 16588	0,4	11
	CaO	15,1	-	-	-	-	-	-	aufgelöst	aufgelöst	aufgelöst	aufgelöst	aufgelöst	aufgelöst			
	CaO	19,4	3	< 0,1	18	5	< 0,1	18	20	< 0,1	< 10	7	< 0,1	12	3	< 0,1	< 10
	BaO	2,8	3	0,4	81	321	0,9	11	329	1,2	15	86 / 4612	0,9	< 10			
	BaO	6	6	< 0,1	74	5	0,2	243	321	0,2	11	22 / n.b.	0,2	369			
8/28/64			15	0,3	85				1025	0,6	< 10	5023	0,8	< 10			
	CaO	4,2	17	< 0,1	< 10				6107	0,7	< 10	91714	0,6	< 10			

Tabelle 4.39: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit Substitution von Na₂O.

Porendurchmesser (d_p), Porenvolumen (V_p) und spezifische Oberfläche (A_{spez}) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Menge an Na₂O die durch (Erd)Alkalioxid substituiert wurde und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung (keine Thermobehandlung) in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h bzw. (alle thermisch behandelten Gläser) unter Standardbedingungen extrahiert. Daten nach (rote Schrift) Stickstoffadsorption bzw. (alle anderen) Quecksilberporosimetrie. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz-Substitutiv für Na ₂ O	$X_{\text{Na}_2\text{O-Substitutiv}} / \text{Mol-\%}$	Mikrostrukturdaten in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)														
		(keine) entspannt			630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h		
		d_p / nm	$V_p / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$A_{\text{spez}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	d_p / nm	$V_p / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$A_{\text{spez}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	d_p / nm	$V_p / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$A_{\text{spez}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	d_p / nm	$V_p / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$A_{\text{spez}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	d_p / nm	$V_p / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$A_{\text{spez}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$
8/26/66		24	0,4	65	408	0,5	< 10	1948	0,7	< 10	7778 / 52418	0,9	< 10	96	0,7	66
MgO	3,3	3	< 0,1	< 10	69	< 0,1	< 10	8	0,1	< 10	12	< 0,1	< 10			
CaO	4,8	2,6	< 0,1	< 10	15	< 0,1	16	21	< 0,1	3	6,3	< 0,1	18			zerfallen
CaO	8		zerfallen				zerfallen		zerfallen			zerfallen				zerfallen
BaO	3,6	16	0,3	79	18	< 0,1	1,3	296	0,5	< 10	805	0,2	< 10			

Im Wesentlichen stimmen die Ergebnisse der Mikrostrukturbestimmung mit den zuvor gezeigten Ergebnissen gut überein, sollen aber später eingehender diskutiert werden.

Ein bimodales Porensystem ist nur bei 8/26/66-Glas mit CaO-Additiv auf „Schichtporen“ zurückzuführen. Beim Zusatz von MgO bzw BaO ist das bimodale Porensystem ggf. auf die gebildeten kristallinen Phasen zurückzuführen. Im Falle von 8/26/66-Glas, bei dem Na₂O vollständig durch CaO substituiert wurde, waren schon nach dem Gießen große, sphärische Einschlüsse in einer (Glas)Matrix sichtbar, daher konnten diese Materialien auch nicht extrahiert werden. Die Ergebnisse werden daher später auch nicht weiter diskutiert.

Sofern die Porosität nach Thermobehandlung bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, konnte auch die Aktivierungsenergie aus dem Arrhenius-Plot berechnet werden (Abbildung 4.63 und Tabelle 4.40)

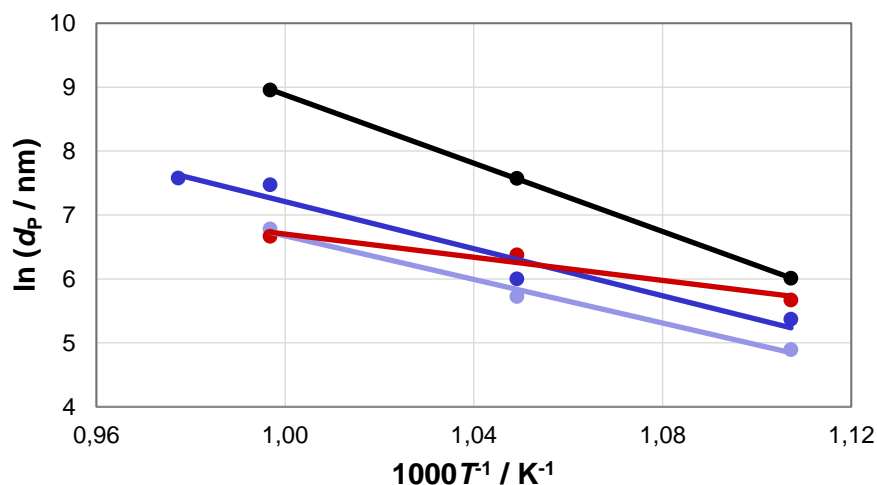


Abbildung 4.63: Arrhenius-Plot aus Mikrostrukturdaten entmischter NBS-Gläser mit Erdalkali-Additiven.

Arrhenius-Plot: Mittlerer Porendurchmesser (d_p) als Funktion der reziproken Temperatur ($1/T$) von (●) 8/26/66-Glas mit (●) 6,4 Mol-% MgO-Additiv, (●) 4,3 Mol-% bzw. (●) 7,7 Mol-% CaO-Additiv. nach Phasenseparation für 120 h bei der angegebenen Temperatur und selektiver Extraktion mit (—, alle Farben) angepasster Trendlinie der jeweiligen Ergebnisse. Die Gläser wurden unter Standardbedingungen extrahiert.

Tabelle 4.40: Aus dem Arrhenius-Plot berechnete Aktivierungsenergie der Entmischung von NBS-Gläser mit Erdalkali-Additiven.

Arrhenius-Plot s. Abbildung 4.63.

Referenzglas	Additiv	$X_{\text{Additiv}} / \text{Mol-\%}$	E_A / kJMol^{-1}
8/26/66	-	-	230 ± 10
	MgO	6,4	80 ± 10
	CaO	4,3	150 ± 10
	CaO	7,7	140 ± 10

Die Aktivierungsenergie nimmt im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas deutlich ab, wodurch die Phasenseparation begünstigt wird. Wie bereits gezeigt, war auch schon nach kürzeren Zeiten der Thermobehandlung eine Trübung sichtbar.

Zur besseren Vergleichbarkeit der bestimmten Porendurchmesser wurden diese in Abhängigkeit zur Konzentration der Zusätze und den Bedingungen der Thermobehandlung prozentual referenziert auf das 8/26/66-Glas aufgetragen (Abbildung 4.64).

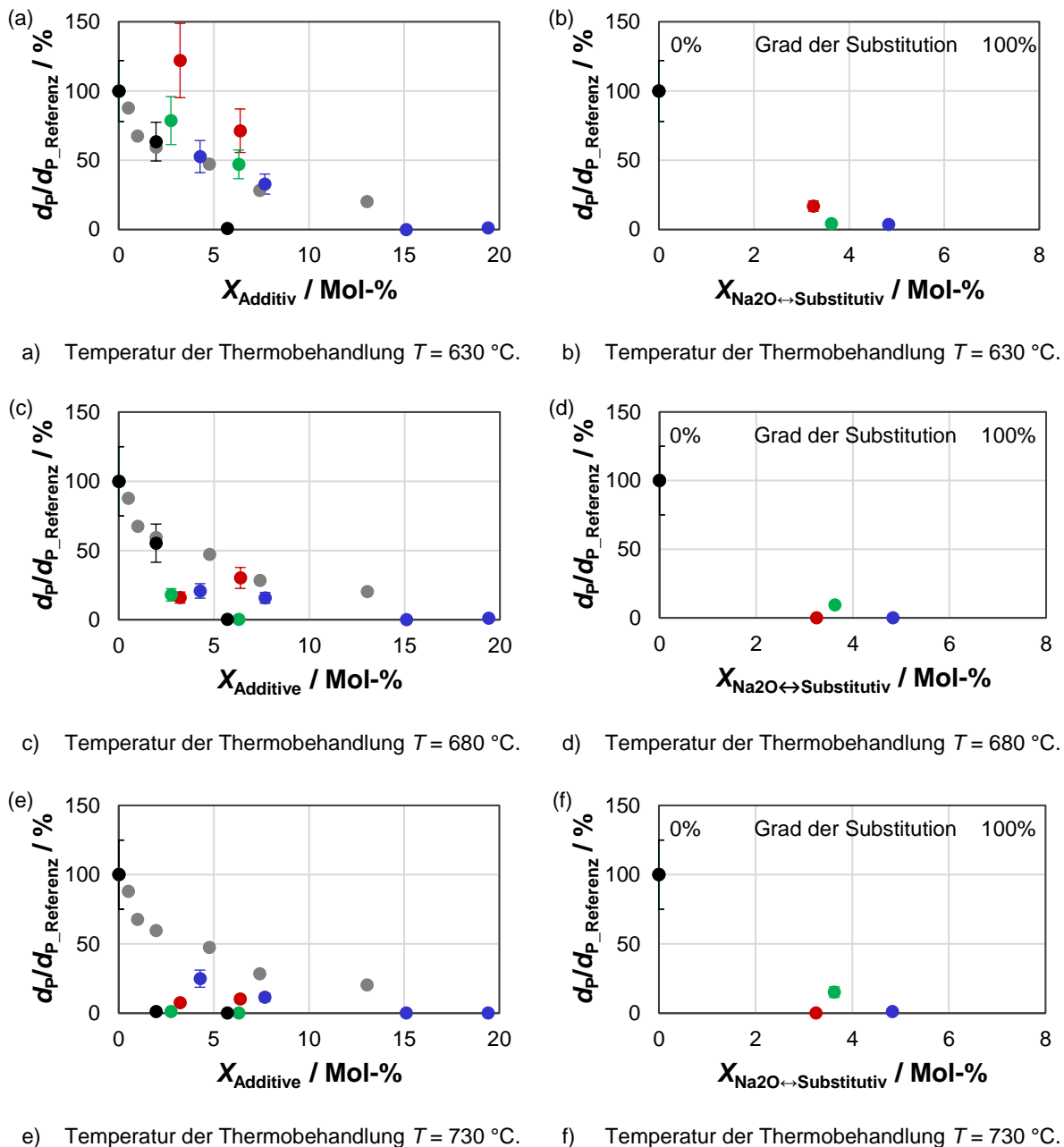


Abbildung 4.64: Relative Änderung der Porengrößen in Abhängigkeit der Menge der Erdalkali-Zusätze zu 8/26/66-Glas.

Relativer Porendurchmesser in Bezug auf 8/26/66-Referenzglas ($d_P/d_{P_Referenz}$) in Abhängigkeit des Gehalts an (●) Na_2O , (●) MgO , (●) CaO und (●) BaO (a, c, e) additiv zu 8/26/66-Glas bzw. (b, d, f) substitutiv für Na_2O in 8/26/66-Glas und in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung: (a & b) 630, (c & d) 680 bzw. (e & f) 730 °C. Zum Vergleich (●) relativer Porendurchmesser von NBS-Glas (des molaren Zusammensetzungsverhältnis: 9,4 Na_2O :25,4 B_2O_3 :65,2 SiO_2) mit angegebenem Gehalt an CaO -Additiv nach Phasenseparation bei 700 °C für 15 h nach [39]. Werte von 0 % stehen für nicht entmischte bzw. nicht-extrahierbare (also binodal entmischte) Gläser.

Grundsätzlich folgen die Ergebnisse dem Trend, der auch in [39] zumindest für CaO -haltiges NBS-Glas bestimmt wurde. Dass dieser Trend zu kleineren Porendurchmessern im Allgemeinen auch auf MgO - und BaO -Additiv übertragen werden kann, geht ebenfalls aus der Auftragung hervor. Der Grad der Abnahme des Porendurchmessers stimmt interessanterweise für 8/26/66-Glas behandelt bei 630 °C für 120 h mit den Ergebnissen aus [39] für Glas B behandelt bei 700 °C für 15 h überein. Es würde eigentlich eher eine Übereinstimmung mit dem bei

680 °C behandeltem 8/26/66-Glas mit CaO-Additiv erwartet. Der Unterschied könnte aus den unterschiedlichen Entmischungszeiten oder der Abweichung der Ausgangsglaszusammensetzung resultieren.

Auffällig ist, dass Gläser mit Erdalkaliadditiven, die bei 730 bzw. 750 °C entmischt wurden, teilweise ein bimodales Porensystem aufweisen. Dies kann auf Schichtporen zurückgeführt werden (Abbildung 4.65).

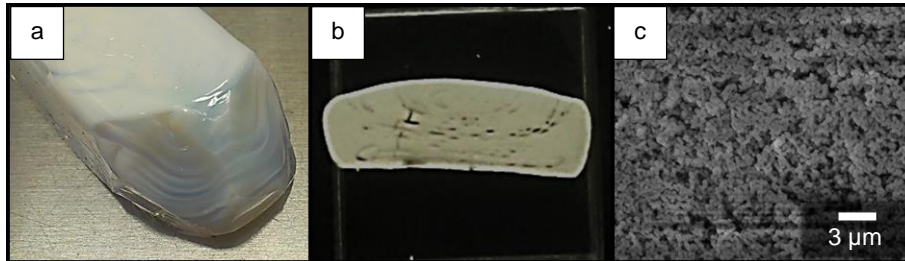


Abbildung 4.65: Bilder und Mikrographen von entmischem 8/26/66-Glas mit 7,7 Mol-% CaO-Additiv.

(a & b) Photo bzw. (c) REM-Bilder; (a) nach Entspannung bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei 750 °C und selektiver Extraktion unter Standardbedingungen.

Deutlich zu sehen sind die Schichtporen und dass sich diese parallel zur unteren Grenzfläche, bzw. entlang der Gießschlieren ausgebildet haben. Das Glas weist zwischen den Schichtporen die typische Durchdringungsstruktur einer spinodalen Entmischung auf.

Gegenteilig fällt aber fällt auf, dass der Zusatz von CaO-Additiv zu 8/28/64-Glas in jedem untersuchten Fall zu einer Vergrößerung der Porendurchmesser führt, ohne dass Schichtporen gebildet werden (Abbildung 4.66).

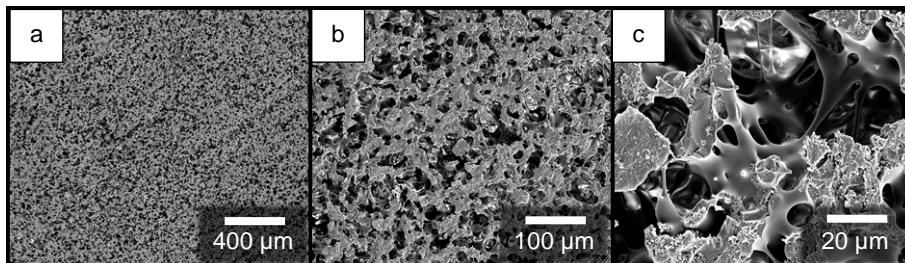


Abbildung 4.66: Mikrographen von porösem 8/28/64-Glas mit 4,2 Mol-% CaO-Additiv.

REM-Bilder von 8/28/64-Glas mit 4,2 Mol-% CaO-Additiv nach Thermobehandlung bei 730 °C für 120 h und selektiver Extraktion unter Standardbedingungen.

Abschließend wurde noch die Zusammensetzung der Phasen nach spinodaler Entmischung und saurer Extraktion mittels ICP-OES bestimmt (Tabelle 4.41 und 4.42, sowie Abbildung 4.67 und Abbildung 4.68).

Tabelle 4.41: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser miterhöhtem NW-Gehalt.

Massenanteil (*dm* nach Gravimetrie) und Phasenzusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$ nach ICP-OES) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Menge an (Erd)Alkaliadditiv und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Bei Na₂O-Additiv konnte die Menge an Additiv nicht bestimmt werden, da Na₂O auch im 8/26/66-Referenzglas enthalten ist. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz- glas	X_{Additiv} / Mol- %	Phase	Massenanteil (<i>dm</i> in Ma.-%) und Zusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$ in Mol.-%) in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)																						
			630 °C / 120 h				680 °C / 120 h				730 °C / 120 h				750 °C / 120 h										
			<i>dm</i>	X_{Na2O}	X_{SiO2}	X_{Al2O3}	X_{CaO}	X_{MgO}	X_{Na2O}	X_{SiO2}	X_{Al2O3}	X_{CaO}	X_{MgO}	X_{Na2O}	X_{SiO2}	X_{Al2O3}	X_{CaO}	X_{MgO}	<i>dm</i>	X_{Na2O}	X_{SiO2}	X_{Al2O3}	X_{CaO}	X_{MgO}	
8/26/66		löslich	40,6	18,6	64,4	17,0	-	45,7	18,1	60,3	21,6	-	49,6	18,6	64,7	16,7	-	41,1	18,8	67,4	13,8	-			
		unlöslich	12,5	3,5	10,9	85,6	-	8,8	3,8	11,1	85,1	-	16,5	4,2	11,6	84,2	-	35,7	7,9	12,6	79,5	-			
Na ₂ O	2,0	löslich	-	18,0	62,2	19,8	-	-	18,0	64,7	17,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	4,7	8,6	86,7	-	-	4,3	9,4	86,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Na ₂ O	5,7	löslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	3,2	löslich	47,9	14,3	68,9	11,4	5,4	36,2	13,1	64,4	10,6	11,8	-	12,7	57,7	18,0	11,6	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	3,8	5,7	90,5	0,0	-	4,0	7,1	88,9	0,0	-	4,0	7,8	88,2	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	6,4	löslich	50,3	15,0	50,0	23,6	11,4	-	19,6	60,0	6,1	14,3	38,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	3,6	8,3	88,1	0,0	-	4,3	13,2	82,5	0,0	-	6,7	22,1	71,2	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	4,3	löslich	51,7	16,6	60,6	18,4	4,4	53,7	15,4	60,2	20,3	4,1	58,8	16,3	62,6	17,7	3,6	66,1	15,8	61,0	18,8	4,4	-	-	-
		unlöslich	-	4,0	8,2	87,8	0,0	-	3,6	8,8	87,6	0,0	-	4,2	9,4	86,4	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	7,7	löslich	53,1	14,1	58,1	19,3	8,5	60,2	21,3	56,7	21,3	7,9	59,0	13,9	55,9	22,3	7,8	66,2	14,7	55,7	21,4	8,2	-	-	-
		unlöslich	-	4,4	9,0	86,5	0,1	-	3,9	7,2	88,8	0,1	-	4,2	7,3	88,4	0,1	-	9,9	9,0	81,0	0,1	-	-	-
CaO	15,1	löslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CaO	19,4	löslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	2,8	löslich	67,0	14,4	72,1	8,1	4,8	49,9	19,6	68,4	12,0	5,0	58,4	19,6	68,4	12,0	5,0	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	3,6	11,9	84,5	0,0	-	3,5	14,8	81,7	0,0	-	7,2	15,4	77,3	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	6,0	löslich	47,4	-	-	-	-	49,9	18,2	58,0	8,1	15,7	39,6	18,2	58,0	8,1	15,7	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabelle 4.42: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na₂O.

Massenanteil (*dm* nach Gravimetrie) und Phasenzusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$ nach ICP-OES) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Konzentration an Na₂O substituiert durch (Erd)Alkalioxid und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert.

Referenz- glas	Substitutiv für Na ₂ O	$X_{\text{Na}_2\text{O}^{1+2}}^{\text{substituiert}}$ / Mol-%	Phase	Zusammensetzung in Mol-% in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)																	
				630 °C / 120 h						680 °C / 120 h						730 °C / 120 h					
				<i>dm</i>	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	X_{SiO_2}	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	X_{CaO}	X_{BaO}	<i>dm</i>	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	X_{SiO_2}	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	X_{CaO}	X_{BaO}	<i>dm</i>	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	X_{SiO_2}	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	X_{CaO}	X_{BaO}
8/26/66			löslich	40,6	18,6	64,4	17,0	45,7	18,1	60,3	21,6	49,6	18,6	64,7	16,7						
			unlöslich	12,5	3,5	10,9	85,6	8,8	3,8	11,1	85,1	16,5	4,2	11,6	84,2						
	MgO	3,3	löslich	0,8	8,6	86,6	4,8	1,8	7,9	86,8	5,3	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	
			unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	CaO	4,8	löslich	2,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
BaO	3,6		löslich	31,4	-	-	-	11,4	8,1	64,9	16,5	28,3	9,0	73,1	1,5	16,4					
			unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

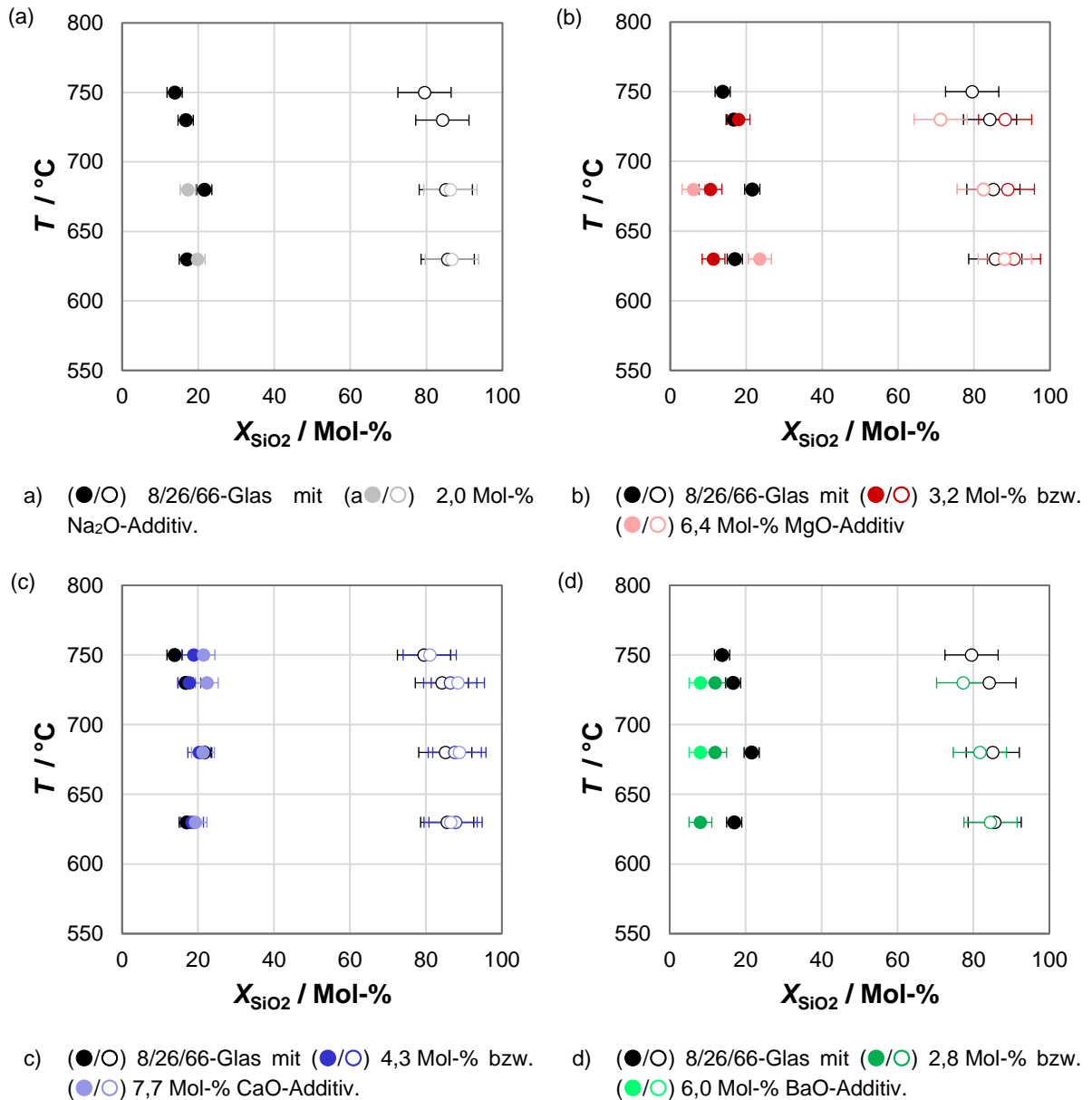
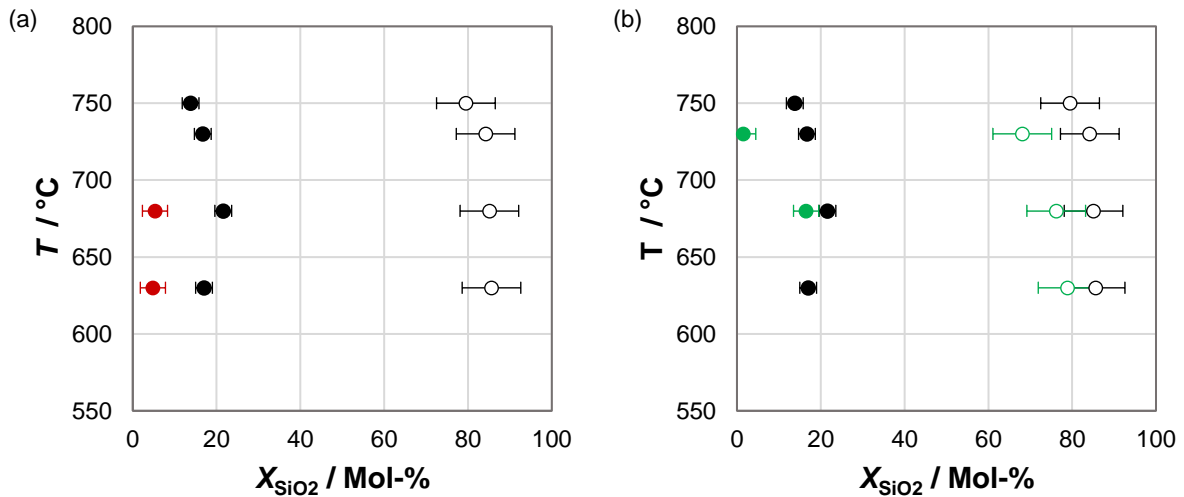


Abbildung 4.67: Phasenzusammensetzung von entmischten NBS-Gläsern mit erhöhtem NW-Gehalt.

Phasenzusammensetzung der entmischten Gläser mit angegebener Zusammensetzung nach Thermobehandlung für 120 h, saurer und alkalischer Extraktion in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur der Phasenseparation T . Lösliche Phase (●, alle Farben) nach saurer Extraktion in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h. Unlösliche Phase (○, alle Farben) nach Extraktion unter Standardbedingungen, zur Messung aufgelöst in 0,1 N KOH bei 30 °C für 168 h.



a) (●/○) 8/26/66-Glas mit (●) 3,3 Mol-% Na_2O substituiert durch MgO. b) (●/○) 8/26/66-Glas mit (●/○) 3,6 Mol-% Na_2O substituiert durch BaO.

Abbildung 4.68: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O .

mit angegebener Zusammensetzung nach Thermobehandlung für 120 h, saurer und alkalischer Extraktion in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur der Phasenseparation. Lösliche Phase (●, alle Farben) nach saurer Extraktion in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h. Unlösliche Phase (○, alle Farben) nach Extraktion unter Standardbedingungen, zur Messung aufgelöst in 0,1 N KOH bei 30 °C für 168 h.

Die Ergebnisse weichen, wie bereits bei NBS-Glas, deutlich von den Erwartungswerten ab. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die Erwartungswerte sich auf reines NBS-Glas beziehen und daher nur bedingt vergleichbar sind.

4.4 NBS-Glas mit Zwischenoxidzusatz

4.4.1 Charakterisierung der hergestellten Gläser

Zusammensetzung der NBS-Gläser mit Erdalkalzusatz

Abbildung 4.69 zeigt beispielhaft je einen der hergestellten Glasblöcke mit Zwischenoxid- (ZO) Zusatz.

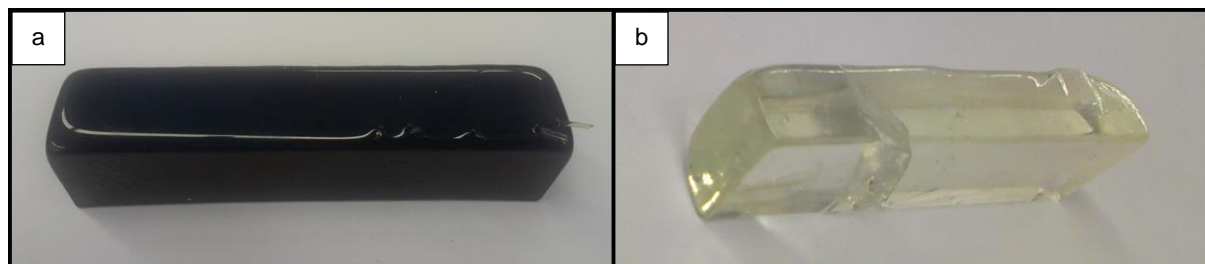


Abbildung 4.69: Bilder hergestellter 8/26/66-Gläser mit ZO-Additiven.

Gegossene Glasblöcke der Maße 1050 mm x 23 mm x 20-25 mm von 8/26/66-Glas mit (a) 0,5 Mol-% angestrebtem Fe_2O_3 -Additivgehalt bzw. (b) 5,8 Mol-% angestrebtem Al_2O_3 -Additivgehalt.

Schon bei 0,5 Mol-% Eisenoxidadditiv im Glas ist der Block stark gefärbt (Abbildung 4.69 (a)), was eine Einschätzung der Vorentmischung in diesem Glas schwierig macht. Ab > 3 Mol-% Fe_2O_3 waren die Gläser undurchsichtig, auch als 1 mm dicke Membranen. In keinem der durchsichtigen Gläser konnte eine sichtbare Vorentmischung (Trübung) beobachtet werden. In den Tabelle 4.43 und Tabelle 4.44 sind die geplante und die gemessene Zusammensetzung der Gläser gegenübergestellt. Da die Substitution equimolar bezogen auf die (Halb)Metallionen erfolgte, also Si durch Al/Fe substituiert wird, wird die Zusammensetzung mit „2 SiO_2 “ substituiert durch Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 angegeben.

Tabelle 4.43: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.

Geplante und gemessene Zusammensetzung sowie $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis (als Verhältnis normiert auf Na_2O und als Quotient R) der hergestellten NBS-Gläser.

Nr.	Referenz-glas	Additiv	Methode	Zusammensetzung / Mol-%				$\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$	R	$\text{Na}_2\text{O}:\text{M}_2\text{O}_3$ ($M = \text{Al}, \text{Fe}$)
				Na_2O	B_2O_3	SiO_2	Additiv			
5	8/21/71		geplant	8,0	21,0	71,0		1:2,6	0,38	-
			RFA	7,5	21,3	71,2		1:2,8	0,35	-
34		FeO_x	geplant	7,9	20,8	70,5	0,8	1:2,6	0,38	9,88
			RFA	7,1	20,8	71,3	0,8	1:2,9	0,34	8,88
8	8/26/66		geplant	8,0	26,0	66,0		1:3,3	0,31	-
			RFA	7,8	26,3	65,9		1:3,4	0,30	-
35		„2 SiO_2 “	geplant	7,8	25,5	64,7	* 2,0	1:3,1	0,31	-
			RFA	8,3	25,4	64,7	* 1,8	1:3,1	0,33	-
36		„2 SiO_2 “	geplant	7,3	23,7	60,2	* 8,8	1:3,2	0,32	-
			ICP-OES	7,4	20,9	62,9	* 8,8	1:3,8	0,26	-

* Der SiO_2 -Gesamtgehalt im geschmolzenen Glas ist bei Nr. 35: 67,0 Mol-% und bei Nr. 36: 72,4 Mol-%. Die Angabe ist aufgeteilt auf einen Grundwert korrespondierend zum Referenzglas und dem Exzess zu dieser Menge (unter „Additiv“ angegeben).

Tabelle 4.43: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.

Fortsetzung von Seite 161.

Nr.	Referenz- glas	Additiv	Methode	Zusammensetzung / Mol-%				Na ₂ O:B ₂ O ₃	R	Na ₂ O:M ₂ O ₃ (M = Al, Fe)
				Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Additiv			
37		Al ₂ O ₃	geplant	8,0	25,8	65,6	0,6	1:3,3	0,31	13,33
			ICP-OES	6,2	24,3	68,7	0,8	1:3,9	0,26	7,75
38		Al ₂ O ₃	geplant	7,9	25,7	65,3	1,0	1:3,3	0,31	7,90
			RFA	8,0	25,8	65,1	1,1	1:3,3	0,30	7,27
39		Al ₂ O ₃	geplant	7,8	25,4	64,6	2,2	1:3,2	0,31	3,55
			RFA	8,9	24,4	64,5	2,2	1:2,7	0,37	4,05
40		Al ₂ O ₃	geplant	7,6	24,6	62,5	5,3	1:3,3	0,31	1,44
			RFA	7,6	24,5	62,6	5,3	1:3,2	0,31	1,44
41		Al ₂ O ₃	geplant	7,5	24,5	62,2	5,8	1:3,3	0,31	1,29
			RFA	8,1	23,8	62,3	5,8	1:2,9	0,34	1,40
42		Fe ₂ O ₃	geplant	8,0	25,9	65,7	0,5	1:3,3	0,31	16,00
			RFA	8,0	24,8	66,6	0,6	1:3,1	0,32	13,33
43		Fe ₂ O ₃	geplant	7,9	25,7	65,4	1,0	1:3,3	0,31	7,90
			RFA	7,7	27,0	64,3	1,0	1:3,5	0,29	7,70
44		Fe ₂ O ₃	geplant	7,5	24,4	62,1	6,0	1:3,3	0,31	1,25
			RFA	7,6	23,6	62,4	6,4	1:3,1	0,32	1,19

Tabelle 4.44: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂.Geplante und gemessene Zusammensetzung sowie Na₂O:B₂O₃-Verhältnis (als Verhältnis normiert auf Na₂O und als Quotient R) der hergestellten NBS-Gläser. Nicht gezeigte Gläser wurden nicht charakterisiert.

Nr.	Referenz- glas	Substitutiv	Methode	Zusammensetzung / Mol-%				Na ₂ O:B ₂ O ₃	R	Na ₂ O:M ₂ O ₃ (M = Al, Fe)
				Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Substitutiv			
8	8/26/66		geplant	8,0	26,0	66,0	-	1:3,3	0,31	-
			RFA	7,8	26,3	65,9	-	1:3,4	0,29	-
45		Al ₂ O ₃	geplant	8,1	26,3	64,7	1,0	1:3,3	0,31	8,10
			RFA	8,0	25,8	65,1	1,1	1:3,3	0,30	7,27
46		Al ₂ O ₃	geplant	8,1	26,4	64,1	1,4	1:3,3	0,31	5,79
			RFA	7,8	26,6	64,2	1,4	1:3,5	0,30	5,57
47		Al ₂ O ₃	geplant	8,1	26,5	63,7	1,7	1:3,3	0,31	4,76
			RFA	8,9	24,4	64,5	2,2	1:2,7	0,37	4,04
48		Al ₂ O ₃	geplant	8,4	27,2	59,8	4,6	1:3,3	0,31	1,83
			RFA	9,2	25,6	60,6	4,6	1:2,8	0,36	2,00
49		Al ₂ O ₃	geplant	8,4	27,3	59,0	5,3	1:3,3	0,31	1,58
			RFA	7,9	26,8	59,9	5,4	1:3,4	0,29	1,46
50		Fe ₂ O ₃	geplant	8,0	26,1	65,3	0,5	1:3,3	0,31	16,00
			RFA	8,0	24,8	66,6	0,6	1:3,1	0,32	13,33
51		Fe ₂ O ₃	geplant	8,1	26,3	64,7	1,0	1:3,3	0,31	8,10
			RFA	7,7	27,0	64,3	1,0	1:3,5	0,29	7,70
52		Fe ₂ O ₃	geplant	8,3	24,9	64,1	3,6	1:3,3	0,31	2,31
			RFA	7,8	24,1	64,5	3,6	1:3,1	0,32	2,17
53		Fe ₂ O ₃	geplant	8,4	27,4	59,0	5,3	1:3,3	0,31	1,58
			RFA	8,4	26,7	59,6	5,3	1:3,1	0,33	1,58

Glas Nr. 35 wird z. T. im Folgenden auch als 8/25/67-Glas und Nr. 36 als 7/20/73-Glas bezeichnet.

Die Messungen zeigen, dass die Glaszusammensetzung fast aller Gläser der angestrebten Zusammensetzung innerhalb des Fehlerrahmens der Messmethode entspricht. Mittels ICP-OES charakterisierte Proben haben einen höheren Fehler, auch für Glas Nr. 43 liegt der Fehler für B_2O_3 bei 2,3 Mol-%, was bei der Diskussion der Ergebnisse als Fehlerquelle berücksichtigt wird, da diese Ergebnisse ggf. einen größeren Fehlerrahmen haben. Im Folgenden werden die Ergebnisse dann auf die tatsächlichen Gehalte der Zusätze referenziert um die Abweichung zur geplanten Zusammensetzung mit einzubeziehen. Verunreinigungen im Glas wurden bei der Angabe der Glaszusammensetzung herausgerechnet.

Da das $Na_2O:M_2O_3$ -Verhältnis immer > 1 ist, kann davon ausgegangen werden, dass vorrangig $[MO_4]$ -Gruppen gebildet werden.

Der röntgenamorphe Zustand der Gläser wurde mittels XRD überprüft, Abbildung 4.70 und Abbildung 4.71 zeigen die Röntgendiffraktogramme der Gläser mit Zusatz von Al_2O_3 oder Fe_2O_3 .

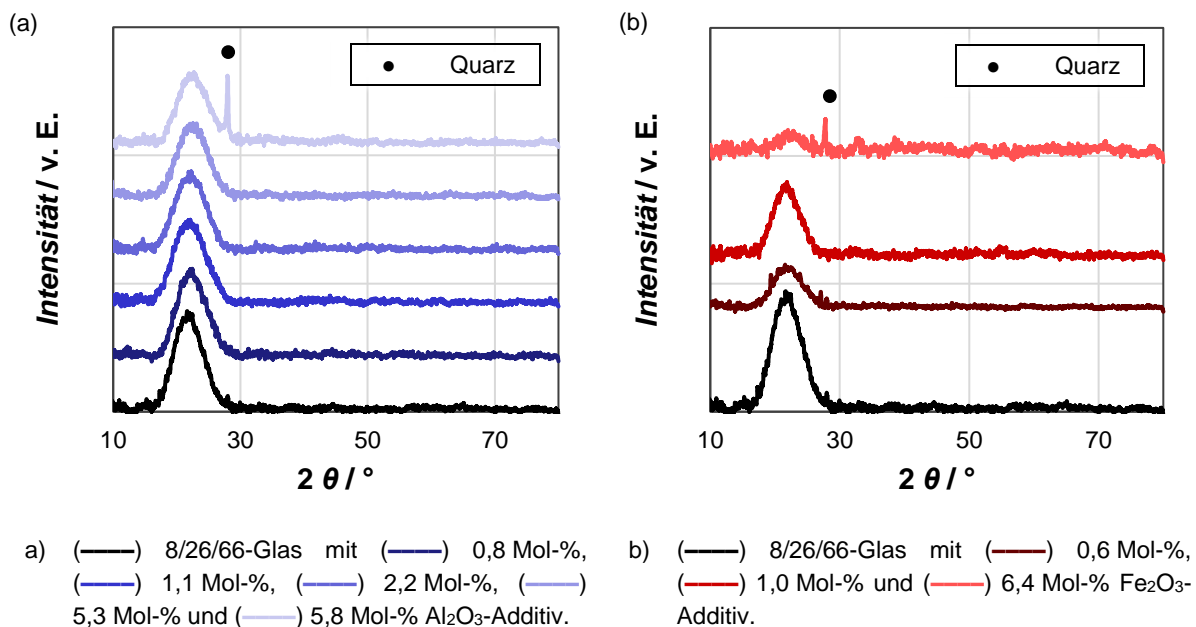
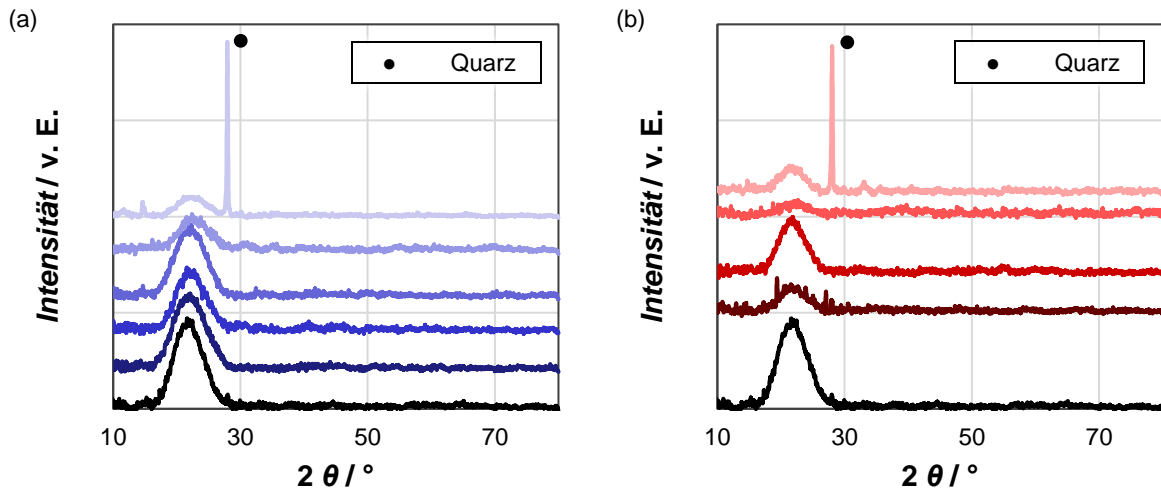


Abbildung 4.70: Röntgendiffraktogramme hergestellter NBS-Gläser mit ZO-Additiven

mit angegebener Zusammensetzung. Gemessen wurde mit $Cu-K_{\alpha}$ -Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben.



a) (—) 8/26/66-Glas mit (—) 1,1 Mol-%, (—) 1,4 Mol-%, (—) 2,1 Mol-%, (—) 4,6 Mol-% und (—) 5,4 Mol-% Al_2O_3 als Substitutiv für „2 SiO_2 “.

b) (—) 8/26/66-Glas mit (—) 0,6 Mol-%, (—) 1,0 Mol-%, (—) 3,6 Mol-% Fe_2O_3 und (—) 5,3 Mol-% Fe_2O_3 als Substitutiv für „2 SiO_2 “.

Abbildung 4.71: Diffraktogramme hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO_2 .

Mit angegebener Zusammensetzung. Gemessen wurde mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben.

Alle Gläser sind überwiegend amorph, außer bei großen Konzentrationen ($\geq 5,3$ Mol-%) an Al_2O_3 - bzw. Fe_2O_3 -Zusatz, dann ist eine kristalline Quarzphase nachweisbar, wobei sich dieses Signal nur in NBS-Glas mit partieller Substitution deutlich vom „Rauschen“ abhebt. Im Gegensatz zu Fe_2O_3 -haltigem NBS, ist das Auftreten kristalliner Phasen bei Al_2O_3 -haltigem Glas ungewöhnlich. Bei geringeren Gehalten wurden keine scharfen Reflexe detektiert, was den röntgenamorphen Zustand bestätigt.

Dichte der NBS-Gläser mit Zwischenoxidzusatz

Die Dichte der Gläser wurde mittels He-Pyknometrie gemessen (Tabelle 4.45 und Tabelle 4.46, sowie Abbildung 4.72).

Tabelle 4.45: Dichte hergestellter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.

Dichte (ρ) gemessen mittels He-Pyknometrie in Abhängigkeit der zugesetzten Additivkonzentration (X_{Additiv}). Nicht gezeigte Gläser wurden nicht charakterisiert.

Nr.	Referenz-glas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	He-Pyknometrie ρ / gcm^{-3}
8	8/26/66			2,15
35		„2 SiO_2 “	1,8	2,20
36		„2 SiO_2 “	8,8	-
37		Al_2O_3	0,8	2,15
38		Al_2O_3	1,1	2,14
39		Al_2O_3	2,2	2,10
40		Al_2O_3	5,3	2,09
41		Al_2O_3	5,8	2,14
42		Fe_2O_3	0,6	2,16
43		Fe_2O_3	1,0	2,18
44		Fe_2O_3	6,4	2,16

Tabelle 4.46: Dichte hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂.

Dichte (ρ) gemessen mittels He-Pyknometrie in Abhängigkeit der zugesetzten Substitutivkonzentration ($X_{\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Substitutiv}}$). Nicht gezeigte Gläser wurden nicht charakterisiert.

Nr.	Referenz-glas	Substitutiv	$X_{\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Substitutiv}}$ / Mol-%	He-Pyknometrie ρ / gcm ⁻³
8	8/26/66			2,15
45		Al ₂ O ₃	1,1	2,14
46		Al ₂ O ₃	1,4	-
47		Al ₂ O ₃	2,2	2,10
48		Al ₂ O ₃	4,6	2,12
49		Al ₂ O ₃	5,4	2,15
50		Fe ₂ O ₃	0,6	2,15
51		Fe ₂ O ₃	1,0	2,18
52		Fe ₂ O ₃	3,6	2,19
53		Fe ₂ O ₃	5,3	2,28

Bei der Addition von Al₂O₃ oder der Substitution von SiO₂ durch Al₂O₃ durchläuft die Dichte ein Minimum. Im Vergleich zu [132] wird ein ähnlicher Trend festgestellt: Die Dichte nimmt mit steigender Menge an Al₂O₃ ab.

Für Fe₂O₃-Additiv wird unabhängig von der Menge ein nahezu konstanter Wert für die Dichte bestimmt, der leicht erhöhte Wert für 1,0 Mol-% Fe₂O₃-haltiges 8/26/66-Glas kann ggf. auf den vergrößerten Fehler der Glaszusammensetzung zurückgeführt werden. Bei der Substitution von SiO₂ durch Fe₂O₃ wird ein Trend zu steigender Dichte gemessen, der so auch von Konon *et al.* [207] festgestellt wurde. Allerdings wurde dies für die Substitution von Na₂O bzw. B₂O₃ durch Fe₂O₃ gemessen. Dennoch kann ein ähnlicher Trend für die Substitution von „2 SiO₂“ durch Fe₂O₃ angenommen werden, da bei Konon *et al.* [207] die Trends insgesamt auf die Gesamtmenge von Fe₂O₃ zurückgeführt werden kann, unabhängig davon, welche Komponente substituiert, oder ob Fe₂O₃ additiv zugesetzt wurde.

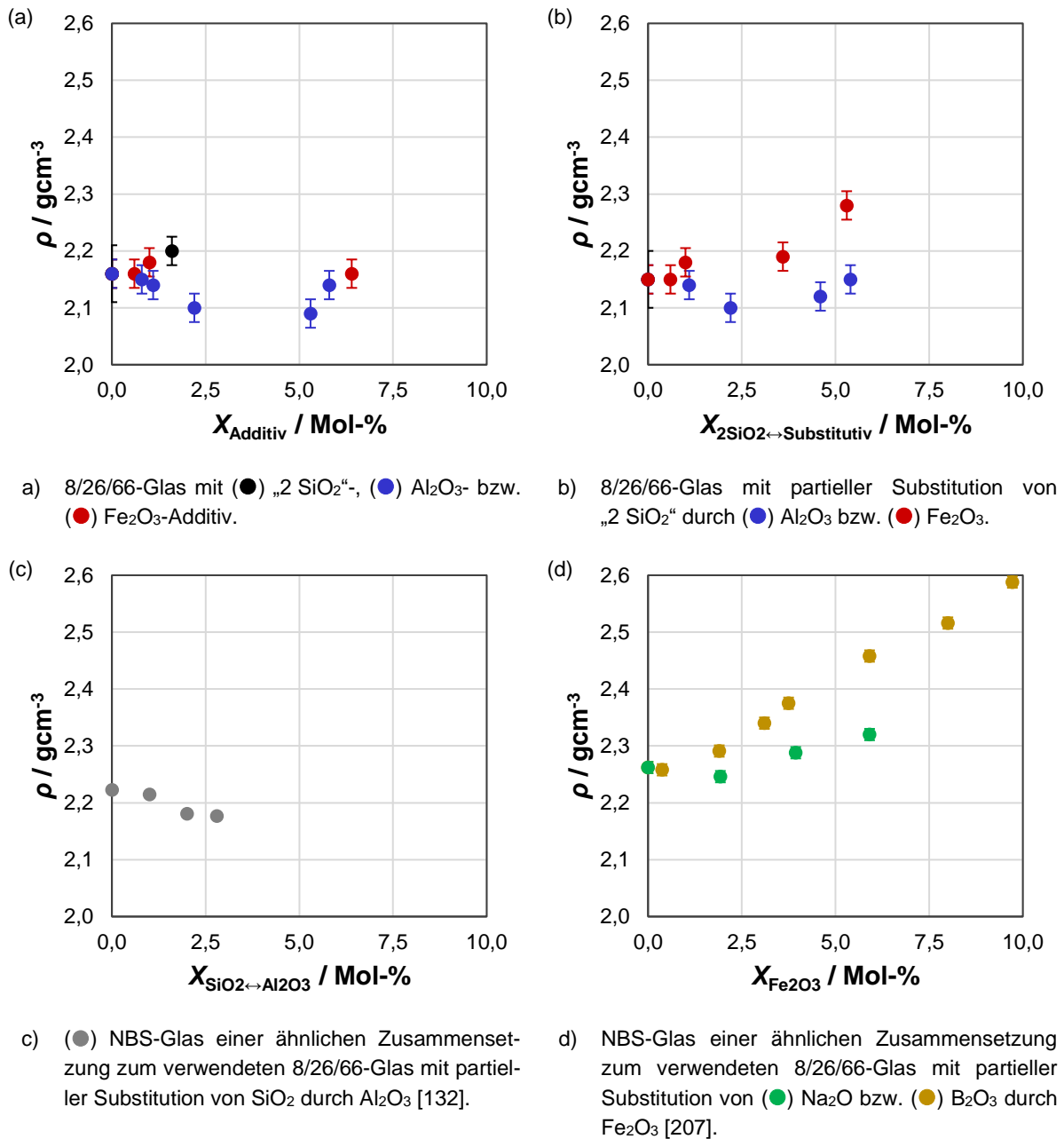


Abbildung 4.72: Vergleich Dichte verschiedener NBS-Gläser mit ZO-Zusätzen.

Dichte (ρ) gemessen mittels He-Pyknometrie in Abhängigkeit der Menge des Zusatzes wie angegeben.

Bestimmung thermischer Eigenschaften der NBS-Gläser mit Zwischenoxidzusatz

Die thermischen Eigenschaften der hergestellten Gläser wurden mittels Dilatometrie, DSC und Rotationsviskosimetrie bestimmt. Die Tabelle 4.47 und Tabelle 4.48 fassen die Ergebnisse der Dilatometrie und DSC in Abhängigkeit der Menge an Additiv bzw. Substitutiv zusammen.

Tabelle 4.47: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen von hergestellten NBS-Gläsern mit ZO-Additiven.

Ergebnisse der Dilatometrie und DSC der hergestellten Gläser im Vergleich zum berechneten T_g nach Flügel (T_{g_FL}) [226, 258] in Abhängigkeit des Additivgehalts (X_{Additiv}). Der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{te}) wurde im Temperaturbereich von 100 bis 400° C berechnet.

Nr.	Referenz-glas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	Berechnung T_{g_FL} / °C	Dilatometrie				DSC	
					T_g / °C	T_d / °C	$(T_d - T_g)$ / °C	α_{te} / $10^{-6}K^{-1}$	T_g / °C	T_{endo} / °C
5	8/21/71			584	455	560	105	5,1	458	741
34		Fe ₂ O ₃	0,8	581	436	472	36	5,3		
8	8/26/66			592	448	572	124	4,9	454	718
35		„2 SiO ₂ “	1,8	595	476	580	104	5,3	484	745
36		„2 SiO ₂ “	8,8	582	470	620	150	4,4		694
37		Al ₂ O ₃	0,8	569	450	543	93	5,1	465	734
38		Al ₂ O ₃	1,1	577	445	508	63	5,8	452	701
39		Al ₂ O ₃	2,2	567	434	486	52	6,0	* 446	656
40		Al ₂ O ₃	5,3	521	433	467	34	4,9	435	626
41		Al ₂ O ₃	5,8	518	428	484	56	5,4	* 445	536
42		Fe ₂ O ₃	0,6	592	437	568	131	5,2	* 456	717
43		Fe ₂ O ₃	1,0	593	440	573	133	5,3	* 457	701
44		Fe ₂ O ₃	6,4	589	448	539	91	6,0	451	687

* gemessen in anderen Tiegel mit geringerer Sensitivität als die übrigen Messungen

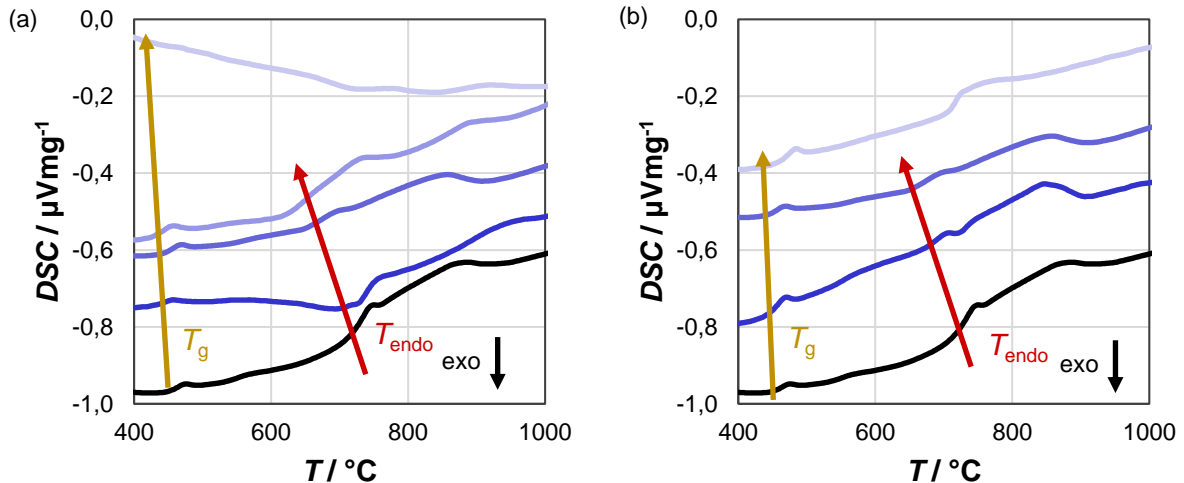
Tabelle 4.48: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen von hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂.

Ergebnisse der Dilatometrie und DSC der hergestellten Gläser im Vergleich zum berechneten T_g nach Flügel (T_{g_FL}) [225,257] in Abhängigkeit des Substitutivgehalts ($X_{\text{Substitutiv}}$). Der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{te}) wurde im Temperaturbereich von 100 bis 400° C berechnet.

Nr.	Referenz-glas	Substi-tutiv	$X_{\text{Substi-tutiv}}$ / Mol-%	Berechnung T_{g_FL} / °C	Dilatometrie				DSC	
					T_g / °C	T_d / °C	$(T_d - T_g)$ / °C	α_{te} / $10^{-6}K^{-1}$	T_g / °C	T_{endo} / °C
8	8/26/66			592	448	572	124	4,9	454	
45		Al ₂ O ₃	1,1	577	445	508	63	5,8	452	701
46		Al ₂ O ₃	1,4	572	438	518	80	5,8	444	676
47		Al ₂ O ₃	2,2	567	434	486	52	6,0	* 446	656
48		Al ₂ O ₃	4,6	530	431	480	49	5,2	* 445	585
49		Al ₂ O ₃	5,4	511	418	474	56	5,8	431	705
50		Fe ₂ O ₃	0,6	592	437	568	131	5,2	* 456	717
51		Fe ₂ O ₃	1,0	593	440	573	133	5,3	* 456	701
52		Fe ₂ O ₃	3,6	590	432	501	69	5,3	474	684
53		Fe ₂ O ₃	5,3	601	464	541	77	5,4	474	691

* gemessen in anderen Tiegel mit geringerer Sensitivität als die übrigen Messungen

T_{endo} nimmt mit steigender Konzentration der Zwischenoxide ab, wie Abbildung 4.73 beispielhaft für 8/26/66-Glas mit Al₂O₃-Zusatz zeigt.



- a) (—) 8/26/66-Glas mit (—) 0,8 Mol-%, (—) 1,1 Mol-%, (—) 2,2 Mol-% bzw. (—) 5,3 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.
- b) (—) 8/26/66-Glas mit (—) 1,0 Mol-%, (—) 1,4 Mol-%, (—) 2,2 Mol-% bzw. (—) 5,4 Mol-% „2 SiO_2 “ substituiert durch Al_2O_3 .

Abbildung 4.73: Vergleich DSC hergestellter NBS-Gläser mit Al_2O_3 -Zusatz.

DSC-Messung (unkorrigiert) in Abhängigkeit der in 8/26/66-Glas enthaltenen Menge an Al_2O_3 -Zusatz wie angegeben. Die Kurven sind zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. In (a & b) inklusive (→) Tendenz der Verschiebung des T_g und (→) Tendenz der Verschiebung von der Temperatur eines endothermen Peaks T_{endo} .

Der endotherme Peak (T_{endo}) könnte als die Temperatur interpretiert werden, bei der die durch Phasenseparation entstandenen Phasen wieder ineinander löslich sind. T_{endo} sollte dann ungefähr T_{opt} entsprechen, was im Folgenden noch untersucht wird. T_{endo} nimmt mit steigender Al_2O_3 -Konzentration stärker ab als T_g , was auch ein Hinweis darauf sein kann, dass der Temperaturbereich der Mischungslücke kleiner wird und zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird.

Die Messungen des T_g stimmen zwischen Dilatometrie und DSC innerhalb des Fehlerrahmens beider Methoden überein. Der gemessene Wert weicht aber stark von den Berechnungen nach Flügel [226, 258] ab, interessanterweise auch für solche Gläser, für die aufgrund der großen Menge an enthaltenem Al_2O_3 keine Entmischung mehr erwartet wird.

Abbildung 4.74 und Abbildung 4.75 vergleichen den gemessenen T_g und die gemessene $T_d - T_g$ -Differenz in Abhängigkeit des Gehalts des Zusatzes.

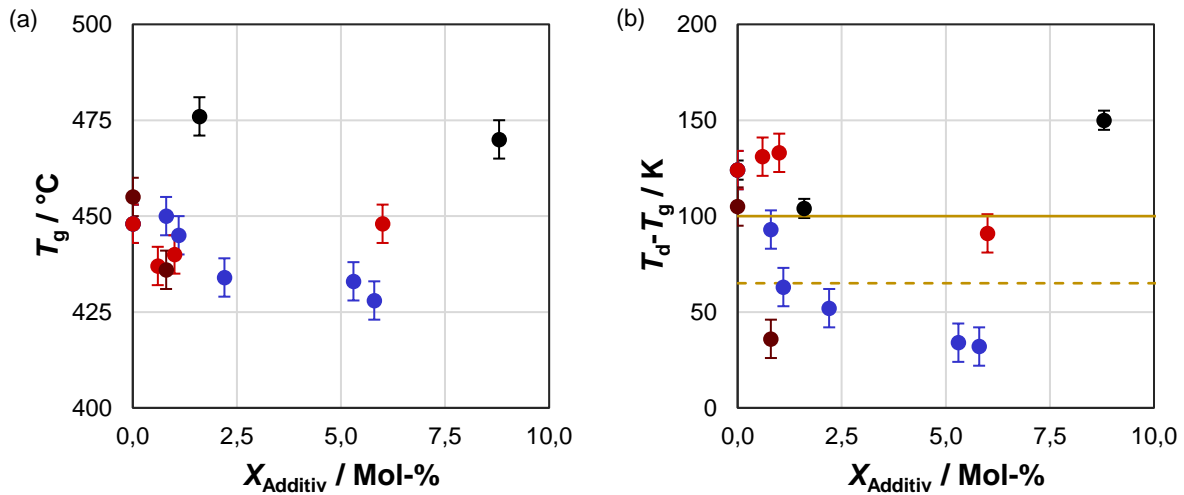


Abbildung 4.74: Dilatometrieergebnisse in Abhängigkeit der Menge des ZO-Additiv zu NBS-Glas.

(a) T_g bzw. (b) $T_d - T_g$ -Differenz gemessen mittels Dilatometrie von 8/26/66-Glas mit angegebener Menge an (●) „2 SiO₂“, (●) Fe_2O_3 - bzw. (●) Al_2O_3 -Additiv und von (●) 8/21/71-Glas mit Fe_2O_3 -Additiv. In (b) inklusive Mindestwerte der Differenz für (—) Phasenseparation bzw. (- - -) eventuell vorhandene Phasenseparation in (chemisch modifiziertem) NBS- oder KBS-Gläser nach Stolyar *et al.* [64].

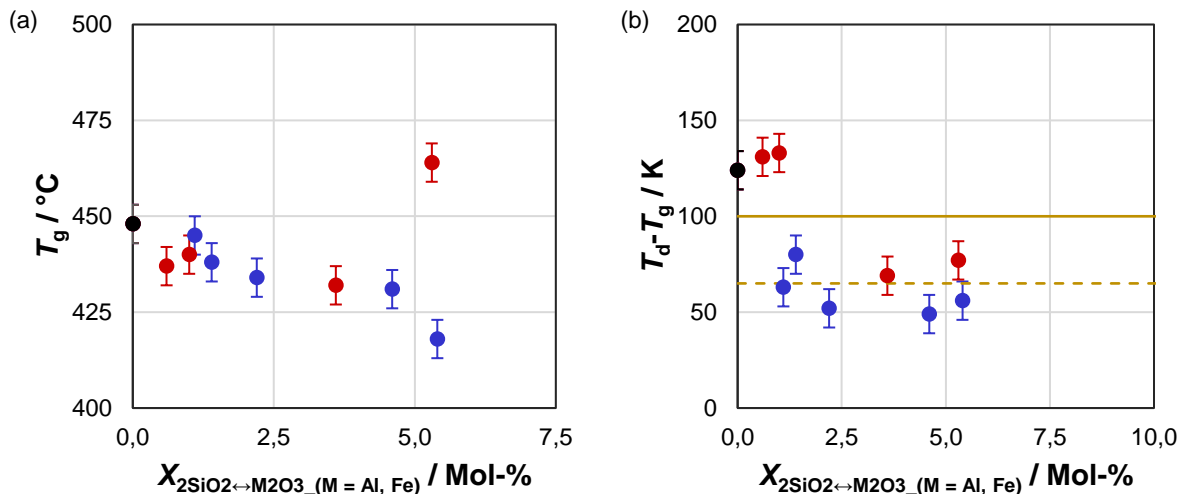


Abbildung 4.75: Dilatometrieergebnisse in Abhängigkeit der ZO-Menge zur Substitution von SiO₂ im NBS-Glas.

(a) T_g bzw. (b) $T_d - T_g$ -Differenz gemessen mittels Dilatometrie von (●) 8/26/66-Glas mit angegebener Menge an „2 SiO₂“ substituiert durch (●) Fe_2O_3 bzw. (●) Al_2O_3 . In (b) inklusive Mindestwerte der Differenz für (—) Phasenseparation bzw. (- - -) eventuell vorhandene Phasenseparation in (chemisch modifiziertem) NBS oder KBS nach Stolyar *et al.* [64].

Bei der Addition von Al_2O_3 zu 8/26/66-Glas sinkt der T_g mit steigender Konzentration von Al_2O_3 . Bei der Substitution von „2 SiO₂“ durch Al_2O_3 in 8/26/66-Glas zeigt sich ein vergleichbarer Trend. Auch nach Kwinda *et al.* [132] gibt es einen Trend zum abnehmenden T_g mit steigender Al_2O_3 -Menge in NBS. Nach der $T_d - T_g$ -Differenz sollte keine Vorentmischung im Al_2O_3 -haltigen Glas beobachtet werden können. Dies spricht für eine generelle Tendenz hin zu einer gehinderten Phasenseparation. Dass nach einer Thermobehandlung Phasenseparation zu beobachten ist, wird dadurch nicht ausgeschlossen.

Für die Addition von Fe_2O_3 zeigt sich ein gegensätzlicher Trend: Zuerst nimmt der T_g ab, bevor er wieder ansteigt. Ähnliche Ergebnisse zeigten auch Konon *et al.* [207, 208, 210] für Fe_2O_3 -haltiges NBS-Glas (Abbildung 4.76).

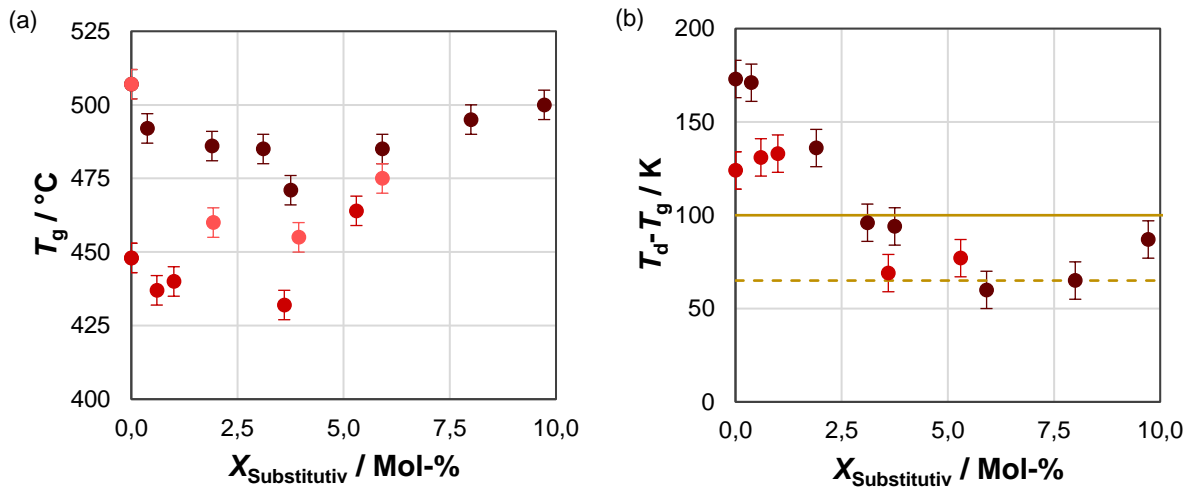


Abbildung 4.76: Literaturdaten und Ergebnisse der Dilatometrie in Abhängigkeit des Fe_2O_3 -Gehalt im NBS-Glas.

(a) T_g bzw. (b) Differenz $T_d - T_g$ gemessen mittels Dilatometrie von 8/26/66-Glas mit angegebener Menge an (●) Fe_2O_3 substitutiv für „2 SiO_2 “ bzw. von Glas der Zusammensetzung (in Mol-%) 8 Na_2O , 22 B_2O_3 , 70 SiO_2 mit angegebener Menge an Fe_2O_3 substitutiv für (●) B_2O_3 nach [207-209] bzw. (●) Na_2O nach [207, 210]. In (b) inklusive Mindestwerte der Differenz für (—) Phasenseparation bzw. (- - -) eventuell vorhandene Phasenseparation nach Stolyar *et al.* [69].

Bei der Substitution von SiO_2 durch Fe_2O_3 in 8/26/66-Glas zeigen sich ähnliche Ergebnisse wie bei der Addition von Fe_2O_3 zu 8/26/66-Glas: Die Eigenschaften hängen im Wesentlichen von der Menge des Zusatzes ab, aber weniger vom exakten Verhältniss der übrigen Komponenten. Konon *et al.* [207, 208, 210] bestätigen ähnliche Trends für NBS, bei dem Na_2O bzw. B_2O_3 durch Fe_2O_3 substituiert wurden. Der Anstieg des T_g bei größeren Mengen Fe_2O_3 im Glas ist auf Kristallisationserscheinungen im Glas zurückzuführen [115]. Nach der $T_d - T_g$ -Differenz könnten alle hergestellten Materialien vorentmisch sein. Aufgrund der starken Färbung der Gläser lässt sich dies optisch schlecht vergleichen. Deshalb wurde der Massenverlust bei der sauren Extraktion der Ausgangsgläser bestimmt (Tabelle 4.49).

Tabelle 4.49: Gravimetrie der sauren Extraktion von NBS-Glas mit ZO-Additiven.

Massenverlust (dm) bei der sauren Extraktion unter Standardbedingungen der entspannten Gläser in Abhängigkeit der Mengen (X_{Additiv}) an zugesetztem Additiv.

Referenzglas	Additiv	$X_{\text{Additiv}} / \text{Mol-\%}$	$dm / \text{Ma.-\%}$
8/26/66			26,5
	„2 SiO_2 “	8,8	19,4
	Al_2O_3	0,8	39,3
	Al_2O_3	1,1	39,0
	Al_2O_3	2,2	35,8
	Al_2O_3	5,3	3,3
	Al_2O_3	5,8	3,3
	Fe_2O_3	1,0	34,4
	Fe_2O_3	6,4	49,0

Demnach ist in 8/26/66-Glas mit mehr als 2,2 Mol-% Al_2O_3 keine Vorentmischung zu erwarten, da die extrahierte Masse sehr gering ist. Bei den eisenhaltigen Gläsern spricht der Massenverlust allerdings für eine Entmischung.

Für 8/26/66-Glas mit 0,8 Mol-% Al_2O_3 -Additiv wurde die dynamische Viskosität temperaturabhängig gemessen sowie mittels Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10), unter Einbeziehung des T_g angepasst (Abbildung 4.77 und Tabelle 4.50). Dass die Daten hier und im Folgenden unter Einbeziehung des T_g nach Dilatometrie angepasst werden, wird in der Diskussion begründet (Kapitel 5.3.2).

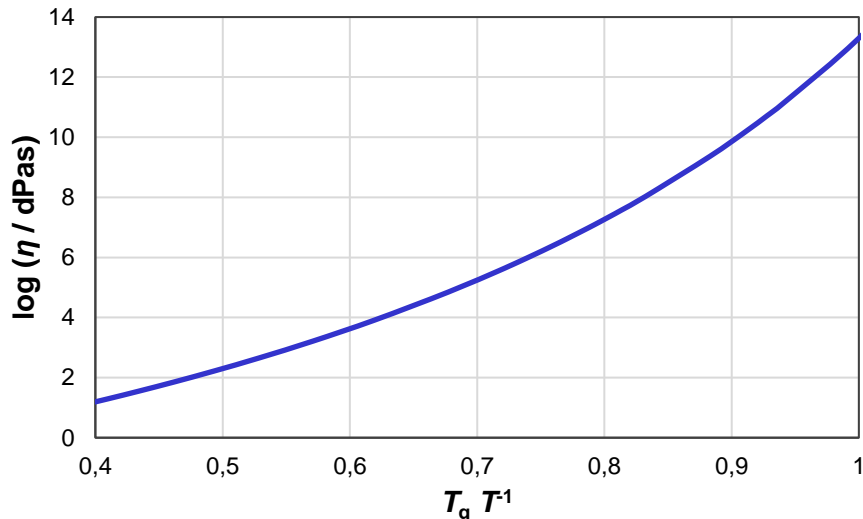


Abbildung 4.77: Fit der T_g -bezogenen Viskositäts von 8/26/66-Glas mit 0,8 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.

(—) Dynamische Viskosität ($\log \eta$) in Abhängigkeit der T_g -bezogenen Temperatur ($T_g T^{-1}$) nach [274], aber Anpassung unter Einbeziehung des gemessenen T_g nach Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10). Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Tabelle 4.50: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechneter Werte von 8/26/66-Glas mit 0,8 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.

Littleton-Erweichungspunkt (T_{EW}), Verarbeitungspunkt (T_V), Temperatur zur Herstellung homogener Glasschmelzen bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$ (T_n) und „Länge“ des Glases (= Temperaturintervall im Glasverarbeitungsbereich $dT = T_{\eta=3} - T_{\eta=7,6}$), sowie berechnete Aktivierungsenergie für Fließprozesse des Materials in Abbildung 4.77. Der Fehler der berechneten Aktivierungsenergie E_A liegt bei ca. $\pm 10\%$.

Nr.	Referenz-Glas	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ / Mol-%	Parameter der VFT-Gleichung	berechnete Fixpunkte	E_A in Abhängigkeit von T
			Anpassung der Messung aus [274] unter Einbeziehung des T_g nach Dilatometrie:		
37	8/26/66	0,8	$A = -1,857$	$T_{EW} / ^\circ\text{C} = 619$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 191$
			$B = 4161,3$	$T_V / ^\circ\text{C} = 890$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 172$
			$T_0 / ^\circ\text{C} = 179,0$	$T_m / ^\circ\text{C} = 1258$	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} = 158$
				Glaslänge / K = 417	

Es wurde zusätzlich die temperaturabhängige Viskosität von 8/21/71-Glas mit 0,8 Mol-% Fe_2O_3 gemessen und mit der von reinem 8/21/71-Glas verglichen (Abbildung 4.78 und Tabelle 4.51).

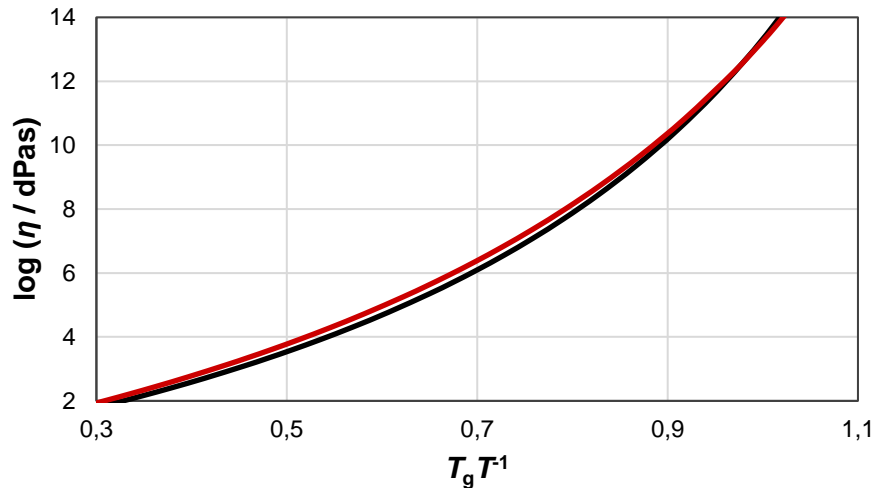


Abbildung 4.78: Fit der T_g -bezogenen Viskosität von 8/21/71-Glas mit 0,8 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv.

Dynamische Viskosität ($\log \eta$) in Abhängigkeit der T_g -bezogenen Temperatur ($T_g T^{-1}$) für (—) 8/21/71-Glas mit (—) 0,8 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv unter Einbeziehung des T_g nach Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10). Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Tabelle 4.51: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechneter Werte von 8/21/71-Glas mit 0,8 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv.

Littleton-Erweichungspunkt (T_{EW}), Verarbeitungspunkt (T_V), Temperatur zur Herstellung homogener Glasschmelzen bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$ (T_h) und „Länge“ des Glases (= Temperaturintervall im Glasverarbeitungsbereich $dT = T_{\eta=3} - T_{\eta=7,6}$), sowie berechnete Aktivierungsenergie für Fließprozesse der Materialien in Abbildung 4.78. Der Fehler der berechneten Aktivierungsenergie E_A liegt bei ca. $\pm 10\%$.

Nr.	Referenz-Glas	$X_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ / Mol-%	Parameter der VFT-Gleichung	berechnete Fixpunkte	E_A in Abhängigkeit von T			
Anpassung der Messung unter Einbeziehung des T_g nach Dilatometrie:								
5	8/21/71		$A =$	-1,175	$T_{EW} / ^\circ\text{C} =$	602	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	193
			$B =$	3198,0	$T_V / ^\circ\text{C} =$	856	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	172
			$T_0 / ^\circ\text{C} =$	237,6	$T_h / ^\circ\text{C} =$	1245	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	158
					Glaslänge / K =	401		
Anpassung der Messung unter Einbeziehung des T_g nach Dilatometrie:								
34		0,8	$A =$	-1,150	$T_{EW} / ^\circ\text{C} =$	582	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	179
			$B =$	3196,3	$T_V / ^\circ\text{C} =$	837	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	158
			$T_0 / ^\circ\text{C} =$	216,7	$T_h / ^\circ\text{C} =$	1232	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$	143
					Glaslänge / K =	405		

Zwar liegen keine Ergebnisse für 8/26/66-Glas vor, allerdings können die Ergebnisse für 8/21/71-Glas und ein NBS-Glas mit 0,8 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv verglichen werden: Die Fragilität der Gläser nimmt zu, die $T_d - T_g$ -Differenz sinkt, was auf eine abnehmende Tendenz zur Phase-separation schließen lässt, Änderungen zwischen den verglichenen Gläsern sind aber aufgrund des geringen Zusammensetzungsunterschied (< 1 Mol-% Additiv) sehr geringfügig ausgeprägt und sollten nicht überinterpretiert werden. Aber dieses Ergebnis deckt sich mit denen von Konon *et al.* [207, 208, 210], die ähnliche Ergebnisse für modifiziertes NBS-Glas zeigten, in dem aber Na_2O bzw. B_2O_3 durch Fe_2O_3 substituiert wurde – anders als in dieser Arbeit. Die berechnete Aktivierungsenergie für Relaxationsprozesse nimmt für alle angewendeten Temperaturen leicht ab.

Auch hier zeigt sich wieder, dass die strukturelle Rolle des Zusatzes einen dominanten Einfluss auf die Glaseigenschaften haben kann. Allerdings spielen bei den Zwischenoxiden offenbar auch weitere Faktoren eine wesentliche Rolle.

4.4.2 Mikrostrukturbildung in NBS mit Zwischenoxidzusätzen

Einfluss von Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf die Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung

Die Addition von Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 zu 8/26/66-Glas kann also einen unterschiedlichen Einfluss auf die Glaseigenschaften haben. Daher wurde in diesem Kapitel untersucht, wie sich eine erhöhte Konzentration der Zwischenoxide auf die Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung auswirkt. Dazu wurden ausgewählte Gläser bei 680°C für unterschiedliche lange Zeit thermisch behandelt und beobachtet, ab wann die Gläser getrübt oder völlig undurchsichtig werden (Tabelle 4.52 und Tabelle 4.53).

Tabelle 4.52: Zeitabhängigkeit der Trübung von NBS-Gläsern mit und ohne ZO-Additive.

nach Thermobehandlung bei 680°C in Abhängigkeit der Zeit (t) und der Menge an Zwischenoxid-Additiv im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas.

(Referenz)Glas	t / h											
	0	0,5	1	2	4	6	8	10	12	24	72	120
8/26/66												
7/20/73												
8/26/66 + 5,8 Mol-% Al_2O_3												
8/26/66 + 0,6 Mol-% Fe_2O_3												
8/26/66 + 1,0 Mol-% Fe_2O_3												

Tabelle 4.53: Zeitabhängigkeit der Trübung von NBS-Gläsern mit Substitution von SiO_2 .

nach Thermobehandlung bei 680°C in Abhängigkeit der Zeit (t) und der Menge an Zwischenoxid als Substitutiv für SiO_2 im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas.

(Referenz)Glas	t / h											
	0	1	2	3	6	9	10	12	24	48	72	120
8/26/66												
+ 5,4 Mol-% „2 SiO_2 “ \leftrightarrow Al_2O_3												
+ 0,6 Mol-% „2 SiO_2 “ \leftrightarrow Fe_2O_3												
+ 1,0 Mol-% „2 SiO_2 “ \leftrightarrow Fe_2O_3												

Optisch zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen den Materialien abhängig vom Additiv. Vor der Thermobehandlung ($t = 0 \text{ h}$) waren alle Gläser klar. Für 8/26/66-Glas mit 5,8 Mol-% Al_2O_3 wurde keine Phasenseparation erwartet, die Thermobehandlung führt hier zur Bildung einer annähernd sphärischen Form der Glasblättchen. Allgemein konnte so etwas (fast) nur

für Gläser beobachtet werden, die keine Entmischungserscheinungen zeigten, was durch die Erhöhung der Viskosität bei der Entmischung zu erklären ist.

Bei der Addition von Fe_2O_3 ist festzustellen, dass beide Gläser bereits nach zwei Stunden thermischer Behandlung opak sind, während das 8/26/66-Referenzglas erst nach 4 h Behandlungszeit undurchsichtig war. Die opaken Materialien waren überwiegend grau. Die graue Farbe deutet auf eine Aggregation der Fe_2O_3 -Moleküle in der Natriumboratphase hin [74, 275]. Bei 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -haltigem 8/26/66-Glas ist bei sehr kurzen Thermobehandlungszeiten eine braune Verfärbung festzustellen, erst entlang der Gießschlieren, später im gesamten Material. Für die partielle Substitution von SiO_2 durch Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 ergeben sich, bei untersuchten Konzentrationen der Zusätze, identische Ergebnisse.

Einige ausgewählte Gläser, für die das Auftreten von Phasenseparation z. T. angenommen, bzw. gerade nicht angenommen werden kann, wurden mittels Dilatometrie untersucht (Abbildung 4.79 und Abbildung 4.80).

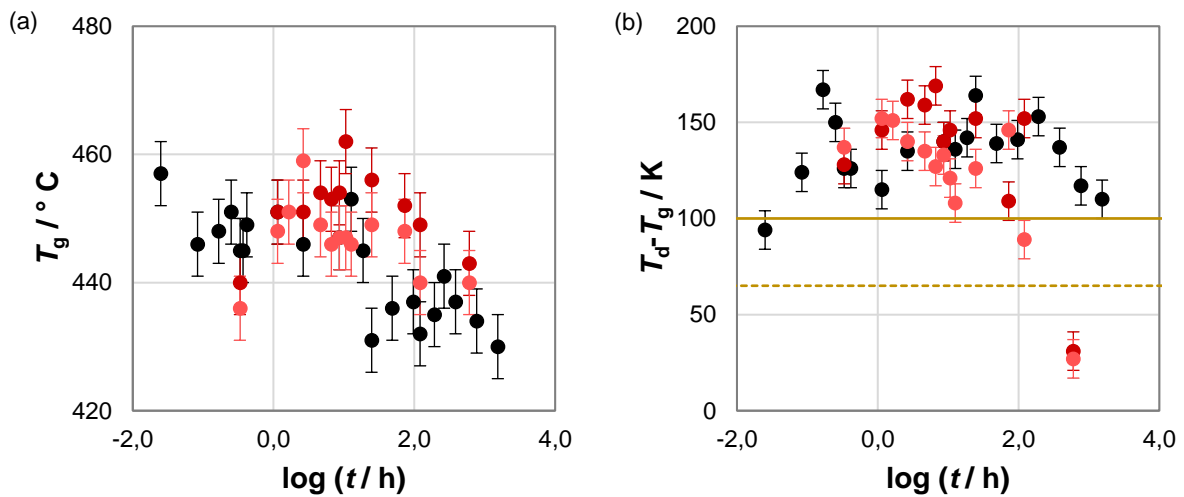


Abbildung 4.79: Zeitaufgelöste Dilatometrieergebnisse von NBS-Gläsern mit Fe_2O_3 -Additiv.

(a) T_g bzw. (b) $T_d - T_g$ -Differenz in Abhängigkeit der Zeit ($\log t$) der Thermobehandlung bei $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ von (●) 8/26/66 mit (●) 0,6 Mol-% bzw. (●) 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv. In (b) inklusive Mindestwerte der Differenz für (—) Phasenseparation bzw. (- - -) eventuell vorhandene Phasenseparation nach Stolyar *et al.* [64].

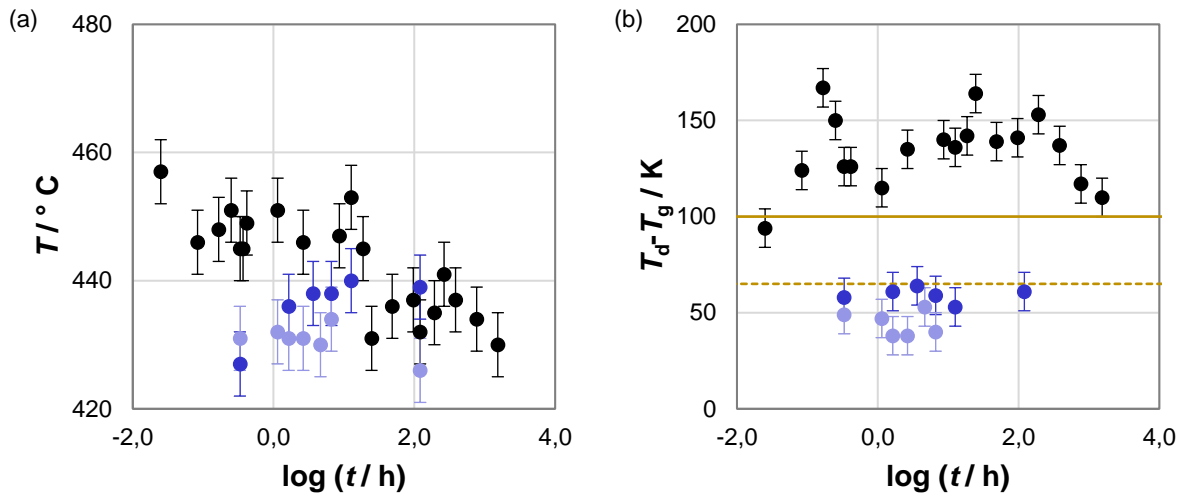


Abbildung 4.80: Zeitaufgelöste Dilatometrieergebnisse von NBS-Gläsern mit Al_2O_3 -Additiv.

(a) T_g bzw. (b) $T_d - T_g$ -Differenz in Abhängigkeit der Zeit ($\log t$) der Thermobehandlung bei 680°C von (●) 8/26/66 mit (●) 5,3 Mol-% Al_2O_3 -Additiv bzw. (●) 5,8 Mol-% „2 SiO_2 “ substituiert durch Al_2O_3 . In (b) inklusive Mindestwerte der Differenz für (—) Phasenseparation bzw. (- - -) eventuell vorhandene Phasenseparation nach Stolyar *et al.* [64].

Obwohl Al_2O_3 und Fe_2O_3 gleiche strukturelle Rollen einnehmen können, zeigen sich hier grundsätzlich unterschiedliche Ergebnisse: Bei Fe_2O_3 -haltigen Gläsern durchläuft T_g ein Maximum. Die anfängliche Erhöhung des T_g liegt in dem Zeitrahmen, in dem auch die Braunfärbung (potentielle partielle Kristallisation) von 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -haltigem Glas zu beobachten ist.

Die $T_d - T_g$ -Differenz könnte wieder einen Hinweis auf eine Vorentmischung geben: Stolyar *et al.* [64] bestätigten die Anwendbarkeit der $T_d - T_g$ -Differenz als Hinweis auf Entmischung für NBS und KBS, aus den Ergebnissen von Konon *et al.* [208, 211] lässt sich die Gültigkeit auch für Fe_2O_3 -haltiges NBS-Glas ableiten.

Die Ergebnisse der Al_2O_3 -haltigen Gläser sind eindeutiger: Für große Mengen an Al_2O_3 -Zusatz wurde keine Phasenseparation erwartet; der T_g sinkt mit der Zeit nicht, unabhängig davon, ob der Zusatz additiv oder substitutiv für SiO_2 zugesetzt wurde. Auch die Differenz $T_d - T_g$ liegt stets unter einem Wert von 65 K, was eine Phasenseparation ebenfalls unwahrscheinlich erscheinen lässt. Solche Gläser zu untersuchen ist dennoch interessant, da die Ergebnisse als „Blindwert“ dienen.

Einfluss der Zwischenoxide auf den Temperaturbereich der Mischungslücke

Auch der Einfluss auf den Temperaturbereich der Phasenseparation soll für Zwischenoxid-haltige 8/26/66-Gläser untersucht werden (Abbildung 4.81).

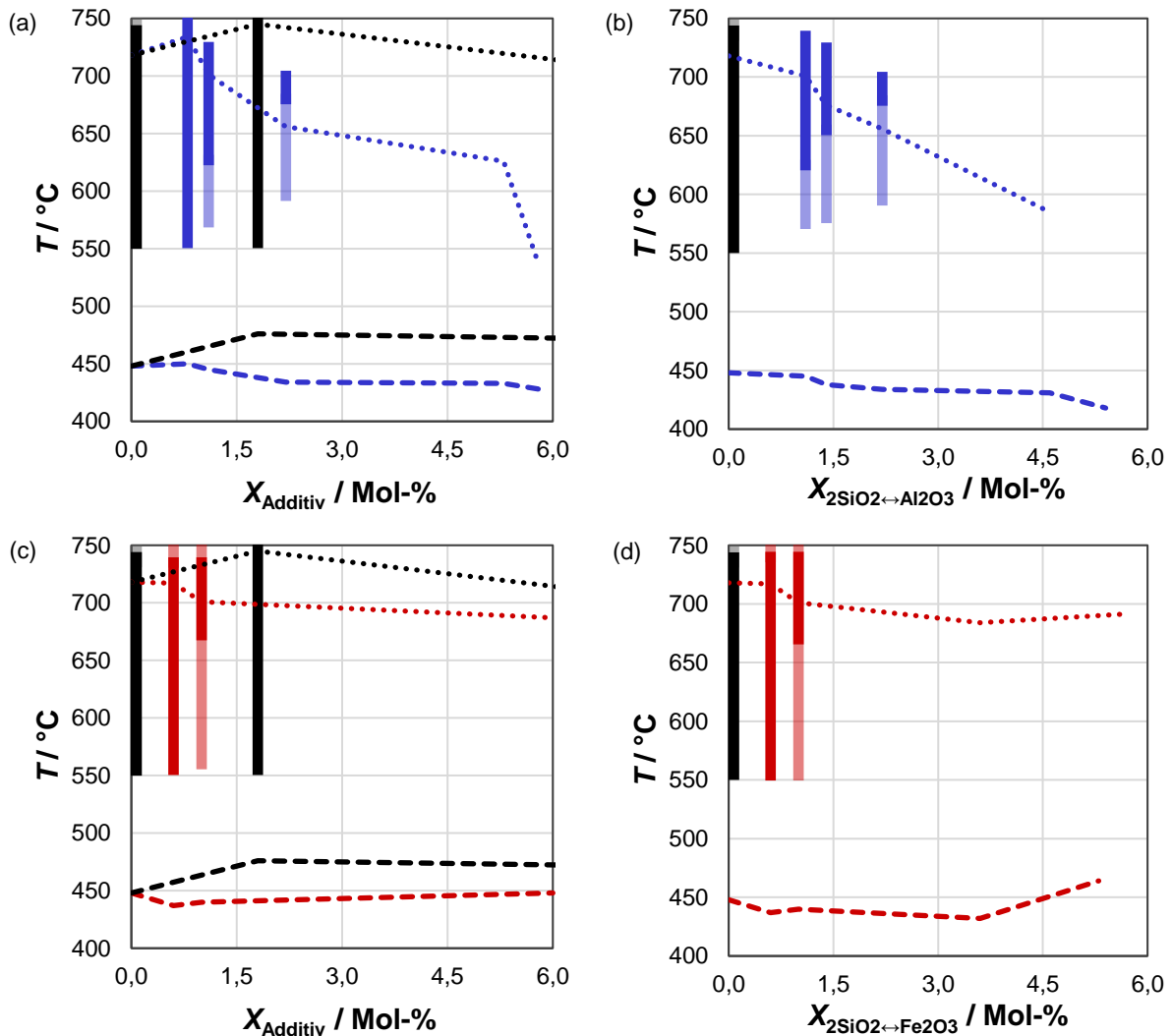


Abbildung 4.81: Charakteristische Temperaturen und T -Gradientenanalyse von NBS-Gläsern mit ZO-Zusatz.

Auftreten von (■ ■ ■) leichter bzw. (■ ■ ■) vollständiger Trübung in Abhängigkeit der Temperatur und des Gehalts an (■ ■ ■) „2 SiO₂“, (■ ■ ■) Al₂O₃ oder (■ ■ ■) Fe₂O₃ nach Thermobehandlung für 24 h. Das Auftreten von Trübung wurde im Temperaturbereich von 550 bis 750 °C untersucht. Außerdem (---, alle Farben) T_g und (....., alle Farben) T_{endo} nach DSC. Zusatz in (a & c) additiv zu 8/26/66-Glas bzw. in (b & d) substitutiv für „2 SiO₂“. „Leichte Trübung“ steht für Opaleszenz (bläulicher Schimmer durch Beugung des Lichts), „vollständige Trübung“ für Opazität (Undurchsichtigkeit durch Streuung des Lichts).

Es gibt einen allgemeinen Trend, dass T_g , T_{max} und T_{endo} mit steigender Al₂O₃-Konzentration im NBS-Glas abnehmen, der Trend ist für T_{max} und T_{endo} deutlicher ausgeprägt. Es ist denkbar, dass sich T_{endo} und T_g bei hohen Al₂O₃-Konzentrationen annähern, sich also auch die Zusammensetzung dem Rand der Mischungslücke annähert. Alle untersuchten Gläser sollten demnach aber entmischen (zumindest bei Temperaturen $T_g < T < T_{\text{endo}}$).

Außerdem fassen die Tabelle 4.54 und Tabelle 4.55 die optische Erscheinung vor und nach thermischer Behandlung zusammen.

Tabelle 4.54: Trübung entmischter NBS-Gläser mit ZO-Additiven

vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und der Konzentration an zugesetztem Additiv. Betrachtet wurden jeweils Scheiben mit einer Dicke von 1 mm. „Leichte Trübung“ steht für Opaleszenz (bläulicher Schimmer durch Beugung des Lichts), „vollständige Trübung“ für Opazität (Undurchsichtigkeit durch Streuung des Lichts). Leere Zellen stehen für Parameter, die beim entsprechenden Glas nicht angewendet wurden.

Referenzglas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	Trübung nach Thermobehandlung für 120 h bei				
			630 °C	680 °C	730 °C	750 °C	
8/21/71	Fe ₂ O ₃	0,8	vollständig	vollständig	vollständig	leicht	
					vollständig ~		
8/26/66	„2 SiO ₂ “	1,6	vollständig	vollständig	vollständig	leicht	
		8,8	vollständig	vollständig	vollständig		
		Al ₂ O ₃	0,8	vollständig	vollständig	vollständig	
		Al ₂ O ₃	1,1	vollständig	vollständig	vollständig	
		Al ₂ O ₃	2,2	vollständig	vollständig	klar	
		Al ₂ O ₃	5,3	klar	klar	klar	
		Al ₂ O ₃	5,8	klar	klar	klar	
		Fe ₂ O ₃	0,6	vollständig	vollständig	vollständig	vollständig
		Fe ₂ O ₃	1,0	vollständig ~	vollständig #	vollständig	leicht
		Fe ₂ O ₃	6,4	vollständig ~	vollständig ~	vollständig ~	

inhomogen gefärbt: braun und grau gefärbte Bereiche (vgl. Tabelle 4.52).

~ braune Färbung

Tabelle 4.55: Trübung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂

vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und Konzentration an „2 SiO₂“, die durch Al₂O₃ bzw. Fe₂O₃ substituiert wurde. Betrachtet wurden jeweils Scheiben mit einer Dicke von 1 mm. „Leichte Trübung“ steht für Opaleszenz (bläulicher Schimmer durch Beugung des Lichts), „vollständige Trübung“ für Opazität (Undurchsichtigkeit durch Streuung des Lichts). Leere Zellen stehen für Parameter, die beim entsprechenden Glas nicht angewendet wurden.

Referenzglas	Substitutiv	$X_{\text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Substitutiv}}$ / Mol-%	Erscheinung nach Thermobehandlung für 120 h bei			
			630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
8/26/66			vollständig	vollständig	vollständig	leicht
	Al ₂ O ₃	1,1	vollständig	vollständig	vollständig	
	Al ₂ O ₃	1,4	vollständig	vollständig	vollständig	
	Al ₂ O ₃	2,2	vollständig	vollständig	klar	
	Al ₂ O ₃	4,6	klar	klar	klar	
	Al ₂ O ₃	5,4	klar	klar	klar	
	Fe ₂ O ₃	0,6	vollständig	vollständig	vollständig	vollständig
	Fe ₂ O ₃	1,0	vollständig ~	vollständig #	vollständig	leicht
	Fe ₂ O ₃	3,6	vollständig ~	vollständig ~	vollständig ~	
	Fe ₂ O ₃	5,3	vollständig ~	vollständig ~	vollständig ~	

inhomogen gefärbt: braun und grau gefärbte Bereiche (vgl. Tabelle 4.53).

~ braune Färbung

Al₂O₃-haltige Gläser waren farblos. Eine Trübung tritt mit höherer Al₂O₃-Konzentration nur bei niedrigeren Temperaturen oder bei weiterer Erhöhung gar nicht mehr auf. Die könnte auf eine Unterdrückung der Phasenseparation hindeuten. Allerdings sinkt T_{endo} (siehe Abbildung 4.81), welche ggf. als die Temperatur interpretiert werden kann, oberhalb derer sich die Phasen zunehmend mischen, mit steigender Al₂O₃-Konzentration nicht so stark ab, dass bei > 2,2 Mol-% nicht mehr von einer Entmischung auszugehen ist. Die Analyse der Mikrostruktur kann dann helfen aufzuklären, ob die Gläser ggf. entmischt sind, die Phasengröße aber noch so klein ist, dass keine Trübung beobachtet wird.

NBS-Gläser mit Fe_2O_3 -Zusatz waren grau und/oder braun gefärbt. Eine gräuliche Färbung ist nach [74, 275] auf eine durch spinodale Phasenseparation entstandenen Na_2O - Fe_2O_3 - B_2O_3 -reiche Phase zurückzuführen. Eine braune Färbung ist ggf. auf Kristallisation zurückzuführen, was im Folgenden überprüft wird. Beim Zusatz von Fe_2O_3 zu 8/26/66-Glas wird nur eine geringfügige Verringerung von T_g und T_{opt} und kein Absinken von T_{max} unter 750 °C festgestellt. Allerdings wird in einem großen Temperaturbereich bei 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -haltigem Glas nur eine leichte Trübung beobachtet. Dies spricht für eine Verlangsamung der Phasenwachstumsrate.

Einfluss der Zwischenoxide auf Eigenschaften und Mikrostruktur phasenseparierter NBS-Gläser

Analog zu den NBS-Gläsern wurden die Gläser mit Zwischenoxidzusätzen für 120 h bei 630, 680, 730 und z. T. 750 °C thermisch behandelt. Die Existenz kristalliner Phasen wurde mittels XRD überprüft (Tabelle 4.56 sowie Abbildung 4.82 bis Abbildung 4.84).

Tabelle 4.56: Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.

Kristalline Phasen in den hergestellten Gläser vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und der Menge an zugesetztem Additiv. Graue Schrift steht für eine sehr geringe Ausprägung der Kristallreflexintensität. Rote Schrift im Diffraktogramm kein Glasberg zu erkennen ist. Leere Zellen stehen für Parameter, die beim entsprechenden Glas nicht angewendet wurden. Leere Zellen stehen für Parameter, die beim entsprechenden Glas nicht angewendet wurden.

Referenzglas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	Kristalline Phasen nach Thermobehandlung für 120 h bei				
			(keine)	630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
8/21/71			-	-	-	-	Cristobalit
	Fe_2O_3	0,8	-			Hämatit, Quarz	
8/26/66			-	-	-	-	Cristobalit
	„2 SiO_2 “	1,6	-	-	-	Quarz	
	„2 SiO_2 “	8,8	-	-	-	Cristobalit	
	Al_2O_3	0,8	-	-	-	-	
	Al_2O_3	1,1	-	-	Tridymit, Quarz	-	
	Al_2O_3	2,2	-	-	-	-	
	Al_2O_3	5,3	-	Quarz	Quarz	-	
	Al_2O_3	5,8	-	-	-	-	
	Fe_2O_3	0,6	-	Cristobalit	Cristobalit	Cristobalit	Cristobalit
	Fe_2O_3	1,0	-	Hämatit, Cristobalit	Hämatit, Cristobalit *	-	-
Fe_2O_3	6,4	-	Hämatit, Quarz	Hämatit, Quarz	Hämatit, Quarz		

* Probe inhomogen: grau und braun gefärbte Bereiche.

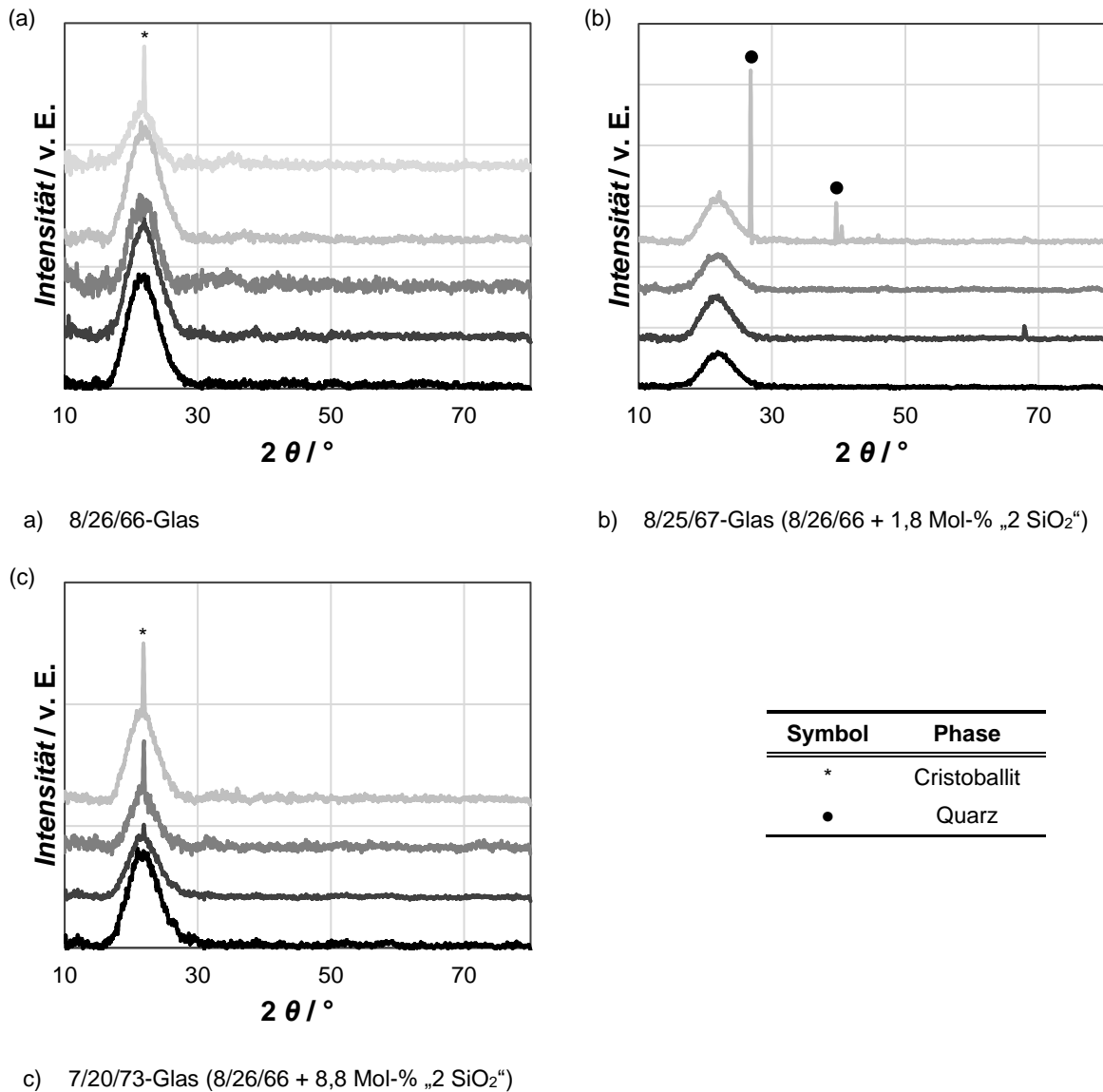


Abbildung 4.82: Diffraktogramme und Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem SiO₂-Gehalt. Gläser mit angegebener Zusammensetzung (—) vor bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei (—) 630 °C, (—) 680 °C, (—) 730 °C oder (—) 750 °C. Gemessen wurde mit Cu-K_α-Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben. Die maximalen Intensitäten der y-Achsen sind zwischen den Diagrammen nicht vergleichbar.

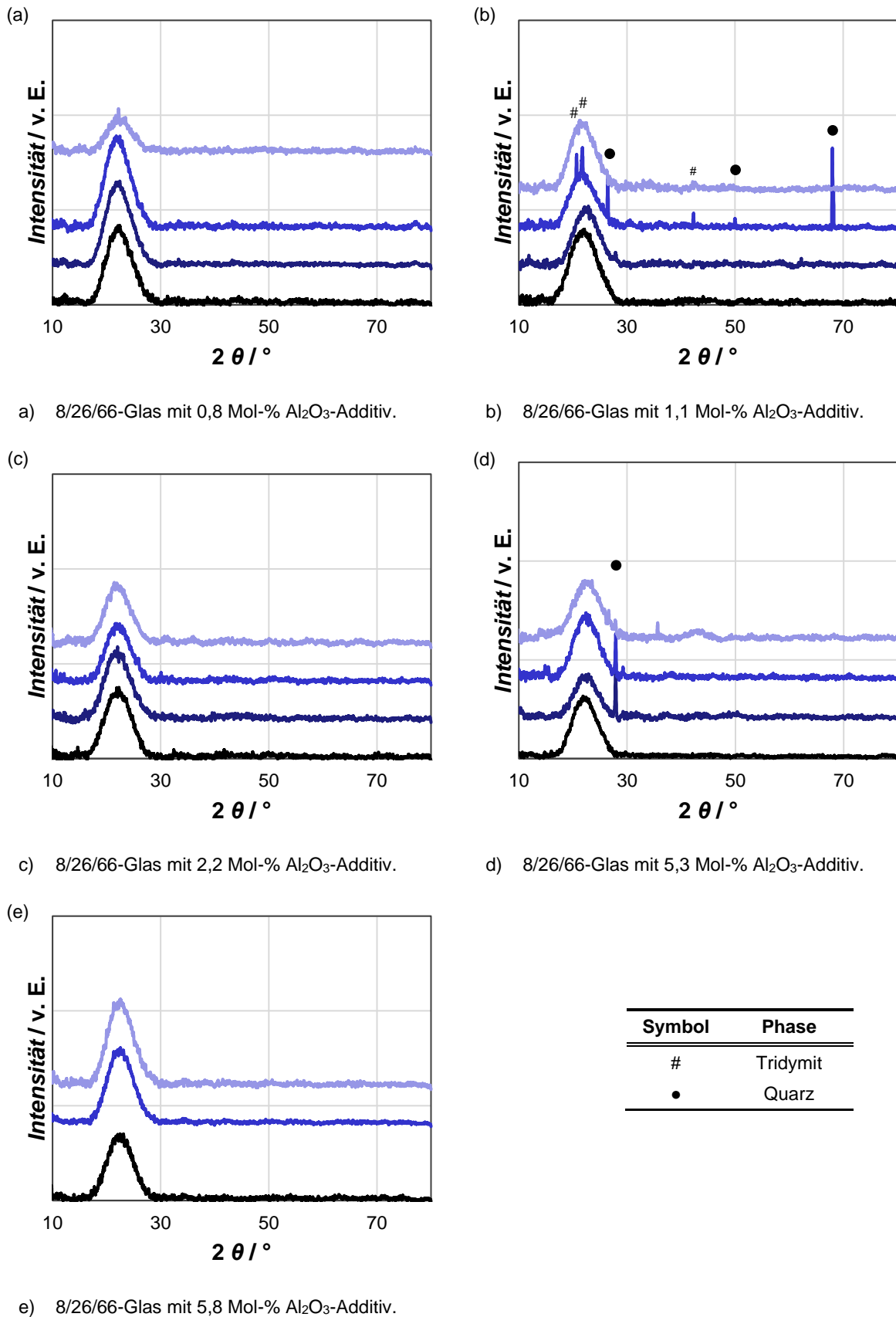


Abbildung 4.83: Diffraktogramme und Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Al_2O_3 -Additiv. Gläser mit angegebener Zusammensetzung (—) vor bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei (—) 630 °C, (—) 680 °C oder (—) 730 °C. Gemessen wurde mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben. Die maximalen Intensitäten der y-Achsen sind zwischen den Diagrammen nicht vergleichbar.

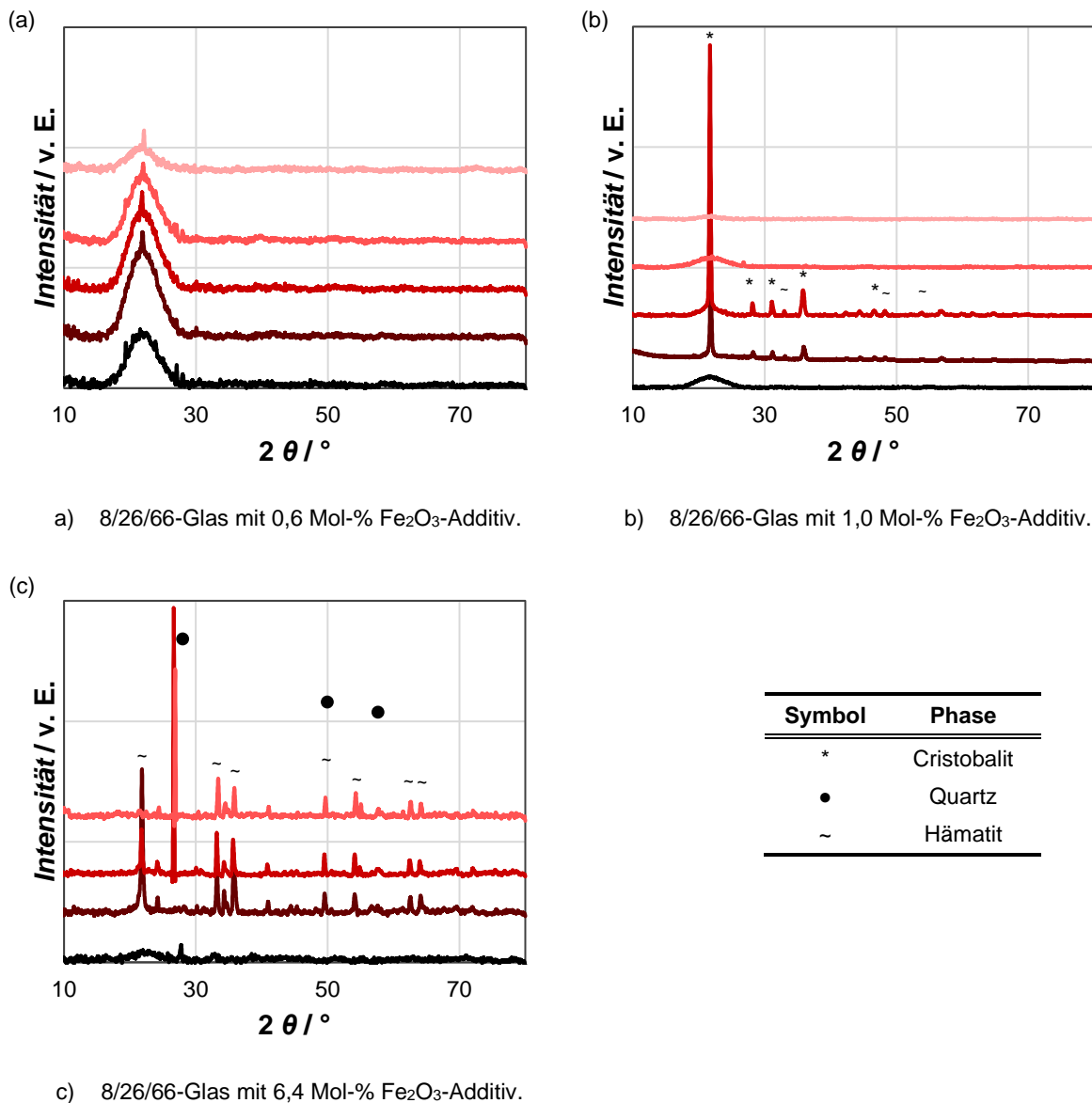
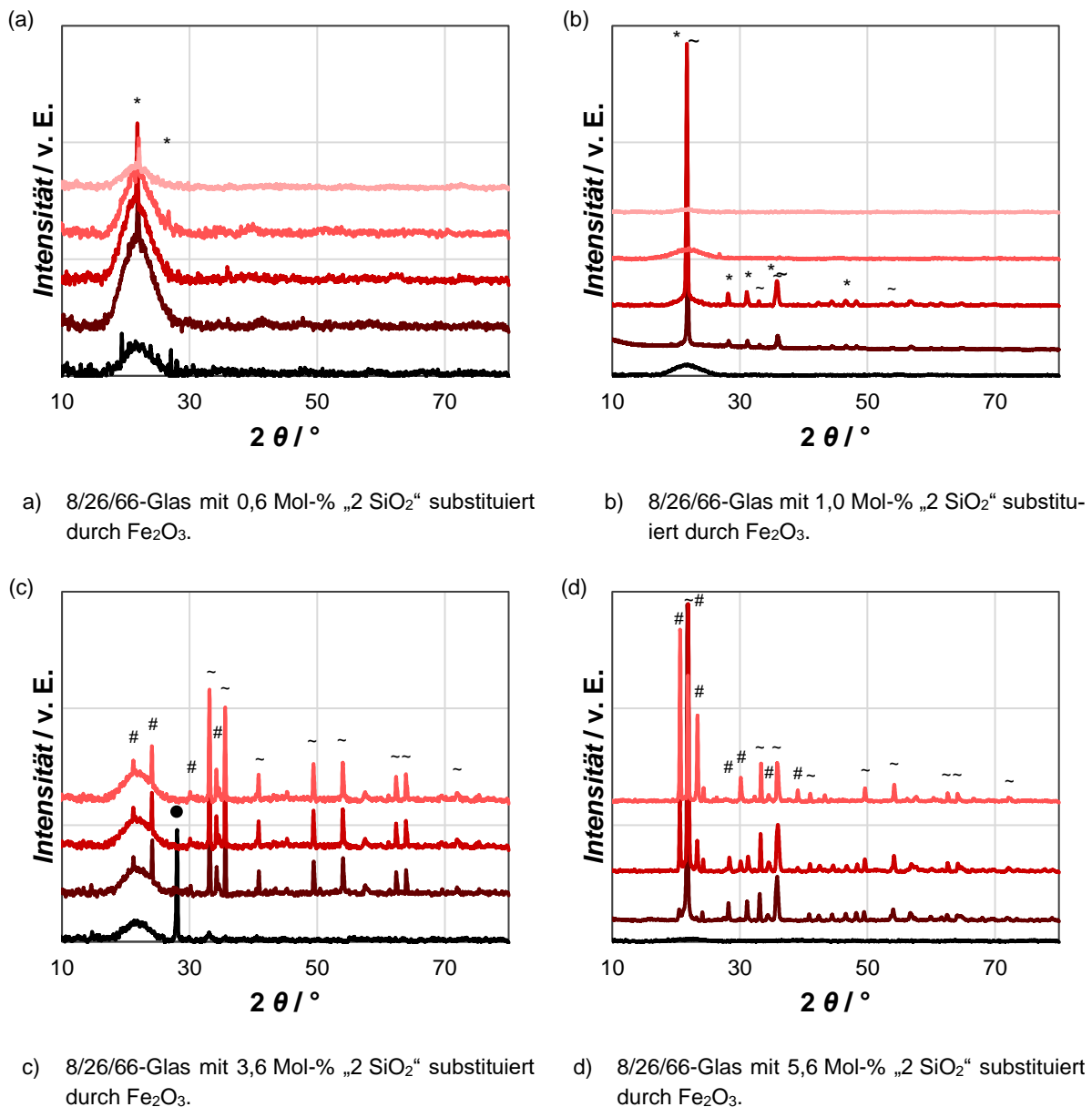


Abbildung 4.84: Diffraktogramme und Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Fe_2O_3 -Additiv.

Gläser mit angegebener Zusammensetzung vor bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei (—) 630 °C, (—) 680 °C oder (—) 730 °C. Gemessen wurde mit Cu-K α -Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben. Die maximalen Intensitäten der y-Achsen sind zwischen den Diagrammen nicht vergleichbar.

Das NBS-Glas nach der Thermobehandlung bei 750 °C kristallisieren kann, wurde bereits diskutiert (siehe Kapitel 4.2.3). Einige kleinere Peaks konnten aufgrund geringer Intensität und kleiner Anzahl an Peaks nicht identifiziert werden.

Auch für 8/26/66-Glas mit teilweiser Substitution von SiO_2 durch Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 wurden die Phasen mittels XRD analysiert (Abbildung 4.85, sowie Tabelle 4.57).



Symbol	Phase	Symbol	Phase	Symbol	Phase	Symbol	Phase
*	Cristobalit	•	Quartz	#	Tridymit	~	Hämatit

Abbildung 4.85: Diffraktogramme und Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂ durch Fe₂O₃.

Gläser mit angegebener Zusammensetzung (—) vor bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei (—) 630 °C, (—) 680 °C oder (—) 730 °C. Gemessen wurde mit Cu-K_α-Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben. Die maximalen Intensitäten der y-Achsen sind zwischen den Diagrammen nicht vergleichbar.

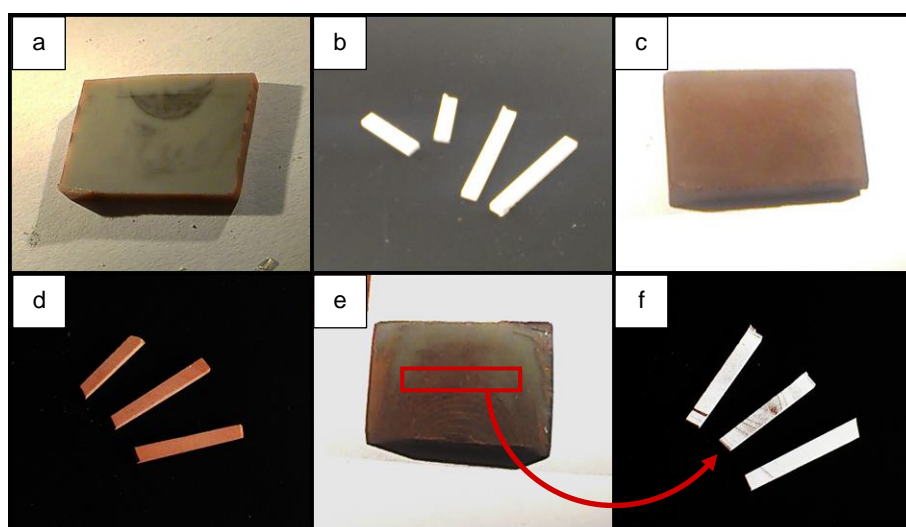
Tabelle 4.57: Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂.

Kristalline Phasen in den hergestellten Gläser vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und des durch Erdalkalioxid substituierten Na₂O-Gehalts. Graue Schrift steht für eine sehr geringe Ausprägung der Kristallpeakintensität. Rote Schrift für einen (nahezu) vollständigen Verlust des amorphen Glasbergs. Leere Zellen stehen für Parameter, die beim entsprechenden Glas nicht angewendet wurden.

Referenz-glas	Substi-tutiv	X _{2SiO₂↔Substitutiv} / Mol-%	Erscheinung nach Thermobehandlung für 120 h bei				
			(keine)	630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
8/26/66			-	-	-	-	Cristobalit
	Al ₂ O ₃	1,1	-	-	Quarz, Cristobalit	-	
	Al ₂ O ₃	1,4	-	-	-	-	
	Al ₂ O ₃	2,2	-	-	-	-	
	Al ₂ O ₃	4,6	-	-	-	-	
	Al ₂ O ₃	5,4	-	-	Cristobalit	-	
	Fe ₂ O ₃	0,6	-	Cristobalit	Cristobalit	Cristobalit	Cristobalit
	Fe ₂ O ₃	1,0	-	Hämatit, Cristobalit	Hämatit, Cristobalit *	-	-
	Fe ₂ O ₃	3,6	-	Hämatit, Cristobalit	Hämatit, Cristobalit	Hämatit, Cristobalit	
	Fe ₂ O ₃	5,3	Quarz	Hämatit, Cristobalit	Hämatit, Tridymit	Hämatit, Tridymit	

* Probe inhomogen: graun und braun gefärbte Bereiche.

Werden kristalline Phasen im Glas festgestellt, ändert sich auch die Färbung des Materials, wie Abbildung 4.86 exemplarisch zeigt.

**Abbildung 4.86: Bilder von entmischten 8/26/66-Gläsern mit Fe₂O₃-Additiv.**

Photographie von (a & b) 8/26/66-Glas mit 0,6 Mol-% Fe₂O₃-Additiv bzw. (c – f) 8/26/66-Glas mit 1,0 Mol-% Fe₂O₃-Additiv. Die Gläser wurden zuvor einer Thermobehandlung für 120 h bei (a – d) 680 °C bzw. (e & f) 730 °C unterzogen. Die Proben in (b, d, f) wurden zusätzlich selektiv extrahiert unter Standardbedingungen.

Von 8/26/66-Glas mit 0,6 Mol-% Fe₂O₃ wird nach Thermobehandlung bei 630 °C für 120 h eine graue Probe erhalten, z.T. sind große, schwarze Bereiche zu erkennen. Die Farbe resultiert, aus der Bildung von Na[FeO₄]-Gruppen, die schwarz sind [74]. Die graue Farbe des Glases resultiert aus der feinen Verteilung der weißen SiO₂-reichen Phase und der schwarzen, Na[FeO₄]-haltigen, boratreichen Phase. 8/26/66-Glas mit 1,0 Mol-% Fe₂O₃ nach Thermobehandlung bei 630 °C für 120 h ist fast vollständig kristallin und braun gefärbt. Hämatit hat ebenfalls eine braune Farbe und wurde im Glas nachgewiesen. Da auch die extrahierten Proben

braun gefärbt sind, sind die Fe_2O_3 -Kristallphasen mindestens z. T. in der beständigen Phase lokalisiert. In 8/26/66-Glas mit 1,0 Mol-% Fe_2O_3 nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h sind sowohl graue, als auch braune Bereiche zu erkennen, dass Glas enthält also entmischte Bereiche, die amorph sind und solche, die kristalline Phasen enthalten. Die Kristallisation scheint entlang von Gießschlieren begünstigt zu sein, ggf. aufgrund von Zusammensetzungsinhomogenitäten.

Abbildung 4.87 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen von thermisch behandeltem NBS-Glas mit 6,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv, für das kristalline Phasen nachgewiesen wurden.

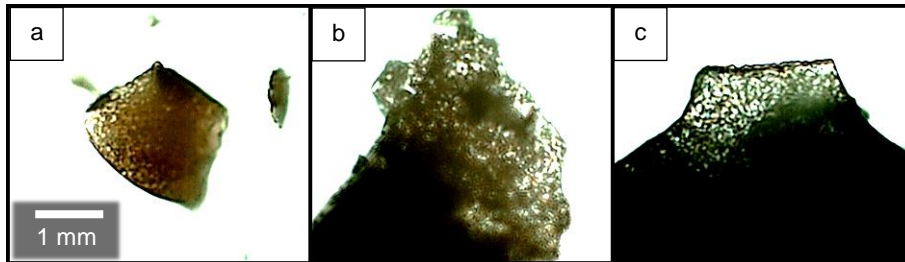


Abbildung 4.87: Mikrographen von 8/26/66-Glas mit 6,4 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv

nach Thermobehandlung für 120 h bei (a) 630 °C, (b) 680 °C bzw. (c) 730 °C aufgenommen mittels Durchlichtmikroskopie. Die Größenskala gilt für alle Abbildungen.

Deutlich zu erkennen sind kleine, farbige (kristalline) Bereiche innerhalb einer farblosen (Glas)Matrix.

Alle Materialien wurden wieder mittels Dilatometrie untersucht (Abbildung 4.88 und Abbildung 4.89). Für das 8/26/66-Glas mit erhöhter SiO_2 -Konzentration nimmt mit steigendem SiO_2 -Gehalt der T_g erwartungsgemäß zu.

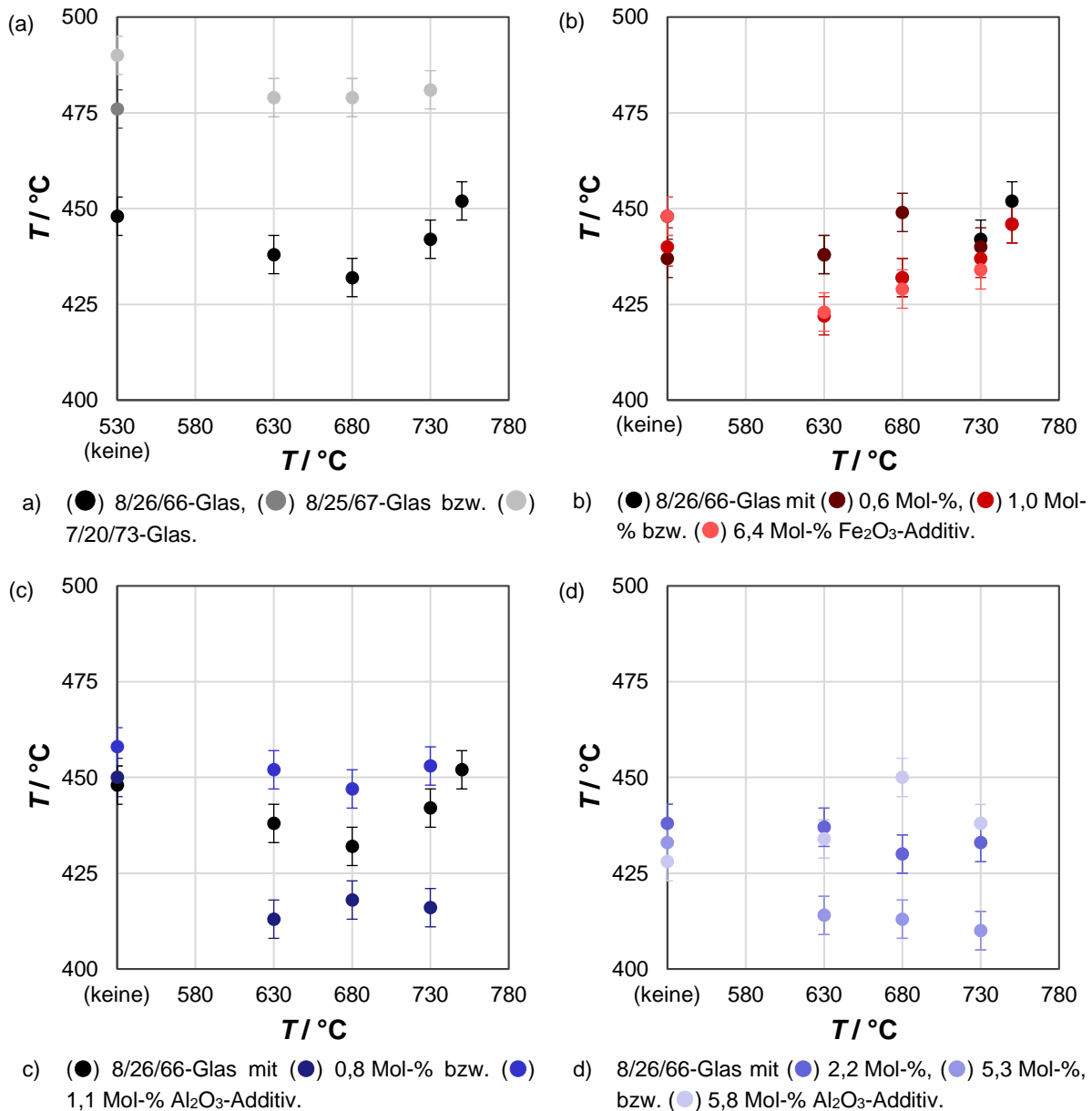


Abbildung 4.88: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung von NBS-Gläsern mit ZO-Additiven.

T_g der Gläser mit angegebener Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur (T) der Thermobehandlung für eine Dauer von 120 h. Die Skalierung der x-Achse entspricht zwischen „keine“ und $T = 580$ °C keiner tatsächlichen Temperaturdifferenz, ist allerdings zur besseren Veranschaulichung der Trends vor und nach der Thermobehandlung so dargestellt.

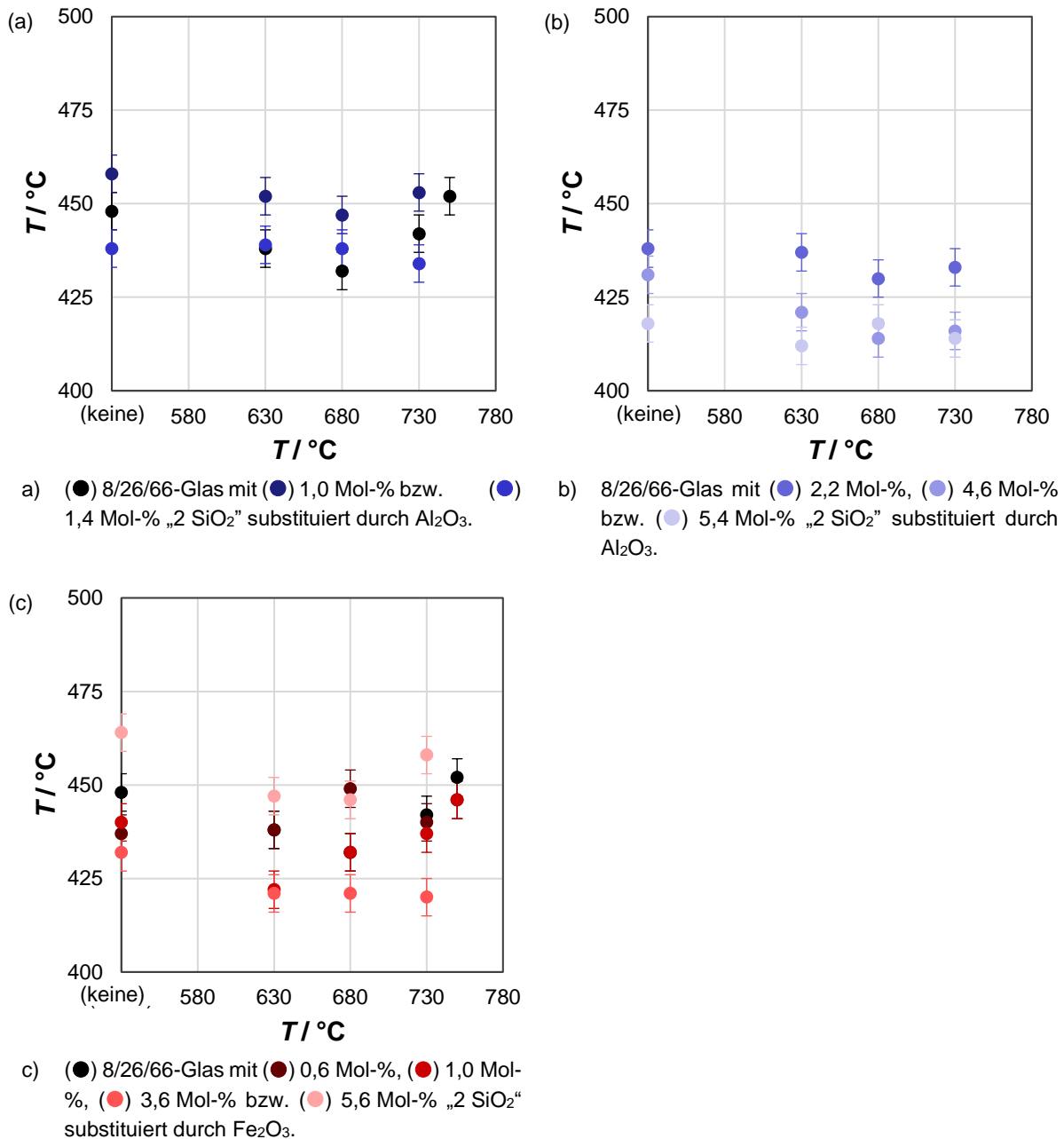


Abbildung 4.89: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung von NBS-Gläsern mit Substitution von SiO_2 .

T_g der Gläser mit angegebener Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur (T) der Thermobehandlung für eine Dauer von 120 h. Die Skalierung der x-Achse entspricht zwischen „keine“ und $T = 580$ $^\circ\text{C}$ keiner tatsächlichen Temperaturdifferenz, ist allerdings zur besseren Veranschaulichung der Trends vor und nach der Thermobehandlung so dargestellt.

Die Ergebnisse für 8/26/66-Glas mit Al_2O_3 -Additiv weichen mit steigendem Additivgehalt zunehmend von den Trends des 8/26/66-Glases ab. Bei sehr großen Mengen kann schließlich keine Abnahme des T_g nach der Thermobehandlung mehr bestimmt werden, was dafür sprechen kann, dass keine Phasenseparation auftritt. Dies würde den zuvor diskutierten Ergebnissen, sowie denen von Du *et al.* [38] und Kwindt *et al.* [132] entsprechen. Bei der Substitution von SiO_2 durch Al_2O_3 sind die Ergebnisse ähnlich, aber weniger eindeutig, so wird hier für 4,6 Mol-% Al_2O_3 -haltiges 8/26/66-Glas auch ein Absinken des T_g gemessen, obwohl keine Trübung nach der Thermobehandlung mehr beobachtet werden konnte.

Die Ergebnisse für 8/26/66-Glas mit Fe_2O_3 -Additiv oder SiO_2 substituiert durch Fe_2O_3 zeigen ähnliche Ergebnisse, die sich auch gut mit den Ergebnissen der Literatur [208, 210] decken: Der T_g , nimmt im Vergleich zum Referenzglas insgesamt ab, ein erneuter Anstieg kann allerdings für das Auftreten von Kristallisation stehen. Sofern der amorphe Charakter überwiegt, kann aber von Phasenseparation ausgegangen werden.

Die Verringerung der Tendenz zur Phasenseparation sollte sich außerdem strukturell im Glas nachweisen lassen, weshalb 8/26/66-Gläser mit Al_2O_3 -Additiv mittels ^{11}B -MAS-NMR untersucht wurden (Abbildung 4.90).

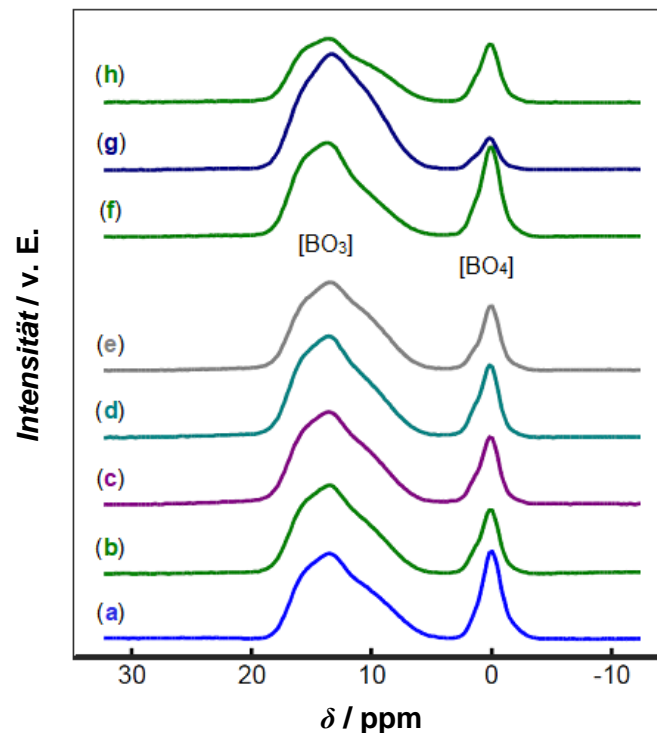


Abbildung 4.90: ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit Al_2O_3 -Zusatz.

Spektren der chemischen Verschiebung δ von (a) 8/26/66-Referenzglas mit (h) 0,8, (f) 1,1, (c) 2,2, (g) 5,3 Mol-% Al_2O_3 -Additiv nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h und von 8/26/66-Glas mit 2,2 Mol-% Al_2O_3 -Additiv (e) vor bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei (b) 630, (c) 680 bzw. (d) 730 °C. Die Spektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Zuordnung der Peaks nach [38, 180, 250].

Deutlich zu sehen ist die Abnahme des Signals für vierfach koordiniertes Bor ($\delta = 0$ ppm [176]) mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt. Die „Schultern“ der Peaks sind auf NBOs in den $[\text{BO}_x]$ -Gruppen zurückzuführen. Aus den Ergebnissen wurde der Anteil der $[\text{BO}_4]$ -Gruppen an den gesamten $[\text{BO}_x]$ -Gruppen berechnet (Tabelle 4.58 und Abbildung 4.91).

Tabelle 4.58: Berechnung $[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ aus den ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit Al_2O_3 -Zusatz.

$[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ (in %) berechnet aus den in Abbildung 4.90 gezeigten ^{11}B -MAS-NMR-Spektren in Abhängigkeit der zugesetzten Al_2O_3 -Additivmenge und den Bedingungen der Thermobehandlung. Der Standardfehler liegt bei $\pm 0,1$ %, der Maximalfehler bei $\pm 1,0$ %.

Referenz-Glas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	$[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ (in %) in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)			
			(keine) entspannt	630 °C / 120 h	680 °C / 120 h	730 °C / 120 h
8/26/66	-	-	-	-	25	-
	Al_2O_3	0,8	-	-	22	-
	Al_2O_3	1,1	-	-	25	-
	Al_2O_3	2,2	18	18	19	19
	Al_2O_3	5,3	-	-	7	-

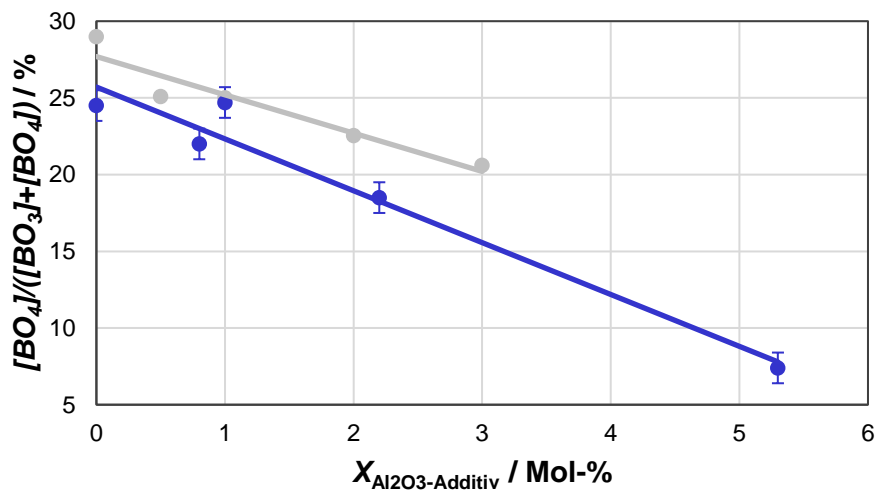


Abbildung 4.91: $[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ in Abhängigkeit der Menge des Al_2O_3 -Additiv in NBS-Gläsern.

$[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ (in %) in Abhängigkeit der zugesetzten Al_2O_3 -Additivmenge zu (—) 8/26/66-Glas nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h berechnet aus den in Abbildung 4.90 gezeigten ^{11}B -MAS-NMR-Spektren bzw. zu (—) NBS-Glas (des molaren Zusammensetzungsverhältnis: 9,4 Na_2O :25,4 B_2O_3 :65,2 SiO_2) nach Thermobehandlung bei 600 °C für 120 h nach Du *et al.* [38].

Nach [38, 180-182] liegt bei einem Na_2O : Al_2O_3 -Verhältnis > 1 Al^{3+} vor allem vierfach-kordiniert in der Silicatphase vor. Um dies zu überprüfen wurden auch ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von 8/26/66-Glas mit verschiedenen Al_2O_3 -Konzentrationen, sowie von 8/26/66-Glas mit 2,2 Mol-% Al_2O_3 nach verschiedener Thermobehandlung gemessen (Abbildung 4.92, Tabelle 4.59).

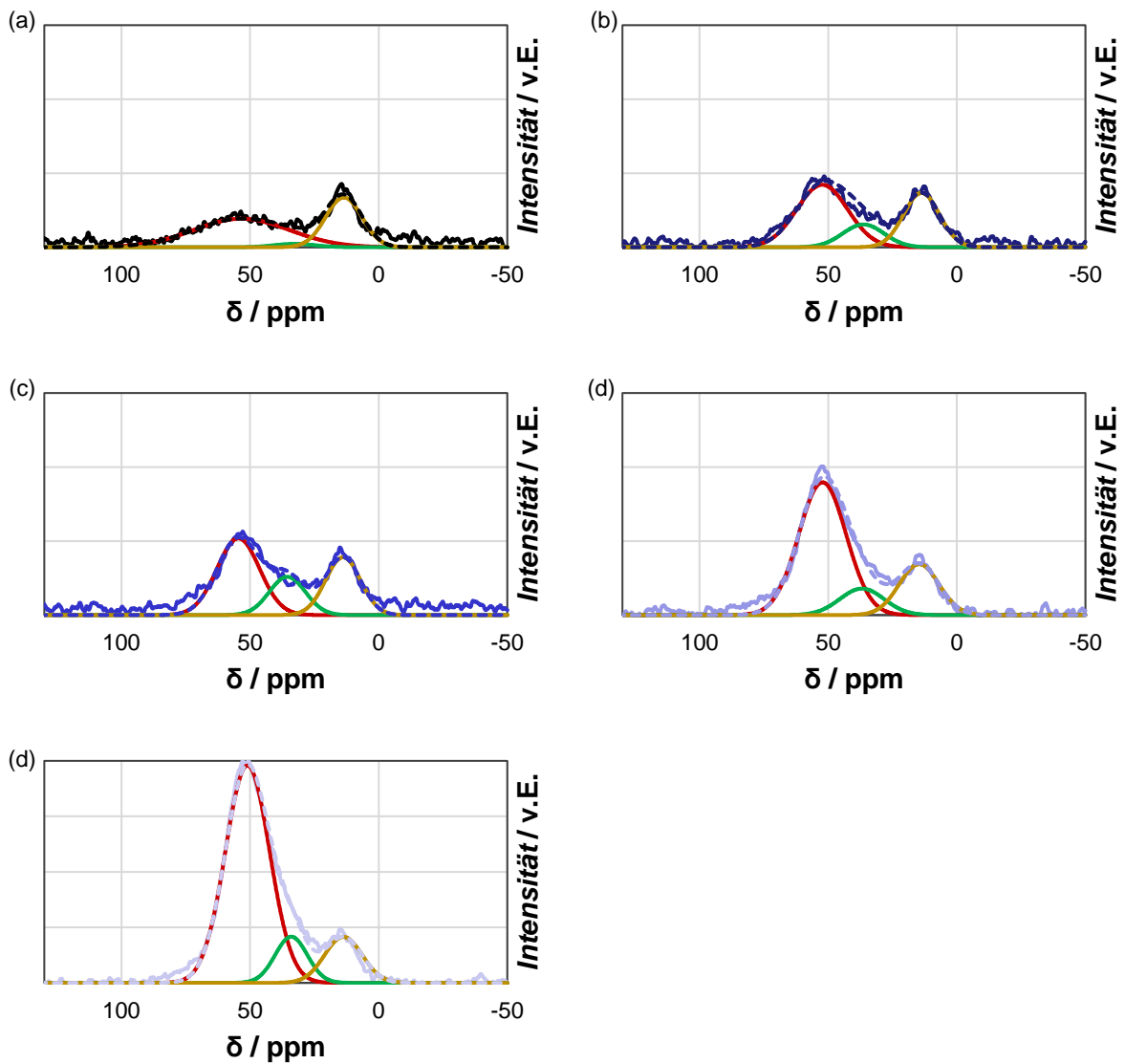


Abbildung 4.92: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit Al_2O_3 -Additiv.

Spektren der chemischen Verschiebung δ von (a, —) 8/26/66-Glas mit (b, —) 0,8 Mol-%, (c, —) 1,0 Mol-%, (d, —) 2,2 Mol-% bzw. (e, —) 5,3 Mol-% Al_2O_3 -Additiv nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h. In (a – d) außerdem Teilspektren für (—) $[\text{AlO}_4]$, (—) $[\text{AlO}_5]$ und (—) $[\text{AlO}_6]$ sowie (- - -) Summenfunktion dieser Teilspektren. Zuordnung der Struktureinheiten für Teilspektren nach [38, 180, 250].

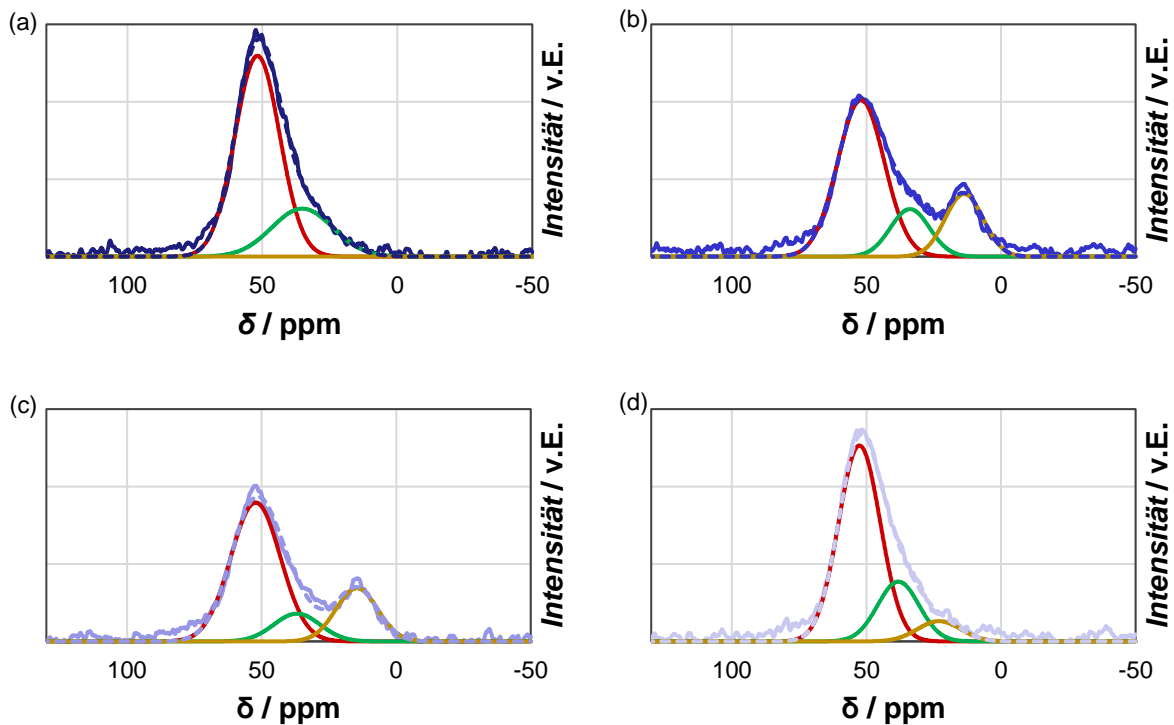


Abbildung 4.93: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von entmischten 8/26/66-Gläsern 2,2 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.

Spektren der chemischen Verschiebung δ (a, —) vor bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei (b, —) 630 °C, (c, —) 680 °C bzw. (d, —) 730 °C. In (a – d) außerdem Teilspektren für (—) $[\text{AlO}_4]$, (—) $[\text{AlO}_5]$ und (—) $[\text{AlO}_6]$ sowie (---) Summenfunktion dieser Teilspektren. Teilspektren durch Dekonvolution mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Zuordnung der Struktureinheiten für Teilspektren nach [38, 180, 250].

Tabelle 4.59: Berechnung $[\text{AlO}_x]/([\text{AlO}_4] + [\text{AlO}_5] + [\text{AlO}_6])$ aus den ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von 8/26/66-Gläsern mit Al_2O_3 -Additiv.

$[\text{AlO}_x]/([\text{AlO}_4] + [\text{AlO}_5] + [\text{AlO}_6])$ ($x = 4, 5, 6$; in %) berechnet aus den in Abbildung 4.92 und Abbildung 4.93 gezeigten ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren in Abhängigkeit der zugesetzten Al_2O_3 -Additivmenge und den Bedingungen der Thermobehandlung. Ermittelt durch Dekonvolution des Gesamtspektrums in Teilspektren mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Referenz-Glas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	Anteil $[\text{AlO}_4]$ / $[\text{AlO}_5]$ / $[\text{AlO}_6]$ (in %) in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)			
			(keine) entspannt	630 °C / 120 h	680 °C / 120 h	730 °C / 120 h
8/26/66			-	-	58 / 3 / 39	-
	Al_2O_3	0,8	-	-	52 / 16 / 32	-
	Al_2O_3	1,1	-	-	49 / 21 / 30	-
	Al_2O_3	2,2	75 / 25 / 0	63 / 16 / 21	66 / 12 / 21	71 / 21 / 8
	Al_2O_3	5,3	-	-	75 / 12 / 13	-

In nicht entmischtem Glas wurden fast ausschließlich $[\text{AlO}_4]$ - und $[\text{AlO}_5]$ -Gruppen nachgewiesen. In entmischenden Proben können größere Anteile an $[\text{AlO}_6]$ -Gruppen nachgewiesen werden. Interessanterweise wird ein kleiner Peak auch im 8/26/66-Referenzglas gemessen und kann hier nur auf die max. 0,1 Mol-% Al_2O_3 , die als Verunreinigung (eingebracht durch das verwendete Quarzmehl) enthalten sind, zurückgeführt werden. Mit steigender Menge an Al_2O_3 im Glas steigt dann auch der Anteil an $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen, der Anteil an $[\text{AlO}_5]$ -Gruppen durchläuft ein Maximum. Nach Zheng *et al.* [180] treten $[\text{AlO}_6]$ -Gruppen nur in Gläsern mit $X_{\text{Na}_2\text{O}} > X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ auf, was bei allen Gläsern hier der Fall ist. Nur wenn alle $[\text{AlO}_4]$ -Ladungsdefizitetetraeder

gesättigt sind, werden auch höher koordinierte Polyeder mit Al^{3+} gebildet. Auffällig ist außerdem, dass nur Gläser, die nicht thermisch behandelt wurden, oder die trotz Thermobehandlung nicht entmischten, $[\text{AlO}_4]$ -Gruppenanteile von $> 70\%$ aufweisen. Das kann dadurch erklärt werden, dass $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen in der Boratphase auftreten, während $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen benachbart zu $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen sind [38]. In entmischten Gläsern ist die Wahrscheinlichkeit geringer, dass eine $[\text{SiO}_4]$ -Gruppe in Nachbarschaft zu einer $[\text{AlO}_x]$ -Gruppen auftritt, so dass hier der Anteil der $[\text{AlO}_6]$ -Gruppen, die in der Boratphase lokalisiert sind, höher ist.

Die Struktur Al_2O_3 -haltiger NBS-Gläser wurde außerdem mittels IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 4.94).

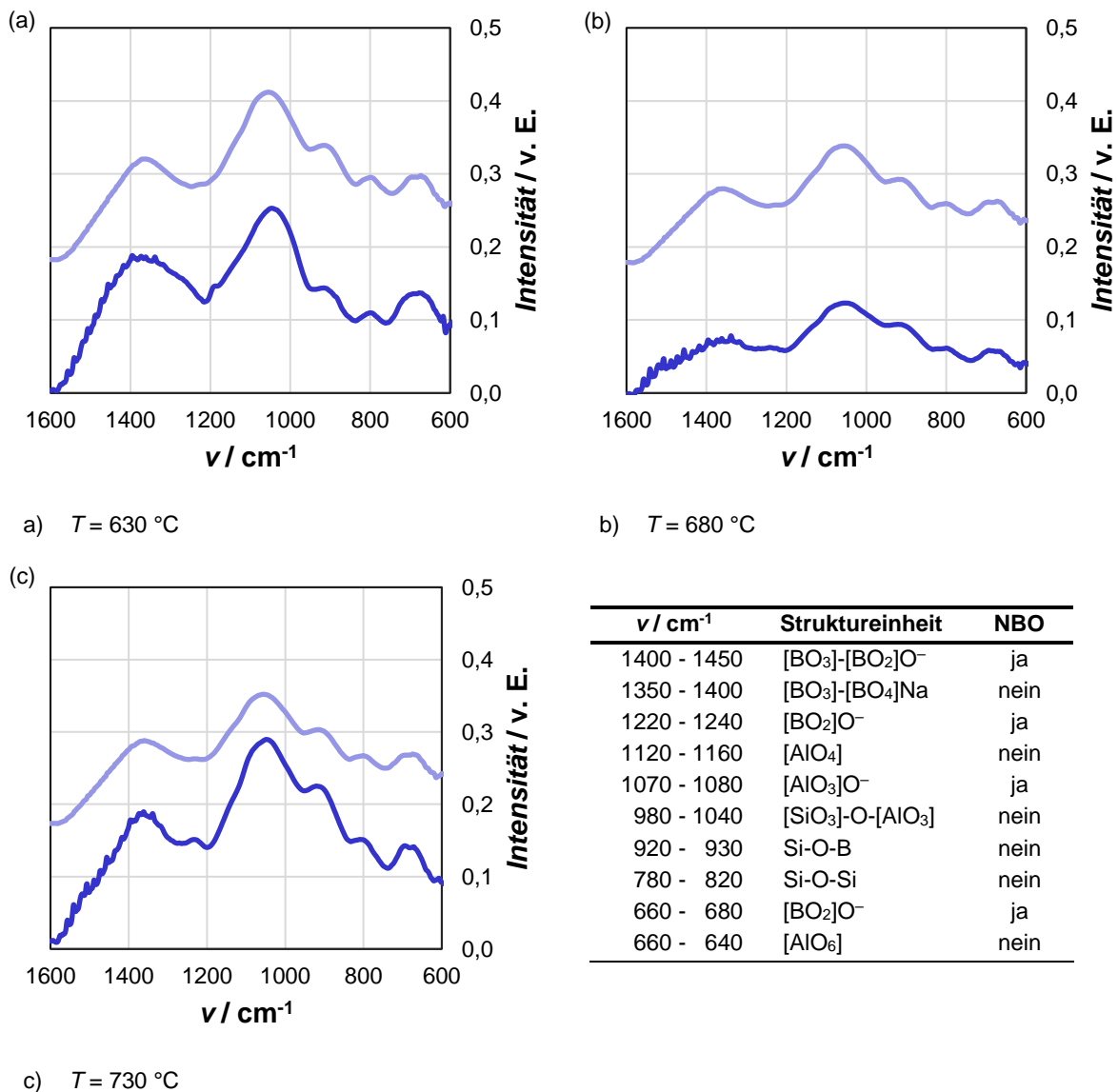


Abbildung 4.94: IR-Spektren und Signalzuordnung von 8/26/66-Gläsern Al_2O_3 -Additiv.

8/26/66-Glas mit (—) 1,1 Mol-% bzw. (—) 2,2 Mol-% Al_2O_3 -Additiv nach Thermobehandlung für 120 h bei angegebener Temperatur. Zuordnung der Signale nach [38, 194]. Die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben.

Der Vergleich der relativen Intensitäten weist darauf hin, dass mit steigender Al_2O_3 -Konzentration: Struktureinheiten ($[\text{BO}_x]$ und $[\text{SiO}_4]$) mit NBO abnehmen, der $[\text{BO}_4]$ -Anteil an den $[\text{BO}_x]$ -Gruppen ($x = 3, 4$) abnimmt, der Anteil von Si-O-B-Bindungen abnimmt und der $[\text{AlO}_4]$ -Anteil an den $[\text{AlO}_x]$ -Gruppen ($x = 4 - 6$) zunimmt. Dies bestätigt die zuvor gezeigten Ergebnisse und

entspricht den Ergebnissen in [38]. Für die Substitution von „2 SiO₂“ durch Al₂O₃ zeigen sich vergleichbare Ergebnisse.

Mittels Mößbauerspektroskopie wurde wiederum für NBS-Gläser mit Fe₂O₃-Zusatz das Fe²⁺:Fe³⁺-Verhältnis sowie die Koordination der Fe-Ionen bestimmt (Abbildung 4.95 und Abbildung 4.96, sowie Tabelle 4.60).

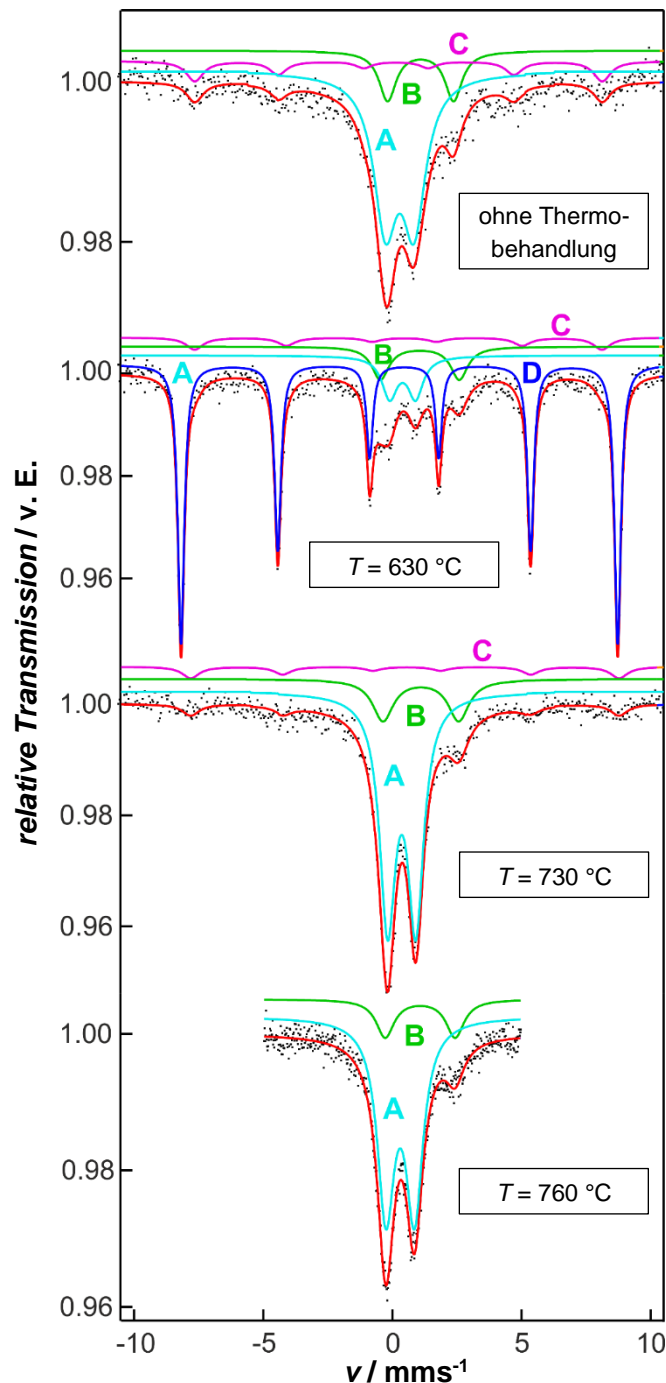


Abbildung 4.95: Mößbauer-Spektren und Dekonvolution von entmischten 8/26/66-Gläsern mit 1,0 Mol-% Fe₂O₃-Additiv.

Spektren der Mößbauerspektroskopie von ⁵⁷Fe bei -195 °C vor bzw. nach Thermobehandlung für 120 h bei angegebener Temperatur: (—) Anpassung der gemessenen Spektren und (—, A/—, B/—, C) aus den Gesamtspektren jeweils dekonvulierte Teilspektren.

Tabelle 4.60: Parameter der Dekonvolution der Mößbauerspektroskopie von entmischten 8/26/66-Gläsern mit 1,0 Mol-% Fe₂O₃-Additiv.

Parameter der Anpassung der Teilspektren (A, B & C in Abbildung 4.95) der Mößbauerspektroskopie von ⁵⁷Fe bei -195 °C. *T* gibt die Temperatur der Thermobehandlung für 120 h an, δ die Isomerieverschiebung, ΔE_Q die elektrische Quadrupolaufspaltung, Γ die Linienbreite und B_{Hf} = Hyperfeinfeld an. Die Teilspektren entsprechen den Struktureinheiten (A) [Fe³⁺O₄]⁻, (B) [Fe²⁺O₆]⁻, -Si-O⁻ Fe²⁺ -O-Si- bzw. Ladungskompensation von [FeO_x]⁻-Gruppen (C) [Fe³⁺O₆]⁻-Gruppen in der Glasphase, sowie (D) Fe³⁺ in einer Phase mit kristalliner Struktur. Der Anteil gibt dabei an, wie viele Eisenkerne in den entsprechenden Struktureinheiten koordiniert sind.

<i>T</i> / °C	Spektrum in Abb. Abbildung 4.95	δ / mms ⁻¹	ΔE_Q / mms ⁻¹	Γ / mms ⁻¹	B_{Hf} / T	Anteil / %
(keine)	A (cyan)	0,28	1,11	1,09	-	69
	B (grün)	1,09	2,60	* 0,80	-	17
	C (violett)	0,19	0,10	* 0,80	48,9	14
630	A (cyan)	0,40	1,00	0,71	-	12
	B (grün)	1,06	3,05	* 0,80	-	11
	C (violett)	0,35	-0,20	* 0,80	* 48,9	8
	D (blau)	0,36	-0,19	0,30	52,4	69
730	A (cyan)	0,36	1,09	0,74	-	74
	B (grün)	1,10	2,93	0,97	-	18
	C (violett)	0,52	-0,10	* 0,80	51,4	8
750	A (cyan)	0,30	1,10	0,80	-	77
	B (grün)	1,07	2,70	0,85	-	17

* Für bessere Auflösung fixierte Parameter nach Voruntersuchungen.

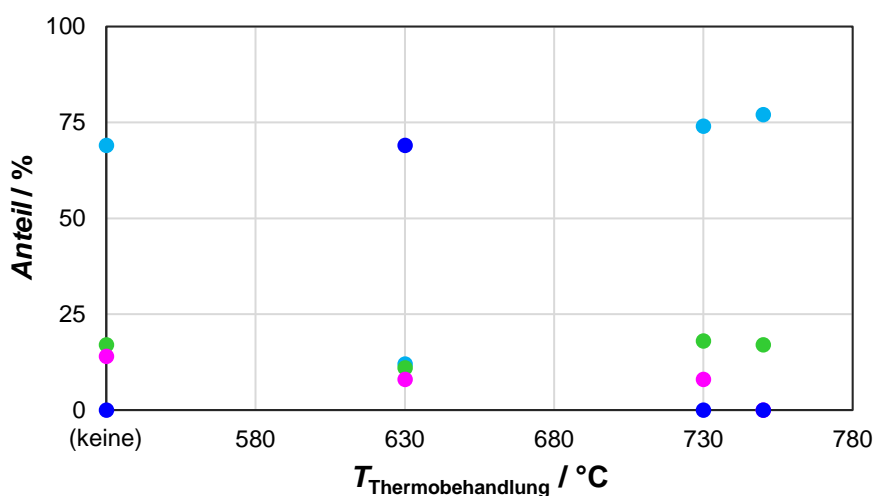


Abbildung 4.96: Aus Mößbauerspektroskopie berechnete Anteile unterschiedlicher Eisenkoordinierungen von entmischten 8/26/66-Gläsern mit 1,0 Mol-% Fe₂O₃-Additiv.

Anteil der unterschiedlich koordinierten Eisenoxidpolyeder in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung; (●) [Fe³⁺O₄]⁻, (●) [Fe²⁺O₆]⁻, -Si-O⁻ Fe²⁺ -O-Si- bzw. Ladungskompensation von [FeO_x]⁻-Gruppen und (●) [Fe³⁺O₆]⁻-Gruppen in der Glasphase, sowie (●) Fe³⁺ in einer Phase mit kristalliner Struktur. Die Skalierung der x-Achse entspricht zwischen „keine“ und *T* = 580 °C keiner tatsächlichen Temperaturdifferenz, ist allerdings zur besseren Veranschaulichung der Ergebnisse vor und nach der Thermobehandlung so dargestellt.

Die Anpassung der Ergebnisse erfolgte unter Einbeziehung der Literatur [195] und eigener Untersuchungen. So führte die Fixierung bestimmter Parameter auf Optimalwerte, die sich aus Voruntersuchungen mit unterschiedlichen, angewendeten Geschwindigkeiten ergeben haben, zu einer besseren Auflösung. Dadurch konnte der Fehler der Anpassung des Gesamtspektrums an die Messpunkte verringert werden. Sowohl die Oxidationsstufe, als auch die

Koordination der untersuchten Eisenkerne konnte so bestimmt werden. Eine große Linienbreite ($\Gamma > 0,3 \text{ mms}^{-1}$) lässt auf verzerrte Polyeder schließen, typisch für amorphe Strukturen. Die geringere Linienbreite des Teilspektrum **D** (in Abbildung 4.95 für Glas, das bei $T = 630 \text{ °C}$ thermisch behandelt wurde) weist dagegen auf eine kristalline Struktur hin. Für dieses Glas konnte Hämatit nachgewiesen werden, die anderen, mittels Mößbauerspektroskopie untersuchten Materialien waren röntgenamorph.

Der Anteil von Fe^{2+} bleibt unabhängig der angewendeten Bedingungen der Thermobehandlung nahezu konstant, aber überwiegend leicht über dem erwarteten Wert von 1 bis 15 % [193-195]. Nach [193] sollte sich das $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis schon nach kurzen Zeiten der Thermobehandlung nicht mehr ändern und der Temperaturbereich der Phasenseparation wurde bereits nach der Schmelze und während der Entspannung der Gläser durchlaufen. Die Koordination der Fe^{3+} -Ionen ist in allen amorphen Materialien ebenfalls nahezu konstant. Die Struktur Fe_2O_3 -haltige NBS-Gläser wurde mittels IR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 4.97, nächste Seite).

Die Ergebnisse zeigen erwartungsgemäß einen großen Unterschied zwischen Materialien, in denen spinodale Phasenseparation der dominierende Mikrostrukturbildungsmechanismus ist (8/26/66-Glas mit 1,0 Mol-% Fe_2O_3) und solchen, in denen Kristallisation dominiert.

Der Vergleich der relativen Intensitäten weist darauf hin, dass in NBS-Gläsern mit Fe_2O_3 -Zusatz, wenn Kristallisation dominiert: die Anzahl an $[\text{BO}_4]$ - $[\text{BO}_3]$ -Einheiten und $[\text{BO}_3]$ -Einheiten mit NBO größer ist, die Anzahl von $[\text{SiO}_3]$ -O- $[\text{FeO}_4]$ -Einheiten aber kleiner ist als in NBS-Gläsern mit Fe_2O_3 -Zusatz, wenn spinodale Entmischung dominiert. Das deutet darauf hin, dass Fe^{2+} -Ionen in Gläsern mit großer Tendenz zur Kristallisation mindestens teilweise zur Kompensation von Ladungsdefiziten der Strukturpolyeder dienen und durch die Kristallisation weniger $[\text{FeO}_4]$ -Gruppen in der SiO_2 -reichen Phase enthalten sind.

Nach der Charakterisierung der Eigenschaften und Struktur der thermisch behandelten Gläser wurde nun auch die Mikrostruktur nach saurer und alkalischer Extraktion bestimmt (Tabelle 4.61 und 4.62).

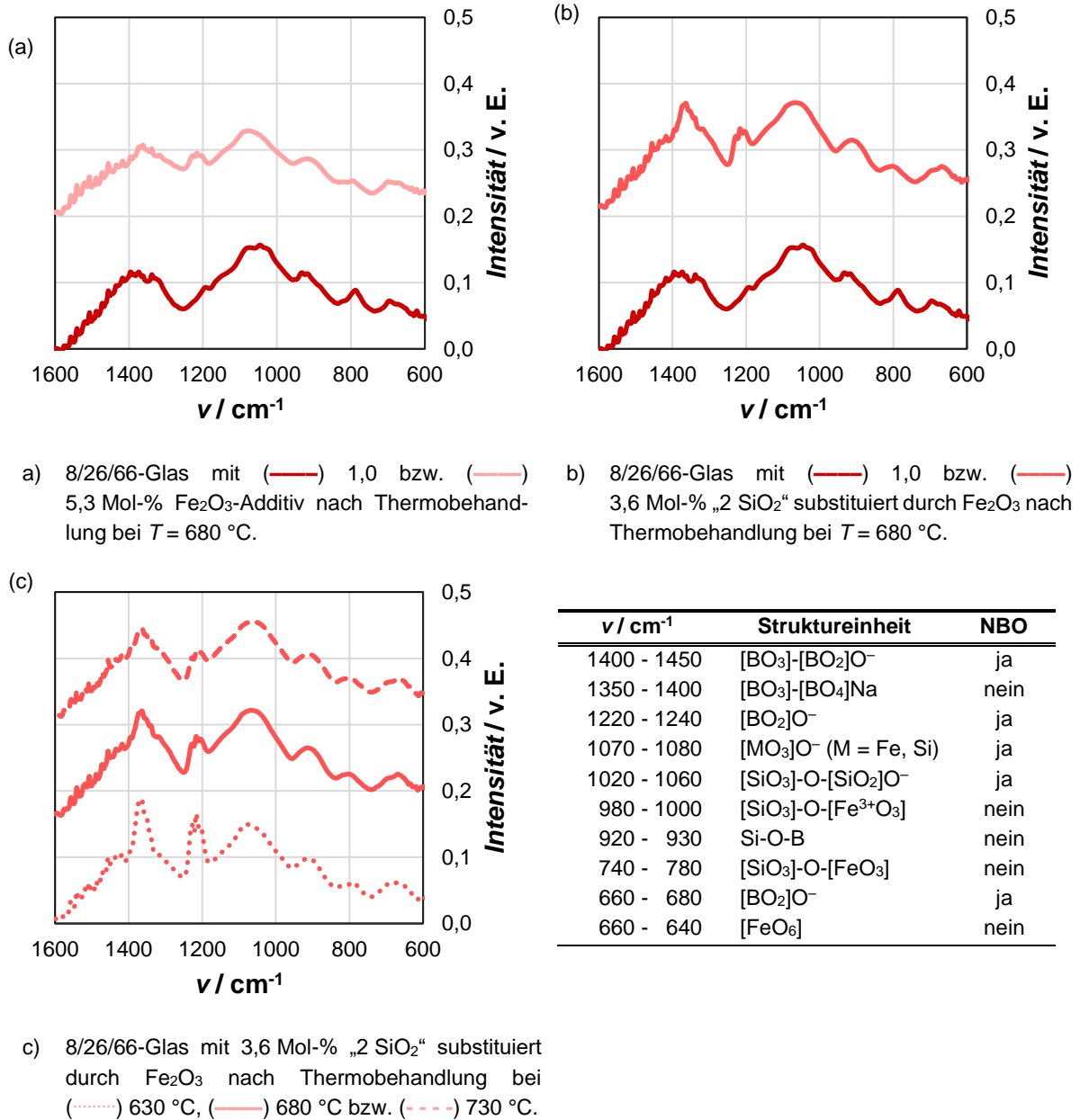


Abbildung 4.97: IR-Spektren und Signalzuordnung von 8/26/66-Gläsern Al_2O_3 -Additiv.

IR-Spektren von 8/26/66-Glas mit angegebener Fe_2O_3 -Konzentration nach Thermobehandlung für 120 h bei angegebener Temperatur. Zuordnung der Signale nach [38, 194, 277, 278]. Die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben.

Tabelle 4.61: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit und ohne ZO-Additiven.

Porendurchmesser (d_p), Porenvolumen (V_p) und spezifische Oberfläche (A_{spez}) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der zugesetzten Menge an Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung (keine Thermobehandlung) in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h bzw. (alle thermisch behandelten Gläser) unter Standardbedingungen extrahiert. Daten nach (rote Schrift) Stickstoffsorption bzw. (alle anderen) Quecksilberporosimetrie. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war (8/26/66-Glas + 6,0 Mol-% Fe_2O_3 war zu stark gefärbt um eine Trübung zu beobachten). Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz-Glas	$X_{Additiv}$ / Mol.-%	Mikrostrukturdaten in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)														
		(keine) entspannt			630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h		
		d_p / nm	V_p / $cm^3 \cdot g^{-1}$	A_{spez} / $m^2 \cdot g^{-1}$	d_p / nm	V_p / $cm^3 \cdot g^{-1}$	A_{spez} / $m^2 \cdot g^{-1}$	d_p / nm	V_p / $cm^3 \cdot g^{-1}$	A_{spez} / $m^2 \cdot g^{-1}$	d_p / nm	V_p / $cm^3 \cdot g^{-1}$	A_{spez} / $m^2 \cdot g^{-1}$	d_p / nm	V_p / $cm^3 \cdot g^{-1}$	A_{spez} / $m^2 \cdot g^{-1}$
8/21/71		17	0,3	91	373	0,5	< 10	1101	0,7	< 10	8586	0,9	< 10	126	0,7	66
	0,8							3170	0,7	< 10	82	0,5	23			
8/26/66		24	0,4	65	408	0,5	< 10	1948	0,7	< 10	⁷⁷⁷⁸ / 52418	0,9	< 10	96	0,7	66
„2 SiO ₂ “	1,8	20	0,3	50	295	0,4		1540	0,4	< 10	25410	0,8	< 10			
„2 SiO ₂ “	8,8	3	0,1	308				232	0,3	< 10	-	-	-			
Al_2O_3	0,8				228	0,4	< 10	677	0,5	< 10	818	1,0	< 10			
Al_2O_3	1,0	4	0,2	352	379	1,0	11	2936	2,3	< 10	67	0,8	60			
Al_2O_3	2,2	4	0,2	415	467	2,6	25	346	2,4	28	3	< 0,1	72			
Al_2O_3	5,3				4	0,2	512	3	0,2	168	3	< 0,1	10			
Al_2O_3	5,8	3	< 0,1	< 10							17	< 0,1	19			
Fe_2O_3	0,6	14	0,3	94	313	0,6	12	1083	0,5	14	90 / 2979	0,7	16	81	0,6	30
Fe_2O_3	1,0	25	0,5	74	3548	0,5	< 10	38 / 1345	0,8	< 10	62 / 11446	0,4	31	79	0,6	23
Fe_2O_3	6,4	16	0,3	79	577	0,6	< 10	1962	0,4	< 10	16	0,3	71			

* 7778 nm entspricht d_p von Poren mit typischer Struktur, 52418 dem der Schichtporen

Tabelle 4.62: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂.

Porendurchmesser (dP), Porenvolumen (V_p) und spezifische Oberfläche (A_{spez}) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Menge an „2 SiO₂“ die durch Al₂O₃ bzw. Fe₂O₃ substituiert wurde und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung (keine Thermobehandlung) in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h bzw. (alle thermisch behandelten Gläser) unter Standardbedingungen extrahiert. Daten nach (rote Schrift) Stickstoffsorption bzw. (alle anderen) Quecksilberporosimetrie. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war (8/26/66-Glas mit 3,6 bzw 5,3 Mol-% „2 SiO₂“ Fe₂O₃ waren zu stark gefärbt um eine Trübung zu beobachten). Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz-Glas	Substitutiv für 2 SiO ₂	X _{2SiO₂-Substitutiv} / Mol-%	Mikrostrukturdaten in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)														
			(keine) entspannt			630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h		
			dP / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹	A _{spez} / m ² ·g ⁻¹	dP / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹	A _{spez} / m ² ·g ⁻¹	dP / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹	A _{spez} / m ² ·g ⁻¹	dP / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹	A _{spez} / m ² ·g ⁻¹	dP / nm	V _p / cm ³ ·g ⁻¹	A _{spez} / m ² ·g ⁻¹
8/26/66			24	0,4	65	408	0,5	< 10	1948	0,7	< 10	7778 / 52418	0,9	< 10	96	0,7	66
	Al ₂ O ₃	1,0	5	0,2	352	379	1,0	11	2936	2,3	< 10	67	0,8	60			
	Al ₂ O ₃	1,4	4	0,4	165	788	1,0	< 10	490	1,3	10	56	0,4	32			
	Al ₂ O ₃	2,2	4	0,2	415	467	2,6	25	346	2,4	28	4	0,2	168			
	Al ₂ O ₃	4,6	5	0,2	481	4	0,2	468	3	0,2	492	3	0,2	120			
	Al ₂ O ₃	5,4	3	0,2	545	3	0,3	588	3	0,3	588						
	Fe ₂ O ₃	0,6	14	0,3	94	313	0,6	12	1083	0,5	14	90 / 2979	0,7	16	81	0,6	30
	Fe ₂ O ₃	1,0	25	0,5	74	3548	0,5	< 10	38 / 1345	0,8	< 10	62 / 11446	0,4	31	79	0,6	23
	Fe ₂ O ₃	3,6	3	< 0,1	394	903	0,4	< 10	4893	0,4	< 10	3538	0,3	< 10			
	Fe ₂ O ₃	5,3	3	< 0,1	82	344	0,4	< 10	783	0,4	< 10	3594	0,4	< 10			

Im Wesentlichen stimmen die Ergebnisse der Mikrostrukturmessungen mit den Erwartungen nach den Untersuchungen mit Temperaturgradienten und der Veränderung des T_g in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung gut überein.

Proben, die nicht thermisch behandelt wurden, weisen überwiegend keine Porosität auf, abgesehen von den beiden Referenzgläsern und 8/26/66-Glas mit $\leq 1,0$ Mol-% Fe_2O_3 -Additiv bzw. $\leq 1,0$ Mol-% „2 SiO_2 “ substituiert durch Fe_2O_3 .

Sofern die Porosität nach Thermobehandlung bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, konnte auch die Aktivierungsenergie aus dem Arrhenius-Plot berechnet werden (Abbildung 4.98 und Tabelle 4.63).

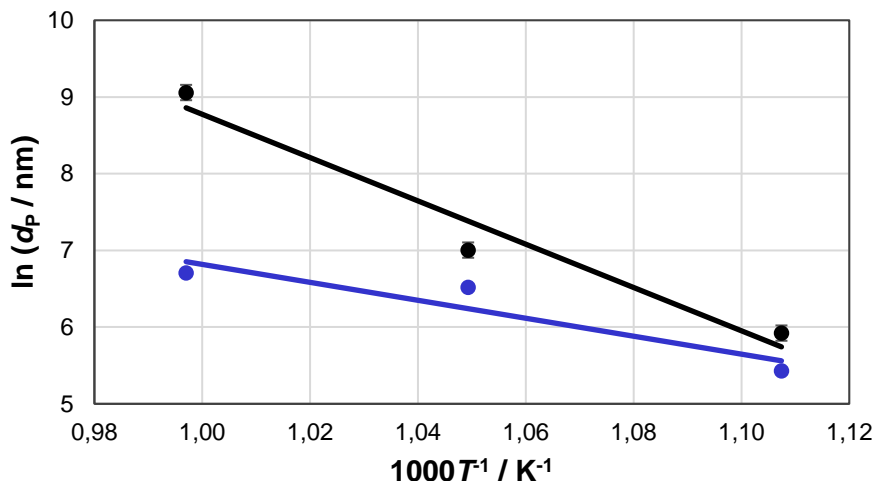


Abbildung 4.98: Arrhenius-Plot für entmischte 8/26/66-Gläser mit 8,0 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.

Mittlerer Porendurchmesser (d_p) als Funktion der reziproken Temperatur ($1/T$) von (●) 8/26/66-Glas mit (●) 0,8 Mol-% Al_2O_3 -Additiv nach Phasenseparation für 120 h bei der angegebenen Temperatur und selektiver Extraktion. Zusätzlich (—, alle Farben) Trendlinie der Anpassung der jeweiligen Ergebnisse. Die Gläser wurden unter Standardbedingungen extrahiert.

Tabelle 4.63: Aus Arrhenius-Plot Berechnete Aktivierungsenergie der Mikrostrukturbildungsprozesse von entmischenden 8/26/66-Gläsern mit 8,0 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.

Aus dem Arrhenius-Plot (Abbildung 4.98) berechnete Aktivierungsenergie der Entmischung.

Referenzglas	Additiv	$X_{\text{Additiv}} / \text{Mol-\%}$	E_A / kJMol^{-1}
8/26/66	-	-	230 ± 10
	Al_2O_3	0,8	100 ± 10

Die Aktivierungsenergie des 0,8 Mol-% Al_2O_3 -haltigen Glas liegt deutlich unter dem Wert des Referenzglas. Dies würde auf eine erhöhte Tendenz zur Phasenseparation hinweisen. Auf diesen Widerspruch zu anderen Ergebnissen und der Literatur [38] wird in der Diskussion detailliert eingegangen.

Auch für 8/26/66-Glas mit leicht erhöhter SiO_2 -Konzentration (+1,8 Mol-% „2 SiO_2 “) kann die Aktivierungsenergie berechnet werden. Das Ergebnis ist allerdings sehr stark fehlerbehaftet ($310 \pm 60 \text{ kJ Mol}^{-1}$). Es kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier Phasengrößen unterschiedlicher Phasenwachstumsprozesse verglichen werden, daher wurden die Daten nicht in Abbildung 4.98 und Tabelle 4.63 gezeigt. In der Diskussion wird darauf aber eingegangen.

Zur besseren Vergleichbarkeit der bestimmten Porendurchmesser wurden diese in Abhängigkeit zur Menge an zugesetztem Additiv bzw. des Substitutionsgrad und den Bedingungen der Thermobehandlung prozentual referenziert auf das 8/26/66-Glas aufgetragen (Abbildung

4.99). Dabei wurden nur die Daten ausgewertet, die auf spinodale Entmischung zurückgeführt werden. Die Ergebnisse werden z. T. auch mit Literaturdaten [38, 132] verglichen.

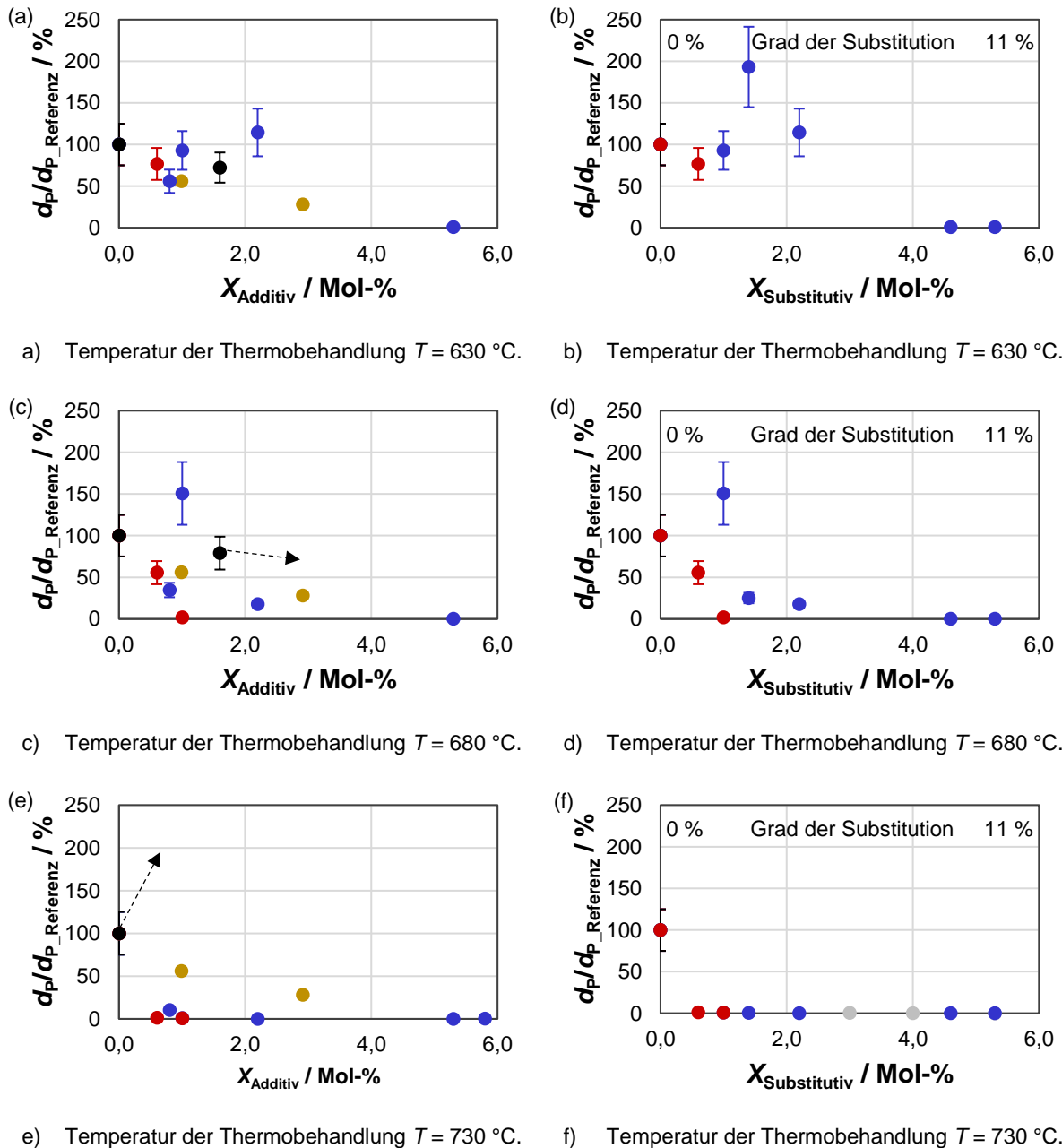


Abbildung 4.99: Relative Änderung der Porengrößen in Abhängigkeit der Menge der ZO-Zusätze zu NBS-Gläsern.

Relativer Porendurchmesser in Bezug auf 8/26/66-Referenzglas ($d_p/d_{p_Referenz}$) in Abhängigkeit des Gehalts an (●) 2 SiO_2 , (●) Al_2O_3 bzw. (●) Fe_2O_3 (a, c, e) additiv zu 8/26/66-Glas bzw. (b, d, f) substitutiv für „ 2 SiO_2 “ und in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung wie angegeben. Zum Vergleich relativer Porendurchmesser von (●) NBS-Glas (des molaren Zusammensetzungsverhältnis: $9,4 \text{ Na}_2\text{O}:25,4 \text{ B}_2\text{O}_3:65,2 \text{ SiO}_2$) mit angegebenem Gehalt an Al_2O_3 -Additiv nach Phasenseparation bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ für 72 h nach [38] bzw. (●) 8/26/66-Glas mit angegebener Konzentration (X) von SiO_2 substituiert durch Al_2O_3 [132]. Pfeile (\rightarrow) zeigen die Trends von Messwerten, die außerhalb der dargestellten Skalierung liegen. Werte von 0 % stehen für nicht entmischte Gläser, zu beachten ist, dass sehr kleine Porendurchmesser ($<1 \%$ des Referenzwertes) optisch schlecht zu unterscheiden sind und daher ein Vergleich mit den Tabellen 4.64 und 4.65 lohnt.

Bei der Addition von Al_2O_3 zu 8/26/66-Glas nimmt der Porendurchmesser teilweise in einem ähnlichen Maß ab, wie bei Du *et al.* [38]. Für einige Proben wird ein lokales Maximum gemessen, der Porendurchmesser kann sogar über dem des Referenzglas liegen. Allerdings wurden in [38] deutlich geringere Temperaturen für die Thermobehandlung verwendet, die Ergebnisse sind also nur bedingt vergleichbar.

Bei der Addition von Fe_2O_3 zu 8/26/66-Glas nimmt der Porendurchmesser nach Phasenseparation im Vergleich zur Addition von Al_2O_3 deutlicher ab.

Die Ergebnisse lassen allerdings keine Rückschlüsse auf die Verteilung der Glaskomponenten auf die bei der Entmischung gebildeten Phasen zu. Nach [38] wird allerdings eine erhöhte Löslichkeit der Phasen ineinander angenommen. Um dies zu untersuchen, werde der Massenverlusts nach der sauren und/oder alkalischen Extraktion sowie die Zusammensetzung der gebildeten Phasen mittels ICP-OES bestimmt (Tabelle 4.64 und 4.65, sowie Abbildung 4.100 und Abbildung 4.101). Letzteres wurde nur für solche Gläser durchgeführt, für die nach den bereits gezeigten Ergebnissen und dem Massenverlust eine Durchdringungsstruktur erwartet werden kann.

Tabelle 4.64: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit und ohne ZO-Additiven.

Massenanteil (*dm* nach Gravimetrie bei der sauren Extraktion („lösliche Phase“) und alkalischen Extraktion („unlösliche Phase“) und Phasenzusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$ nach ICP-OES) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Menge an Al_2O_3 - bzw. Fe_2O_3 -Additiv und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Grün unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben ein nahezu vollständiger Verlust des amorphen Charakters bestimmt wurde. Bei SiO_2 -Additiv konnte die Menge an Additiv nicht bestimmt werden, da SiO_2 auch im 8/26/66-Referenzglas enthalten ist. Anteil auf die angegebenen Oxidationsstufen der Elemente umgerechnet. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz-Glas	Additiv	$X_{\text{Additiv}} / \text{Mol.-%}$	Phase	Massenanteil (<i>dm</i> in Ma.-%) und Zusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$ in Mol.-%) in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (<i>T / t</i>)																				
				630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h											
				<i>dm</i>	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	$X_{\text{B}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	X_{Additiv}	<i>dm</i>	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	$X_{\text{B}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	X_{Additiv}	<i>dm</i>	$X_{\text{Na}_2\text{O}}$	$X_{\text{B}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	X_{Additiv}						
8/26/66			löslich	40,6	18,6	64,4	17,0	-	45,7	18,1	60,3	21,6	-	49,6	18,6	64,7	16,7	-	41,1	18,8	67,4	13,8	-	
			unlöslich	12,5	3,5	10,9	85,6	-	8,8	3,8	11,1	85,1	-	16,5	4,2	11,6	84,2	-	35,7	7,9	12,6	79,5	-	
	SiO_2	1,8	löslich	-	2,1	77,4	2,1	-	-	17,8	69,8	12,5	-	-	18,3	70,2	11,6	-	-	-	-	-	-	-
			unlöslich	-	4,0	13,2	82,8	-	-	3,7	14,3	82,0	-	-	4,7	18,2	77,1	-	-	-	-	-	-	-
	Al_2O_3	0,8	löslich	25,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	38,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Al_2O_3	1,1	löslich	64,1	17,9	75,9	6,1	0,1	43,7	18,2	64,7	16,4	0,7	62,8	18,6	65,4	14,6	1,4	-	-	-	-	-	-
			unlöslich	-	4,4	7,5	88,0	0,1	-	3,9	7,6	88,4	0,1	-	3,9	6,3	89,7	0,1	-	-	-	-	-	-
Al_2O_3	2,2	löslich	38,5	17,5	69,8	9,0	3,7	74,7	18,5	75,8	2,3	3,5	33,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		unlöslich	-	3,7	3,1	93,0	0,2	-	3,6	6,1	90,0	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Al_2O_3	5,3	löslich	39,9	-	-	-	-	-	35,8	12,9	83,4	3,2	0,5	5,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Al_2O_3	5,8	löslich	32,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Fe_2O_3	0,6	löslich	40,6	20,2	67,8	10,7	1,3	52,0	17,5	63,9	17,3	1,2	46,7	18,3	65,4	15,0	1,3	43,4	19,2	68,9	10,5	1,4	-	
		unlöslich	36,1	3,4	13,5	83,1	<0,1	9,4	3,8	11,8	84,4	<0,1	23,8	4,9	13,2	81,8	0,1	49,5	4,0	12,4	83,5	0,1	-	
Fe_2O_3	1,0	löslich	46,8	17,3	73,3	8,7	0,7	43,0	19,2	69,7	9,1	2,0	61,6	18,7	66,9	12,0	2,5	33,7	19,1	70,0	8,4	2,5	-	
		unlöslich	19,1	13,2	2,0	84,8	<0,1	36,9	4,2	12,8	82,9	0,1	4,4	4,4	12,5	83,0	0,1	60,7	4,1	11,3	84,5	0,1	-	
Fe_2O_3	6,4	löslich	29,4	14,8	80,6	4,4	0,2	31,9	16,8	74,9	8,1	0,2	28,8	16,6	79,6	3,0	0,7	-	-	-	-	-	-	
		unlöslich	-	5,8	0,8	93,4	<0,1	-	5,9	13,2	80,8	0,1	4,0	4,0	1,3	94,7	<0,1	-	-	-	-	-	-	

Tabelle 4.65: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂.

Massenanteil (dm nach Gravimetrie bei der sauren Extraktion („lösliche Phase“) und alkalischen Extraktion („unlösliche Phase“) und Phasenzusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$) nach ICP-OES) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Menge an SiO₂ substituiert durch „2 SiO₂“ und von den Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Alle Proben wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Grün unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben ein nahezu vollständiger Verlust des amorphen Charakters bestimmt wurde. Anteil auf die angegebenen Oxidationsstufen der Elemente umgerechnet.

Referenz- Glas	Substitutiv für "2 SiO ₂ "	$X_{\text{Substitutiv}}$ / Mol-%	Phase	Zusammensetzung in Mol-% in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)														
				630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h								
				dm	X_{Na2O}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}	X_{SiO2}			
8/26/66			löslich	40,6	18,6	64,4	17,0	-	45,7	18,1	60,3	21,6	-	49,6	18,6	64,7	16,7	-
			unlöslich	12,5	3,5	10,9	85,6	-	8,8	3,8	11,1	85,1	-	16,5	4,2	11,6	84,2	-
	Al ₂ O ₃	1,0	löslich	64,1	-	-	-	-	43,7	18,2	64,7	16,4	0,7	62,8	18,6	65,4	14,6	1,4
			unlöslich	-	4,4	7,5	88,0	0,1	-	3,9	7,6	88,4	0,1	-	3,9	6,3	89,7	0,1
	Al ₂ O ₃	1,4	löslich	38,3	14,8	66,5	16,5	2,1	45,8	12,6	64,0	18,3	2,5	62,0	18,2	74,7	5,0	2,1
			unlöslich	-	3,7	15,7	80,3	0,3	8,6	3,5	14,1	82,2	0,2	-	3,4	15,0	81,4	0,2
	Al ₂ O ₃	2,2	löslich	38,5	17,5	69,8	9,0	3,7	74,7	18,5	75,8	2,3	3,5	33,5	-	-	-	-
			unlöslich	-	3,7	3,1	93,0	0,2	-	3,6	6,1	90,0	0,3	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	4,6	löslich	37,0	18,2	74,7	5,0	2,1	43,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	5,4	löslich	26,9	17,9	75,9	6,1	0,1	44,7	7,0	29,7	52,2	11,1	-	-	-	-	-
			unlöslich	-	3,9	7,4	88,4	0,3	-	8,6	24,6	65,7	1,1	-	-	-	-	-
	Fe ₂ O ₃	0,6	löslich	40,6	20,2	67,8	10,7	1,3	52,0	17,5	63,9	17,3	1,2	46,7	18,3	65,4	15,0	1,3
			unlöslich	36,1	3,4	13,5	83,1	<0,1	9,4	3,8	11,8	84,4	<0,1	23,8	4,9	13,2	81,8	0,1
	Fe ₂ O ₃	1,0	löslich	46,8	17,3	73,3	8,7	0,7	43,0	19,2	69,7	9,1	2,0	61,6	18,7	66,9	12,0	2,5
			unlöslich	19,1	13,2	2,0	84,8	<0,1	36,9	4,2	12,8	82,9	0,1	-	4,4	12,5	83,0	0,1
	Fe ₂ O ₃	3,6	löslich	29,6	13,7	78,1	8,0	0,2	28,8	14,2	77,1	7,4	1,2	31,9	14,7	79,3	5,0	1,1
			unlöslich	7,8	3,9	0,5	95,6	<0,1	10,0	5,3	21,4	73,2	0,1	6,5	3,6	2,5	93,9	<0,1
	Fe ₂ O ₃	5,3	löslich	42,9	21,0	67,8	9,5	1,7	-	21,8	69,8	7,1	1,4	45,7	-	-	-	-
			unlöslich	7,7	12,8	2,2	85,0	<0,1	1,8	21,9	1,2	76,8	0,1	2,7	12,5	2,7	84,7	<0,1

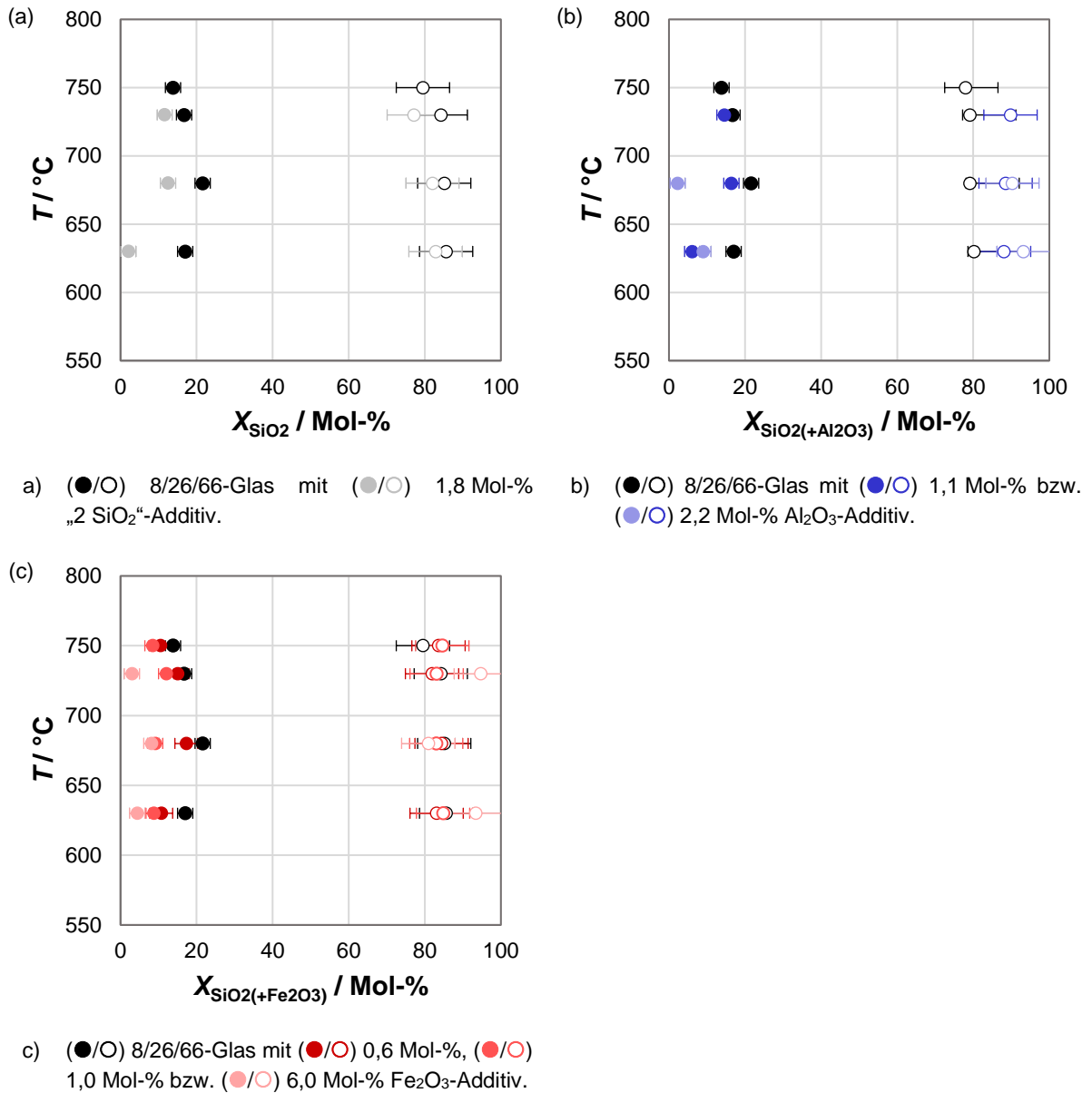


Abbildung 4.100: Phasenzusammensetzung von entmischten NBS-Gläsern mit ZO-Additiven

mit angegebener Zusammensetzung nach Thermobehandlung für 120 h, saurer und alkalischer Extraktion in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur der Phasenseparation T . Lösliche Phase (●, alle Farben) nach saurer Extraktion in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h. Unlösliche Phase (○, alle Farben) nach Extraktion unter Standardbedingungen, zur Messung aufgelöst in 0,1 N KOH bei 30 °C für 168 h. Der gemessene Al₂O₃- und Fe₂O₃-Gehalt wurden, aufgrund unterschiedlicher struktureller Rollen, nur bei der unlöslichen Phase (○, alle Farben) zum SiO₂-Wert zuaddiert.

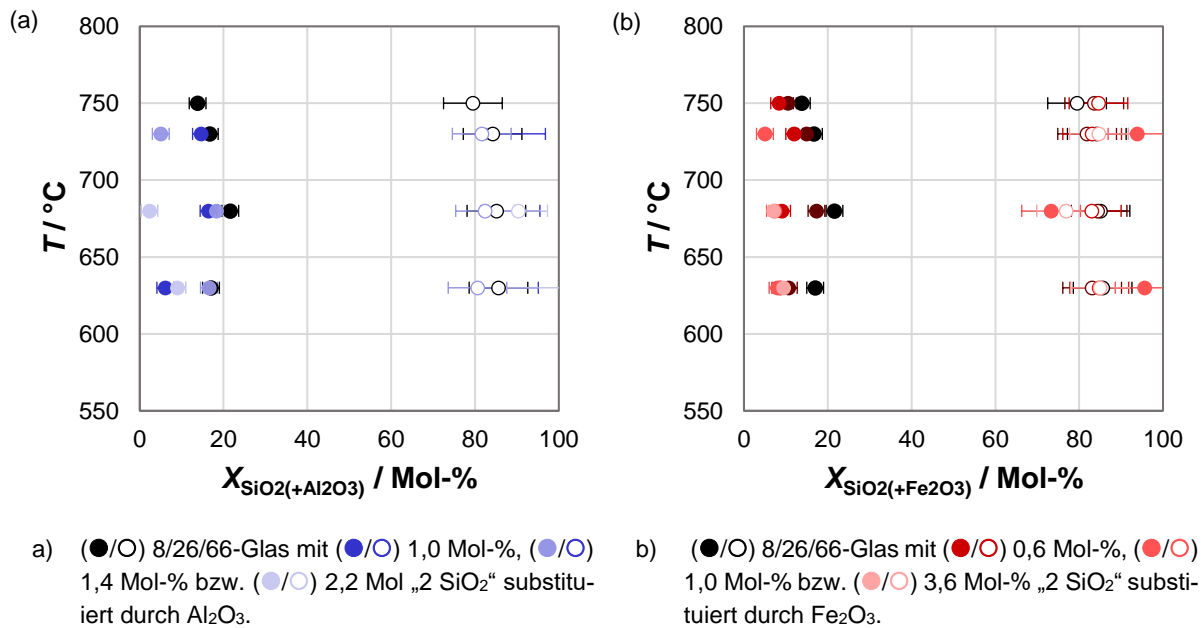


Abbildung 4.101: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂

mit angegebener Zusammensetzung nach Thermobehandlung für 120 h, saurer und alkalischer Extraktion in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur der Phasenseparation T . Lösliche Phase (●, alle Farben) nach saurer Extraktion in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h. Unlösliche Phase (○, alle Farben) nach Extraktion unter Standardbedingungen, zur Messung aufgelöst in 0,1 N KOH bei 30 °C für 168 h. Der gemessene Al₂O₃- und Fe₂O₃-Gehalt wurden, aufgrund unterschiedlicher struktureller Rollen, nur bei der unlöslichen Phase (○, alle Farben) zum SiO₂-Wert zuaddiert

Aus den in (Tabelle 4.64 und 4.65 gezeigten Ergebnissen kann die Verteilung der Glaskomponenten auf die durch spinodale Entmischung gebildete Phasen berechnet werden (Tabelle 4.66 und 4.67)

Tabelle 4.66: Komponentenverteilung auf die Phasen entmischter NBS-Gläser mit und ohne ZO-Additiven.

Prozentuale Verteilung je Glaskomponenten auf die Phasen (säurelösliche bzw. säureunlösliche Phase) für 8/26/66-Glas mit angegebener Konzentration des Additivs (Al₂O₃ bzw. Fe₂O₃, X_{Additiv}). Für jedes Glas außerdem in Abhängigkeit von den Bedingungen der Thermobehandlung. Berechnet aus den in Tabelle 4.64 gezeigten Ergebnissen. **Grau unterlegte Zellen** weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. **Materialien**, für die ein nahezu vollständiger Verlust des amorphen Charakters bestimmt wurde, sind nicht gezeigt. Anteil X_{Additiv} von Fe_xO_y angegeben in Fe₂O₃-Äquivalenten. Der Fehler beträgt für alle Komponenten 2,8 %p. **Grün unterlegte Zellen** weisen darauf hin, dass für diese Proben ein nahezu vollständiger Verlust des amorphen Charakters bestimmt wurde. Anteil auf die angegebenen Oxidationsstufen der Elemente umgerechnet. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz-Glas	Additiv	X _{Additiv} / Mol-%	Phase	Verteilung X _{Komponente} (in %) je Glas auf die lösliche und unlösliche Phase in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)																
				630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h							
				X _{Na2O}	X _{B2O3}	X _{SiO2}	X _{Additiv}	X _{Na2O}	X _{B2O3}	X _{SiO2}	X _{Additiv}	X _{Na2O}	X _{B2O3}	X _{SiO2}	X _{Additiv}	X _{Na2O}	X _{B2O3}	X _{SiO2}	X _{Additiv}	
8/26/66		-	löslich	40,6	69,6	12,6	-	45,7	70,4	18,9	-	49,6	75,5	16,8	-	57,0	59,2	20,4	-	
		-	unlöslich	12,5	30,4	87,4	-	8,8	29,6	81,1	-	16,5	24,5	83,2	-	43,0	40,8	79,6	-	
	Al ₂ O ₃	0,8	löslich	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
				unlöslich	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	
	Al ₂ O ₃	1,1	löslich	86,7	94,2	10,0	61,2	76,7	85,5	11,6	83,0	87,9	94,1	19,9	95,5					
				unlöslich	13,3	5,8	90,0	38,8	23,3	14,2	88,4	17,0	12,1	5,9	80,1	4,5				
	Al ₂ O ₃	2,2	löslich	72,3	92,5	5,1	91,0	93,0	97,0	6,0	96,8	-	-	-	-	-	-	-	-	
				unlöslich	27,7	7,5	94,9	9,0	7,0	3,0	94,0	3,2	-	-	-	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	5,3	löslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
				unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Al ₂ O ₃	5,8	löslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
			unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Fe ₂ O ₃	0,6	löslich	78,6	75,5	7,3	95,5	82,0	84,1	16,7	96,9	74,9	79,7	12,6	89,8	76,9	79,2	7,8	92,5		
			unlöslich	21,4	24,5	92,7	4,5	18,0	15,9	83,3	3,1	25,1	20,3	87,4	10,2	23,1	20,8	92,2	7,5	
Fe ₂ O ₃	1,0	löslich	-	-	-	-	75,5	78,6	6,8	94,7	85,8	88,4	16,9	97,9	4,2	73,7	67,8	93,5		
			unlöslich	-	-	-	24,5	21,4	93,2	5,3	14,2	11,6	83,1	2,1	95,8	26,3	32,2	6,5		

Tabelle 4.67: Komponentenverteilung auf die Phasen entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO₂.

Prozentuale Verteilung je Glaskomponenten auf die Phasen (säurelösliche" bzw. säureunlösliche" Phase) für 8/26/66-Glas mit angegebener Konzentration von „2 SiO₂“ substituiert durch Al₂O₃ bzw. Fe₂O₃ (X_{Substitutiv}). Für jedes Glas außerdem in Abhängigkeit von den Bedingungen der Thermobehandlung. Berechnet aus den in Tabelle 4.65 gezeigten Ergebnissen. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war. Materialien, für die ein nahezu vollständiger Verlust des amorphen Charakters bestimmt wurde, sind nicht gezeigt. Anteil X_{Substitutiv} von Fe₂O₃-Äquivalenten. Der Fehler beträgt für alle Komponenten 2,8 %p. Grün unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben ein nahezu vollständiger Verlust des amorphen Charakters bestimmt wurde. Anteil auf die angegebenen Oxidationsstufen der Elemente umgerechnet. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Referenz-Glas	Substitutiv für „2 SiO ₂ “ X _{Substitutiv} / Mol.-%	Phase	Verteilung X _{Komponents} (in %) auf die lösliche und unlösliche Phase in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)														
			630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h					
			X _{Na2O}	X _{B2O3}	X _{SiO2}	X _{Al2O3}	X _{Fe2O3}	X _{SiO2}	X _{Al2O3}	X _{Fe2O3}	X _{SiO2}	X _{Al2O3}	X _{Fe2O3}	X _{SiO2}	X _{Al2O3}	X _{Fe2O3}	
8/26/66		löslich	55,4	69,6	12,6	-	61,8	70,4	18,9	-	70,3	75,5	16,8	-	57,0	59,2	20,4
		unlöslich	44,6	30,4	87,4	-	38,2	29,6	81,1	-	29,7	24,5	83,2	-	43,0	40,8	79,6
	Al ₂ O ₃	1,0	-	-	-	76,7	85,8	11,6	83,0	-	87,9	94,1	19,9	95,5	-	-	-
		unlöslich	-	-	-	-	23,3	14,2	88,4	17,0	12,1	5,9	80,1	4,5	-	-	-
	Al ₂ O ₃	1,4	69,4	70,6	10,5	79,7	73,5	77,8	16,4	90,6	88,7	88,0	8,3	93,9	-	-	-
		unlöslich	30,6	29,4	89,5	20,3	26,5	22,2	83,6	9,4	11,3	12,0	91,7	6,1	-	-	-
	Al ₂ O ₃	2,2	72,3	92,5	5,1	91,0	93,0	97,0	6,0	96,8	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	27,7	7,5	94,9	9,0	7,0	3,0	94,0	3,2	-	-	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	4,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		unlöslich	60,4	77,3	2,2	9,9	37,9	47,6	37,4	88,4	-	-	-	-	-	-	-
	Al ₂ O ₃	5,4	39,6	22,7	97,8	90,1	62,1	52,4	11,6	-	-	-	-	-	-	-	
	Fe ₂ O ₃	0,6	78,6	75,5	7,3	95,5	82,0	84,1	16,7	96,9	74,9	79,7	12,6	89,8	76,9	79,2	7,8
	unlöslich	21,4	24,5	92,7	4,5	18,0	15,9	83,3	3,1	25,1	20,3	87,4	10,2	23,1	20,8	92,2	7,5
	löslich	-	-	-	-	75,5	78,6	6,8	94,7	85,8	88,4	16,9	97,9	4,2	73,7	67,8	93,5
	unlöslich	1,0	-	-	-	24,5	21,4	93,2	5,3	14,2	11,6	83,1	2,1	95,8	26,3	32,2	6,5

Der Anteil von Al_2O_3 in der Boratphase durchläuft ein Maximum, wenn die Menge Al_2O_3 im Grundglas erhöht wird, was auf eine erhöhte Löslichkeit von $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen in der Boratphase und die Bildung höher koordinierter Aluminiumkomplexe in der Boratphase zurück geführt werden kann. In der Silicatphase wird, unabhängig von den Bedingungen der Thermobehandlung und im Rahmen des Fehlers, ein nahezu konstanter Al_2O_3 -Gehalt gemessen, der Großteil des Al_2O_3 liegt in der Boratphase vor und wirkt demnach als Netzwerkwandler in der Glasstruktur und stabilisiert $[\text{BO}_3]$ -Gruppen, wodurch die Phasenseparation gehindert wird.

Ähnliche Ergebnisse zeigen sich für NBS-mit Fe_2O_3 -Zusatz, sofern das Glas nicht überwiegend kristallisiert. Nach der sauren Extraktion wird immer ein ähnlicher Fe_2O_3 -Gehalt in beiden Phasen gemessen, obwohl die Gesamtmenge deutlich zunimmt. Allgemein lösen sich die Gläser in alkalischen Lösungen nicht mehr vollständig auf ($dm < 100\%$, Abbildung 4.102).

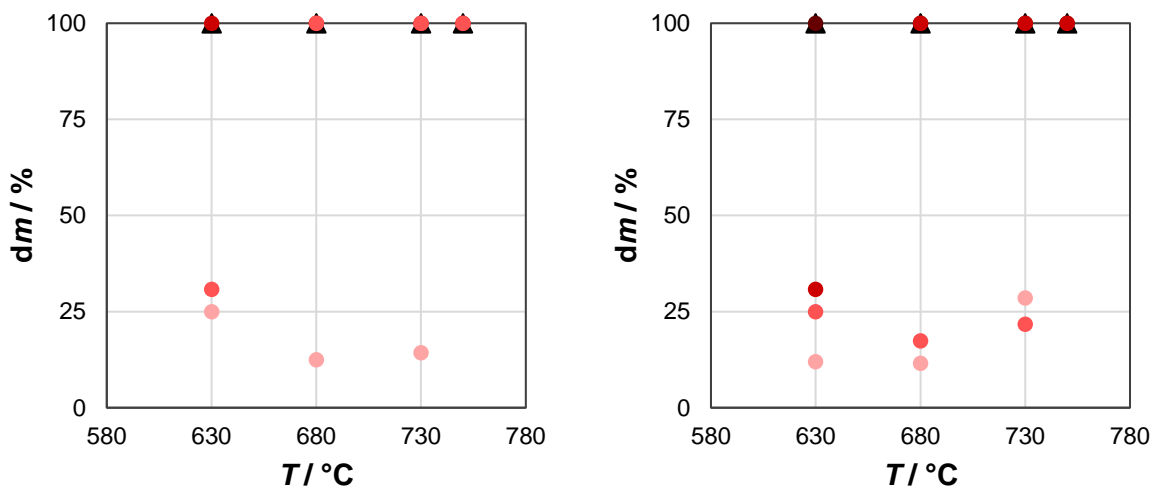


Abbildung 4.102: Gravimetrie einer alkalischen Auflösung poröser NBS-Gläser mit Fe_2O_3 -Zusatz.

Masseverlust bei selektiver Auflösung in 0,1 M KOH bei 30 °C für 168 h (dm) der hergestellten, porösen Gläser (bzw. Glaskeramiken) aus (a & b: ▲) 8/26/66-Glas mit (a): (●) 0,6 Mol-%, (●) 1,0 Mol-% bzw. (●) 6,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv oder (b): (●) 0,6 Mol-%, (●) 1,0 Mol-%, (●) 3,6 Mol-% bzw. (●) 5,3 Mol-% 2 SiO_2 substituiert durch Fe_2O_3 , in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung für 120 h. 100 % entspricht vollständiger Auflösung.

Für die Proben, die sich nicht vollständig aufgelöst haben, ist die gemessene Phasenzusammensetzung also stark fehlerbehaftet und kann nicht mit der Zusammensetzung des porösen Monolithen (nach saurer und alkalischer Extraktion) verglichen werden. Es ist denkbar, dass die säureunlösliche Phase aus amorphen und kristallinen Bereichen besteht und sich nur die amorphen Anteile im alkalischen auflösen, so wie bei den Proben, in denen die Mikrostruktur-bildung nur auf eine Phasenseparation zurückzuführen ist.

Aus den zuvor in Tabelle 4.43, 4.64, 4.65 und Abbildung 4.102 gezeigten Ergebnissen lässt sich die Verteilung der Glaskomponenten auf die gebildeten Phasen („säurelösliche“, „säureunlösliche“ (aber in 0,1 M KOH lösliche) Phase, sowie die „kristallinen“ Phasen (Cristobalit, Tridymit und/oder Quarz) berechnen (Tabelle 4.68).

Tabelle 4.68: Berechnete Massenanteile gebildeter Phasen in NBS-Gläsern mit Fe₂O₃-Zusatz.

Anteil der gebildeten Phasen (X_{Phase}) an der Gesamtmasse der thermisch behandelten Materialien. Außerdem prozentuale Verteilung je Glaskomponenten auf die durch thermische Behandlung entstandenen Phasen („säurelöslich“, „säureunlöslich“ und „kristallin“) in 8/26/66-Glas mit Fe₂O₃-Zusatz. Berechnet nur für solche Materialien, für die kein Glasberg in den Röntgendiffraktogrammen mehr erkennbar ist (vgl. Tabelle 4.56 und 4.57).

Phase	X_{Phase} / Ma.-%	$X_{\text{Komponente}} / \%$			
		Na ₂ O	B ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
säurelöslich	37,8 ± 9,0	70,3 ± 19,9	88,9 ± 11,0	4,1 ± 2,7	16,3 ± 15,5
säureunlöslich	12,7 ± 6,5	15,8 ± 10,3	6,0 ± 5,8	18,9 ± 9,9	0,5 ± 0,4
kristallin	47,6 ± 13,5	19,8 ± 19,7	10,9 ± 10,8	76,6 ± 9,0	83,3 ± 15,9

Da hier verschiedene Ergebnisse verrechnet werden, die jeweils einem Fehler unterliegen, ergibt sich insgesamt der sehr große, angegebene Fehler. Die Ergebnisse lassen also nur Rückschlüsse auf eine Tendenz zu, in welcher Phase eine bestimmte Glaskomponente nach der Thermobehandlung überwiegend enthalten ist. Für die SiO₂-reiche Phase ist nur eine geringe Fe₂O₃-Konzentration zu erwarten [69]. Dass die Mehrheit der im Material enthaltenen Menge an SiO₂ und Fe₂O₃ in der kristallinen Phase vorliegt, entspricht den zuvor gezeigten Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse (vgl. Tabelle 4.56 und Tabelle 4.57) und IR-Spektroskopie (Abbildung 4.97). Ehrh *et al.* [122] zeigten, dass ein kleiner Anteil der Fe₂O₃-Konzentration immer durch eine saure Behandlung herausgelöst wird, unabhängig davon, ob Phasen mit einer kristallinen Struktur gebildet werden, was auch in dieser Arbeit beobachtet wird.

4.5 NBS-Glas mit mehreren Zusätzen

4.5.1 Charakterisierung der hergestellten Gläser

Zusammensetzung der NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen

Abbildung 4.103 zeigt beispielhaft einige der hergestellten Glasblöcke.

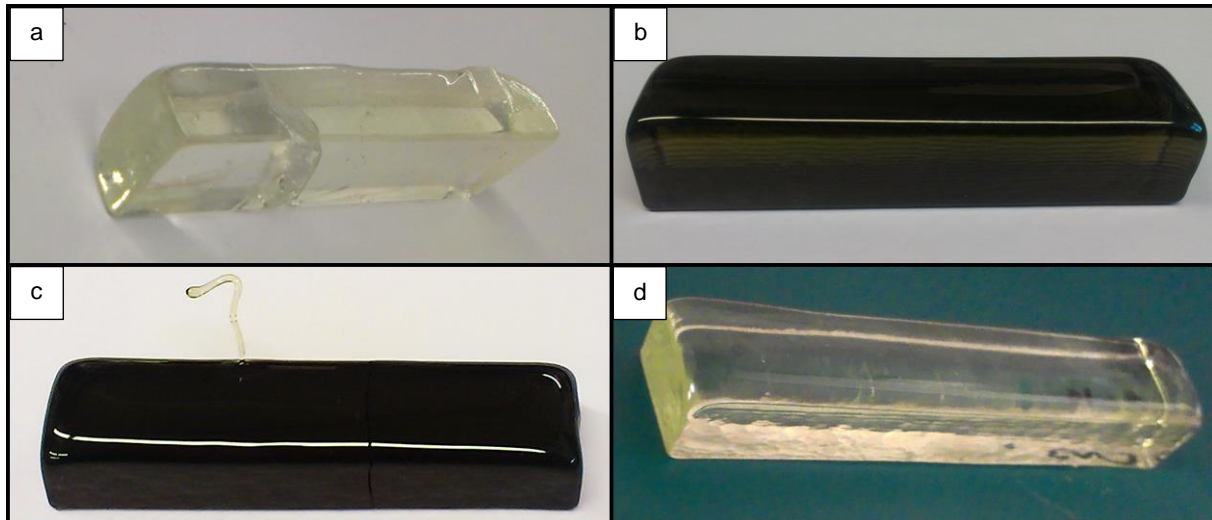


Abbildung 4.103: Bilder hergestellter 8/26/66-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Gegossene Glasblöcke der Maße 1050 mm x 23 mm x 20-25 mm von Glas (a) Nr. 49, (b) Nr. 56, (c) Nr. 57 (Shirasu-Glas) und (d) Nr. 54.

Alle Gläser waren optisch homogen und durchsichtig, Fe_2O_3 -haltige Gläser allerdings olivgrün gefärbt.

In diesem Kapitel werden also Ergebnisse für Gläser mit mehreren Zusätzen zusammengefasst gezeigt, auch wenn die Zusätze ganz unterschiedliche strukturelle Rollen (NW, NB, Zwischenoxide) einnehmen können. Wie in Kapitel 1.3 beschrieben, steigt mit der Komplexität der Zusammensetzung auch die Komplexität der Einflüsse. Diese Komplexität in Ihrer ganzen Breite zu untersuchen ist aber nicht Ziel dieser Arbeit und so wurde dem wurde durch die gezielte Auswahl der geplanten Konzentrationen der Zusätze begegnet: So ergibt sich z. B. die angestrebte Glaszusammensetzung für Glas Nr. 55 daraus, dass in Glas Nr. 26 (8/26/66-Glas mit 19,4 Mol-% CaO-Additiv, vgl. Kapitel 4.3.1) 5,4 Mol-% „2 SiO_2 “ durch Al_2O_3 substituiert wurden. Auch in Glas Nr. 49 wurden 5,4 Mol-% „2 SiO_2 “ durch Al_2O_3 substituiert. Glas Nr. 55 kann also quasi als „Kombination der chemischen Modifikation wie in Glas Nr. 26 und 49 im Vergleich zu 8/26/66-Glas“ bezeichnet werden. Insgesamt nähern sich die hier untersuchten Gläser in Ihrer Zusammensetzung also schrittweis dem literaturbekannten Shirasu-Glas Nr. 56 an. Tabelle 4.69 soll verdeutlichen, welche chemischen Modifikationen in den hier gezeigten Gläser „kombiniert“ wurden.

Aus der chemischen Modifikation leitet sich dann eine „Bemerkung zur Zusammensetzung“ ab, die im Folgenden als Kurzbeschreibung der Glaszusammenfassung verwendet wird. Die schrittweisen chemischen Modifikationen der Gläser Nr. 8 (Nr. 26 und 49) sowie 55 bis 58 entspricht dabei einer schrittweisen Änderung der Glaszusammensetzung hin zu einem modifizierten Shirasu-Glas. Shirasu-Glas Nr. 57 wurde darüber hinaus auch in [28] untersucht – und als chemisch modifiziertes 8/26/66-Glas diskutiert.

Tabelle 4.69: Beschreibung der Zusammensetzungsänderung bei zunehmender Modifikation der Zusammensetzung von 8/26/66-Glas durch mehrere Zusätze.

Fortlaufende Nummer des Glases, chemische Modifikation im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas oder einem modifizierten Glas und zugehörige „Bemerkung zur Zusammenfassung“. Die „chemische Modifikation“ bzw. „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (vgl. Kapitel 1.3). Die chemische Modifikation entspricht dabei z. T. der „Kombination der Modifikationen“ zuvor gezeigter Gläser.

Nr.	chemische Modifikation	Kombination Modifikation der Gläser	Bemerkung zur Zusammensetzung
8	-	-	(8/26/66-Referenzglas)
24	Nr. 8 mit 7,7 Mol-% CaO-Additiv	-	-
26	Nr. 8 mit 19,4 Mol-% CaO-Additiv	-	-
43	Nr. 8 mit 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃ -Additiv	-	-
49	Nr. 8 mit 5,4 Mol-% „2 SiO ₂ “ substituiert durch Al ₂ O ₃	-	-
54	Nr. 8 mit 5,4 Mol-% „2 SiO ₂ “ substituiert durch Al ₂ O ₃ und 7,7 Mol-% CaO-Additiv	Nr. 49 und 24	8/26/66, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃ , + 7,7 Mol-% CaO
55	Nr. 8 mit 19,4 Mol-% CaO-Additiv und 5,4 Mol-% „2 SiO ₂ “ substituiert durch Al ₂ O ₃	Nr. 26 und 49	8/26/66 + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃
56	Nr. 8 mit 19,4 Mol-% CaO-Additiv, 5,4 Mol-% „2 SiO ₂ “ substituiert durch Al ₂ O ₃ und 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃ -Additiv	Nr. 26, 49 und 43	wie Nr. 55 + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃
57	wie Nr. 56, mit 1,8 Mol-% Na ₂ O substituiert durch K ₂ O und 0,2 Mol-% CaO substituiert durch MgO	Nr. 56 und weiterer chem. Modifikation	Shirasu-Glas, wie Nr. 56 mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO
58	wie Nr. 57, mit erhöhter Fe ₂ O ₃ -Konzentration	Nr. 57 und weiterer chem. Modifikation	wie Nr. 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃

In Tabelle 4.70 sind nun die angestrebten und gemessenen Zusammensetzungen der NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen zusammengefasst.

Tabelle 4.70: Zusammensetzung(sbestimmung) der Gläser bei zunehmender Modifikation der Zusammensetzung von 8/26/66-Glas durch mehrere Zusätze.

Fortlaufende Nummer und geplante, sowie gemessene Zusammensetzung der hergestellten Gläser mit verschiedenen Additiven und Substituten. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (siehe Kapitel 3.2.1, S. 61).

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	Methode	Zusammensetzung / Mol-%							
			Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
54	8/26/66, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃ , + 7,7 Mol-% CaO	geplant	7,8	-	-	6,7	25,5	55,1	4,9	-
		RFA	8,5	-	-	8,0	23,7	54,1	5,8	-
55	8/26/66 + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	geplant	7,6	-	-	20,4	21,2	45,4	5,4	-
		RFA	8,1	-	-	20,1	20,5	45,8	5,3	-
56	wie Nr. 55 + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	geplant	7,5	-	-	20,2	21,0	45,0	5,3	1,0
		RFA	7,9	-	-	21,5	20,6	44,4	4,9	0,7
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56 mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	geplant	5,7	1,8	0,2	20,0	21,0	45,0	5,3	1,0
		RFA	5,1	2,2	0,1	19,8	20,6	45,2	6,0	1,0
58	wie Nr. 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	geplant	5,6	1,8	0,2	19,8	20,8	44,6	5,2	2,0
		RFA	5,4	2,0	0,2	20,0	20,5	44,5	5,5	1,9

Die olivgrüne Färbung der Gläser lässt sich nach [275] erklären: Demnach kann eine solche Färbung, die eigentlich eher für Fe(II) steht, auch in Gläsern mit Fe(III) auftreten, wenn diese einen hohen Anteil basischer Oxide haben, wie die hier gezeigten Shirasu-Gläser. NBS-Gläser, die gleiche Mengen Fe_2O_3 , aber keine anderen Zusätze enthalten, sind braun gefärbt. Die Zusammensetzung liegt wieder im Rahmen des Fehlers der Messmethode. Die Glaszusammensetzungen liegen im ungefähr angegebenen Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke von Shirasu-Glas [188]. Kleine Abweichungen sind durch die Minderheitskomponenten zu erklären, die in [188] nicht mit in die Zusammensetzung eingerechnet, aber nachgewiesen wurden.

Der röntgenamorphe Zustand wurde erneut mittels XRD überprüft, Abbildung 4.104 zeigt die Röntgendiffraktogramme.

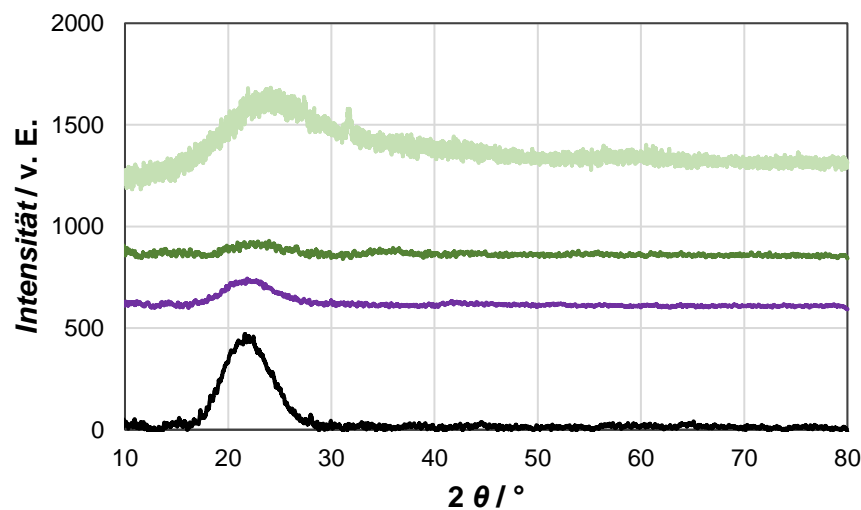


Abbildung 4.104: Diffraktogramme hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Röntgendiffraktogramme (a & b) von (—) 8/26/66-Glas (Nr. 8), (—) Nr. 55, (—) Nr. 56 und (—) Nr. 58. Gemessen wurde mit $\text{Cu-K}\alpha$ -Strahlung, die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in den Intensitäten gegeneinander verschoben. Glas Nr. 57 wurden mit einem anderen Gerät mit höherer Sensitivität gemessen also die anderen Proben. Die Intensitäten sind dadurch zumindest zw. Nr. 57 und den anderen gezeigten Materialien nicht vergleichbar.

Alle Gläser, auch Nr. 57, sind röntgenamorph. Einzelne kleine Peaks sind aufgrund Anzahl und sehr geringer Intensität nicht identifizierbar.

Dichte der NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen

Die Dichte der Gläser wurde mittels He-Pyknometrie gemessen (Tabelle 4.71). Mit dem hohen Anteil an Oxiden zweiwertiger Kationen steigt die Dichte der Shirasu-Gläser, wie bei den Vergleichsgläsern, deutlich an. Die Dichte der Gläser mit mehreren Zusätzen liegt also im zu erwartenden Bereich.

Tabelle 4.71: Dichte hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Dichte (ρ) gemessen mittels He-Pyknometrie in Abhängigkeit der Zusammensetzung der hergestellten Gläser. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (vgl. Tabelle 4.70).

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	He-Pyknometrie ρ / gcm^{-3}
54	8/26/66, 5,3 Mol-% $2 \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, + 6,7 Mol-% CaO	2,31
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% $2 \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;	2,50
56	wie Nr. 55, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3	2,56
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56, mit 1,8 Mol-% $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}_2\text{O}$, 0,2 Mol-% CaO $\leftrightarrow \text{MgO}$	2,47
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3	2,43

Bestimmung thermischer Eigenschaften der NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen

Die thermischen Eigenschaften der hergestellten Gläser wurden mittels Dilatometrie und DSC bestimmt. Die Tabelle 4.72 fasst die Ergebnisse der Dilatometrie und DSC in Abhängigkeit der Menge an Additiv bzw. Substitutiv zusammen.

Tabelle 4.72: Thermoanalyseergebnisse hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Ergebnisse der Dilatometrie und DSC der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Glaszusammensetzung. Der thermische Ausdehnungskoeffizient (α_{te}) wurde im Temperaturbereich von 100 bis 400° C berechnet. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (vgl. Tabelle 4.70).

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	Dilatometrie				DSC	
		T_g / °C	T_d / °C	$(T_d - T_g)$ / °C	α_{te} / 10^{-6}K^{-1}	T_g / °C	T_{endo} / °C
54	8/26/66, 5,3 Mol-% $2 \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, + 7,7 Mol-% CaO	533	578	45	6,5	543	687
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% $2 \text{SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	597	631	34	8,3	603	684
56	wie Nr. 55, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3	594	637	43	8,0	590	721
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56 mit 1,8 Mol-% $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}_2\text{O}$, 0,2 Mol-% CaO $\leftrightarrow \text{MgO}$	602	662	60	8,1	596	743
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3	592	636	44	8,3	605	745

Der T_g liegt in allen Fällen über dem T_g des Referenzglases, sowie auch über denen für Gläser mit einem Zusatz (z. B. 19,4 Mol-% CaO-Additiv (Nr. 28) oder 5,3 Mol-% „ 2SiO_2 “ substituiert Al_2O_3 (Nr. 45)). Durch die Mischung verschiedener Zusätze nimmt der T_g folglich zu. Für das Shirasu-Glas (Nr. 57) wurden in der Literatur [187] $T_g = 600$ °C mittels DSC gemessen, was in guter Übereinstimmung mit den eigenen Messwerten liegt. Für ein Glas ähnlicher Zusammensetzung wurde außerdem $T_{krist} = 900$ °C (bei gleicher Heizrate) [187] gemessen, was in guter Näherung zum hier gemessenen Wert liegt.

Wenn bereits nach der thermischen Entspannung der Gläser eine aus spinodaler Entmischung resultierende Mikrostruktur vorliegt, sollte sich dies über den Massenverlust bei der sauren Extraktion der entspannten Gläser nachweisen lassen (Tabelle 4.73). Im Vergleich zum 8/26/66-Glas wird für das Glas mit CaO- und Al_2O_3 -Zusatz ein deutlich geringerer Massenverlust durch die saure Extraktion bestimmt. Wird zusätzlich Fe_2O_3 zugesetzt, (Glas Nr. 55) nimmt der Massenverlust wieder zu.

Tabelle 4.73: Gravimetrie der sauren Extraktion hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Massenverlust (dm) nach saurer Extraktion (unter Standardbedingungen) der entspannten Gläser in Abhängigkeit der Mengen (X_{Additiv}) an zugesetztem Additiv. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (vgl. Tabelle 4.70).

Nr.	Bemerkung zur Glaszusammensetzung	$dm / \text{Ma.}\%$
54	8/26/66, 5,3 Mol-% $2 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, + 7,7 Mol-% CaO	3,2
55	8/26/66 + 19,4 Mol-% CaO & 5,3 Mol-% $2 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	3,7
56	wie Nr. 55 + 1,0 Mol-% Fe_2O_3	28,5

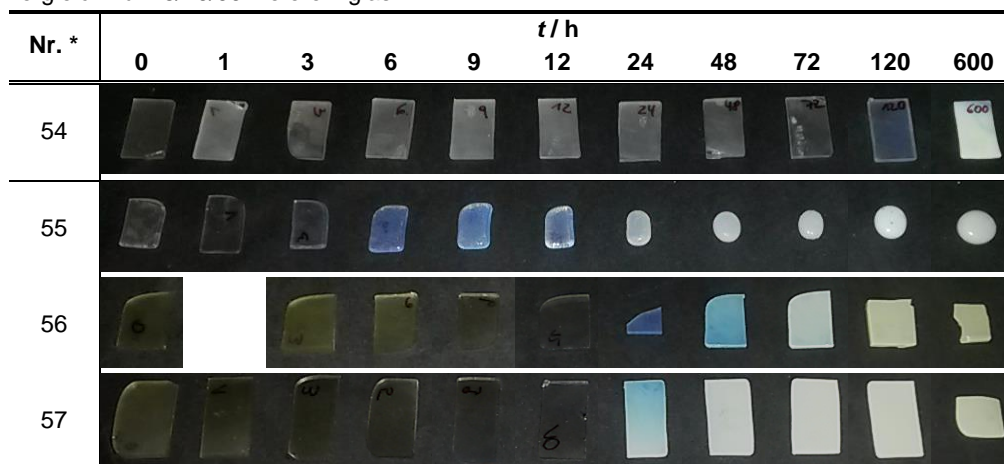
4.5.2 Mikrostrukturbildung in NBS-Glas mit mehreren Zusätzen

Einfluss auf die Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung

Zuerst wurde untersucht, wie die Mischung verschiedener Zusätze zu 8/26/66-Glas die Kinetik der Mikrostrukturbildung verändert, wieder u. a. durch das Auftreten von Trübung im Glas (Tabelle 4.74).

Tabelle 4.74: Zeitabhängigkeit der Trübung von NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen

nach Thermobehandlung bei 680 °C in Abhängigkeit der Zeit (t) und der Menge an Zwischenoxid als Substitutiv für Na_2O im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas.



* Nr. 54 8/26/66, 5,3 Mol-% „ 2 SiO_2 “ $\leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, + 6,7 Mol-% CaO

Nr. 55 8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO & 5,3 Mol-% „ 2 SiO_2 “ $\leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$

Nr. 56 wie 55, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3

Nr. 57 Shirasu-Glas, wie 56, 1,8 Mol-% $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}_2\text{O}$, 0,2 Mol-% CaO $\leftrightarrow \text{MgO}$

Insgesamt ist das Auftreten von Trübung im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas verzögert, was auf eine verlangsamte Kinetik der Mikrostrukturbildung hindeutet. Trübung wird aber in allen Materialien festgestellt. Auffällig ist nur, dass bei Glas Nr. 55 (CaO- und Al_2O_3 -Zusatz) gleichzeitig auch eine Verformung festzustellen ist.

Die Gläser wurden dann mittels Dilatometrie untersucht (Abbildung 4.105).

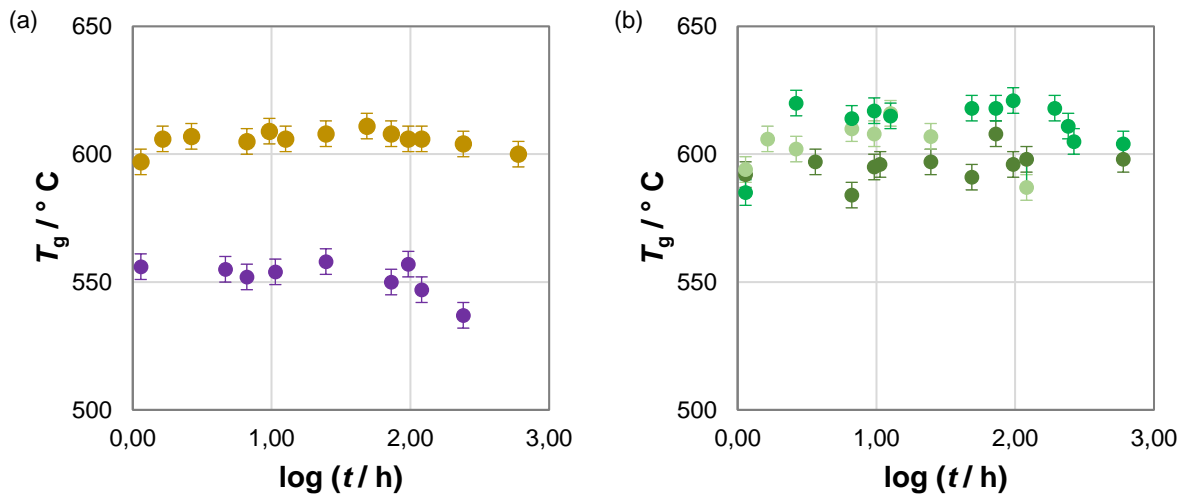


Abbildung 4.105: Zeitaufgelöster T_g nach Dilatometrie entmischter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

T_g in Abhängigkeit der Zeit ($\log(t/h)$) der Thermobehandlung bei 680 °C von (a) Glas (●) Nr. 54 und (●) Nr. 55 bzw. (b) (●) Nr. 56, (●) Nr. 57 und (●) Nr. 58.

Unter der Annahme, dass sich die Theorie von Stolyar *et al.* [64], der der T_g beim Übergang von der Mikrostrukturbildung durch spinodale Entmischung zu Ostwaldreifung absinkt, auch für diese Gläser anwenden lässt, könnte $t_{i,2}$ (Inkubationszeit bis zum Einsetzen der Ostwaldreifung als Strukturwachstumsprozess, also Zeitregime 2,) grob bestimmt werden (Tabelle 4.75).

Tabelle 4.75: Abgeschätzte Inkubationszeit des Zeitregime 2 der Mikrostrukturbildung thermobehandelter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Zeitspanne, innerhalb derer die Inkubationszeit $t_{i,2}$ des Zeitregimes 2 liegen, in Abhängigkeit der Menge an zuge-setztem CaO-Additiv zu 8/26/66-Glas nach Phasenseparation bei 680 °C. Zeitspanne abgeleitet aus den Ergebnissen der Dilatometrie. Angabe einer Zeitspanne, da aufgrund der Abstände der Messpunkte kein genauer Wert abgeleitet werden kann.

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	Zeitregime 2
		$t_{i,2} / h$
54	8/26/66, 5,3 Mol-% $2 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$, + 6,7 Mol-% CaO	24 - 96
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% $2 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$;	48 - 120
56	wie Nr. 55, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3	24 - 120
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56, mit 1,8 Mol-% $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}_2\text{O}$, 0,2 Mol-% CaO \leftrightarrow MgO	96 - 192
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe_2O_3	-

Bei den Gläsern Nr. 54 bis 57 entspricht der Zeitabschnitt, in dem $t_{i,2}$ liegen könnte auch dem Zeitabschnitt, in dem Trübung auftritt. Die Trends sind allerdings nicht so deutlich wie für NBS-Glas (bzw. in Glas Nr. 58 nicht vorhanden), die scheinbare auch im Rahmen des Fehlers liegen und sollte daher nicht überinterpretiert werden. Die $T_d - T_g$ -Differenz würde z. B. bei allen Gläsern mit mehreren Zusätzen darauf hindeuten, dass keine Phasenseparation auftritt, allerdings wurde eine Trübung beobachtet, so dass eine Anwendbarkeit der Theorie von Stolyar *et al.* [64] mindestens zweifelhaft ist.

Die Mikrostruktur einiger entmischter bzw. poröser Materialien in Abhängigkeit der Dauer der Thermobehandlung wird in Abbildung 4.106 gezeigt.

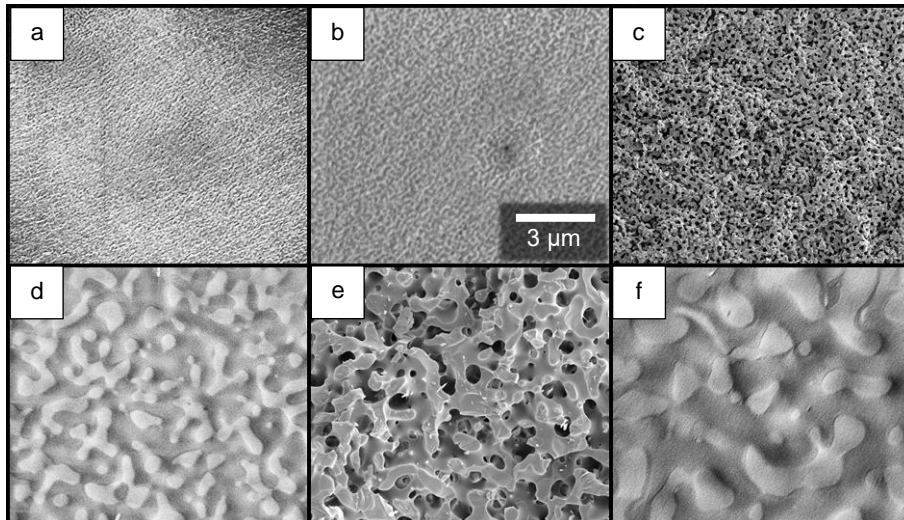


Abbildung 4.106: Mikrographen entmischter und poröser Materialien aus NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen.

(a, b, d & f) ESEM- und (c & e) REM-Bilder von phasensepariertem (und (c & d) selektiv extrahiertem) Shirasu-Glas (Nr. 57). Die Thermobehandlung wurde bei 680 °C für (a) 24 h, (b & c) 120 h und (d & e) 240 h und (f) 600 h durchgeführt. Die selektive Extraktion wurde unter Standardbedingungen durchgeführt. Die Größenskala gilt für alle Abbildungen.

Für alle Materialien kann eine typische Durchdringungsstruktur gezeigt werden, die aus spinodaler Phasenseparation resultiert. Die Phasen sind dabei sehr uniform, eine Verjüngung von Teilen des Silicaskellets, wie für 8/26/66 und 8/28/64-Glas mit 4,2 Mol-% CaO-Additiv, kann hier nicht beobachtet werden.

Aus den Mikrographen kann der durchschnittliche Phasendurchmesser (bzw. Porendurchmesser, sofern die Probe min. sauer extrahiert wurde) ermittelt werden. Durch die optimierten Bedingungen der alkalischen Behandlung (möglichst minimierte Porenaufweitung) wird an dieser Stelle angenommen, dass die Phasendurchmesser einer Probe mit dem Porendurchmesser nach der sauren und alkalischen Extraktion vergleichbar sind, v. a. beim recht groß gewählten Fehlerrahmen der Porendurchmesserbestimmung. Für einige Thermobehandlungszeiten sind die Gläser in Abbildung 4.106 auch vor und nach der Extraktion gezeigt und eine Auswertung bestätigt diese Annahme zumindest für diese Proben.

Abbildung 4.107 zeigt daher die Phasen- bzw. Porendurchmesser in Abhängigkeit der Dauer der Thermobehandlung. Tabelle 4.76 gibt die daraus berechneten Parameter des Zeit-Potenz-Gesetz an. Nakashima und Kuroki [28] berechneten das Zeit-Potenz-Gesetz nach Gleichung 4.3:

$$d_p = 2 * K' * t^{0,5} \quad (4.3)$$

mit der Konstante

$$K' = 2 * V_P * K_{\beta=0,5} * \exp\left(\frac{-E_A}{R * T}\right) \quad (4.4)$$

die u. a. das Porenvolumen V_P , die Aktivierungsenergie der Diffusion (/ des Mikrostrukturbildungsprozesses) E_A und die Konstante $K_{\beta=0,5}$ enthält. Daraus ergibt sich nach [28] das Zeit-Potenz-Gesetz (4.5)

$$d_p = 2 * K' * t^{0,5} - S \quad (4.5)$$

das zum Vergleich auch in Abbildung 4.107 gezeigt wird.

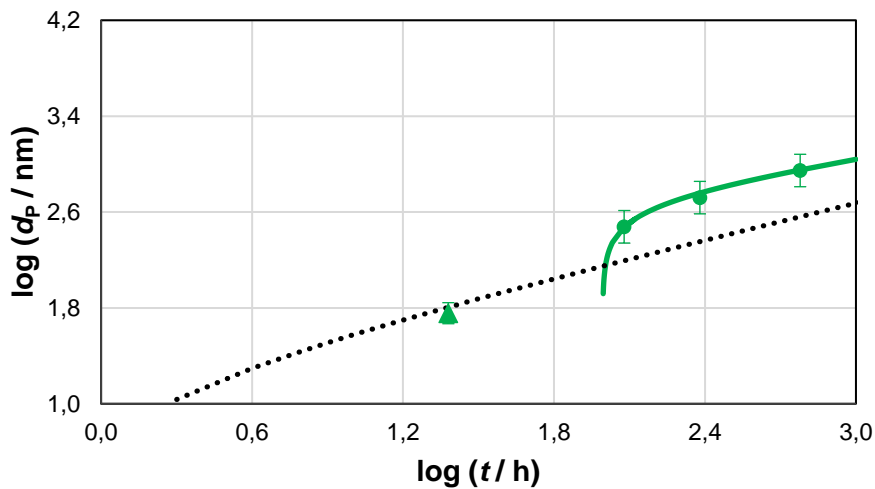


Abbildung 4.107: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze entmischter Shirasu-Gläser (Nr. 57). Porendurchmesser (d_p) in Abhängigkeit der Thermobehandlungszeit t von Shirasu-Glas (Nr. 57) für eine Thermobehandlung bei (grün) 680 °C und Extraktion unter Standardbedingungen. Porendurchmesser im Zeitregime (▲) 1c bzw. (●) 2. Außerdem Anpassung der Ergebnisse mittels Zeit-Potenz-Gesetz im (—) Zeitregime 2 (Gleichung 4.1 (s. Kapitel 4.2.3, S. 132)). Zum Vergleich (·····) Zeit-Potenz-Gesetz nach Gleichung 4.5 für Shirasu-Glas Nr. 57 für eine Thermobehandlung bei 700 °C [28]. Phasendurchmesser für Glas Nr. 57 nach REM und Porendurchmesser nach Extraktion unter Standardbedingungen mittels REM bzw. Quecksilberporosimetrie [28].

Tabelle 4.76: Berechnete Parameter der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung entmischter Shirasu-Gläser (Nr. 57)

nach isothermer Behandlung, berechnet nach Gleichung 4.1 (s. Kapitel 4.2.3, S. 132) für Ergebnisse dieser Arbeit und Gleichung 4.5 nach [28] nach Thermobehandlung bei 680 °C. Rote Schrift steht für Erwartungswerte, die nicht überprüft werden konnten.

Thermobehandlung bei		680 °C	700 °C
		Ergebnisse für Glas Nr. 57 nach	
Zeitregime	Parameter	Abbildung 4.107 (eigene)	[28]
1c	β_{1c}	0,50	0,50
	$t_{i,1c} / h$	96,0 - 98,4	-
	$K_{G,1c}$	-	-
	K'	-	76,2
	S	-	53,4
2	β_2	$0,35 \pm 0,02$	-
	$t_{i,2} / h$	98,4	-
	$K_{G,2}$	101,3	-

Die Anpassung der Ergebnisse zeigt, dass auch im Shirasu-Glas (Nr. 57) ein Übergang von spinodaler Entmischung zur Ostwaldreifung als dominierender Phasenwachstumsmechanismus auftritt. Aus der Anpassung konnte $t_{i,2} = 98,4$ h berechnet werden. Auch wenn die Ergebnisse der Dilatometrie nicht überinterpretiert werden sollte, liegt dieser Wert innerhalb der Zeitrahmens für $t_{i,2}$, der durch Dilatometrie zuvor ermittelt wurde und deutlich über dem $t_{i,2}$, der zuvor für das Referenzglas bestimmt wurde. Es sollte aber darauf hingewiesen werden, dass

die Aussagekraft einer solchen Anpassung aufgrund der geringen Anzahl an Messpunkten begrenzt ist.

Einfluss auf den Temperaturbereich der Mischungslücke

Auch für diese Gläser wurde der Temperaturbereich durch auftretende Trübung nach Thermobehandlung mit einem Temperaturgradienten bestimmt (Tabelle 4.77).

Tabelle 4.77: Ergebnisse nach DSC und T-Gradientenanalyse von NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen.

Temperaturbereich in dem eine leichte Trübung oder starke Trübung abhängig von der Glaszusammensetzung festgestellt werden kann. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (siehe Kapitel 1.3, vgl. Tabelle 4.70). Thermische Behandlung mit Temperaturgradienten für 24 h. Zum Vergleich T_{endo} nach DSC. Graue Linien dienen nur der besseren Übersichtlichkeit.

Nr.	Bemerkung zur Glaszusammensetzung	T_{endo} / °C	Temperaturbereich (/ °C) in dem eine	
			leichte Trübung bzw.	vollständige Trübung beobachtet wird
55	8/26/66 + 19,4 Mol-% CaO & 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	684	665-705	-
56	wie Nr. 55 + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	721	660-690 740-750	690-740
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56 mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	743	660-680 740-750	680-740
58	wie Nr. 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	745	615-650 740-750	650-740

Der Temperaturbereich in dem eine Trübung beobachtet wird, ist für alle Gläser ähnlich und entspricht ungefähr dem für Shirasu-Glas angegebenen Temperaturbereich der Phasenseparation [187]. Durch den Zusatz von Fe₂O₃ zu Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-Glas erweitert sich dieser mit steigender Menge an Fe₂O₃. Auch hier kann allerdings angenommen werden, dass Phasenseparation ab $T > T_g$ auftreten kann.

T_{endo} liegt im Rahmen der Fehler innerhalb des Temperaturbereichs, für den jeweils eine vollständige Trübung der Gläser beobachtet wurde. Innerhalb dieses Temperaturbereichs sollte auch T_{opt} liegen. Da T_{endo} als Beginn der Rückvermischung (Onset des Signals der DSC) interpretiert wird und eine maximale Phasenwachstumsrate bei T_{opt} unmittelbar vor der einsetzenden Rückvermischung liegt, sollten für T_{endo} und T_{opt} auch, im Rahmen des Messfehlers, ähnliche Werte erhalten werden.

Tabelle 4.78 zeigt das Auftreten optischer Trübung in den Gläsern nach Thermobehandlung für 120 h bei unterschiedlichen Temperaturen

Die Ergebnisse entsprechen im Wesentlichen den in Tabelle 4.77 gezeigten Ergebnissen. Z. T. tritt eine Trübung schon bei geringeren Temperaturen auf, was auf die längere Behandlungszeit zurückzuführen ist.

Tabelle 4.78: Trübung hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen

vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und Glaszusammensetzung. Betrachtet wurden jeweils Scheiben mit einer Dicke von 1 mm. „Leichte Trübung“ steht für Opaleszenz (bläulicher Schimmer durch Beugung des Lichts), „vollständige Trübung“ für Opazität (Undurchsichtigkeit durch Streuung des Lichts). Leere Zellen bedeuten, dass die Probe nicht hergestellt wurde.

Nr.	Bemerkung zur Glaszusammensetzung	Trübung nach Thermobehandlung für 120 h bei			
		630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
54	8/26/66 + 6,7 Mol-% CaO & 5,4 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	keine	leicht	vollständig	
55	8/26/66 + 19,4 Mol-% CaO & 5,4 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	keine	vollständig	vollständig	keine
56	wie Nr. 55 + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	keine	vollständig	vollständig	
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56 mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	leicht	vollständig	vollständig	keine
58	wie Nr. 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	leicht	vollständig	vollständig	

Einfluss auf die Eigenschaften und Mikrostruktur phasenseparierter NBS-Gläser

Der amorphe Zustand der Materialien wurde wieder mittels XRD überprüft (Tabelle 4.79 und Abbildung 4.108, nächste Seite).

Tabelle 4.79: Phasenanalyse thermisch behandelter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Kristalline Phasen in den hergestellten Gläsern vor und nach Thermobehandlung in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung und der Menge an zugesetztem Additiv. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (siehe Kapitel 1.3, vgl. Tabelle 4.70). Graue Schrift steht für eine sehr geringe Ausprägung der Kristallpeakintensität. Leere Zellen bedeuten, dass die Probe nicht hergestellt wurde.

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	Kristalline Phasen nach Thermobehandlung für 120 h bei				
		(keine)	630 °C	680 °C	730 °C	750 °C
54	8/26/66, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃ , + 7,7 Mol-% CaO	-	-	-	-	-
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-
56	wie 55, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-
57	Shirasu-Glas, wie 56 mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	-	-	-	CaSiO ₃	-
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-

Die Gläser waren röntgenamorph, maximal kleine Anteile kristalliner Phasen wurden nachgewiesen (Glas Nr. 57).

Auch bei diesen Gläsern soll der T_g der Gläser vor und nach der Phasenseparation gemessen und verglichen werden (Abbildung 4.109). Für die Gläser zeigen sich unterschiedliche Ergebnisse: Bei den CaO- und Al₂O₃-haltigen Gläsern werden unterschiedliche Trends gemessen, die nicht mit den Beobachtungen zum Auftreten von Trübung korrelieren. Anders bei den Gläsern, die noch weitere Komponenten enthalten: Hier nimmt der T_g bei Temperaturen der Thermobehandlung von ≥ 680 °C ab, also dann, wenn auch Trübung beobachtet wurde. Die Theorie von Stolyar *et al.* [166] zum Absinken des T_g bei der Phasenseparation scheint auf solche Gläser nicht übertragbar und wird daher nicht diskutiert.

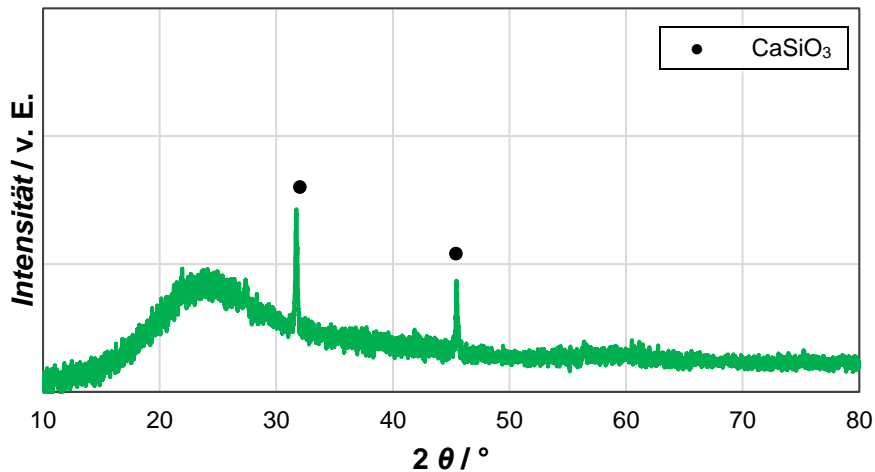


Abbildung 4.108: Diffraktogramm und Phasenanalyse von entmischem Shirasu-Glas (Nr. 57) (—) nach Thermobehandlung bei 730 °C für 120 h. Gemessen wurde mit Cu-K α -Strahlung.

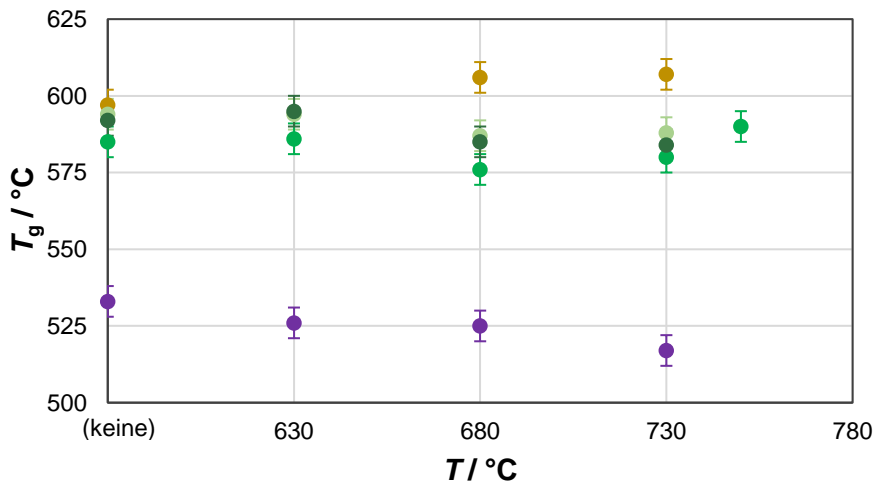


Abbildung 4.109: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung von NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen.

Thermobehandlung für 120 h bei T von Glas (●) Nr. 54, (●) Nr. 55, (●) Nr. 56, (●) Nr. 57 bzw. (●) Nr. 58. Die Skalierung der x-Achse entspricht zwischen „keine“ und $T = 580$ °C keiner Skalierung, ist allerdings zur besseren Veranschaulichung der Trends vor und nach der Thermobehandlung so dargestellt.

Für einige Gläser (beispielhaft ein entmischendes Na₂O-CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-Glas (Nr. 55) und ein Shirasu-Glas (Nr. 57)) wurde mittels ¹¹B-MAS-NMR das [BO₄]/[BO₃]-Verhältnis bestimmt (Abbildung 4.110, nächste Seite).

Die Abnahme der Signalintensität in Gläsern mit mehreren Zusätzen für drei- ($\delta = -18$ bis -7 ppm [251]) und vierfach koordiniertes Bor ($\delta = 0$ ppm [251]) kann durch den insgesamt sinkenden B₂O₃-Gehalt erklärt werden. Die „Schultern“ der Peaks sind auf NBOs in den [BO_x]-Gruppen zurückzuführen. Die Signalspitze für dreifach-koordiniertes Bor verschiebt sich leicht zu niedrigeren ppm, was darauf hindeutet, dass mehr [BO₃]-Gruppen NBOs aufweisen. Da deutlich mehr Netzwerk wandler als im Referenzglas vorhanden sind, lässt sich das auf eine Depolymerisierung des Netzwerks zurückführen. Aus den Ergebnissen wurde der Anteil der [BO₄]-Gruppen an den gesamten [BO_x]-Gruppen berechnet (Tabelle 4.80).

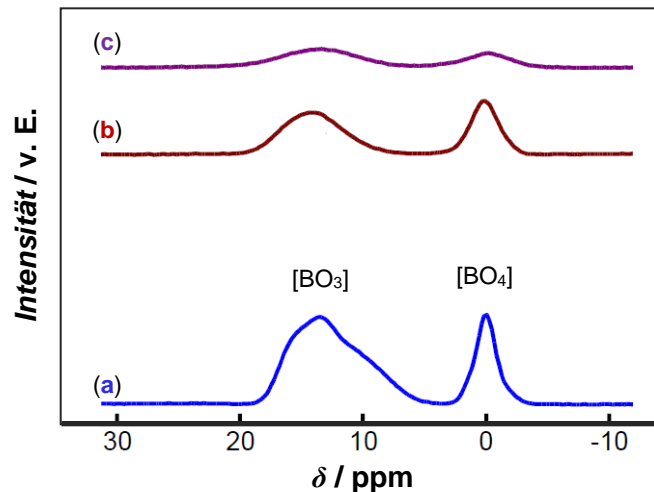


Abbildung 4.110: ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen.

Spektren der chemischen Verschiebung δ von (a) 8/26/66-Referenzglas (Nr. 8), Glas (b) Nr. 55 und (c) Nr. 57 nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h. Die Spektren wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Zuordnung der Peaks nach [38, 180, 250].

Tabelle 4.80: Berechnung $[\text{BO}_4]/([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$ aus den ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen

aus den in Abbildung 4.110 gezeigten ^{11}B -MAS-NMR-Spektren in Abhängigkeit der Zusammensetzung nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (siehe Kapitel 1.3, vgl. Tabelle 4.70). Der Standardfehler liegt bei $\pm 0,1\%$, der Maximalfehler bei $\pm 1,0\%$.

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	$[\text{BO}_4]/([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4]) / \%$
8	8/26/66	26,5
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO & 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	37,8
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56, +1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃ , 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	31,7

Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass der Anteil von $[\text{BO}_4]$ -Gruppen im Glas zunimmt, wenn mehrere Zusätzen (CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃, ggf. K₂O & MgO) zum 8/26/66-Glas zugegeben werden. Im CaO- und Al₂O₃-haltigen NBS-Glas (Nr. 55) wird sogar der größte Anteil an $[\text{BO}_4]$ -Gruppen aller in dieser Arbeit untersuchten Proben gemessen, obwohl das Glas nur Phasenseparation in einem sehr geringen Temperaturbereich zeigt.

Die Koordination von Aluminium wurde mittels ^{27}Al -MAS-NMR bestimmt (Abbildung 4.111, Tabelle 4.81, nächste Seite). Die Ergebnisse gleichen im Wesentlichen denen, die schon für 8/26/66-Glas mit Al₂O₃-Zusatz gezeigt wurden (siehe Kapitel 4.4.2): Im Wesentlichen werden $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen gebildet. Interessanterweise werden aber auch höher koordinierte $[\text{AlO}_x]$ -Gruppen gebildet, obwohl dies nach Zheng *et al.* [181] nur in Gläsern mit $X_{\text{Na}_2\text{O}} > X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ zu beobachten sein sollte. Dass überhaupt ein Ergebnis für 8/26/66-Glas erhalten wurde, liegt daran, dass Al₂O₃ eine Verunreinigung des eingesetzten Quarzmehls ist.

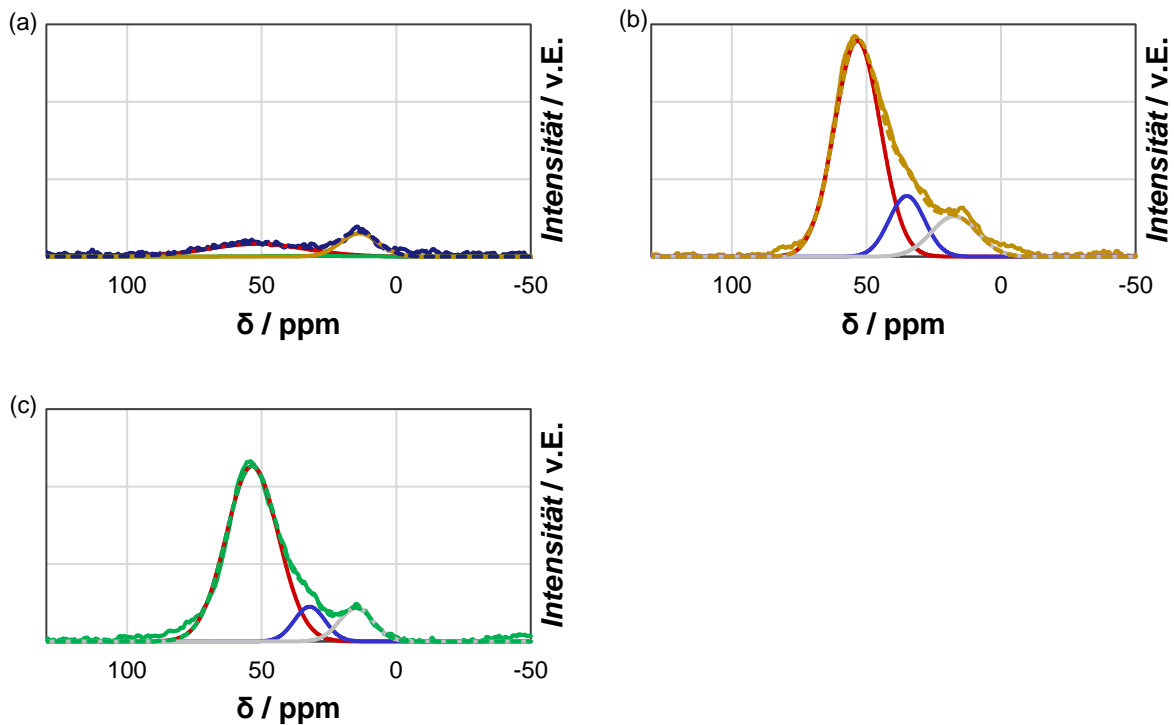


Abbildung 4.111: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen.

Spektren der chemischen Verschiebung δ von (a, —) 8/26/66-Referenzglas (Nr. 8), (b, —) Glas Nr. 55 und (c, —) Nr. 57 nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h. In (a – c) außerdem Teilspektren für (—) $[\text{AlO}_4]$, (—) $[\text{AlO}_5]$ und (—) $[\text{AlO}_6]$ sowie (- - -) Summenfunktion dieser Teilspektren. Teilspektren durch Dekonvolution mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Zuordnung der Struktureinheiten für Teilspektren nach [38, 180, 250].

Tabelle 4.81: Berechnung Anteil $[\text{AlO}_x]$ aus den ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen

$[\text{AlO}_x]/([\text{AlO}_4] + [\text{AlO}_5] + [\text{AlO}_6])$ ($x = 4, 5, 6$; in %) berechnet aus den in Abbildung 4.111 gezeigten ^{11}B -MAS-NMR-Spektren in Abhängigkeit der Glaszusammensetzung. Die Gläser wurden vor der Messung bei 680 °C für 120 h thermisch behandelt. Anteile ermittelt durch Dekonvolution des Gesamtspektrums in Teilspektren mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	Anteil $[\text{AlO}_4]$ / $[\text{AlO}_5]$ / $[\text{AlO}_6]$ ($x = 4, 5, 6$; in %)
8	8/26/66	57 / 3 / 40
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO & 5,3 Mol-% $2 \text{ SiO}_2 \leftrightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$	71 / 16 / 13
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56, +1,0 Mol-% Fe_2O_3 , 1,8 Mol-% $\text{Na}_2\text{O} \leftrightarrow \text{K}_2\text{O}$, 0,2 Mol-% $\text{CaO} \leftrightarrow \text{MgO}$	81 / 9 / 10

Es soll an dieser Stelle nochmals daran erinnert werden, dass ein kleiner Peak auch im 8/26/66-Referenzglas gemessen und auf die Verunreinigung des eingesetzten Quarzmehls durch Al_2O_3 zurückgeführt wurde.

Die Mikrostruktur wurde auch für diese Materialien charakterisiert (Tabelle 4.82).

Tabelle 4.82: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Porendurchmesser (d_p), Porenvolumen (V_p) und spezifische Oberfläche (A_{spez}) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit Zusammensetzung und Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (siehe Kapitel 1.3, vgl. Tabelle 4.70). Alle Proben wurden vor der Messung (keine Thermobehandlung) in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h bzw. (alle thermisch behandelten Gläser) unter Standardbedingungen extrahiert. Daten nach (rote Schrift) Stickstoffadsorption bzw. (alle anderen) Quecksilberporosimetrie. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Trübung zu beobachten war (8/26/66-Glas + 6,0 Mol-% Fe₂O₃ war zu stark gefärbt um eine Trübung zu beobachten). Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	Mikrostrukturdaten in Abhängigkeit der Bedingungen der Thermobehandlung (T / t)														
		(keine) entspannt			630 °C / 120 h			680 °C / 120 h			730 °C / 120 h			750 °C / 120 h		
		d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹	d_p / nm	V_p / cm ³ ·g ⁻¹	A_{spez} / m ² ·g ⁻¹
8	8/26/66	24	0,4	65	408	0,5	<10	1948	0,7	<10	7778 / 52418	0,9	<10	96	0,7	66
54	8/26/66, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃ , + 7,7 Mol-% CaO	3	0,2	285	25	<0,1	<10	14	<0,1	10	3	<0,1	<10			
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	-	-	-	18	0,5	502 / 20846	n.b.	0,5	<10	271 / 22417	0,8	<10	-	-	-
56	wie 55, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	3	<0,1	134	20	0,5	406	270	0,4	27	2711	0,4	<10			
57	Shirasu-Glas, wie 56, mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	3	0,2	453	32	0,3	186	300	0,7	25	3170	0,5	<10	19	0,1	26
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	-	-	-	48	0,3	220	371	0,5	11	3721	0,4	<10			

Die Daten zeigen sehr unterschiedliche Ergebnisse. Die Porenvolumina und spezifischen Oberflächen für CaO-, Al₂O₃- und Fe₂O₃-haltige Gläser (Nr. 55 bis 58) entsprechen den Erwartungen aus der Literatur für Shirasu-Gläser [10, 28, 62]. Das Porenvolumen ist geringer als im 8/26/66-Referenzglas, die Materialien aber im alkalischen geringer löslich als NBS-Gläsern [187]. Dadurch werden die Ergebnisse etwas verzerrt, der geringere Massenausgang bei der alkalischen Extraktion wirkt sich allerdings auf den Porendurchmesser geringer aus ($dm \sim 2r$) als auf das Porenvolumen ($dm \sim r^2$). Der für die Betrachtung der Porendurchmesser gewählte Fehlerrahmen sollte dies zur Genüge mit beachten.

Im Allgemeinen kann gesagt werden, dass der Trend zur Phasenseparation mit (gleichzeitigem) CaO- und Al₂O₃-Zusatz (Gläser Nr. 54 und 55) im Vergleich zum Referenzglas abnimmt. Wird dann zusätzlich Fe₂O₃ zum Glas zugesetzt (Gläser Nr. 56 bis 58), steigt der Porendurchmesser mit steigendem Gehalt wieder an. Dabei ist der Trend umgekehrt zu reinem 8/26/66-Glas mit Fe₂O₃-Zusatz: Hier nahm der Porendurchmesser (sofern keine Kristallisation auftrat) mit steigendem Fe₂O₃-Gehalt ab. Unter bestimmten Bedingungen der Thermobehandlung können sehr große Porendurchmesser bestimmt werden, die den „Schichtporen“ zuzuordnen sind, die z. T. auch schon für andere Glassysteme gezeigt wurden.

Sofern die Porosität nach Thermobehandlung bei mindestens drei verschiedenen Temperaturen untersucht wurde, konnte auch die Aktivierungsenergie aus dem Arrhenius-Plot berechnet werden (Abbildung 4.112 und Tabelle 4.83).

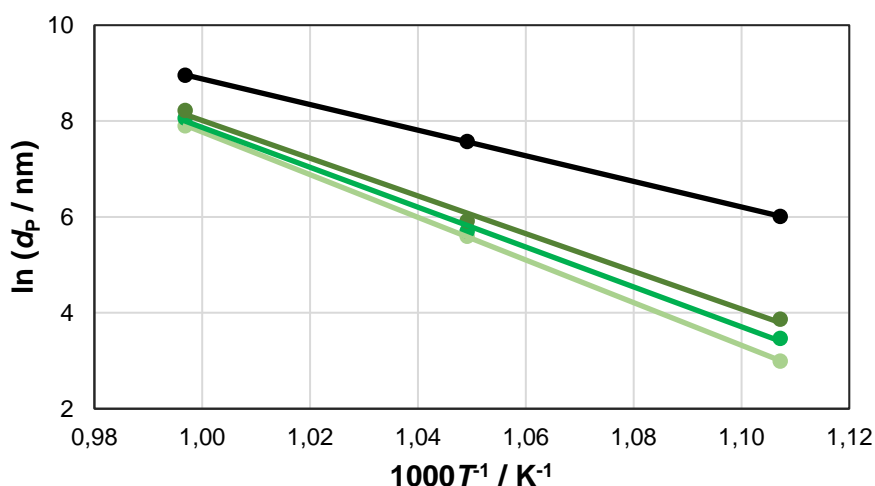


Abbildung 4.112: Arrhenius-Plot aus Mikrostrukturdaten entmischter NBS-Gläser mit Erdalkali-Additiven.

Arrhenius-Plot: Mittlerer Porendurchmesser (d_p) als Funktion der reziproken Temperatur ($1/T$) von (●) Glas Nr. 8 (8/26/66-Referenzglas), (●) Nr. 56, (●) Nr. 57 (Shirasu-Glas) bzw. (●) Nr. 58 nach Phasenseparation für 120 h bei der angegebenen Temperatur und selektiver Extraktion. Zusätzlich (—, alle Farben) Trendlinie der Anpassung der jeweiligen Ergebnisse. Die Gläser wurden unter Standardbedingungen extrahiert.

Tabelle 4.83: Aus dem Arrhenius-Plot berechnete Aktivierungsenergie der Entmischung von NBS-Gläser mit Erdalkali-Additiven.

Arrhenius-Plot s. Abbildung 4.112.

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	E_A / kJmol ⁻¹
8	8/26/66-Referenzglas	230 ± 10
56	wie 55, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	370 ± 20
57	Shirasu-Glas, wie 56, mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	350 ± 20
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	330 ± 20

Die Aktivierungsenergie der Strukturbildungsprozesse in den Gläsern mit mehreren Zusätzen liegt deutlich höher als im 8/26/66-Referenzglas. Es deutet sich ein Trend an, dass die Aktivierungsenergie von Glas Nr. 56 zu Nr. 58, also mit steigender Anzahl bzw. Konzentration der Zusätze sinkt. In der Literatur [28] wird für Glas Nr. 57 eine Aktivierungsenergie von $\sim 590 \text{ kJ mol}^{-1}$ angegeben, deutlich höhere Werte also, als hier ermittelt. Die Ergebnisse für NBS-Gläser nur mit CaO- bzw. Al_2O_3 -Zusatz weisen aber immer auf eine niedrigere Aktivierungsenergie i. Vgl. zum Referenzglas hin (s. Kap. 4.3.1, S. 147). Dass für die Shirasu-Gläser Nr. 56, 57 und 58 also höhere Aktivierungsenergien gemessen werden, ist also auf die zunehmende Komplexität der Einflüsse zurückzuführen. So wird schon in [28] darauf hingewiesen, dass die Kombination von CaO- und Al_2O_3 -Zusatz zu NBS dazu führt, dass ganz andere Strukturen gebildet und der Bereich der Mischungslücke erheblich geändert werden (s. Kap. 2.3.3, S. 45ff.).

Aussagen zur Aktivierungsenergie für viskoses Fließen können für diese Gläser nicht getroffen werden. Die Ergebnisse für NBS-Gläser mit CaO-Zusatz weisen aber immer auf eine höhere Aktivierungsenergie hin (s. Kap. 4.3.1, S. 145). Geringen Mengen Eisenoxid im Glas sollten einerseits zu leicht sinkenden Aktivierungsenergien führen, wie die Ergebnisse für NBS-Glas mit 0,8 Mol-% Fe_2O_3 -Zusatz zeigen (s. Kap. 4.4.1, S. 175), andererseits wurde auf die Komplexität der Wechselwirkungen ja schon hingewiesen. Diese zeigen sich nicht zuletzt auch in den zuvor gezeigten Unterschieden der Ergebnisse für Glas Nr. 55 und Nr. 56 (entspricht Nr. 55 mit Zusatz von 1,0 Mol-% Fe_2O_3), z. B. in der unterschiedlichen Änderung des T_g durch Thermobehandlung und der stark unterschiedlichen Phasenwachstumsrate bei gleicher Thermobehandlung; außerdem zeigen NBS-Gläser mit Fe_2O_3 -Zusatz eine hohe Kristallisationsneigung, die Gläser Nr. 56, 57 und 58 aber nicht. In jedem Fall liegen die Aktivierungsenergien für viskoses Fließen Gläser mit nur einem Zusatz aber unterhalb der bestimmten Aktivierungsenergie. Schichtporen werden für NBS-Gläser mit kombiniertem CaO- und Al_2O_3 -Zusatz gezeigt, nicht aber für solche, die zusätzlich min. Fe_2O_3 enthalten (Nr. 56, Nr. 57, Nr. 58) Eine tiefere Betrachtung des komplexen Zusammenhangs der Einflüsse mehrerer Zusätze auf die Eigenschaften der Gläser führt an dieser Stelle im Hinblick auf die Zielstellung der Arbeit aber zu weit, da insgesamt geringere Porengrößen als im 8/26/66-Referenzglas gemessen werden. Daher wird dies im Folgenden auch nicht eingehender diskutiert.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Phasen, wurde diese mittels ICP-OES oder EDX untersucht (Tabelle 4.84, nächste Seite) und wird mit Literaturergebnissen [28, 29] verglichen (siehe Tab. 2.4, S. 49).

Die lösliche Phase der entmischten Shirasu-Gläser enthält erwartungsgemäß große Mengen der Alkali-, Erdalkali- und Zwischenoxiden. Tatsächlich wird in der unlöslichen (SPG-)Phase auch eine solch große Menge an CaO gemessen, dass die Ladungsdefizite der enthaltenen $[\text{AlO}_x]$ -Gruppen kompensiert werden können. In 8/26/66-Glas mit CaO-Zusatz wurde dagegen kaum CaO im porösen Glas nachgewiesen. Gleichzeitig wird eine geringere Menge an Alkalioxiden im porösen Shirasu-Glas gemessen. Insgesamt kann hier davon gesprochen werden, dass ein poröses Alumosilicat gebildet wird; bei Al_2O_3 -haltigem 8/26/66-Glas wurde dagegen kaum Al_2O_3 in der unlöslichen Phase nachgewiesen.

Tabelle 4.84: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.

Bei der Extraktion gelöster Massenanteil (d_m nach Gravimetrie) und Phasenzusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$ nach ICP-OES, bzw. (rote Schrift) EDX) der hergestellten Gläser in Abhängigkeit der Zusammensetzung und Bedingungen der Thermobehandlung wie angegeben. Die „Bemerkung zur Zusammensetzung“ beschreibt, wie die Glaszusammensetzung berechnet wurde (siehe Kapitel 1.3, vgl. Tabelle 4.70). Alle Proben wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert. Grau unterlegte Zellen weisen darauf hin, dass für diese Proben keine Tribung zu beobachten war. Konzentration auf die angegebenen Oxidationsstufen der Elemente umgerechnet. Graue Trennlinien dienen nur zur besseren Übersichtlichkeit. Leere Zellen stehen für Parameter, die bei der entsprechenden Probe nicht angewendet wurden.

Nr.	Bemerkung zur Zusammensetzung	Phase	gelöster Massenanteil (d_m in Ma.-%) und Zusammensetzung ($X_{\text{Komponente}}$) in Abh. der Bedingungen der Thermobehandlung (T/t)																		
			(keine) entspannt						630 °C / 120 h												
			d_m	X_{Na2O}	X_{B2O3}	X_{SiO2}	X_{K2O}	X_{MgO}	X_{CaO}	X_{Al2O3}	X_{Fe2O3}	d_m	X_{Na2O}	X_{B2O3}	X_{SiO2}	X_{K2O}	X_{MgO}	X_{CaO}	X_{Al2O3}	X_{Fe2O3}	
54	8/26/66, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃ , + 7,7 Mol-% CaO	löslich	-	16,3	43,4	11,8	-	-	19,7	8,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO & 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	löslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-
56	wie 55, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	löslich	56,1	18,4	44,9	5,5	-	-	21,5	9,0	0,7	45,1	16,7	45,8	4,9	-	-	17,7	13,4	1,6	-
57	wie 56, 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	löslich	28,5	-	-	-	-	-	-	-	-	43,5	13,0	41,7	10,2	2,9	1,9	22,1	7,6	0,6	-
	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	unlöslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15,9	< 0,1	5,2	68,9	1,7	< 0,1	18,1	4,8	1,3	-
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	löslich	-	-	-	-	-	-	-	-	-	25,8	-	-	-	-	-	-	-	-	-
			wie oben, aber 680 °C / 120 h						wie oben, aber 730 °C / 120 h												
54	8/26/66, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃ , + 7,7 Mol-% CaO	löslich	4,8	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
55	8/26/66, + 19,4 Mol-% CaO & 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃	löslich	32,0	15,2	51,8	5,9	-	-	10,6	16,5	-	55,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	wie 55, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	unlöslich	-	5,3	8,1	61,3	-	-	24,42	0,87	-	3,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
57	wie 56, 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO	löslich	34,1	6,8	30,2	18,1	1,1	3,1	38,0	2,4	1,1	44,5	6,2	30,2	17,6	0,9	3,3	38,9	2,5	0,4	-
	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	unlöslich	-	4,2	15,3	59,0	2,8	< 0,1	9,8	7,9	0,9	4,2	2,0	n.b.	84,2	2,0	0,1	4,8	6,8	0,1	-
58	wie 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃	löslich	39,1	-	-	-	-	-	-	-	-	36,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-

4.6 Laminiertes Glasmonolith aus (chemisch modifizierten) NBS-Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung

Herstellung und Charakterisierung eines Monolithen durch schichtweises Gießen

Basierend auf den zuvor gezeigten Ergebnissen wurden drei Gläser unterschiedlicher Zusammensetzung ausgewählt, die einen ähnlichen α_{TE} aufweisen, gleichzeitig aber deutlich unterschiedliche Mikrostrukturen, wenn diese unter vergleichbaren Bedingungen thermisch behandelt werden. Ausgewählt wurden die Gläser Nr. 5, Nr. 29 und Nr. 34, da diese einen $\alpha_{TE} = 5,25 \pm 0,15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ aufweisen.

In [9] wurde ein Glasmonolith durch Eintauchen in eine andere Glasschmelze mit einer dünnen Glasschicht überfangen. In dieser Arbeit wurde im Gegensatz dazu ein laminiertes Glaskörper durch sequentielles Gießen von Gläsern unterschiedlicher Glassysteme in Form von übereinanderliegenden Schichten realisiert. Abbildung 4.113 zeigt den so hergestellten, laminierten Glasmonolithen.



Abbildung 4.113: Bild eines hergestellten, laminierten Glasmonolithen
(hier nach Formgebung I) aus (v. u. n. o.) Glas Nr. 5, Nr. 34 und Nr. 29.

Es konnte ein stabiler, laminiertes Glasmonolith erhalten werden. Die Schicht aus CaO-haltigem Glas (Nr. 29) zeigt wieder eine Trübung durch Vorentmischung. Der Glasmonolith war so stabil, dass nach thermischer Entspannung eine Formgebung durch Sägen und Ausbohren möglich war.

Die ausgebohrten Glaszylinder konnten mittels Dilatometrie untersucht werden und die Ergebnisse sind im Vergleich zu den einzelnen Gläsern in Abbildung 4.114 dargestellt. Der T_g des laminierten Glasmonolithen entspricht näherungsweise dem T_g von Glas Nr. 5 bzw. Nr. 29. Der T_d des laminierten Glasmonolithen liegt nahe den T_d von Glas Nr. 5 und Nr. 29. Zum Vergleich wurde versuchsweise eine (simulierte) „Messkurve“ des laminierten Glasmonolithen aus dem Mittelwert der Summe der Messkurven der Einzelgläser nach den Gleichungen 4.6 (für $T < T_d$ von Glas Nr. 34) und 4.7 (für $T > T_d$ von Glas Nr. 34) berechnet. Die unterschiedlichen Temperaturbereiche der Gleichung sind dadurch begründet, dass die Dilatometrie für Glas Nr. 34 nur bis $T = 515 \text{ °C}$ gemessen wurde und nicht im vollen Temperaturbereich mit in die Berechnung einbezogen werden kann.

$$dI/I_0 = ((dI_{\text{Glas_Nr.5}}/I_{0,\text{Glas_Nr.5}}) + (dI_{\text{Glas_Nr.29}}/I_{0,\text{Glas_Nr.29}}) + (dI_{\text{Glas_Nr.34}}/I_{0,\text{Glas_Nr.34}})) \cdot \frac{1}{3} \quad (4.6)$$

$$dI/I_0 = ((dI_{\text{Glas_Nr.5}}/I_{0,\text{Glas_Nr.5}}) + (dI_{\text{Glas_Nr.29}}/I_{0,\text{Glas_Nr.29}})) \cdot 0,5 \quad (4.7)$$

Die so simulierte „Messkurve“ weist ähnliche charakteristische Werte (α_{TE} , beide T_g und T_d) wie die Messung der Dilatometrie des laminierten Glasmonolithen auf. Trotz unterschiedlicher

α_{TE} , für $T > \sim 450$ °C konnte durch die thermische Entspannung ein stabiler, spannungsfreier Monolith erhalten werden.

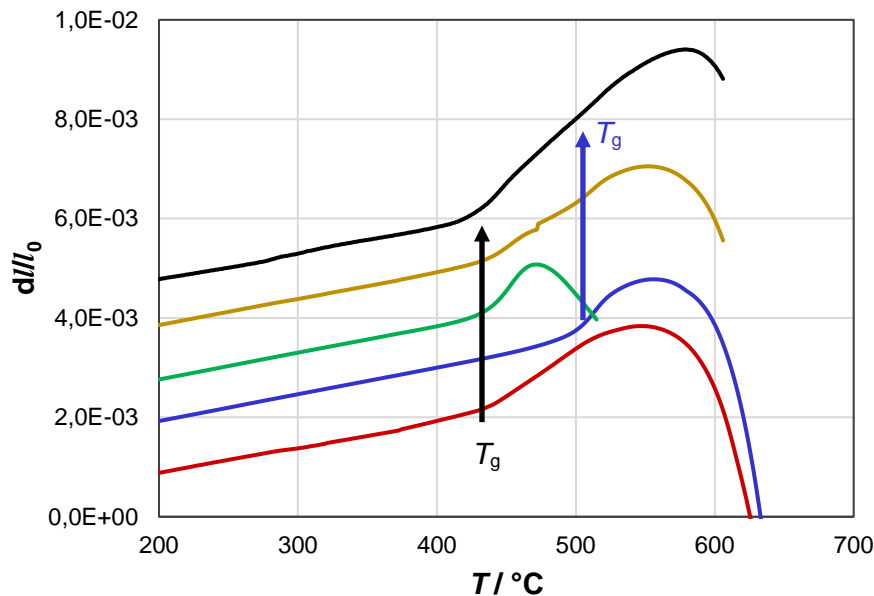


Abbildung 4.114: Berechnete und gemessene Dilatometrie des laminierten Glasmonolithen

(unkorrigierte Ergebnisse) des (—) laminierten Glasmonolithen und zum Vergleich von Glas (—) Nr. 5, (—) Nr. 29 und (—) Nr. 34. (—) zeigt den Mittelwert der Dilatometrie von Nr. 5, Nr. 29 und Nr. 34 (für $T < T_g$ von Glas Nr. 34). Die Kurven wurden zur besseren Übersichtlichkeit entlang der y-Achse gegeneinander verschoben.

Mikrostruktur des laminierten Glasmonolithen nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion

Die zuvor gezeigten Ergebnisse zeigen, dass in den unterschiedlichen Gläsern nach Thermobehandlung unterschiedliche Mikrostrukturen gebildet werden, die in Tabelle 4.85 nochmals zusammengefasst sind.

Tabelle 4.85: Mikrostruktur- und Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser Nr. 5, Nr. 29 und Nr. 34.

Porendurchmesser (d_p) nach Quecksilberporosimetrie und Phasenanalyse mittels XRD-Datenbankabgleich in Abhängigkeit der Temperatur (T) der Thermobehandlung.

Glas	d_p (nm) nach		nachgewiesene kristalline Phasen nach	
	Thermobehandlung für 120 h bei $T = 680$ °C	$T = 730$ °C	Thermobehandlung für 120 h bei $T = 680$ °C	$T = 730$ °C
Nr. 5	1101	8568	-	-
Nr. 29	6107	91714	-	-
Nr. 34	3170	82	n. b.	Hämatit, Quarz

Die Abbildungen Abbildung 4.115 und Abbildung 4.116 (s. nachfolgende Seiten) zeigen die Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie und REM. Das Histogramm der Quecksilberporosimetrie nach Thermobehandlung bei 680 °C (für 120 h) weist zwei Maxima auf, obwohl drei verschiedene Porendurchmesser für die drei Schichten des laminierten Glasmonolithen erwartet wurden. Es kann allerdings angenommen werden, dass sich die Peaks für die Gläser Nr. 5 und Nr. 34 überlagern und nicht aufgelöst gemessen werden. Nach Thermobehandlung bei $T = 730$ °C (für 120 h) zeigt das Histogramm der Quecksilberporosimetrie drei verschiedene Signale, die mittels REM-Aufnahmen den einzelnen Glasschichten des laminierten

Glasmonolithen zugeordnet werden können. Auffällig ist allerdings, dass für die Fe_2O_3 -haltige Glasschicht größere Porendurchmesser gemessen werden, als für ein nicht-laminiertes Glas gleicher Zusammensetzung (siehe Tabelle 4.61). Die Struktur dieser Glasschicht entspricht, im Gegensatz zu der der anderen beiden Glasschichten, nicht einer typischen Durchdringungsstruktur spinodal entmischter Phasen und ähnelt eher einer partikulären Struktur kristallisierter Gläser (bzw. einer Art poröser Glaskeramik). Zumindest für ein nicht laminiertes Glas derselben Zusammensetzung wurde nach einer vergleichbaren Thermobehandlung die Bildung kristalliner Phasen auch nachgewiesen und ist so auch im laminierten Glasmonolith anzunehmen, wodurch sich die gezeigte Mikrostruktur erklären lässt.

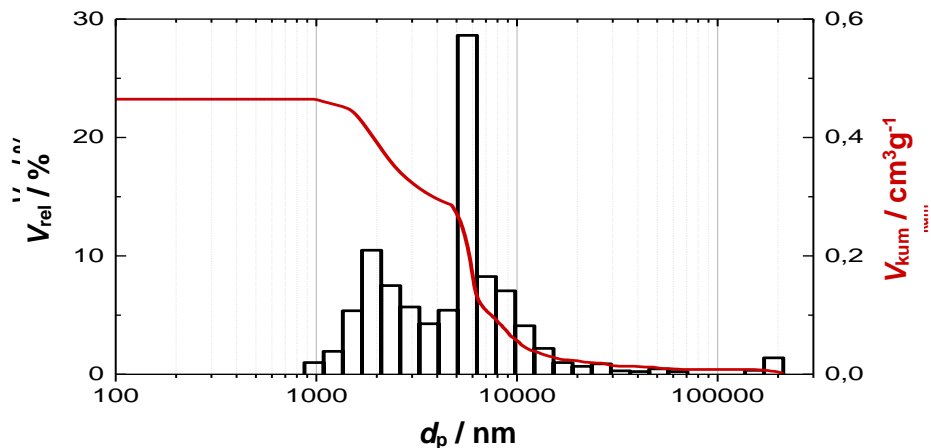


Abbildung 4.115: Porendurchmesserverteilung und Porenvolumen des porösen Glasmonolithen

Histogramm (—, V_{rel}) und kumulatives Porenvolumen (—, V_{kum}) nach Quecksilberporosimetrie des laminierten Glasmonolith nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h und selektiver Extraktion unter Standardbedingungen.

Das Porenvolumen ist in beiden Fällen leicht geringer als der Mittelwert der einzelnen Gläser nach vergleichbarer Behandlung zur Generierung einer Mikrostruktur, liegt aber im Rahmen des Messfehlers.

Besonders betont werden sollte, dass der laminierte Glasmonolith auch nach der Thermobehandlung sowie der sauren und alkalischen Extraktion unter Standardbedingungen mechanisch stabil ist.

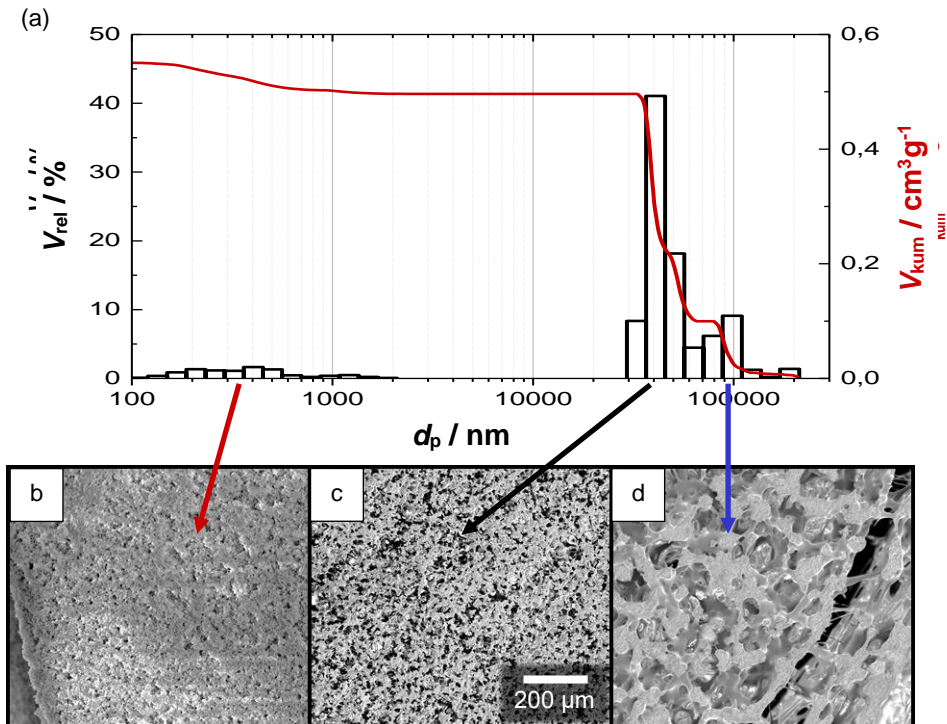


Abbildung 4.116: Porendurchmesserverteilung mit zugehörigen Mikrographen der Porenstruktur und Porenvolumen des porösen Glasmonolithen

(a) Histogramm (—, V_{rel}) und kumulatives Porenvolumen (—, V_{kum}) nach Quecksilberporosimetrie des laminierten Glasmonolithen nach Thermobehandlung bei 730 °C für 120 h und selektiver Extraktion unter Standardbedingungen. In (b) bis (d) mittels REM aufgenommene Bilder dieses porösen, laminierten Glasmonolithen mit (→, alle Farben) Zuordnung zu den Maxima des Histogramms (a). Die Größenskala gilt für alle Abbildungen (b bis d).

Herstellung und Charakterisierung poröser Monolithen mit hierarchischer Porenstruktur durch einen „Draw-Down-Prozess“

Anmerkung: Die Ergebnisse dieses Kapitels entstanden in einer Kooperation mit Dr. S. Koppka (geb. Krenkel) und sind daher z. T. bereits in [278] veröffentlicht worden und können dort nachgelesen werden. Das Kapitel gibt die Ergebnisse daher auch nur auszugsweise wieder.

Zur Herstellung eines Glasmonolithen wurden aus den Gläsern Nr. 4 (7/21,5/71,5) und Nr. 37 (8/26/66 + 0,8 Mol-% Al_2O_3) Glaszylinder bzw. Rohre hergestellt. Die Gläser haben nach [278] einen ähnlichen α_{TE} und wurden daher für die Herstellung der Monolithen durch „Draw-Down-Prozess“ ausgewählt. Jedoch sollte erwähnt werden, dass in dieser Arbeit ein deutlicher Unterschied des α_{TE} gemessen wurde. Aufgrund anderen angewandeter Messmethoden bzw. -geräte und Parameter der Messungen unterscheiden sich die Ergebnisse in [278] aber ggf. von den hier gezeigten. In dieser Arbeit wurde aber bereits gezeigt, dass Gerätefehler die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messgeräten einschränken. Der Messfehler zwischen den in [278] und in dieser Arbeit verwendeten Geräten wurde allerdings nicht bestimmt. Durch einen „Draw-Down-Prozess“, der in [278] beschrieben ist, wurden Glasmonolithen aus gemischten Glasstäben bzw. -zylinder der beider Gläser hergestellt. Die so erhaltenen Glasbündel wurden für 8 h oder 24 h bei 580, 630 bzw. 680 °C entmischt und unter Standardbedingungen extrahiert. Die z. T. niedrigeren Temperaturen der Thermobehandlung sollte eine Kristallisation vermeiden.

Nach Thermobehandlung bei 680 °C (für 24 h) kristallisieren mindestens die Glasrohre aus Glas Nr. 4 fast vollständig, aber auch nach Thermobehandlung bei 630 °C (für 24 h) werden noch kristalline Strukturen gezeigt (Abbildung 4.117).

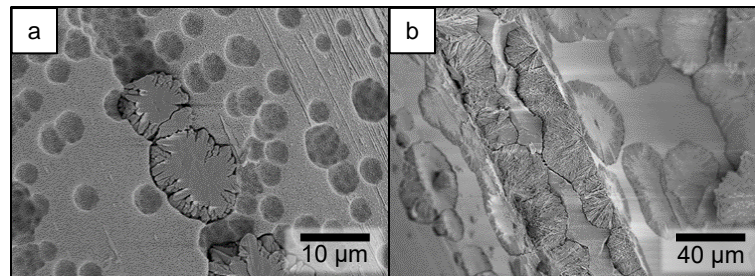


Abbildung 4.117: Mikrographen von kristallinen Phasen auf der Glasoberfläche gebildet nach Thermobehandlung

Mikrographen der Oberflächen von (a) Glas Nr. 35, bzw. (b) der Grenzfläche von Glas Nr. 4 und 35 nach Phasenseparation und Extraktion unter Standardbedingungen. Phasenseparation wurde durchgeführt bei (a) 630 °C für 24 h bzw. (b) bei 680 °C für 24 h.

Die Ergebnisse zeigen hier allerdings, dass kleinere, isolierte, kristallisierte Phasen gebildet werden, die bei der Extraktion unter Standardbedingung größtenteils entfernt werden. Monolithe, die bei 680 °C (für 24 h) thermisch behandelt wurden, zerfielen aber bei der Extraktion unter Standardbedingungen und wurden daher nicht weiter untersucht. Stabil waren allerdings Monolithe, die bei 680 °C nur für 8 h thermisch behandelt wurden.

In den Abbildungen Abbildung 4.118 und Abbildung 4.119 sind die Ergebnisse der Charakterisierung der Mikrostruktur zusammengefasst.

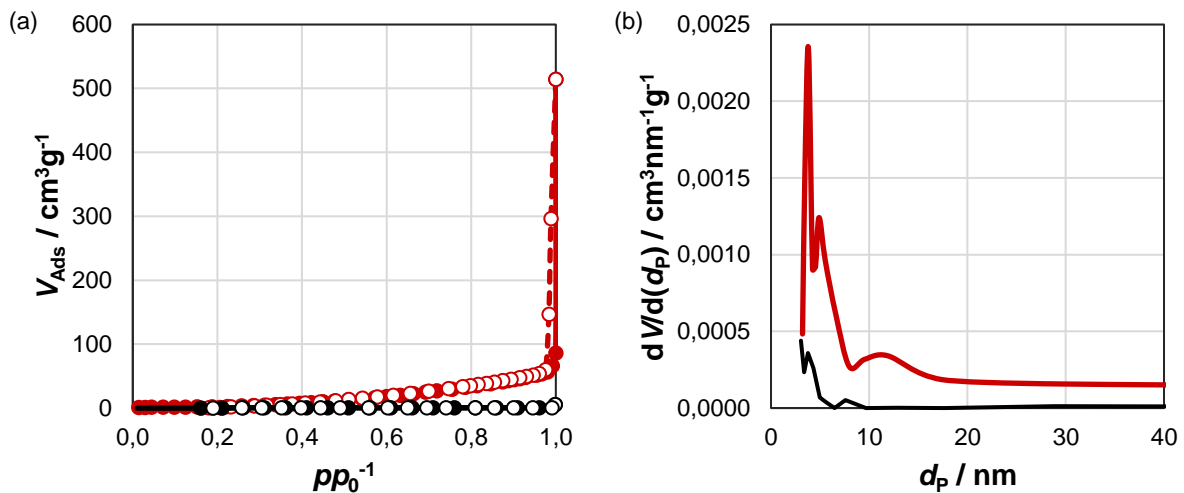


Abbildung 4.118: Stickstoffsorptionsergebnisse poröser Materialien aus dem verzogenem Monolithen.

(a) (—●—/—●—) Adsorptions- und (—○—/—○—) Desorptionsisotherme und (b) nach BJH-Methode daraus berechnete (—/—) Porendurchmesserverteilung ($dV/d(d_p)$) des durch „Draw-Down-Prozess“ aus Gläsern Nr. 4 und Nr. 37 hergestellten Glasmonolithen (schwarz) ohne nach (rot) Thermobehandlung. Die Thermobehandlung wurde durchgeführt bei 680 °C für 8 h. Die Proben wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert.

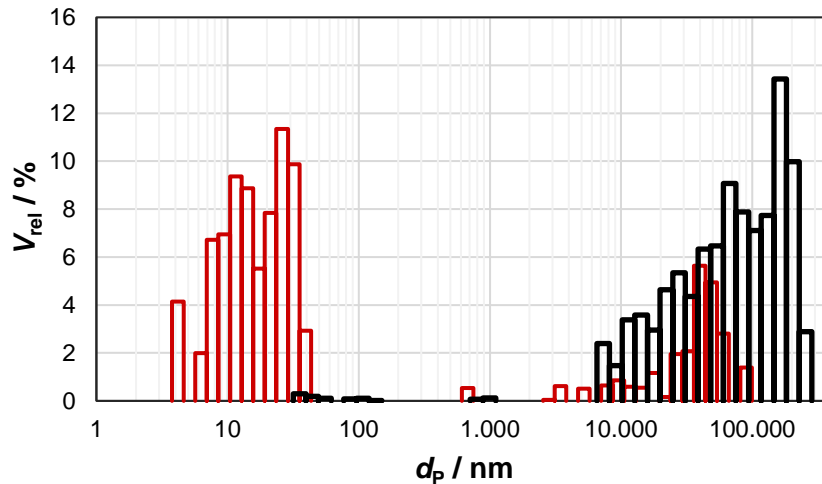


Abbildung 4.119: Porendurchmesserverteilung poröser Materialien aus dem verzogenem Monolithen.

Histogramme der Porendurchmesserverteilung nach Quecksilberporosimetrie der durch „Draw-Down-Prozess“ aus Gläsern Nr. 4 und Nr. 37 hergestellten Glasmonolithen (—) ohne nach (---) Thermobehandlung. Die Thermobehandlung wurde durchgeführt bei 630 °C für 24 h. Die Proben wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert.

Unabhängig von den Bedingungen der Thermobehandlung zeigen die Ergebnisse, dass durch die Thermobehandlung (und anschließende selektive Extraktion) zusätzliche Poren im Material entstehen. Die sehr großen Poren (> 1000 nm) können den Hohlräumen innerhalb der Glasröhren bzw. zwischen den Glasröhren und -zylindern („Zwickel“) zugeordnet werden. Die kleineren, gemessenen Porendurchmesser sind durch die Entmischung entstanden. Durch das zusätzliche Porensystem nimmt in Abbildung 4.119 auch das relative Volumen der großen Poren (> 1000 nm) ab. Sowohl nach Stickstoffsorption als auch Porosimetrie weist die Porendurchmesserverteilung im Bereich $d_p < 50$ nm mindestens zwei Maxima auf, die den unterschiedlichen Porengrößen in den unterschiedlichen Gläsern zugeordnet werden können, wie Abbildung 4.120 zeigt.

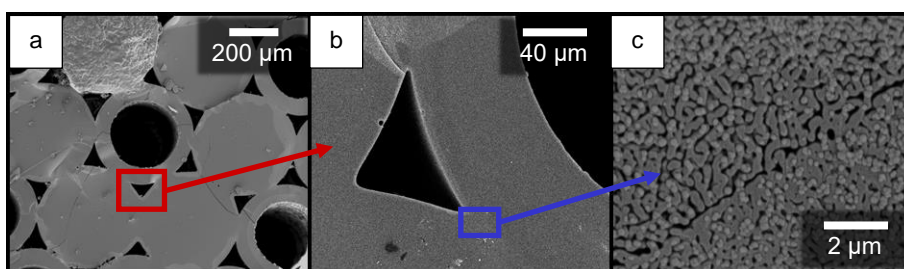


Abbildung 4.120: Mikrographen poröser Materialien aus dem verzogenem Monolithen.

REM-Bilder des durch „Draw-Down-Prozess“ hergestellten Glasmonolithen nach Thermobehandlung bei 630 °C für 24 h und selektiver Extraktion unter Standardbedingungen.

In den REM-Bildern sind z. T. Risse im Material zu sehen. Diese können die Stabilität der Monolithe beeinträchtigen. Dennoch konnten stabile poröse Glaskörper erhalten werden. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass durch die unterschiedlichen Glaszusammensetzungen nach gleicher Behandlung auch unterschiedliche Porendurchmesser resultieren. An der Grenzfläche der unterschiedlichen Gläser ändert sich der Porendurchmesser.

5 Diskussion

5.1 Auswahl der Bedingungen zur Herstellung poröser Gläser durch einen modifizierten VYCOR[®]-Prozess aus erschmolzenen Gläsern

Durch die Auswahl geeigneter Herstellungsbedingungen ist es gelungen stabile, poröse Glasmonolithe aus den Ausgangsgläsern herzustellen. Es konnten außerdem allgemeine Fehlerrahmen für die Analyse der Glaseigenschaften ermittelt werden, die eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse ermöglicht.

5.1.1 Vermeidung von Veränderungen der Glaszusammensetzung durch die Herstellung

Durch die Bestimmung eines Korrekturfaktors für die Einwaage von B_2O_3 für die Eduktmischung, konnten Fehler in der Glaszusammensetzung durch enthaltenes Kristallwasser und/oder Abdampfung weitgehend vermieden werden. Da die Oberfläche der (entmischten) Glasblöcke entfernt wurde, kann davon ausgegangen werden, dass die gemessenen Eigenschaften nicht durch einen Fehler wie z. B. die Abdampfung von Glaskomponenten von der Glasblockoberfläche beim Gießen oder durch eventuell auftretende Oberflächenkristallisation bei der thermischen Behandlung der Glasblöcke verfälscht wurden. Es konnten amorphe, stabile Glasmonolithe erhalten werden.

5.1.2 Vermeidung des Auftretens von thermischen Spannungen im Glas

Die Ergebnisse der Dilatometrie weisen auf eine starke Abhängigkeit des bestimmten T_g von der angewendeten Kühlrate hin. Monyhan *et al.* [262] zeigten, dass die fiktive Temperatur von der Aufheizrate abhängt. Das Konzept der fiktiven Temperatur geht auf Tool [279] zurück. Je höher die Kühlrate, desto höher liegt auch T_f , beim zu schnellen Abkühlen kann keine ausreichende Relaxation stattfinden. Für eine Änderung der Kühlrate von 10 Kmin^{-1} auf 1 Kmin^{-1} wird ein Absinken der T_f um 3 K bei B_2O_3 - bzw. 25 K bei Borosilicatglas ($(RO-)A_2O-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$ -Glas, R = Erdalkalimetall, A = Na, K) angegeben. Die hier gezeigten Änderungen des T_g erscheinen damit realistisch, auch wenn dies durch die Zusammensetzungsabhängigkeit nicht mit absoluter Sicherheit gesagt werden kann.

Durch eine ausreichend langsame Abkühlung können völlig spannungsfreie Glasblöcke hergestellt werden, die durch Sägen oder Bohren in die gewünschte Form gebracht werden können. Die besten Ergebnisse nach Dilatometrie und DSC wurden dabei für Abkühlraten (zw. $T_g + 30 \text{ K}$ bis $T_g - 100 \text{ K}$) von 1 K/min erhalten, sodass diese Abkühlrate bei allen Materialien verwendet wurde. Es ist dabei allerdings zu beachten, dass es zu einem nicht vernachlässigbaren Maß an Entmischung schon vor der thermischen Behandlung zur Mikrostrukturbildung kommen kann. Allerdings liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Erzeugung besonders großer Poren, sodass dies im Rahmen der Zielstellung vernachlässigbar ist. Dennoch wurde die Mikrostruktur, die durch die Thermobehandlung zur Entspannung entstanden ist, ebenfalls

untersucht, denn die Ergebnisse können erste Hinweise auf die Entmischungstendenz liefern. Außerdem sind ähnliche Thermobehandlungsprozesse zur Vermeidung von Spannungen auch in entmischenden Gläsern in der Literatur durchaus bekannt, z. B. in [247].

Sofern die Gläser entmischen, kann durch die Bestimmung der Mikrostrukturdaten nach der thermischen Entspannung ein erster Hinweis auf die Kinetik der Entmischung erhalten werden: Da alle Gläser unter gleichen Bedingungen entspannt wurden, ist ein Unterschied in der gebildeten Phasengröße wahrscheinlich auf eine veränderte Kinetik der Mikrostrukturbildungsprozesse zurückzuführen.

In dieser Arbeit wurden Proben verwendet, die sowohl eine unterschiedliche Zusammensetzung als auch unterschiedliche Porendurchmesser aufweisen. Beides wird in der Literatur als Grund zur Rissbildung diskutiert [29, 46, 50, 136, 213]. Die Auswahl der Extraktionsbedingungen der sauren Extraktion geschah unter dem Aspekt der Vermeidung von Rissbildungen, die ggf. zum Zerfallen der Glasblöcke führen kann, zumindest für alle Gläser, die nach der Thermobehandlung eine Trübung zeigen. Sofern es in Gläsern, die keine Trübung aufweisen dennoch zur Rissbildung oder gar zum Bruch kam, kann dies im Rahmen der Zielstellung dieser Arbeit vernachlässigt werden.

5.1.3 Auswahl geeigneter Temperaturen für die Phasenseparation

Der Temperaturbereich der Phasenseparation ist begrenzt und reicht vom T_g bis zur kritischen Entmischungstemperatur T_{krit} , da die kinetische Hemmung mit steigender Temperatur abnimmt (Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten), die thermodynamische Hemmung allerdings zunimmt (erhöhte Mischbarkeit der Phasen). Ein folglich ausgebildetes Maximum der Phasenwachstumsrate (bei T_{opt}) wurde durch Haller *et al.* [47] bestimmt. Eine optische Auswertungsmethode, wie in [47], ist für lange Entmischungszeiten allerdings ungeeignet, denn die optische Abschätzung der Phasengröße anhand der Trübung ist nur innerhalb eines geringen Phasengrößenbereichs möglich, da sie abhängig von der Streuung des Lichts an den Phasengrenzen ist. Daher wurde T_{opt} in dieser Arbeit mittels Porosimetrie bestimmt. Anhand Erwartungswerten aus der Literatur und eigenen Untersuchungen zur Trübung von Glasblöcken können daher Standardtemperaturen für die temperaturabhängigen Untersuchungen der Phasenseparation wie folgt ausgewählt werden:

- Eine Temperatur unterhalb des Bereichs von T_{opt} (630 °C),
- zwei im Bereich in dem T_{opt} vermutet wurde (680 bis 730 °C) und
- (teilweise) eine vierte nahe T_{krit} von NBS-Glas (750 °C).

Auch wenn T_{opt} in der Literatur [47] nur für Gläser im NBS-System bestimmt wurde, wurden die ausgewählten Temperaturen für alle Gläser verwendet. Eine ggf. auftretende Änderung von T_{opt} in Abhängigkeit der Art und Menge von Zusätzen zum NBS-Referenzglas lässt dadurch auch Rückschlüsse auf eine Veränderung des Temperaturbereichs der Mischungslücke zu, was im Folgenden an geeigneter Stelle erneut aufgegriffen und eingehend diskutiert wird.

Ein Ziel der Arbeit war, den Einfluss der Zusätze auf das Entmischungsverhalten systematisch zu untersuchen, weshalb für die zeitabhängige Untersuchung der Mikrostrukturbildung eine Temperatur von 680 °C gewählt wurde, eine Temperatur, die in den meisten Fällen unterhalb T_{opt} liegt. Die Untersuchungen zur Optimierung der Herstellungsbedingungen zeigen, dass bei dieser Temperatur im Großteil der analysierten Proben eine Entmischung beobachtet werden konnte (siehe Kapitel 4.1.5, Tabelle 4.6).

5.1.4 Auswahl der Bedingungen für die sauren Extraktion

Bei der Auswahl der Extraktionsbedingungen (v. a. T und α_{HCl}) ist der Erhalt stabiler, rissfreier Monolithe ein ausschlaggebender Faktor: Wird die saure Extraktion zur Mikrostrukturbildung thermisch behandelte Proben mit 0,1 N HCl bei 60 °C für 72 h durchgeführt, werden solche porösen Monolithe erhalten.

Auch die Extraktionsrate ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Eguchi *et al.* [46], sowie Kukizaki und Nakashima [29] zeigten eine Zunahme der Extraktionsrate bei Erhöhung der Temperatur der Thermobehandlung in Folge der größeren resultierenden Porengröße. Die Abhängigkeit von der Porengröße resultiert demnach in mehrfacher Hinsicht aus der Diffusionslimitierung des Prozesses, da sich der Diffusionsprozess in mehrere Teilschritte unterteilen lässt: Poren- und Filmdiffusion des Extraktionsmittels, Herausdiffundieren der gelösten Spezies aus der Oberfläche und Film- sowie Porendiffusion der Lösung. Da Diffusion thermisch aktiviert ist, erhöht sich die Extraktionsrate mit steigender Temperatur.

Gerade im Anfangsstadium der Extraktion liegt allerdings noch kein Porensystem vor, die Änderung der Extraktionsrate kann daher durch einen Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts erklärt werden: Ist die Auflösung lediglich von der Oberfläche der aufzulösenden Phase abhängig, wovon mindestens zu Beginn der sauren Extraktion ausgegangen werden kann, zeigt sich im entsprechenden Temperaturbereich eine lineare Abhängigkeit des Massenverlusts von t . Die Auflösung der Phasen ist damit anfänglich der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Mit zunehmender Extraktionstiefe nimmt der Einfluss der Poren- und Filmdiffusion auf die Extraktionsgeschwindigkeit zu, bis die Reaktionsgeschwindigkeit schließlich von diesen Faktoren abhängig ist. Diffusionsabhängige Prozesse zeigen einen linearen Verlauf bei Auftragung der diffusionsabhängigen Größe (hier der Massenverlust) gegen $t^{0,5}$ [46]. Dabei verringert sich die Extraktionsrate mit der Zeit. Der Zeitpunkt des Übergangs der Zeitabhängigkeit hängt dabei von der Porengröße (späterer Zeitpunkt mit steigendem Porendurchmesser) und der Extraktionstemperatur ab. Bei sehr großen Poren tritt der Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes daher teilweise – zumindest bei den gewählten Probengeometrien – gar nicht auf.

In den Untersuchungen von Kukizaki und Nakashima [29] konnte solch eine Änderung der Extraktionsrate in Shirasu-Glas (Nr. 57) für Porendurchmesser ≥ 715 nm nicht mehr gezeigt werden. Da der Porendurchmesser des hier untersuchten Glases bei ca. 450 nm lag, ist die gemessene Änderung der Extraktionsrate also auf den Wechsel des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes der Extraktion zurückzuführen. Der Porendurchmesser des untersuchten NBS-Glases (Nr. 8) liegt bei > 1000 nm, hier trat kein solcher Wechsel auf. Die Ergebnisse in [29] könnten also auch auf NBS-Glas übertragbar sein.

Takamori *et al.* [214] veröffentlichten aber auch Ergebnisse, die einem Einfluss der Porengröße widersprechen und dafür einen Einfluss der Glaszusammensetzung stützen. Allerdings beeinflusst die Zusammensetzung des Glases, bei gleichen Bedingungen der thermischen Behandlung zur Phasenseparation, wie in [214] untersucht, wiederum auch die entstehende Phasengröße.

Die Vollständigkeit der Extraktion konnte aber durch die Ausbildung eines Plateaus des zeit-aufgelösten Massenverlusts und durch die ausreichende Übereinstimmung der theoretisch extrahierbaren Masse im Vergleich zur tatsächlich extrahierten Masse bestätigt werden.

Allerdings tritt Rissbildung bzw. Bruch bei Proben auf, die nicht thermisch behandelt wurden, oder die trotz thermischer Behandlung nicht entmischten. Dies ist im Hinblick auf die Ziele der Arbeit vernachlässigbar.

Es kann hier also nicht abschließend geklärt werden, ob die Rissbildung allein abhängig von der Zusammensetzung, dem Porendurchmesser oder beidem ist. Da die Rissbildung aber vor allem in Proben auftritt, die nicht entmischen oder sehr kleine Porendurchmesser aufweisen, ist eine vertiefende Untersuchung im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig. Der Fokus liegt auf der Herstellung poröser Glasmonolithe mit großem Porendurchmesser.

5.1.5 Auswahl der Bedingungen für die alkalischen Extraktion

Die alkalische Extraktion dient der Entfernung des in der Boratphase ausgefallenen sog. „feindispersen Silicas“ [45]. Diese sphärischen Partikel könnten durch Sekundärentmischung innerhalb der Boratphase beim Abkühlen entstanden sein [30]. Eine andere Erklärung wäre, dass das in der Boratphase gelöste Silicat bei der und durch die saure Extraktion ein Gel bildet [33, 44, 45].

Die entstandenen, (annähernd) sphärischen SiO_2 -Phasen können nach der sauren Extraktion in den Poren verbleiben. Damit ist eine Bestimmung der nach spinodalem Mechanismus gebildeten Mikrostruktur dann nicht möglich. Da diese Arbeit sich aber gerade mit der Herstellung supermakroporöser Glasmonolithe beschäftigt, ist eine unverfälschte Messung des aus der thermischen Behandlung resultierenden Porendurchmessers der löslichen Phase unabdingbar. Deshalb wurde eine alkalische Extraktion nach der sauren Extraktion durchgeführt. Allerdings wird durch eine alkalische Behandlung auch die Porenwand angelöst, was zu einer Vergrößerung der Poren im Vergleich zur ursprünglich gebildeten Phasengröße führt. Da die Auflösungsrate der Silicatpartikel nach der Thompson-Freundlich-Gleichung (Gleichung 1.2, siehe Kapitel 1.2) im Vergleich zur Porenwand deutlich erhöht ist, werden die sphärischen Partikel schneller aufgelöst als das Silicatskelett. Zwar sollte die Aufweitung der Poren durch die Nachbehandlung gering sein, dennoch kann dies die Ergebnisse der Mikrostrukturanalysen verfälschen.

Deshalb wurde die Kinetik der alkalischen Behandlung über den zeitlichen Verlauf des Masseverlustes untersucht. Ähnlich wie bei der sauren Behandlung konnte ein Wechsel des Mechanismus der Auflösung nachgewiesen werden. Beide Mechanismen zeigten allerdings eine Abhängigkeit des Massenverlusts von $t^{0.5}$, was wieder auf einen diffusionsabhängigen Prozess hinweist. Die Änderung der Extraktionsrate lässt sich durch signifikante Änderung der Oberfläche der aufzulösenden Phase erklären: Schon beim Auflösen sphärischer Partikel nimmt deren Oberfläche ab, gleichzeitig nimmt die Krümmung zu, was zu einer erhöhten Auflösungsrate führen kann. Lösen sich die Partikel dadurch schneller auf, würde das die Abnahme der Oberfläche der Silicapartikel aber sogar noch beschleunigen. Nach vollständiger Auflösung des feindispersen Silica zeigt sich durch die deutlich geringere spezifische Oberfläche der Porenwände (im Vergleich zu sphärischen Partikeln) und die geringere Löslichkeit nach der Thompson-Freundlich-Gleichung (1.2).

Da die Porenwände allerdings weiterhin aufgelöst werden, wird kein Plateau erreicht. Somit kann der Zeitpunkt, an dem sich der Anstieg der Auflösungsrate ändert, als Endpunkt der Auflösung des feindispersen Silica betrachtet werden. Jedoch kann für die Auflösungsrate des feindispersen Silica ebenso eine Zusammensetzungsabhängigkeit angenommen werden wie für das Silicatskelett (siehe Kapitel 2.3.4, „Beeinflussung der Glaseigenschaften“). Daher wurde eine erhöhte Dauer von 4 h bei 30 °C in 0,5 N NaOH-Lsg. gewählt um eine vollständige Extraktion des feindispersen Silica zu gewährleisten. In den Mikrostrukturuntersuchungen ließ

sich eine vollständige Entfernung des feindispersen Silica mittels Stickstoffsorption und REM bestätigt.

Für „extreme“ Bedingungen der Thermobehandlung ($T = 680\text{ °C}$, $t \geq 240\text{ h}$) konnte eine relativ gleichmäßige Verteilung sehr großer ($d_{Pa} = \sim 100\text{ nm}$) sphärischer Silicatpartikel innerhalb der Boratphase gezeigt werden. Die Entstehung so großer Partikel lässt sich nicht mit den zwei zuvor genannten Prozessen zur Bildung von feindispersen Silica (Sekundärentmischung beim Abkühlen, Gelbildung bei der sauren Extraktion) erklären. Eine Erklärung ist im Folgenden in Kapitel 5.4.2 gegeben. Denn unabhängig davon, durch welchen Prozess die Partikel entstanden sind, ist an dieser Stelle ausschlaggebend, dass die Partikel bei der alkalischen Nachbehandlung vollständig aufgelöst werden. Die Voruntersuchungen zeigen, dass das durch die gewählten Bedingungen in allen Fällen erreicht wird.

Einschätzung der Eignung von 8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-Glas als Referenzmaterial für die Untersuchung des Einflusses von Additiven auf die Phasenseparation

Grundsätzlich entsprechen die Ergebnisse der temperaturabhängigen Untersuchung der Mikrostrukturbildung den Erwartungen. V. a. 8/26/66-Glas (aber auch 8/21/71 und 8/28/64) dient (bzw. dienen) für alle weiteren Diskussionen daher als Referenzmaterial(ien).

Das Phasenwachstum kann in jedem Fall durch ein Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 4.1) beschrieben werden, ohne dass eine Limitierung des Porendurchmessers festgestellt werden kann. Porendurchmesser von Poren mit einer 3D-Durchdringungsstruktur von bis zu $20\text{ }\mu\text{m}$ können nachgewiesen werden und eine weitere Verlängerung der Thermobehandlung sollte zu noch größeren Porendurchmessern führen können.

Die Ergebnisse der charakteristischen Glaseigenschaften und der temperaturabhängigen Untersuchung der Mikrostrukturbildung von 8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-Glas stimmen im Allgemeinen mit den Erwartungen überein. Die Gläser zeigen ein typisches Entmischungsverhalten und können daher als Referenzmaterial zur Untersuchung der Entmischung in NBS-Gläsern mit verschiedenen Additiven geeignet. Ergebnisse, die von der Erwartung abweichen, wie z. B. der Phasenwachstumsmechanismus im Zeitregime 3, werden im Folgenden diskutiert.

5.2 Charakterisierung der Ausgangsgläser

5.2.1 Herstellung, Zusammensetzung und Erscheinung

Es war durch die gewählten Herstellungsbedingungen möglich, rissfreie Ausgangsgläser (d. h. nach Gießen und thermischer Entspannung) zu erhalten, die in ihrer Zusammensetzung dem Erwartungswert in ausreichender Näherung entsprechen und daher für weitere Untersuchungen verwendet werden konnten. Die Ergebnisse zu bestimmten Eigenschaften gemessen durch unterschiedliche Methoden werden im Rahmen zuvor bestimmter Messfehler miteinander verglichen.

NBS-Gläser

NBS-Gläser wurden als optisch klare Gläser erhalten, die im Vollmaterial eine amorphe Struktur haben. Für 8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-(Referenz)Gläser konnte nach saurer Extraktion eine Vorentmischung nachgewiesen werden.

NBS-Gläser mit Zusatz von Erdalkalioxiden

Erdalkali(oxid)haltige Gläser waren nach dem Gießen i. d. R. getrübt, es konnte also kein homogenes Glas hergestellt werden. Miyoshi *et al.* [39] berichteten für CaO-Additiv haltige NBS-Gläser etwas Ähnliches und führten dies auf eine beschleunigte Phasenseparation aufgrund einer niedrigeren Viskosität der Gläser zurück. Dafür spricht, dass die Trübung der Gläser nach dem Schmelzen mit steigender Menge an CaO zunimmt. Das Glas mit dem größten CaO-Gehalt zeigt schließlich aber keinerlei Trübung, was darauf hindeutet, dass die Tendenz zur Entmischung wieder abnimmt, z. B. weil sich die Zusammensetzung dem Rand der Mischungslücke im CaO-Na₂O-B₂O₃-SiO₂-System annähert. Dafür sprechen auch die Ergebnisse der Mikrostrukturuntersuchung, die weiter unten diskutiert werden.

NBS-Gläser mit Zusatz von Zwischenoxiden

NBS-Gläser, denen Al₂O₃ zugesetzt wurden, waren optisch klar und i. d. R. auch röntgenamorph. 8/26/66-Gläser mit $\leq 2,2$ Mol-% Al₂O₃-Additiv weisen nach der sauren Extraktion einen deutlichen Massenverlust auf. Die Mikrostrukturuntersuchungen ergeben außerdem ein Porenvolumen von $\sim 0,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$. Nach [38] kann Phasenseparation in NBS-Glas für Al₂O₃-Konzentration bis min. 3,0 Mol-% nachgewiesen werden. Für die Gläser mit einer Konzentration von $\leq 2,2$ Mol-% Al₂O₃ ist also davon auszugehen, dass diese schon nach dem Herstellungsprozess zu einem gewissen Grad entmischt sind. Das gleichzeitig ein sehr geringer Porendurchmesser bestimmt wurde, kann darauf hindeuten, dass die Phasenwachstumsrate geringer ist als im Referenzglas. Ähnliche Ergebnisse werden für NBS-Gläser erhalten, in denen $\leq 4,6$ Mol-% „SiO₂“ durch Al₂O₃ substituiert werden.

Alle Fe₂O₃-haltigen NBS-Gläser waren braun bis schwarz gefärbt. Die Färbung der Gläser deutet auf einen sauren Charakter des Glases hin [275], was aufgrund der vergleichsweise geringen Konzentration basischer Oxide im Glas auch anzunehmen war.

Nach saurer Extraktion waren die Gläser mit Fe₂O₃-Additiv bzw. < 3 Mol-% „2 SiO₂“ substituiert durch Fe₂O₃ porös, die gemessenen Porendurchmesser hatten dieselbe Größenordnung wie auch für das 8/26/66-Referenzglas bestimmt wurde und zeigten keine Abhängigkeit von der Konzentration des Zusatzes. Dies ist ein Hinweis darauf, dass sich der Zusatz von Al₂O₃ und Fe₂O₃ unterschiedlich auf die Eigenschaften der Gläser auswirkt, obwohl beide Oxide ähnliche Strukturrollen einnehmen können.

Gläser mit > 3 Mol-% „2 SiO₂“ substituiert durch Fe₂O₃ sind auch nach der sauren Extraktion (ohne vorherige Thermobehandlung) unporös. In solchen Gläsern ist spinodale Phasenseparation nicht der dominierende Strukturbildungsmechanismus. Dies wird bei der Diskussion der Ergebnisse der Mikrostrukturbildung nach thermischer Behandlung erneut aufgegriffen.

NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen

Alle Gläser sind optisch klar, entsprechen (im Rahmen des Messfehlers) der angestrebten Zusammensetzung und sind röntgenamorph. Der Anteil von [BO₄]-Gruppen liegt in Gläsern mit mehreren Zusätzen über dem des 8/26/66- und der Al₂O₃-haltigen 8/26/66-Gläser, zumindest nach Thermobehandlung bei 680 °C für 120 h. Es wurde allerdings bereits diskutiert, dass sich dieser Wert durch die Thermobehandlung zur Mikrostrukturbildung nicht wesentlich ändern sollte, solange Phasenseparation im Glas prinzipiell festzustellen ist, was bei allen Materialien (außer Nr. 54) der Fall ist. Annehmbar ist also, dass dies auch schon in den entspannten Gläsern der Fall ist. Dies kann nicht durch die erhöhte Menge an Netzwerkwanderionen im Glas erklärt werden, da in allen untersuchten Fällen mehr Netzwerkwanderionen zum Glas zugesetzt werden als solche Glaskomponenten, die diese Ionen zur Kompensation von Ladungsdefiziten benötigen. Es sollte daher der Anteil der [BO₄]-Gruppen abnehmen. Dies wurde zuvor durch eine Entfernung der theoretischen Glaszusammensetzung im NBS-System von der Anomaliegeraden des Systems erklärt. Dies ist aber nicht notwendigerweise auf Gläser mit mehreren Zusätzen übertragbar, auch wenn dies in [28] angedeutet (aber nicht überprüft) wird. Dies wird in der Diskussion der Mikrostrukturdaten erneut aufgegriffen.

5.2.2 Bestimmung der Dichte der Gläser

NBS-Gläser

Die Dichte der Gläser wurde bestimmt und mit verschiedenen, literaturbekannten Modellen und Messungen verglichen [226, 247, 265-268]. Insgesamt können alle gemessenen Dichten der hier verwendeten Gläser mit einem der gezeigten Modelle erklärt werden, jedoch nicht alle mit demselben. Denn bei den meisten Modellen handelt es sich um theoretisch berechnete Werte, die das besondere Verhalten von Gläsern innerhalb der Mischungslücke nicht beachten. Die Anwendung theoretischer Daten [267] für Na₂O-B₂O₃-Gläser, die Entmischungseffekte mit betrachten, auf NBS-Glas [268], zeigt dann für Gläser innerhalb der Mischungslücke eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse können also als zutreffend angenommen werden.

NBS-Gläser mit Zusatz von Erdalkalioxiden

Bei der Addition von Netzwerkwandlern nimmt die Dichte in dem meisten Fällen zu, außer bei Addition von BaO. Dass der Effekt mit steigendem Ionenradius abnimmt, kann auf den erhöhten Platzbedarf der Ionen zurückgeführt werden.

Insgesamt kann gesagt werden, dass der Effekt zunehmender Dichte am stärksten ist, wenn Netzwerkwandler als Additiv in das Glas eingebracht werden. Zwar wird das Netzwerk dabei depolymerisiert, allerdings haben die Netzwerkwanderionen, v. a. im Vergleich zu Sauerstoffionen, eine sehr geringe Größe und die theoretische Anzahl der Ionen pro Volumeneinheit nimmt durch die Befüllung von Anionenlücken zu; dadurch steigt die Dichte der Materialien.

Bei der Substitution von Na₂O durch Erdalkaliionen ändert sich die Dichte kaum und ohne klaren Trend, ist bei der Substitution von Na₂O durch BaO sogar konstant. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, dass der Gesamtgehalt an Netzwerkwandlern nicht zunimmt, also allein

die Art der Netzwerkwandler die Dichte beeinflusst. Mg^{2+} z. B. hat einen geringeren Ionenradius als Na^+ und kann doppelt so viele Ladungen ausgleichen, bei der Substitution von Na_2O durch MgO nimmt die Dichte daher ab.

NBS-Gläser mit Zusatz von Zwischenoxiden

Die Dichte von Al_2O_3 -haltigen Gläsern nimmt mit steigender Menge an Zusatz erst ab, steigt aber wieder, wenn Kristallisation im Glas auftritt. Bei Addition von Fe_2O_3 bleibt die Dichte konstant. Wird Fe_2O_3 allerdings substitutiv für SiO_2 zugegeben, so nimmt die Dichte zu. Letzteres kann in amorphen Gläsern dieser Serie auf die höhere molare Masse von $[FeO_4]$ im Vergleich zu $[SiO_4]$ -Gruppen zurückgeführt werden. Bei teilweise kristallisierten Gläsern (5,3 Mol-% SiO_2 substituiert durch Fe_2O_3) kann die höhere Dichte von kristallinem Fe_2O_3 ($\rho_{Fe_2O_3} = 5,24 \text{ gcm}^{-3}$) im Vergleich zur Dichte des 8/26/66-Referenzglas als Grund angenommen werden.

NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen

Für alle Gläser mit mehreren Zusätzen wird eine deutlich höhere Dichte als im 8/26/66-Glas gemessen. Die Werte sind allerdings mit solchen Gläsern vergleichbar, die ähnlich hohe Konzentration an CaO aufweisen. Anzunehmen ist also, dass v. a. die Konzentration des CaO die Dichte beeinflusst.

5.2.3 Bestimmung charakteristischer Temperaturen der Gläser

NBS-Gläser

Aus den Ergebnissen von Dilatometrie und DSC ließen sich charakteristische Temperaturen ermitteln (u. a. T_g , T_d). Nach Korrektur des Gerätefehlers stimmen diese zwischen den Methoden überwiegend überein. Eine interne Vergleichbarkeit wird außerdem durch den Gerätefehler generell nicht beeinflusst. Darüber hinaus stimmen die Werte mit den Berechnungen nach Inoue *et al.* [265] vor allem für Gläser außerhalb oder am Rand des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke im NBS-System überein. Ähnlich zu den diskutierten Dichtewerten lässt sich das Modell von Inoue *et al.* [265] nur für Gläser in diesem Zusammensetzungsbereich als zutreffend annehmen, da Entmischungserscheinungen nicht beachtet wurden. Da allerdings nur NBS-Gläser untersucht wurden, kann dieses Modell nicht für die chemisch modifizierten Gläser als Vergleich verwendet werden.

Die Berechnungsmethode für charakteristische Temperaturen (v. a. T_g) nach Flügel [226, 258] stimmt lediglich für ein NBS-Glas mit den Messungen überein. Das liegt wieder daran, dass die Berechnungsmethode nur für Gläser außerhalb des Entmischungsbereichs und für $X_{B_2O_3} < 18 \text{ Mol-\%}$ ausgelegt ist. Die Anwendbarkeit dieser Berechnungsmethode kann also zumindest für die in dieser Arbeit verwendeten Gläser angezweifelt werden und wird daher in folgenden Kapiteln nicht weiter diskutiert.

Ähnlich wie bei den Berechnungen nach Flügel [226, 258] liegen die Messergebnisse für T_g bei Glaszusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke meist 100 bis 150 K unter den nach Inoue *et al.* [265] berechneten Werten, ausgenommen davon sind die Gläser Nr. 12 und 13. Die Zusammensetzung dieser Gläser Nr. 12 und 13 liegt am Rand der Mischungslücke. Dadurch bestätigt sich, dass auch dieses Modell zur Abschätzung von T_g für Glaszusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke nicht anwendbar ist und daher nicht weiter diskutiert werden soll.

Für einige NBS-Gläser wurde außerdem die dynamische Viskosität mittels Rotationsviskosimetrie gemessen oder der Literatur [247] entnommen und mittels Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (VFT-Gleichung 3.10) angepasst (siehe Abbildung 4.28 & Tabelle 4.17). Auch hier zeigt sich dann eine deutliche Abweichung des gemessenen T_g zum berechneten T_g nach VFT-Gleichung. Das kann auch hier dadurch erklärt werden, dass bei der dynamischen Rotationsviskosität nur Temperaturen gemessen werden können, bei denen $\log(\eta / \text{dPas}) < 7,6$ ist. Das entspricht Temperaturen oberhalb T_{krit} des NBS-Systems. Ehart [247] bestimmte den Viskositätsverlauf dagegen mit verschiedenen Messmethoden ab $T > T_g$. Berechnet man aus diesen Ergebnissen den T_g für ein Glas vergleichbarer Zusammensetzung zum verwendeten 8/28/64-Glas so erhält man einen Wert von 445 °C, was nahezu dem in dieser Arbeit ermittelten Wert entspricht. Auch die dynamische Rotationsviskosimetrie ist also aufgrund der auftretenden Phasenseparation nicht ohne weitere Anpassung für entmischende Gläser anwendbar. So zeigten z. B. Simmons *et al.* [48], dass die Viskosität der während der Phasenseparation gebildeten SiO_2 -reichen Phasen zunimmt und sich folglich auch insgesamt deutlich vom homogenen Glas unterscheidet.

Es ist aber denkbar, dass der Vergleich eines nach [226, 258, 265] berechneten T_g mit dem durch thermoanalytische Messung ermittelten T_g als einfacher Nachweis zur Bestimmung des Zusammensetzungsbereichs einer Mischungslücke verwendet werden kann. Einen Hinweis darauf geben dilatometrische Messungen im Grenzbereich der Mischungslücke (Gläser Nr. 9, 11-13, Abbildung 5.1).

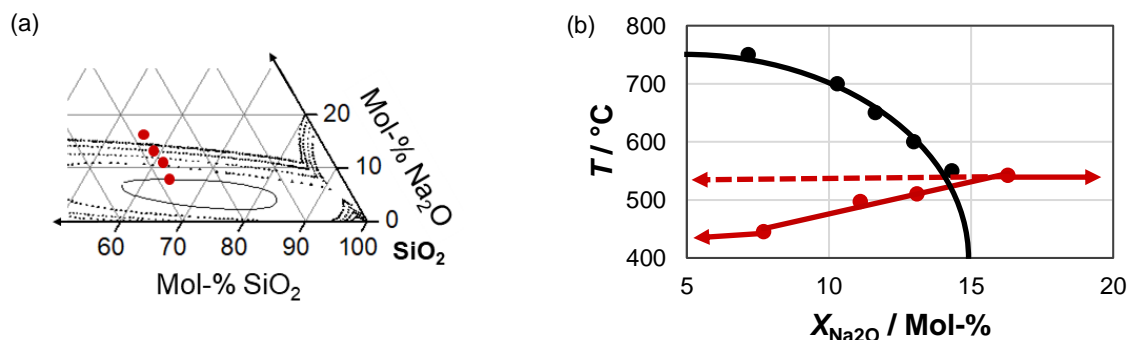


Abbildung 5.1: Charakteristische Temperaturen hergestellter NBS-Gläser im Bezug zur Lage im ternären System

(a) Zusammensetzung der Gläser Nr. 9 und 11 – 13 im ternären NBS-System und (b) (—●—) zusammensetzungsabhängige T_{max} der Mischungslücke bei $X_{\text{B}_2\text{O}_3} = 27,5$ Mol-% und (—) Verlauf des T_g an dieser Grenze der Mischungslücke, die Pfeile deuten den weiteren Verlauf des T_g an, sowie (---) den ungefähren Verlauf nach Inoue *et al.* [265] unter der Annahme homogener Gläser.

Deutlich wird, dass der gemessene T_g bei Annäherung der Glaszusammensetzung zum Zentrum der Mischungslücke um ca. 100 K sinkt, was ungefähr dem Fehler des nach Flügel [226, 258] bzw. Inoue *et al.* [265] berechneten T_{g_FL} bzw. T_{g_IN} im Vergleich zum gemessenen T_g für Glaszusammensetzung innerhalb der Mischungslücke entspricht. Die gemessenen Gläser zeigen nach der Entspannung bereits einen gewissen Grad an Entmischung, wie sich durch die dilatometrischen Messungen ($T_d - T_g > 100$ K [65]) und Mikrostrukturanalysen zeigt. Zwar kann der T_g durch die Entmischung absinken [166], allerdings nicht um 100 bis 150 K. Dies lässt sich nur durch eine grundsätzliche Eigenschaftsänderung, z. B. aufgrund der Phasenseparation, zurückführen.

Es wurde daher folglich versucht, mit dem dilatometrisch bestimmten T_g einen weiteren Messpunkt zur Viskositätsmessung von 8/21/71-Glas hinzuzufügen und die Daten mit der VFT-Gleichung so erneut mittels der Methode der kleinsten Fehlerquadrate anzupassen (Abbildung 5.2 und Tabelle 5.1).

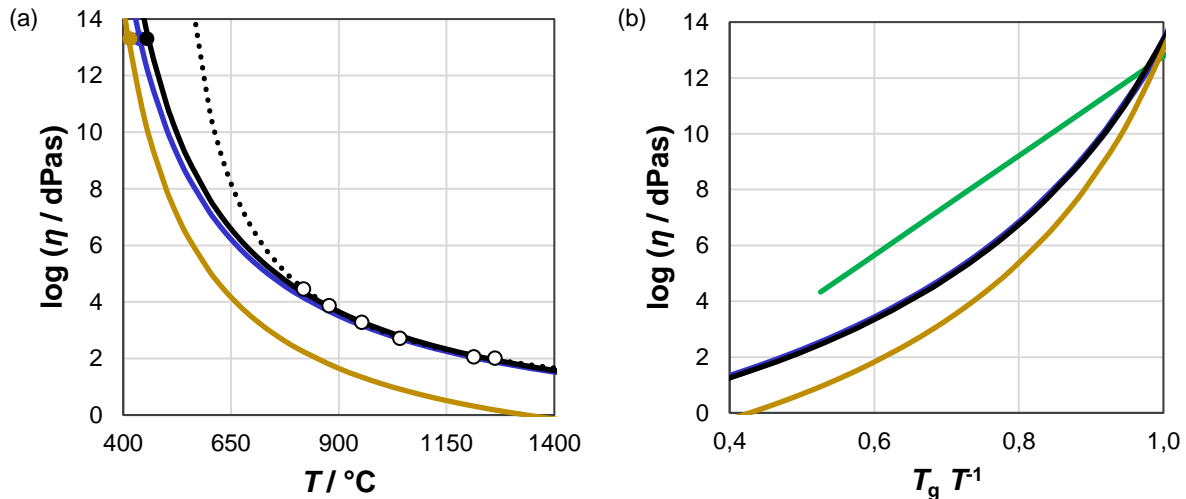


Abbildung 5.2: Optimierter Fit gemessener (T_g -bezogenen) dynamischer Viskosität von NBS-Gläsern.

Dynamische Viskosität ($\log \eta$) in Abhängigkeit von (a) der Temperatur (T) bzw. (b) der T_g -bezogenen Temperatur ($T_g T^{-1}$) von (schwarz) 8/21/71-Glas (Nr. 5) und (blau) 8/28/64-Glas (Nr. 9) nach [246], (gold) 12/63/25-Glas (Nr. 9) nach [246] bzw. (grün) Kieselglas nach [268]: (O) gemessen mittels dynamischer Rotationsviskosimetrie mit (.....) Anpassung der Messung nach dynamischen Rotationsviskosimetrie nach Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung, (●; alle Farben) gemessen mittels Dilatometrie und (—) Anpassung der Daten verschiedener Messmethoden nach Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10). Anpassung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Tabelle 5.1: Parameter des optimiertes Fit der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechnete Werte von NBS-Gläsern.

Fixpunkte (Littleton-Erweichungspunkt (T_{EW}), Verarbeitungspunkt (T_V), Temperatur zur Herstellung homogener Glasschmelzen bei $\log(\eta / \text{dPas}) = 2$ (T_h) und Glaslänge ($T_{\eta=3} - T_{\eta=7,6}$), sowie berechnete Aktivierungsenergie für Fließprozesse der Materialien in Abbildung 5.2 bzw. nach [246, 268].

Nr.	Glas	Parameter der VFT-Gleichung	berechnete Fixpunkte	E_A in Abhängigkeit von T	
Anpassung der Messung unter Einbeziehung des T_g nach Dilatometrie:					
5	8/21/71	$A =$	-1,175	$T_{EW} / ^\circ\text{C} =$ 602	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 193
		$B =$	3198,0	$T_V / ^\circ\text{C} =$ 856	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 169
		$T_0 / ^\circ\text{C} =$	179,0	$T_m / ^\circ\text{C} =$ 1245	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 151
				Glaslänge / K = 441	
nach [246]:					
9	8/28/64	$A =$	-1,137	$T_{EW} / ^\circ\text{C} =$ 584	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 181
		$B =$	3149,9	$T_V / ^\circ\text{C} =$ 837	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 160
		$T_0 / ^\circ\text{C} =$	223,6	$T_m / ^\circ\text{C} =$ 1228	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 144
				Glaslänge / K = 401	
nach [246]:					
16	12/63/25	$A =$	-2,511	$T_{EW} / ^\circ\text{C} =$ 510	$E_{A,630^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 173
		$B =$	2759,3	$T_V / ^\circ\text{C} =$ 661	$E_{A,680^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 152
		$T_0 / ^\circ\text{C} =$	236,8	$T_h / ^\circ\text{C} =$ 848	$E_{A,730^\circ\text{C}} / \text{kJMol}^{-1} =$ 137
				Glaslänge / K = 238	
nach [269]:					
	0/0/100			$E_{A,T} / \text{kJMol}^{-1} =$ 148	

Der so neu erhaltene Fit scheint den tatsächlichen Verlauf deutlich besser wiederzugeben und ist dem vom 8/28/64-Glas (nach [247]) sehr ähnlich, was die vorgeschlagene Anpassungsmethode stützt. Der temperaturabhängige Verlauf der Viskosität wird bei den anderen, gezeigten Methoden, (z. B. nach Flügel [226, 258]) also mindestens im Temperaturbereich einer Mischungslücke nicht richtig wiedergegeben, v. a., da auch nur oberhalb dieser Temperatur gemessen wird. Dies ist deshalb erwähnenswert, da solche Messungen z. B. in [242, 274, 278] für entmischende NBS-Gläser diskutiert werden, ohne auf diesen Umstand einzugehen. Durch die Einbeziehung des durch Thermoanalysen bestimmten T_g in die Anpassung der Ergebnisse der dynamischen Rotationsviskosimetrie, kann ein Temperatur-Viskositäts-Verlauf berechnet werden, der realistisch erscheint. Alternativ ist es natürlich möglich, die dynamische Viskosität im Temperaturbereich der Mischungslücke auch mittels anderer Analyseverfahren zu bestimmen, wie in [247], was allerdings auch einen vglw. unverhältnismäßigen Mehraufwand bedeuten würde.

Die (berechneten) T_g -bezogenen Temperatur-Viskositäts-Kurven ergeben für reines SiO_2 -Glas – wie zu erwarten – eine Gerade, das Glas kann somit als „stark“ bezeichnet werden, da Relaxationsprozesse in der Struktur unabhängig von der Temperatur des Materials sind. Für die Referenzgläser sind die T_g -bezogenen Temperatur-Viskositäts-Kurven im Vergleich zu Kieselglas deutlich gekrümmt. Die Krümmung nimmt mit steigendem SiO_2 -Gehalt zu, das Glas wird zunehmend „fragiler“; es gibt also Bereiche unterschiedlicher Aktivierungsenergien, die ineinander übergehen. Auch die Phasenseparation ist ein temperaturabhängiger Prozess, der zu strukturellen Änderungen führt, die bei geringeren Temperaturen langsamer ablaufen. Die Berechnung der Aktivierungsenergie für die angewendeten Temperaturen der Thermobehandlung zeigt nur geringe Unterschiede zwischen den drei Referenzgläsern (8/21/71, 8/26/66 und 8/28/64). Zum Vergleich wurde auch ein literaturbekanntes [247] natriumboratreiches NBS-Glas, das in seiner Zusammensetzung der (bei der Phasenseparation) entstehenden natriumboratreichen Phase ähnlich ist, ausgewertet. Interessanterweise unterscheiden sich die temperaturabhängigen Aktivierungsenergien kaum von der für Kieselglas.

Aber auch die Ergebnisse der DSC sollen eingehender diskutiert werden: Oberhalb T_g wird in NBS-Gläsern ein zweiter kleiner Anstieg (endothermes Signal) gemessen, der als zweites T_g ($T_{g,2}$, siehe Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.32) interpretiert werden könnte. Auch Stolyar *et al.* [166] konnten in dilatometrischen Messungen $T_{g,2}$ 150 K oberhalb des ersten T_g nachweisen. Da dieser $T_{g,2}$ nur für entmischende Gläser gemessen werden kann, repräsentiert dieser ggf. eine bei der Entmischung gebildete Phase. Beide T_g -Werte können nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion nicht mehr gemessen werden, sind also ggf. Phasen zuzuordnen, die durch die Extraktion unter Standardbedingungen entfernt werden. Dies wird im Folgenden bei der Diskussion der Ergebnisse der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas nochmals aufgegriffen und eingehender diskutiert.

Bei einer optimalen Behandlungstemperatur T_{opt} laufen Mikrostrukturbildungsprozesse im Material schneller ab als bei anderen Temperaturen, ein Phasengleichgewicht stellt sich ein. Dies wird dann verlassen, wenn in der DSC der Wert T_{opt} überschritten wird, die Mischungslücke verengt sich und es kommt zur zunehmenden Rückvermischung der beiden Phasen. T_{endo} könnte dem Onset einer solchen Rückvermischungsreaktion entsprechen und sollte dann in der Nähe von T_{opt} , aber in jedem Fall unterhalb T_{max} liegen, was aus den gezeigten Ergebnissen allerdings noch nicht eindeutig hervorgeht und deshalb genauer diskutiert werden soll. In Tabelle 5.2 werden gemessene T_{endo} , T_{max} und T_{opt} verglichen. Daraus lässt sich ein Temperaturbereich für mögliche auftretende Mikrostrukturbildungsprozesse durch Phasenseparation

für jede Glaszusammensetzung ableiten, dieser Temperaturbereich ist in Tabelle 5.2 ungefähr durch T_g und T_{max} ebenfalls angegeben ist.

Tabelle 5.2: Vergleich charakteristischer Temperaturen und T_{opt} verschiedener NBS-Gläser.

T_g , T_{opt} , T_{max} und T_{endo} der hergestellten NBS-Gläser mit angegebener Zusammensetzung. T_g nach DSC (T_{g_DSC}), T_{endo} nach DSC, T_{opt} nach Quecksilberporosimetrie und T_{max} nach Untersuchung mittels Temperaturgradientenanalyse ($550 < T < 750$ °C für 24 h). Vor der Charakterisierung mittels Quecksilberporosimetrie wurden die Proben unter Standardbedingungen extrahiert. Zum Vergleich außerdem T_{opt} und Temperaturbereich für T_{max} nach Haller *et al.* [47] für Gläser ähnlicher Zusammensetzung.

Nr.	Ergebnisse aus Kapitel 4.2				Ergebnisse nach [47]	
	T_{g_DSC} / °C	T_{opt} / °C	T_{max} / °C	T_{endo} / °C	T_{opt} / °C	T_{max} / °C
1	589	-	-	635	694	700-750
2	456	-	-	706	695	650-700
4	465	-	-	748	753	750-755
5	458	730 ± 25	740	741	750	750-755
6	439	-	-	719	720	700-750
7	480	-	-	726	721	700-750
8	454	730 ± 25	750	718	680	650-700
9	441	730 ± 25	750	709	740	700-750
15	418	-	606	606	692	650-700
16	368	-	-	620	620	600-650
19	478	680 ± 25	680	708	711	700-750
36	-	-	-	763	745	700-750

Im Allgemeinen liegen T_{endo} und T_{max} (im Rahmen des Fehlers) im Bereich von T_{opt} . T_{endo} liegt allerdings in vielen Fällen unterhalb T_{max} nach [47] und scheint eher mit T_{opt} vergleichbar. Dies könnte – wie gesagt – so erklärt werden, dass oberhalb T_{opt} die Mischbarkeit der Phasen ineinander deutlich zunimmt. Für die NBS-Gläser ist das allerdings dennoch nicht ganz eindeutig. Die Ergebnisse für modifizierte Gläser unterstützen allerdings diese Thesen, denn Sie deuten darauf hin, dass T_{endo} deutlich unterhalb T_{max} liegt und eher mit T_{opt} vergleichbar ist.

NBS-Gläser mit Zusatz von Erdalkalioxiden

Die Messungen des T_g stimmen zwischen Dilatometrie und DSC innerhalb des Fehlerrahmens beider Methoden überein. Entsprechend den für NBS-Glas diskutierten Ergebnissen wurden die Messungen der dynamischen Rotationsviskosimetrie unter Einbeziehung des T_g nach Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst (und schon in der Ergebnisübersicht so gezeigt, siehe Kapitel 4.3.1, Abbildung 4.55 und Tabelle 4.30). Es bestätigt sich dabei wieder, dass die Einbeziehung des T_g notwendig ist, da ohne die Einbeziehung aus dem temperaturabhängigen Viskositätsverlauf sonst ein T_g berechnet wird, der deutlich vom gemessenen Wert abweicht. Auf eine Diskussion der Ergebnisse der Rotationsviskosimetrie ohne Einbeziehung des T_g wird daher im Folgenden verzichtet.

NBS-Gläser mit Zusatz von Zwischenoxiden

Die Zugabe beider untersuchten Zwischenoxide führt jeweils grundsätzlich zu ähnlichen Trends der Abhängigkeit des T_g von der zugesetzten Menge an Zwischenoxid. Die Trends sind, unabhängig davon, ob Al_2O_3 bzw. Fe_2O_3 additiv oder substitutiv (für „2 SiO_2 “) zugesetzt werden, vergleichbar.

Allgemein sinkt der T_g durch den Zusatz von Al_2O_3 und Fe_2O_3 . Für letzteres wird allerdings ein Minimum des T_g bestimmt, der Wert steigt dann wieder an, wenn Kristallisation im Material auftritt, wie auch in [207-210] beschrieben. Wird das Fe_2O_3 in die amorphe Struktur eingebaut

(z. B. als $[\text{FeO}_6]$ -Gruppen in der Natriumborat-reichen Phase bzw. $[\text{FeO}_4]$ in der SiO_2 -reichen Phase), sinkt der T_g dieser Phasen. Werden aber Hämatitphasen gebildet, sind kaum noch Eisenionen in den amorphen Phasen enthalten. Diese Abreicherung von Fe_2O_3 in den Glasphasen führt zu einer Erhöhung des T_g . Auch in diesen Gläsern wird eine T_{endo} bestimmt, die in guter Näherung zu T_{opt} liegt.

Aus dem temperaturabhängigen Viskositätsverlauf für 8/21/71-Glas und eines vergleichbaren NBS-Glases mit 0,8 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv (Nr. 34) kann die jeweilige Aktivierungsenergie von viskoses Fließen berechnet werden, diese nimmt im Fe_2O_3 -haltigen Glas leicht ab.

NBS-Gläser mit Zusatz von mehreren (Halb)Metalloxiden

Für alle Gläser mit mehreren Zusätzen wird ein deutlich höherer T_g als im 8/26/66-Glas gemessen. Wie bei der Dichte, ist die Änderung des T_g mit solchen Gläsern vergleichbar, die CaO-Additiv enthalten, denn CaO ist in der Zusatz mit der höchsten Konzentration. Der T_g sollte also entsprechend auch wesentlich von der Menge dieses Zusatzes beeinflusst werden. Für Shirasu-Glas (Nr. 57) entspricht er im Rahmen des Messfehlers der Literatur [187]. Auch in diesen Gläsern wird eine T_{endo} bestimmt, die in guter Näherung zu T_{opt} liegt. Dies stützt die zuvor diskutierte Interpretation stützt, dass dieser auf eine zunehmende Mischbarkeit der Phasen hinweist und damit den Temperaturbereich der Mischungslücke abschätzen lässt.

5.3 Thermisch induzierte Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern

5.3.1 Temperaturabhängigkeit der Entmischung in NBS-Gläsern

Durch thermische Behandlung der NBS-Gläser bei hohen Temperaturen für 120 h konnten Porendurchmesser von 1 bis 2 μm bei 680 $^{\circ}\text{C}$ bzw. zwischen 5 und 8 μm bei 730 $^{\circ}\text{C}$ erhalten werden. Diese Porendurchmesser sind deutlich größer als in der Literatur als potentielles Maximum aufgeführt [23, 33, 62]. Dabei entsprechen die übrigen Ergebnisse den Erwartungen. Ein Absinken des T_g während der Mikrostrukturbildung wurde analog zu Stolyar *et al.* [166] festgestellt. Typische Strukturen resultierend aus spinodaler Phasenseparation konnten (für Thermobehandlungen bei $T \leq 730$ $^{\circ}\text{C}$) für die Referenzgläser (8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-Glas) gezeigt werden.

Nach einer Thermobehandlung bei 750 $^{\circ}\text{C}$ für 120 h (und selektiver Extraktion) wird in 8/26/66-Glas eine Mikrostruktur gezeigt, die untypisch für spinodale Entmischung ist (Kapitel 4.2.2, Abbildung 4.31). Die Mikrostruktur erscheint eher partikulär. Zwar wurden Anteile von Cristobalit in dieser Probe identifiziert (Abbildung 5.3), die geringe Ausprägung der Reflexe im Röntgendiffraktogramm spricht aber dagegen, dass die Kristallisation hier maßgeblich für die Bildung einer Mikrostruktur ist. So untersuchten Drozdova und Antropova [270] NBS-Glas einer ähnlichen Zusammensetzung wie 7/22/71-Glas (Nr. 5) nach Thermobehandlung bei 550 $^{\circ}\text{C}$ für 144 h und stellten auch eine geringe Ausprägung eines Reflexes fest (Abbildung 5.3).

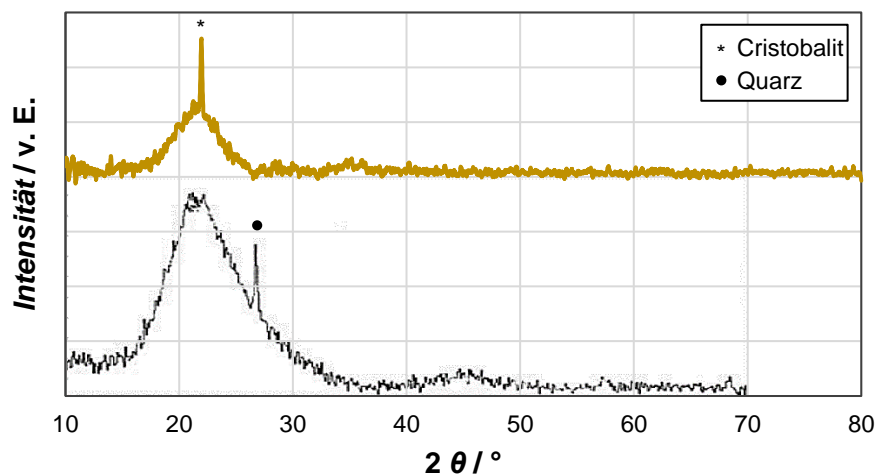


Abbildung 5.3: Vergleich der Diffraktogramme entmischter NBS-Gläser.

Röntgendiffraktogramme von (—) 8/26/66 nach Thermobehandlung bei 750 $^{\circ}\text{C}$ für 120 h und (—) NBS-Glas (Zusammensetzung in Mol-%: 8 Na₂O–22 B₂O₃–70 SiO₂) nach Thermobehandlung bei 550 $^{\circ}\text{C}$ für 144 h [270]. Die Messkurven wurden für eine bessere Übersichtlichkeit in der Intensität verschoben.

Der Reflex wurde in [270] mittels TEM-Analysen identifiziert als Quarzphasen einer Größe von ca. 12 - 25 nm, die einen Volumenanteil von < 10 % einnahmen. Die resultierende Mikrostruktur entsprach aber einer typischen 3D-Durchdringungsstruktur, entstanden durch spinodale Phasenseparation. Dieser geringe Anteil kristalliner Phasen ist also nicht maßgeblich für die Mikrostrukturbildung, wovon auch in dieser Arbeit im Folgenden ausgegangen wird.

Die Aktivierungsenergie, die für die Mikrostrukturbildung unter den gewählten Bedingungen aus dem Arrhenius-Plot berechnet wurde, betrug zwischen 220 und 250 kJMol^{-1} . Wie bereits erwähnt stimmt dieser Wert gut mit dem von Eguchi *et al.* [46] bestimmten Wert von

260 kJmol⁻¹ überein. Dort wurden Gläser im Zusammensetzungsbereich (in Mol-%) 6,3 - 11,1 Na₂O, 24,2 - 28,1 B₂O₃, 64,7 - 65,4 SiO₂ & 5,0 - 9,5 Na₂O, 18,3 - 22,4 B₂O₃, 72,2 - 72,6 SiO₂ untersucht. Dabei wurde kein signifikanter Einfluss von X_{SiO_2} auf die Aktivierungsenergie festgestellt. Simmons *et al.* [48] untersuchten Viskositätsänderungen während der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas (der Zusammensetzung in Mol-%: 7,0 Na₂O, 20,5 B₂O₃, 72,5 SiO₂, entspricht Glas Nr. 4) für lange Thermobehandlungszeiten, wie sie auch in dieser Arbeit angewendet wurden. Sie ermittelten eine Aktivierungsenergie von 290 kJmol⁻¹, einem Wert der ebenfalls in guter Näherung zum bestimmten Wert liegt. Das Ergebnis kann daher als realistisch angesehen werden.

Haller *et al.* [37] berechnete für die Phasenseparation in Glas der Zusammensetzung (in Mol-%) 6 Na₂O–25.6 B₂O₃–68.4 SiO₂ allerdings nur eine Aktivierungsenergie von ~160 kJmol⁻¹. Da die Entmischung aus mehreren Stadien besteht, kann angenommen werden, dass die unterschiedlichen Prozesse auch unterschiedliche Aktivierungsenergien aufweisen. Weder in [37] noch [46] wird jedoch ausgewertet, welches Stadium der Phasenseparation betrachtet wird. Simmons *et al.* [48] bezeichnen den betrachteten Prozess allerdings explizit als „viskoses Fließen“. Die Aktivierungsenergie, die für Fließprozesse in den Referenzgläsern berechnet (Kapitel 4.2.1, Tab. 4.17) wurde, entspricht, wie erwähnt, dem in [48] berechneten Wert der Aktivierungsenergie.

Bei 8/26/66-Glas, welches bei 730 °C thermisch behandelt wurde, konnten sehr dünne Bereiche im Silicateskelett und große sphärische Silicat-Partikel in der Boratphase festgestellt werden, die Strukturen ähneln, die durch Bouttes *et al.* [60] beschrieben wurden. Der zugrundeliegende Mikrostrukturbildungsprozess wurde in [60] als „hydrodynamische Vergrößerung“ bezeichnet, der auch für die hier verwendeten Materialien im Folgenden eingehender diskutiert werden soll.

Die Massenanteile der Phasen wurden abhängig von der Temperatur der Thermobehandlung untersucht: Erwartungsgemäß nimmt die extrahierbare Menge an löslicher Phase mit steigender Temperatur zu, was durch die erhöhte Löslichkeit von SiO₂ in der Boratphase begründet werden kann: Mehr SiO₂ kann daher bei der Extraktion der Na₂O-B₂O₃-reichen Phase bzw. der sphärischen Silicat-Partikel entfernt werden. Das gemessene Porenvolumen korreliert mit dem gemessenen Massenverlust. Nur für eine Behandlungstemperatur von 750 °C passt der Gesamtmassenverlust nicht zum gemessenen Porenvolumen. Allgemein ist hier der hohe Massenverlust während der selektiven Extraktion untypisch: REM-Bilder zeigen, dass keine typische Durchdringungsstruktur entstanden ist; außerdem wurden kristalline Bestandteile in der Glasstruktur nachgewiesen. Eine denkbare Erklärung ist, dass auch die kleinen Kristallite herausgelöst werden. Da diese Temperatur auch sehr nah an T_{max} der Gläser bzw. T_{krit} des NBS-Systems liegt, ist sie nicht für weitere Untersuchungen zur Entmischung in NBS-Gläsern geeignet. Die Diskussion der Mikrostrukturbildung konzentriert sich im Folgenden also auf die übrigen, angewendeten Temperaturen.

Nach der thermischen Behandlung und selektiven Extraktion wurde die Zusammensetzung der entstandenen Phasen analysiert. Dabei zeigen sich große Abweichungen zu den aus der Literatur [30, 50, 270] erwarteten Werten, die allerdings für deutlich kürzere Behandlungszeiten und in nicht-extrahierten Gläsern bestimmt wurden. Besonders bei Temperaturen > 680 °C wird ein unerwartet geringer Anteil an SiO₂ in der löslichen Phase gemessen. Für die Abweichung der Zusammensetzung der löslichen Phase vom Erwartungswert sind verschiedene Erklärungsansätze denkbar: Zum einen könnte es beim Abkühlen der Proben nach der thermischen Behandlung zur Sekundärentmischung der beiden primär gebildeten Phasen kommen.

Auch der Einfluss der Säurestärke bei der sauren Extraktion auf die resultierende Glaszusammensetzung kann zusätzlich als Erklärung dienen. Morimoto und Meckenzie [137] stellten eine Abhängigkeit der Säurestärke auf die Menge an extrahiertem Material bei der sauren Extraktion fest, jedoch wurden Al_2O_3 -haltige NBS-Gläser untersucht, sodass die Ergebnisse nicht zwangsläufig auf reines NBS-Glas übertragbar sind. Eigene Voruntersuchungen zeigten einen geringen Unterschied des Massenverlusts von 5 Ma-% bei der sauren Extraktion unter Verwendung unterschiedlicher Säurestärken, der z. T. auch auf eine geänderte Löslichkeit von SiO_2 zurückgeführt werden kann.

Möglich ist auch, dass bei der sauren Extraktion ein Silicagel ausfällt und in den gebildeten Poren zurückbleibt (siehe Kapitel 2.3.4). Mit Erhöhung der Temperatur der Thermobehandlung steigt die Löslichkeit der gebildeten Phasen ineinander, die Natriumborat-reiche Phase enthält also mehr SiO_2 . Da die Phasenzusammensetzung aber durch Analyse der Extraktionslösung bestimmt wurde, kann ausgefallenes SiO_2 nicht gemessen werden. Durch die Mikrostrukturanalyse nur sauer extrahierter Gläser und durch Elektronenmikroskopie an nicht-extrahierten, aber für lange Zeiten entmischte Gläser, können solche ausgefallenen Silica-Partikel nachgewiesen werden, daher erscheint diese Erklärung als wahrscheinlich. So erklärt sich aber bisher noch nicht das Auftreten sehr großer Silica-Partikel, was deshalb später in der Diskussion nochmals aufgegriffen wird.

Auch für die säurebeständige Phasen weichen die Ergebnisse von der Erwartung ab: Für VYCOR[®]-Gläser wird ein Anteil von ca. 96 Ma.-% SiO_2 in der beständigen Phase angegeben [41]. Entsprechend dahingehenden Untersuchungen in [36] werden aber für die Thermobehandlung überwiegend niedrigere Temperaturen als in dieser Arbeit angewendet ($T = 500$ bis 650 °C). Dadurch ist die Löslichkeit der Natriumboratphase in der SiO_2 -reichen Phase ggf. deutlich niedriger. Folglich kann es bei der Verwendung höherer Temperaturen sein, dass die SiO_2 -reiche Phase eine geringere SiO_2 -Konzentration aufweist.

5.3.2 Zeitabhängigkeit der Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern

Für die drei hinsichtlich der Zeitabhängigkeit untersuchten NBS-Gläser (8/21/71, 8/26/66 und 8/28/64) wurde eine Änderung des T_g gemessen, die verschiedenen Stadien der Mikrostrukturbildung wie Phasenseparation und Ostwaldreifung charakterisieren kann. Solche T_g -Änderungen abhängig von der Dauer der Phasenseparation wurden auch von Stolyar *et al.* [166] ermittelt, wobei ein Glas mit einer ähnlichen Zusammensetzung wie das hier untersuchte 8/21/71-Glas verwendet wurde. Dass dennoch stark abweichende Zeitregime für $T_{g,i}$, $T_{g,s}$ und $T_{g,o}$ bestimmt wurden, kann auf die unterschiedlichen, verwendeten Temperaturen der Thermobehandlung zurückgeführt werden: Bei der bestimmten Aktivierungsenergie des Mikrostrukturbildungsprozesses von 220 bis 250 kJMol^{-1} nimmt der Diffusionskoeffizient in Gläsern vergleichbarer Zusammensetzung um das ca. 100-fache zu, wenn die Temperatur von 550 °C auf 680 °C erhöht wird. Außerdem gibt es mindestens geringfügige Zusammensetzungsunterschiede zu allen verwendeten Gläsern. Daher können die Zeitabschnitte der Zeitregime der Mikrostrukturbildungsprozesse nicht verglichen werden, da die Kinetik von diesen Unterschieden beeinflusst wird. Unbeeinflusst davon ist allerdings, dass grundsätzlich ein Absinken des T_g erwartet [166] und gemessen wurde.

Für die untersuchten Gläser können demnach mindestens zwei Zeitregime anhand der gemessenen Glasübergangstemperaturen identifiziert werden: Das Absinken des T_g zwischen dem

abgeschreckten und dem kurzzeitig ($t < 18,6$ h) thermisch behandeltem Glas repräsentiert den Übergang von $T_{g,i}$ zu $T_{g,s}$.

Bis zu einer Behandlungsdauer von 18,6 h werden durchschnittliche T_g von 455 ± 3 °C (8/21/71-Glas), 449 ± 3 °C (8/26/66-Glas) bzw. 447 ± 3 °C (8/24/68-Glas) gemessen, die als $T_{g,s}$ interpretiert werden können. Das bedeutet, dass die Phasenseparation in diesem Zeitregime 1 der dominieren Mikrostrukturbildungsmechanismus ist. Es erscheint denkbar, dass innerhalb von 5 min schon erste Mikrostrukturbildungsprozesse auftreten können.

Anschließend sinkt der T_g auf durchschnittlich 433 ± 3 °C (8/21/71-Glas), 435 ± 3 °C (8/26/66-Glas) bzw. 436 ± 3 °C (8/24/68-Glas) und ändert sich bis zur maximalen Behandlungsdauer nicht mehr. Dies kann als Übergang von $T_{g,s}$ zu $T_{g,o}$ interpretiert werden. Das deutet darauf hin, dass Ostwald-Reifung nun der dominierende Mikrostrukturbildungsmechanismus ist. Der Übergangspunkt kann ungefähr bestimmt werden und liegt zwischen 12 und 24 h (8/21/71-Glas) bzw. 18,6 und 24 h (8/26/66- und 8/24/68-Glas). Dieser Zeitabschnitt wird als „Zeitregime 2 (& 3)“ bezeichnet. Nach Vasilevskaya [58, 59] ist der Übergangspunkt zusammensetzungsabhängig, sollte jedoch, aufgrund der relativ geringen Zusammensetzungsunterschiede zwischen den Gläsern für alle Gläser in einem relativ engen Zeitfenster liegen.

Charakterisierung poröser Gläser

Für 8/26/66-Glas nimmt der Massenverlust bei der sauren Extraktion und das Porenvolumen besonders bei kurzen Thermobehandlungszeiten ($t \leq 0,5$ h) zu. In diesem Zeitabschnitt wurde mittels Dilatometrie auch ein Absinken des T_g von $T_{g,i}$ zu $T_{g,s}$ gemessen. Durch Anpassung der Porengrößen von 8/26/66-Gläsern (nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion) mittels eines Zeit-Potenz-Gesetz wurde für den Zeitabschnitt im Bereich $0,15 \text{ h} < t < 0,5 \text{ h}$ ein Exponent β von 0,25 bestimmt. Damit handelt es sich nach [58] um das Stadium, in dem die Durchdringungsstruktur ausgebildet wird (Zeitregime 1b). Für das „klassische Stadium“ der Phasenseparation (Zeitregime 1c, charakterisiert durch $\beta = 0,5$) ergibt sich dann ein Zeitabschnitt von $t > 30$ min bis zum bestimmten Übergang zur Ostwaldreifung (Zeitregime 2 ab $t \geq 24$ h).

Für alle thermisch behandelten Gläser wurde dann ab einer Thermobehandlungszeit $t \geq 24$ h (Zeitregime 2 & 3) ein Porenvolumen von $0,5 \pm 0,1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ mittels Quecksilberporosimetrie gemessen, ein typischer Wert für CPGs [33, 48, 62]. Auch der Gesamtmassenverlust der sauren und alkalischen Extraktionen ist im Rahmen des Fehlers konstant. In diesem Stadium, für das Ostwaldreifung als Strukturbildungsmechanismus angenommen wird, sollte sich das Porenvolumen nicht mehr ändern. Es scheint allerdings, als ob das Porenvolumen ein Minimum bei einer Behandlungsdauer von 192 h (bei 8/21/71- und 8/26/66-) bzw. 768 h (8/28/64-Glas) erreicht, was ein Hinweis auf eine weitere Änderung des Mikrostrukturbildungsmechanismus sein kann. Im Massenverlust bei der selektiven Extraktion zeigt sich ein solches Minimum allerdings nicht. Dafür fällt auf, dass der Massenverlust bei saurer Extraktion ab $t = 384$ h deutlich zunimmt, dies aber durch einen sinkenden Massenverlust bei der alkalischen Extraktion ausgeglichen wird. Eine mögliche Erklärung könnte sein, dass mehr sphärische Silicat-Partikel schon hier, statt erst bei der alkalischen Extraktion aus den großen Poren gewaschen werden, weshalb sich die Effekte ausgleichen.

Bei der Bestimmung der spezifischen Oberfläche fiel auf, dass diese zwar über den gesamten, untersuchten Zeitbereich sinkt, dieser Effekt aber mit zunehmender Dauer abnimmt und sich auch hier die unterschiedlichen Zeitregime abbilden: Die gemessene spezifische Oberfläche nimmt besonders in frühen Stadien (Zeitregime 1a-c) der Mikrostrukturbildung sehr stark ab. Im Zeitregime 2 gibt es einen weiteren Punkt bei $t \sim 100$ h, an dem sich die Rate der Abnahme

der spezifischen Oberfläche ändert. Dies spricht erneut dafür, dass hier eine Änderung des Strukturbildungsmechanismus stattfindet. In diesem Zeitregime 3 ist die Rate der Abnahme der spezifischen Oberfläche sehr gering, was darauf hindeutet, dass die Reduktion der Oberfläche hier nicht mehr als Triebkraft des Mikrostrukturbildungsprozesses angenommen werden kann. Dies ist auch ein Hinweis darauf, dass Ostwaldreifung hier auch nicht mehr der dominierende Mechanismus ist, obwohl mittels Dilatometrie keine weitere Änderung des T_g mehr gemessen wurde.

Aus den bestimmten Porengrößen wurden dann auch für die Zeitregime 2 und 3 die Wachstumsexponenten β für die untersuchten Gläser berechnet.

Für das Zeitregime 2 wurde ein Exponent von 0,33 bestimmt, der auf Ostwaldreifung als Strukturbildungsprozess schließen lässt. Aus den Ergebnissen der Dilatometrie wurde eine ähnliche Schlussfolgerung gezogen. Bei der Ostwaldreifung wachsen große Phasen während kleine Phasen aufgelöst werden, was auf der Abhängigkeit der Löslichkeit einer Phase vom Krümmungsradius der Phasenoberfläche (nach der Thompson-Freundlich-Gleichung 1.2), siehe Kapitel 1.2) beruht. So etwas ist z. B. beim Sintern von Keramiken bekannt. Die Triebkraft ist die Minimierung der Oberflächenenergie der Phasen. Es kann also angenommen werden, dass ein solcher Lösungs-Abscheidungs-Mechanismus auch hier anzuwenden ist: schmalere Stäbe, die einen höheren Krümmungsradius haben, werden aufgelöst und das gelöste Material an Stäben mit geringerer Krümmung wieder abgeschieden.

Die Ergebnisse im Zeitregime 3 können durch ein additives, modifiziertes Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 4.2) angepasst werden. Dabei wird davon ausgegangen, dass hier der vorherige Prozess noch weiter abläuft, während schon ein weiterer Mikrostrukturbildungsprozess einsetzt. Etwas Ähnliches wurde bereits als Übergangsbereich zwischen zwei Mikrostrukturbildungsprozessen diskutiert [58, 59, 165] und erscheint daher denkbar. Ermittelt wurde ein Exponent β von 0,5 für den zusätzlichen Term des Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 4.2) des Zeitregimes 3. Ein solcher Wert ist eigentlich (einem Unterstadium) der Phasenseparation zuzuordnen [58], allerdings kann dies nicht auf das Zeitregime 3 zutreffen, da die Phasenseparation hier bereits stattgefunden hat.

Im Zeitregime 3 kommt es außerdem z. T. zur Bildung sehr großer Poren einer ganz neuen, bisher in der Literatur nicht beschriebenen Geometrie: Es entstanden große ellipsoide Poren (ähnlich wie Blasen) und sogar $2D$ -Schichtstrukturen (Abbildung 4.44) parallel zum weiteren Wachstum der Poren mit Durchdringungsstruktur. Wobei einschränkend erwähnt werden sollte, dass es v. a. am Rand der thermisch behandelten Glasblöcke dazu kam, dass für die gebildeten Schichten wieder eine abnehmende Porosität gezeigt wurde. Beide Prozesse laufen also parallel (im selben Zeitregime) ab, sind aber nicht notwendigerweise miteinander verknüpft, weshalb zur Unterscheidung die Bezeichnung Zeitregime 3.1 (Wachstum der Poren mit Durchdringungsstruktur) und Zeitregime 3.2 (Bildung der „Schichtporen“) in dieser Arbeit verwendet wird. Die zwischen den „Schichtporen“ liegenden SiO_2 -reichen ($2D$ -)Schichten haben immer eine Dicke, die einem Vielfachen von $\sim 15 \mu\text{m}$ entspricht. Für 8/21/71-Glas konnten auch die Daten des Zeitregime 3.2 mittels modifiziertem Zeit-Potenz-Gesetz nach Methode der kleinsten Fehlerquadrate angepasst und ein Exponent $\beta = 0,5$ berechnet werden. Die berechnete Inkubationszeit liegt mit 130 h nah an der Inkubationszeit, die für das Zeitregime 3.1 bestimmt wurde.

Insgesamt wurden also bisher zwei unterschiedliche Mikrostrukturen und ein zusätzlicher Vergrößerungsprozess diskutiert, die bei langen Thermobehandlungszeiten auftreten und so für NBS-Gläser nicht in der Literatur bisher nicht beschrieben wurden: Die Bildung sehr großer,

sphärischer Silicat-Partikel in der Natriumborat-reichen Phasen, die Bildung von „Schichtporen“. Im Folgenden sollen Mechanismen für alle drei Prozesse diskutiert werden und ein Phasenwachstumsprozess, der sich an die Ostwaldreifung anschließt. Es sollte aber nochmals betont werden, dass „Schichtporen“ im gleichen Zeitabschnitt auftreten, wie das Wachstum der Phasen mit typischer Durchdringungsstruktur, aber an dieser Stelle nicht feststeht, dass die Bildung der „Schichtporen“ ein (Folge)Prozess der Phasenseparation ist. Hier sind auch andere Erklärungsansätze denkbar, weshalb diese Ergebnisse getrennt von den übrigen im Folgenden diskutiert werden sollen.

5.3.3 Mikrostrukturwachstumsmechanismen in späten Stadien der Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern

Vergrößerung durch sekundäre Entmischung in der SiO_2 -reichen Phase

Nach Haller *et al.* [47] existiert innerhalb der Mischungslücke ein Zusammensetzungsgebiet, innerhalb dessen drei Phasen durch Entmischung gebildet werden: eine Natriumborat-reiche Phase, eine Natriumsilicatphase und die SiO_2 -reiche Phase, die ein metastabiles Gleichgewicht bilden. Dies entspricht der Gibbs'schen Phasenregel (Gleichung 5.1):

$$P = C - F + 2, \quad (5.1)$$

in der P für die Anzahl der entstehenden Phasen steht, C für die Anzahl der Komponenten in der Ausgangsglaszusammensetzung und F für die Freiheitsgrade des Systems. Ausgehend von einem konstanten Atmosphärendruck im Ofen bei der Phasenseparation ergibt sich:

$$P = C - F + 1 \quad (5.2)$$

Für die Entmischung in einem ternären System ($C = 3$) bei variabler Temperatur und konstantem Druck ($F = 1$) ergibt sich $P = 3$, es können also bis zu drei Phasen im metastabilen Gleichgewicht entstehen.

Filipovich [280] beschreibt eine dreiphasige Entmischung in Glas anhand von Abbildung 5.4.

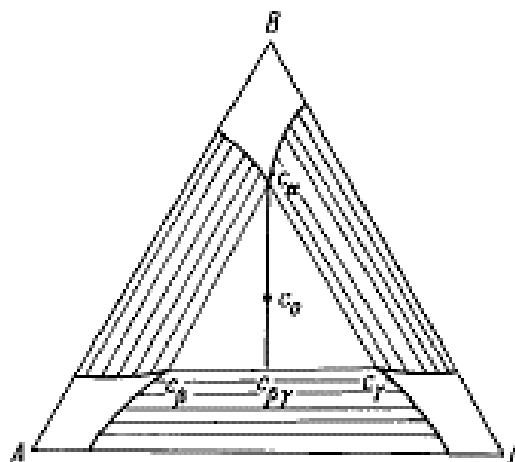


Abbildung 5.4: Schematischer Ablauf der Entmischung in drei Phasen in ABC-Glas der Zusammensetzung c_0 nach Filipovich [280].

Demnach findet in einem ersten Schritt eine Entmischung eines theoretischen ABC-Glas in zwei Phasen statt (Gleichung 5.3):

$$c_0 \Rightarrow c_\alpha + c_{\beta\gamma} \quad (5.3)$$

mit der Ausgangsglaszusammensetzung c_0 und den Zusammensetzungen der gebildeten Phasen c_α sowie $c_{\beta\gamma}$. In einem zweiten Schritt zersetzt sich $c_{\beta\gamma}$ dann weiter (Gleichung 5.4):

$$c_\alpha \Rightarrow c_\beta + c_\gamma \quad (5.4)$$

mit c_β und c_γ als Zusammensetzungen der final gebildeten zweiten und dritten Phase. Da Inkubationszeiten für Mikrostrukturbildungsprozesse nachgewiesen wurden, (in [58, 59] und dieser Arbeit,) erscheint es denkbar, dass dieser sekundäre Entmischungsprozess auch eine gewisse Inkubationszeit aufweist.

Die in dieser Arbeit untersuchten Gläser liegen innerhalb dieses Dreiphasengebiets (Abbildung 5.5).

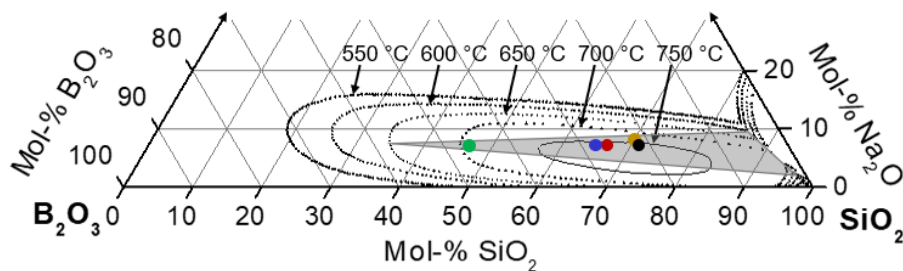


Abbildung 5.5: Vergleich der Lage hergestellter NBS-Gläser sowie von Mischungslücke und Dreiphasengebiet im ternären NBS-System.

Zusammensetzung (in Mol.-%) von (●) 8/21/71-Glas (Nr. 5), (●) 8/26/66-Glas (Nr. 8), (●) 8/28/64-Glas (Nr. 9), (●) 8/46/46-Glas (Nr. 12) bzw. (●) 9,5/21/69,5-Glas (Nr. 6) im NBS-System im Vergleich zur (.....) Mischungslücke und (■) dem Dreiphasengebiet (bei $T = 650 \text{ °C}$) nach Haller *et al.* [47].

Überträgt man die theoretische Beschreibung von Filipovich [280] auf NBS-Glas mit einer Ausgangsglaszusammensetzung innerhalb des Dreiphasengebiets, z. B. 8/26/66-Glas, würden die nach [47] beschriebenen Phasen entstehen: eine Natriumborat-reiche Phase und eine Natriumsilicat-reich Phase bei der primären Entmischung, sowie eine Natriumsilicatphase und die Silicat- (bzw. VYCOR®-)Phase durch sekundäre Entmischung (Abbildung 5.6, nächste Seite). Der durch den Exponenten $\beta = 0,5$ charakterisierte Prozess im Zeitregime 3 wäre dann also wieder ein Teilprozess einer zweiten Phasenseparation.

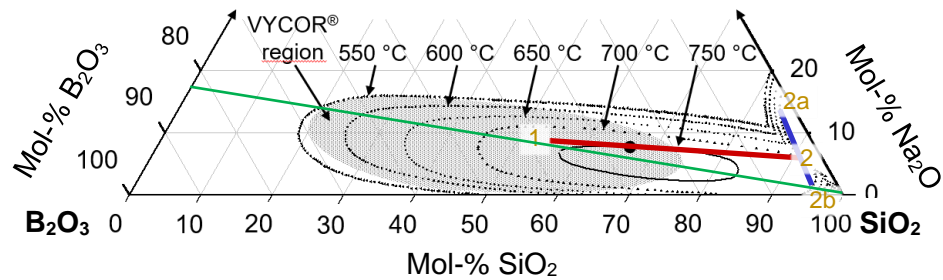


Abbildung 5.6: Vergleich der Lage hergestellter NBS-Gläser sowie von Mischungslücke und Dreiphasengebiet im ternären NBS-System.

Zusammensetzung von (●) 8/26/66-Glas im ternären NBS-System innerhalb der (·····) Mischungslücke nach Haller *et al.* [47] und (■) dem Zusammensetzungsbereich der VYCOR®-Gläser nach Nordberg und Hood [36], (—) der Anomaliegeraden nach Skatulla *et al.* [52], sowie der erwarteten Konode der (—) primären (● zu 1 & 2) und der (—) sekundären Entmischung (2 zu 2a & 2b) bei $T = 680\text{ °C}$ nach der auf NBS übertragenen Theorie dreiphasiger Entmischung von Filipovich [280] und Haller *et al.* [47].

Die Entstehung einer Natriumsilicatphase könnte auch den mittels DSC gemessenen $T_{g,2}$ erklären. Nach Polyakova [131] liegt der T_g eines VYCOR®-Glases ($X_{\text{SiO}_2} \geq 96\%$) bei $> 700\text{ °C}$, kann also nicht als Erklärung des $T_{g,2}$ dienen. Dennoch sollte ein solcher T_g nur für eine kontinuierliche Phase messbar sein. Die Entmischung in drei Phasen bietet eine mögliche Erklärung. Demnach sollte eine Natriumsilicatphase, die während der primären Entmischung entsteht, einen T_g von ca. $580 \pm 40\text{ °C}$ aufweisen. Mit den Gläsern Nr. 1 und 3 wurden auch Gläser im Zusammensetzungsbereich solcher Phasen hergestellt. Mittels Dilatometrie und DSC wurden für diese Gläser T_g von $590\text{--}600\text{ °C}$ bestimmt. Nach saurer Extraktion kann diese Phase nicht mehr nachgewiesen werden, die Phase wäre demnach aus dem entmischten Glas extrahiert.

Wenn eine solche Entmischung zu drei Phasen stattfindet, sollten dies auch einen Einfluss auf die Löslichkeit während der selektiven Extraktionsprozesse haben. Dabei war aufgefallen, dass besonders bei sehr großen Behandlungszeiten ($\geq 384\text{ h}$) der Massenverlust bei der sauren Extraktion zunimmt, während es bei der alkalischen Extraktion genau gegenteilig ist. Durch die Auswertung der Kinetik wurde ein Übergangszeitraum vom Zeitregime 2 zu 3 ab $t_{1,2}$ bis $t = 288\text{ h}$ für 8/26/66-Glas bestimmt. Nach dieser Übergangsphase steigt der Massenverlust bei der sauren Extraktion deutlich an, insgesamt nimmt der Massenverlust bei der alkalischen Extraktion für Behandlungszeiten ab, der Gesamtmassenverlust bleibt aber konstant. Dies deutet auf eine veränderte Löslichkeit der Phasen für Thermobehandlungszeiten $>288\text{ h}$ hin, was durch eine veränderte Zusammensetzung begründet werden kann. Natriumsilicat (2a in Abbildung 5.6) ist besser wasserlöslich als „reines“ SiO_2 .

Unter diesen Gesichtspunkten sollten auch die ermittelten Zusammensetzungen der Phasen diskutiert werden. An dieser Stelle sollen die Ergebnisse nun auch mit den zu erwartenden Zusammensetzungen für die gebildeten Phasen (abgeleitet aus den Konoden nach [47, 52]) verglichen werden (Abbildung 5.7):

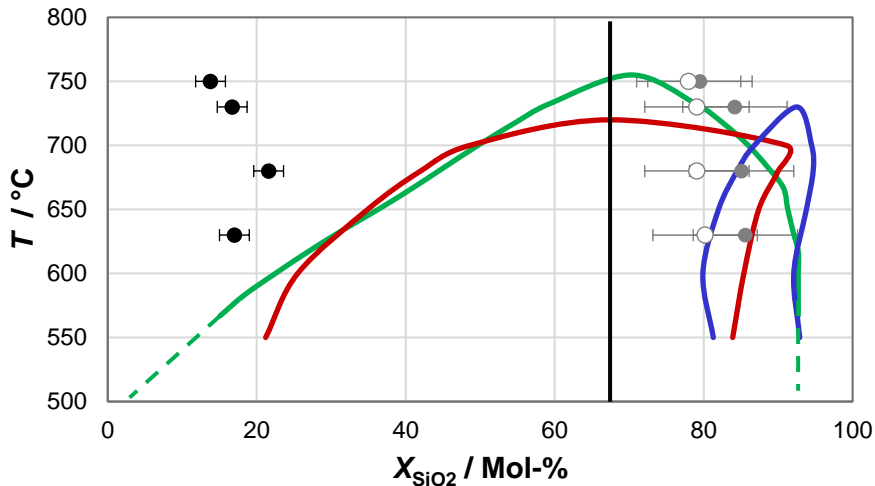


Abbildung 5.7: Vergleich erwarteter und gemessener Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser. Ausgangsglaszusammensetzung von (—) 8/26/66-Glas und Phasenzusammensetzung nach Phasenseparation für 120 h, saurer (und alkalischer) Extraktion in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur der Phasenseparation. Lösliche Phase (●) nach saurer Extraktion in 0,01 N HCl bei 60 °C für 72 h. Gelöstes Material (○) bei der alkalische Extraktion in 0,5 N NaOH bei 30 °C für 4 h. Beständige Phase (●) zur Messung aufgelöst in 0,1 N KOH bei 30 °C für 168 h. Zum Vergleich (—) Phasenzusammensetzung entlang der Anomaliegerade nach Skatulla *et al.* [52], sowie der erwarteten Konoden der (—) primären und der (—) sekundären Entmischung nach der auf NBS übertragene Theorie dreiphasiger Entmischung von Filipovich [280] und Haller *et al.* [47] als Funktion der Temperatur der Thermobehandlung T .

Es wird in Abbildung 5.7 auch die Zusammensetzung des bei der alkalischen Extraktion (in KOH-Lsg.) gelösten Materials gezeigt. Diese unterscheidet sich durch einen erhöhten Natriumgehalt im Vergleich zum Silicatskelett, allerdings liegt die Abweichung im Fehlerrahmen der Messung. Im Rahmen dieses Messfehlers entspricht die Zusammensetzung des Silicatskeletts allerdings ungefähr der Erwartung nach der klassischen Beschreibung nach Vogel [30, 52] (der die Phasenzusammensetzung anhand eines Schnitts durch die Mischungslücke entlang der Anomaliegerade diskutierte). Die Zusammensetzung sollte sich aber durch die bei der sekundären Entmischung entstandenen Phasenzusammensetzungen beschreiben lassen (blaue Kurve in Abbildung 5.7), was nicht der Fall ist.

Allerdings liegt $t_{i,3}$ von 8/26/66-Glas (behandelt bei 680 °C) mit 115,5 h nur knapp unter der angewendeten Zeit von 120 h. Gerade zu Beginn eines vermuteten zusätzlichen Phasenseparationsprozesses ist die finale Gleichgewichtszusammensetzung noch nicht eingestellt. Für Temperaturen ≥ 730 °C kann dies allerdings nicht als Erklärung herangezogen werden, da hier von einem beschleunigten Prozess und einer geringeren $t_{i,3}$ ausgegangen werden kann [58, 59], v.a., da für die T_{opt} ein Wert von 730 ± 25 K bestimmt wurde.

Gegen eine solche mehrstufige Entmischung als Ursache für das beschleunigte Phasenwachstum spricht aber auch, dass eine Sekundärentmischung in einem isothermen Prozess nicht auftreten sollte: Nur durch mehrstufige Temperaturbehandlungen (mit sinkenden Temperaturen) konnte solche Entmischung bisher nachgewiesen werden (u. a. beschrieben in [30]), wie z. B. für die Entstehung von feindispersen Silica diskutiert. Außerdem entstehen durch Sekundärentmischung auch sekundäre Strukturen innerhalb der primär gebildeten Phasen. Das ist im Gegensatz dazu in dieser Arbeit für die gezeigten Mikrostrukturen in allen Gläsern nicht der Fall. Strukturen, die durch Sekundärentmischung der SiO₂-reichen Phase entstanden sein könnten, konnten nicht gezeigt werden. Ausgenommen von dieser Betrachtung sind die „Schichtporen“, die aber auch kein bimodales, durch spinodale Entmischung

entstandenes Porensystem, wie in [132] gezeigt, in diesem Sinne darstellen. Aber genau solche Strukturen, wie in [132] gezeigt (3D-Durchdringungsstruktur einer beständigen Phase innerhalb eine deutlich größeren 3D-Durchdringungsstruktur einer beständigen Phase,) sollten erwartet werden können.

Außerdem würden die Ergebnisse darauf hindeuten, dass eine Phase mit der für poröse VYCOR®-Gläser typischen Zusammensetzung erst bei sehr langen Entmischungszeiten entsteht. Nordberg und Hood [36] konnten VYCOR®-Glas aber nach deutlich kürzeren Behandlungszeiten und sogar tieferen Temperaturen realisieren.

Insgesamt erscheint es also eher unwahrscheinlich, dass es sich bei dem beobachteten Prozess um einen sekundären Entmischungsprozess handelt.

Vergrößerung durch viskoses Fließen

Im diesem Zeitregime 3 wird das Phasenwachstum durch ein additives Zeitgesetz am besten beschrieben, sodass zuerst davon auszugehen ist, dass die Ostwaldreifung weiter abläuft. Für NBS-Glas ist in der Literatur kein weiterer Mechanismus bekannt.

Siggia [281] schlug allerdings einen Vergrößerungsmechanismus für ein spätes Stadium der spinodalen Entmischung in binären Systemen vor, der „hydrodynamische“ bzw. „viskose Vergrößerung“ (orig. „*hydrodynamic / viscous coarsening*“ nach [60] (in [281] kein Name für den Prozess genannt)) genannt wurde; im Gegensatz zur „diffusiven Vergrößerung“ bei der Ostwaldreifung). Dieser Mechanismus basiert auf viskosem Fließen, für das der LaPlace-Druck die Triebkraft ist.

Nach [281] kann es in binären Mischungen entmischter Phasen des Volumenverhältnis $V_A:V_B$ von ungefähr 50:50 zu zusätzlichen Vergrößerungsmechanismen abseits diffusionsbasierter Prozesse (charakterisiert durch einen Exponenten des Zeit-Potenz-Gesetz $\beta = 0,33$) kommen. (Es sollte angemerkt werden, dass explizit gesagt wird, dass aus den theoretischen Betrachtungen kein genaues Phasenverhältnis abgeleitet werden kann und ein durchaus großer Schwankungsbereich des Volumenanteils von ± 15 Vol.-% angenommen werden muss.) Bildet sich eine Durchdringungsstruktur der Minderheitsphase (Phase mit geringerem Volumenanteil), kann es demnach zu folgendem Mechanismus kommen: Stege der kontinuierlichen Phase der 3D-Durchdringungsstruktur haben keinen gleichmäßigen Krümmungsradius. Dieser Unterschied führt durch die unterschiedliche Oberflächenspannung zu einem Druckgradienten, wodurch es zu einem Materialtransport durch viskoses Fließen von Bereichen höherer Krümmung zu Bereichen geringerer Krümmung kommt, wobei sich die Fließgeschwindigkeit durch das Hagen-Poiseuille-Gesetz beschreiben lässt. Als Bedingung wird ein minimaler Phasenradius berechnet. Dabei kann es auch zur Fragmentierung der Stege zu sphärischen Phasen kommen. Dieser Prozess setzt aber erst zeitverzögert zu diffusionsbasierten Vergrößerungsmechanismen ein, wobei dieser Zeitpunkt abhängig von der angewendeten Temperatur ist. Ab diesem Zeitpunkt wird ein deutlich größerer Exponent β für das Zeit-Potenz-Gesetz bestimmt, die Phasenwachstumsrate nimmt also deutlich zu.

Die Fragmentierung kann dabei mit der Plateau-Rayleigh-Instabilität [282, 283] verglichen werden: Zur Reduzierung der freien Oberflächenenergie „zerfallen“ zylindrische Phasen (z. B. Stege einer 3D-Durchdringungsstruktur) während einer Vergrößerung durch krümmungsradiusbabhängige Auflösungs- und Abscheidungsreaktionen (wie z. B. Ostwaldreifung) mit zunehmender Dauer zu sphärischen Phasen.

Ein solcher Mechanismus, wie in [281] beschrieben, konnte für Polymere bzw. Colloid-Polymer-Mischungen [284, 285, 286, 287] auch bereits in mehreren Arbeiten nachgewiesen

werden. Bouttes *et al.* [60] zeigten einen solchen Mechanismus erstmals auch für (spinodal) entmischendes BBS-Glas. Dabei kam es zu einer selbstähnlichen Vergrößerung der durch spinodale Entmischung gebildeten Struktur um mehr als eine Größenordnung. Viskoses Fließen mit LaPlace-Druck als Triebkraft wird als Ursache diskutiert. Für das viskose Fließen wurde eine Aktivierungsenergie von 300 kJ Mol^{-1} bestimmt. Im betrachteten Zeitregime liefen insgesamt aber zwei Prozesse gleichzeitig ab, wobei der Mechanismus der Vergrößerung durch viskoses Fließen über den diffusiven Mechanismus (Ostwaldreifung) dominiert.

Nach Bouttes *et al.* [60] führt der LaPlace-Druck dazu, dass neben Ostwaldreifung auch ein Fluss der Glasphase von Bereichen mit einer hohen Krümmung zu solchen mit geringerer Krümmung stattfindet. Dadurch kommt es schließlich auch zum Bruch von Stegen der kontinuierlichen Phase, die in der Literatur als „*pinch-off*“ (dt. „Abknipsen“) [60, 288] bezeichnet werden. Nach dem Bruch, fließen die Reste des Steges (in [60] als „abgerundete Spitzen“ bezeichnet) in die benachbarten Regionen gleicher Zusammensetzung, wobei der mittlere Krümmungsradius in diesem Bereich abnimmt. Beim Bruch von Stegen kommt es außerdem zur Fragmentierung von Tröpfchenphasen gleicher Zusammensetzung, also sphärischen Einschlüssen der Matrixphase in der Durchdringungsstruktur der Minderheitsphase (also der Phase mit dem geringeren Massenanteil). Ein ähnlicher Mechanismus konnte für ein nach dem binodalen Mechanismus entmischendes BBS-Glas, dass einer vergleichbaren Thermobehandlung unterzogen wurde, nicht nachgewiesen werden.

Für NBS-Glas wurde ein solcher Mechanismus noch nicht nachgewiesen, grundsätzlich erscheint eine Übertragbarkeit aber denkbar, denn in beiden Fällen handelt es sich um Borosilicatgläser, die eine Mischungslücke aufweisen und in beiden Fällen wurden Gläser im Zentrum dieser Mischungslücke (d. h. Bereich spinodaler Entmischung) bei vergleichsweise hohen Temperaturen ($T - T_g > T_{\text{krit}} - T$), also bei T_{opt} oder darunter ($T \leq T_{\text{opt}}$) untersucht. Für BBS-Glas lagen die untersuchten Temperaturen dabei zum Teil unter, zum Teil aber auch oberhalb der Liquidustemperatur T_l , was allerdings keinen Einfluss auf die Beobachtungen an sich, sondern nur die Phasenwachstumsrate hatte [60]. Dass die in dieser Arbeit angewendeten Temperaturen in jedem Fall unterhalb T_l liegen, muss diesen Mechanismus also nicht ausschließen, wesentlich ist, dass es zu viskosem Fließen im Material kommen kann. Dazu muss die Aktivierungsenergie für solche Prozesse aus der dynamischen Viskosimetrie berechnet werden, die Ergebnisse sind in (Tabelle 5.3) gezeigt. Zur Berechnung wurde auch auf Literaturdaten [247, 269, 289] zurückgegriffen, ein Vergleich zu Viskositätsuntersuchungen von Simmons *et al.* [48] folgt (s. Abb. 5.8).

Tabelle 5.3: Aktivierungsenergien für viskoses Fließen der Gläser verschiedener Zusammensetzung

$E_{A,VF}$ bei 680 °C für die bei der Phasenseparation bei 680 °C entstehenden Phasen, von SiO_2 und Gläser einer annähernd vergleichbaren Zusammensetzung [247, 269, 289] zu den bestimmten Zusammensetzungen der bei der Entmischung entstandenen Phasen. Die Aktivierungsenergie wurde für die Literaturdaten oder anhand der Methode nach Flügel [226, 258] berechnet.

Zusammensetzung / Mol-%			$E_{A,VF} / \text{kJ Mol}^{-1}$ bei $T = 680 \text{ °C}$		
Na_2O	B_2O_3	SiO_2	berechnet nach [225,257]	berechnet aus Literaturdaten	Lit.
12,5	62,5	25,0	-	150 ± 15	[247]
10,0	10,0	80,0	240 ± 10	-	
15,0	-	85,0	170 ± 10	140 ± 15	[247]
-	-	100,0	-	150 ± 15	[269]
				290 ± 30	[289]

Die berechneten Aktivierungsenergien für Fließprozesse liegen überwiegend niedriger die für diese Gläser aus dem Arrhenius-Plot berechnete Aktivierungsenergie des Strukturbildungsprozesses von 220 - 250 kJmol⁻¹.

Da der postulierte Mechanismus aus mehreren Prozessen besteht, schließen diese Ergebnisse viskoses Fließen nicht explizit aus. Viskoses Fließen ist stark von der Viskosität des Materials abhängig, ist aber ab $T > T_g$ denkbar. Simmons *et al.* [48] untersuchten die Änderung der Viskosität während der Phasenseparation u. a. in 7/20,5/72,5-Glas (Nr. 4). Dabei stieg die Viskosität des Glases während der Thermobehandlung mit zunehmender Größe der gebildeten Mikrostrukturen an, erreicht aber je angewendeter Temperatur ein Plateau eines sinkendes Viskositätswert mit steigender Temperatur, wie Abbildung 5.8 zeigt

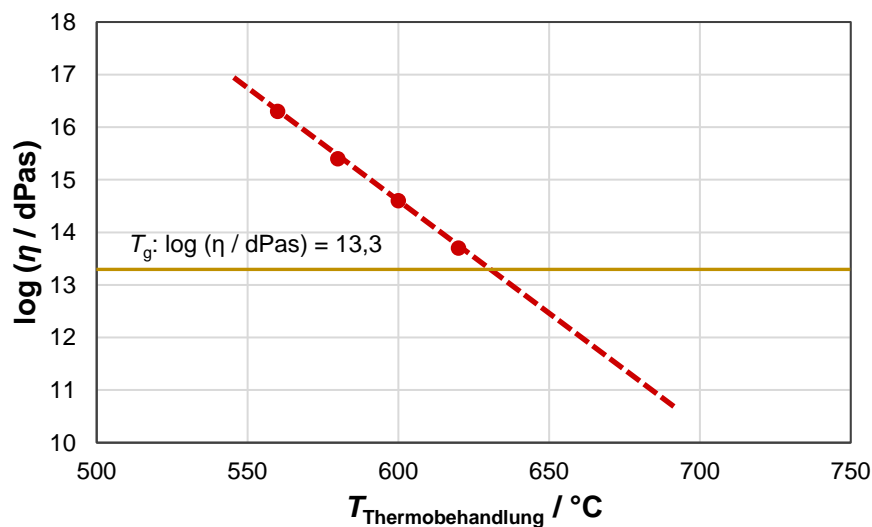


Abbildung 5.8: Fit der temperaturabhängigen Viskosität der SiO₂-reichen Phase in entmischem NBS-Glas (●) Viskosität (η) der SiO₂-reichen Phase beim Erreichen des Plateaus (Gleichgewichtszustand der durch Phasenseparation gebildeten Phasen) in Abhängigkeit der Temperatur ($T_{\text{Thermobehandlung}}$) der isothermen Thermobehandlung nach Simmons *et al.* [48] mit (- - -) linearem Fit. Untersucht wurde 7/20,5/72,5-Glas (Nr. 4). Zum Vergleich (—) $\log \eta$ bei T_g . Daten gemessen mittels Faserverzugsmethode während der isothermen Thermobehandlung zur Phasenseparation.

Extrapoliert man die Daten, wird eine Viskosität von $\log(\eta / \text{dPas}) = 13,3$ ab ca. 630 °C unterschritten, wobei diese Viskosität für den T_g der gebildeten (SiO₂-reichen) Phase steht. Viskoses Fließen wird ab $\log(\eta / \text{dPas}) < 11$ [48] bzw. < 9 [60] zusammen mit Phasenseparation diskutiert. Der Wert $\log(\eta / \text{dPas}) < 11$ wird in Abbildung 5.8 bei 680 °C unterschritten, $\log(\eta / \text{dPas}) < 9$ würde bei ca. 730 °C unterschritten werden. In dieser Arbeit wurden Strukturen, die durch viskose Vergrößerung erhalten werden können (z. B. sich verjüngende „Stege“ und folgend Stümpfe eines „pinch off“) gleichwohl auch erst ab Temperaturen ≥ 680 °C beobachtet werden, z. B. für Glas Nr. 4, dass auch in [48]. Untersucht wurde. Dass die Viskosität der SiO₂-reichen Phase im Gleichgewichtszustand mit steigender Temperatur abnimmt, kann durch die erhöhte Löslichkeit der Phasen ineinander erklärt werden. Ein ähnlicher Wert sollte sich für 8/21/71-Glas (Nr. 5) bestimmen lassen. Auch für die anderen Gläser (8/26/66- und 8/28/64-Glas) können ähnliche Werte erwartet werden. Generell kann für die Natriumboratreiche Phase angenommen werden, dass ihre Viskosität bei gleicher Temperatur deutlich geringer ist als die der SiO₂-reichen Phase (vergleiche dazu auch Abb. 5.1, S. 244). Für beide Phasen erscheint viskoses Fließen bei den angewendeten Temperaturen im Bereich von T_{opt} (680 bzw. 730 °C) also denkbar.

Bei BBS-Glas ließ sich ein Zeitpunkt bestimmen, bei dem der Mechanismus der Vergrößerung durch viskoses Fließen über die diffusive Vergrößerung (Ostwaldreifung) dominiert [60]. Die Phasenwachstumsrate nimmt ab diesem Zeitpunkt stark zu. Dabei läuft die Ostwaldreifung auch nach diesem Zeitpunkt weiterhin ab. Dieser Zeitpunkt lässt sich mit der in dieser Arbeit bestimmten Inkubationszeit $t_{i,3}$ vergleichen. Dass das Phasenwachstum im Zeitregime 3 am besten durch ein additives Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 4.2) beschrieben wird, weist ebenfalls darauf hin, dass hier zwei Prozesse gleichzeitig ablaufen.

In den Materialien sollten also auch ähnliche Strukturen, wie z. B. eine Verjüngung von Stegen bis hin zum „Bruch“ und final also auch Reste von Stegen, nachweisen lassen. In Abbildung 4.31 (c) sind solche Strukturen eindeutig erkennbar, können also zumindest nach einer Entmischung bei 730 °C für 120 h nachgewiesen werden. Auch in Abbildung 4.41 (f) und (g) lassen sich Stege von unterschiedlichem Durchmesser erkennen, sowie einige wenige gebrochene Stege. Dazu ist aber zu sagen, dass Behandlungszeit von 120 h (bei $T = 680$ °C) sehr nah an $t_{i,3}$ (= 115,5 h) liegt und solche Strukturen ggf. noch nicht in so deutlichem Maße entstanden sind.

Weiterhin zeigen Bouttes *et al.* [60], dass es im Zeitregime, in dem die Vergrößerung durch viskoses Fließen der dominierende Mikrostrukturwachstumsmechanismus ist, zur Fragmentierung von Phasen kommt, wenn es zum „Bruch“ der Stege kommt: Es entstehen also isolierte Tröpfchenphasen innerhalb der Durchdringungsstruktur der zweiten Phase. Bisher konnte noch nicht geklärt werden, wie es zur Entstehung der großen, sphärischen Silicat-Partikel kommt, die bei Entmischungszeiten von 600 h (bei $T = 680$ °C) im Material gezeigt werden konnten. Solche Tröpfchenphasen könnten also auch hier durch Fragmentierung beim „Bruch“ von Stegen des Silicateskeletts entstanden sein. Die in Abbildung 5.7 gezeigte, gemessene Zusammensetzung des bei der alkalischen Extraktion gelösten Materials liegt innerhalb des Fehlerrahmens der Zusammensetzung, die für die beständige Phase gemessen wurde, widerspricht dem also nicht unbedingt.

Triebkraft für die Vergrößerung der Mikrostruktur durch viskoses Fließen ist nach [60,280] die Verringerung des LaPlace-Drucks, was durch die Vergrößerung der Mikrostruktur aber auch zu einer Verringerung der Grenzfläche der Phasen führt. Für die untersuchten NBS-Gläser wurde eine Verringerung der spezifischen Oberfläche durch den zunehmenden Phasendurchmesser gezeigt, wobei die spezifische Oberfläche in diesem Stadium deutlich weniger abnimmt, als in den Zeitregimen 1(a-c) und 2.

Bouttes *et al.* [60] zeigten, dass die Vergrößerung zu selbstähnlichen Strukturen führt, die sich nur durch ihren Phasendurchmesser (also ihre Größenskala) unterscheiden. Allerdings wird auch darauf hingewiesen, dass es durch die zunehmende Fragmentierung durchaus zu größeren Schwankungen (in absoluten Zahlen) um den Mittelwert des Phasendurchmessers kommt. Außerdem lässt sich ableiten, dass der Volumenanteil der 3D-Durchdringungsstruktur der SiO₂-reichen Phase abnimmt, umso mehr sphärische Silicat-Partikel gebildet werden (also umso größer deren Volumenanteil wird). In den Voruntersuchungen (Kapitel 4.1, zugehörige Diskussion in Kapitel 5.1) wurde gezeigt, dass die gemessene Porengröße im Mittel einen Fehler von ± 25 % aufweist. Dies lässt zu, dass die Phasengröße mit zunehmender Behandlungsdauer in absoluten Zahlen eine größere Abweichung aufweist, was den Beobachtungen in [60] entspricht.

In Abbildung 4.38 wurde gezeigt, dass ab einer Dauer der Thermobehandlung von $t \geq 384$ h der extrahierte Massenanteil bei der sauren Extraktion zunimmt. Eine mögliche Erklärung ist also, dass ein zunehmender Volumenanteil der SiO₂-reichen Phase als isolierte SiO₂-Partikel vorliegt und schon bei der sauren Extraktion ausgewaschen (statt aufgelöst) wird. Allerdings

sollte dies keinen Einfluss auf die Masse haben, die bei der alkalischen Behandlung aufgelöst wird, denn dabei sollte v. a. feindisperses Silica aufgelöst werden. Dieses feindisperse Silica entsteht (wie beschrieben in Kapitel 5.1) aber entweder durch Sekundärentmischung beim Abkühlen, oder fällt erst bei der sauren Extraktion aus. Dennoch ist die insgesamt aufgelöste Masse im Rahmen des Fehlers konstant (siehe Abbildung 4.38), was gegen diese Erklärung spricht. Nicht auszuschließen ist allerdings, dass solche Silica-Partikel zwei Ursachen haben, sowohl die Sekundärentmischung beim Abkühlen, als auch dem „*pinch-off*“ im Zeitregime 3. Es gibt aber noch weitere Argumente, die gegen einen solchen Mechanismus der Vergrößerung der Mikrostruktur durch viskoses Fließen sprechen könnten: So liegt die Viskosität der SiO₂-reichen Phasen bei den in [60] angewendeten Temperaturen immer bei $\log(\eta / \text{dPas}) < 9$, allerdings wurde hier BBS-Glas verwendet. Niedrigere Viskositäten werden aber auch nicht explizit ausgeschlossen. Simmons *et al.* [48] diskutierte viskoses Fließen in entmischendem NBS-Glas Nr. 4 (7/21,5/71,5) ab $\log(\eta / \text{dPas}) < 11$, was dort bei 680 °C aber nur knapp unterschritten wird. Ob dieser Wert aber auch auf die NBS-Gläser 8/21/71, 8/26/66 und 8/28/64, deren Zusammensetzung zunehmend abweicht, übertragbar ist, ist zumindest unklar, da schon allein der Fehlerrahmen der Zusammensetzungsbestimmung der gebildeten SiO₂-reichen Phasen ist so groß, dass Zusammensetzungen möglich sind, für die $\log(\eta / \text{dPas}) < 11$, erst bei $T > 680$ °C erreicht ist.

Siggia [281] nennt als Bedingungen für das Auftreten eines solchen Mechanismus nur folgende Kriterien: Zum einen muss die Phasenseparation nach dem spinodalen Mechanismus ablaufen, was für die untersuchten NBS-Gläser zutrifft. Weiterhin sollte der Volumenanteil der Phasen einer binären Mischung grob 1:1 betragen. Diskutiert man die Entmischung in NBS-Glas wie Vogel [30] als binäres System (aus Natriumborat und SiO₂), trifft dies auf die untersuchten Gläser zu, da durch saure und alkalische Behandlung im Mittel eine Porosität von 50 ± 10 % (min. bei $t \geq 24$ h) erhalten wird. Hinsichtlich der Temperatur der Thermobehandlung und der temperaturabhängigen Viskosität werden keine expliziten Bedingungen genannt, nur dass die Temperatur der Thermobehandlung im Bereich $T_g \ll T < T_{\text{krit}}$ liegen muss, damit sowohl Phasenseparation als auch viskoses Fließen grundsätzlich möglich sind.

Dagegen spricht aber auch, dass mit zunehmender Dauer der Thermobehandlung eine zunehmende Anzahl an sphärischen Phasen, die durch Fragmentierung (Plateau-Rayleigh-Instabilität) entstanden sind, zunehmen sollte. Allerdings können für Behandlungszeiten bis 240 h (bei $T = 680$ °C) überhaupt keine solchen Tröpfchenphasen gezeigt werden. Ggf. kann dies aber auf die geringe Anzahl an untersuchten Proben (siehe Abbildung 4.41) zurückgeführt werden: Auch Bouttes *et al.* [60] konnten solche Tröpfchenphasen erst zu späteren Zeitpunkten innerhalb des Zeitregimes, in dem viskoses Fließen der dominierende Phasenwachstumsmechanismus ist, nachweisen. Übertragen auf NBS-System bei den angewendeten Bedingungen der Thermobehandlung und in Anbetracht der Tatsache, dass in Abbildung 4.41 nur ein Ausschnitt des Glaskörpers (Bruchkante) gezeigt ist, schließt dies aber nicht aus, dass bereits eine gewisse Anzahl an Tröpfchenphasen gebildet wurde, die aber in Abbildung 4.41 nicht zu sehen sind.

Gegen diesen Mechanismus spricht eigentlich auch, dass nach [60, 282] ein Exponent $\beta = 1$ des Zeit-Potenz-Gesetz ab $t_{1,3}$ bestimmt werden sollte, aber $\beta \sim 0,5$ berechnet wurde. Es sollte aber erwähnt werden, dass in [281] zur Anpassung kein additives Zeit-Potenz-Gesetz verwendet wurde, obwohl explizit darauf hingewiesen wird, dass zwei Wachstumsprozesse parallel ablaufen. Insgesamt unterscheidet sich die Anpassungsmethode in wesentlichen Punkten:

- Für die Anpassung wird ein Mindestphasendurchmesser $d_{P,min}$ berechnet und vorausgesetzt, statt dass eine Inkubationszeit t_i durch die Anpassung berechnet wird.
- Die angewendete Dauer der Entmischung wird dennoch durch eine Zeit t_0 korrigiert ($t - t_0$).
- Ein Exponent des Zeit-Potenz-Gesetz von $\beta = 1$ wird vorausgesetzt.

Begründet werden die einzelnen Unterschiede wie folgt:

- Erst wenn der Phasendurchmesser der durch spinodale Entmischung gebildeten Phasen einen kritischen Wert überschreitet, wird die Triebkraft (LaPlace-Druck, durch Schwankung des mittleren Durchmessers der Stege der 3D-Durchdringungsstruktur) groß genug, dass es zu einer Vergrößerung durch viskoses Fließen kommt. Der Mindestdurchmesser berechnet sich nach Gleichung 5.5 [281]:

$$d_{P,min} = 10^{-7} * \left(1 - \left(\frac{T}{T_{krit}}\right)^{-0,62}\right) \quad (5.5)$$

Wird dieser Wert überschritten, dominiert die Vergrößerung durch viskoses Fließen über den diffusiven Vergrößerungsmechanismus.

- t_0 ist ein rein theoretischer Wert und nimmt daher nach [281] einen „unlogischen“ Wert an. Allerdings ist t_0 nicht mit der Inkubationszeit $t_{i,3}$ (dem Zeitpunkt, ab dem die Vergrößerung durch viskoses Fließen der dominierende Phasenwachstumsmechanismus ist, also Beginn Zeitregime 3) vergleichbar. Dennoch kann auch nach dieser Methode $t_{i,3}$ aus dem Schnittpunkt der Anpassung der Zeit-Potenz-Gesetze von Zeitregime 2 und 3 berechnet werden.
- Der Exponent $\beta = 1$ ergab sich nach Voruntersuchungen in [281] aus Anpassung experimenteller Daten nach dieser Methode und wurde deshalb vorausgesetzt.

Die Phasengröße im Zeitregime 3 berechnet sich nach dieser Anpassungsmethode nach Gleichung 5.6:

$$d_P \propto K_\beta (t - t_{0,\beta})^\beta, d_P > d_{P,min} \quad (5.6)$$

Es sollte allerdings erwähnt werden, dass diese Anpassungsmethode in der Literatur (u. a. [48, 58, 59]) selten angewendet wird. Nur in [60] wird explizit auf diese Methode verwiesen. Abbildung 5.9 und Tabelle 5.4 sollen die Ergebnisse dieser unterschiedlichen Anpassungsmethoden für 8/21/71-, 8/26/66- und 8/28/64-Glas gegengestellt werden.

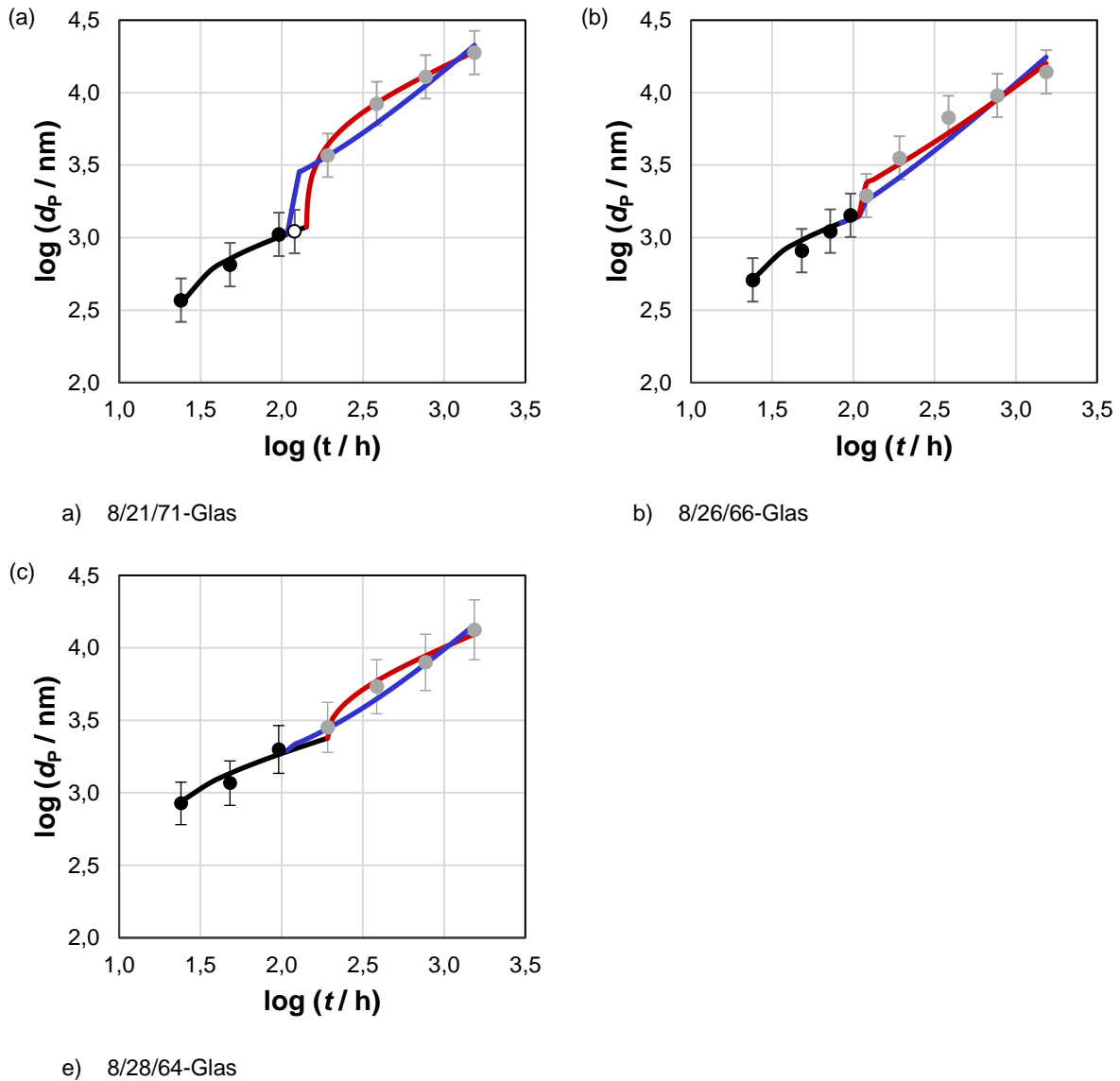


Abbildung 5.9: Vergleich gemessener Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in entmischenden NBS-Gläsern.

Porendurchmesser ($\log d_p$) der angegebenen Gläser als Funktion der Dauer ($\log t$) der Thermobehandlung ($T = 680 \text{ }^\circ\text{C}$), gemessen im (●) Zeitregime 2 mit (—) Trendlinie nach Anpassung von Gleichung 4.1, gemessen im (○) Zeitregime 3 mit (—) Trendlinie nach Anpassung von Gleichung 4.2, zusätzlich (—) Trendlinie nach Siggia [281] (Gleichung 5.5 & 5.6). Die Porendurchmesser wurden mittels Quecksilberporosimetrie bestimmt. Der Messpunkt O in (a) liegt je nach Anpassung entweder im Zeitregime 2 (Anpassung nach Gleichung 4.1 oder im Zeitregime 3 (Anpassung nach Gleichung 5.6). Die Gläser wurden vor der Messung unter Standardbedingungen extrahiert. Die Anpassung erfolgte jeweils nach Methode der kleinsten Fehlerquadrate.

Aus Gleichung 5.5 ergibt sich für NBS-Glas bei einer zur Thermobehandlung angewendeten Temperatur $T = 680 \text{ }^\circ\text{C}$ (und $T_{\text{krit}} = 755 \text{ }^\circ\text{C}$ des NBS-Systems) ein $d_{P,\text{min}}$ von 1014 nm. Tabelle 5.4 stellt die Wertepaare ($t_i \mid d_{P,t,i}$) und die Parameter des Zeit-Potenz-Gesetzes nach verschiedenen Berechnungsmethoden für die drei Gläser gegenüber.

Tabelle 5.4: Berechneter Parameter der Anpassung der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in entmischenden NBS-Gläsern.

Berechnete Parameter des Zeit-Potenz-Gesetz in Abhängigkeit der angegebenen Berechnungsmethode nach Phasenseparation bei 680 °C und Extraktion unter Standardbedingungen. Die „Messwerte d_P “ sind z. B. in Abbildung 5.9 gezeigt.

Zeitregime	berechnet aus	Parameter	Werte für Glas		
			8/21/71	8/26/66	8/28/64
2	Gleichung 4.1	β_2	$0,33 \pm 0,01$	$0,35 \pm 0,02$	$0,33 \pm 0,02$
	Gleichung 4.1	$t_{i,2} / h$	20,7	19,1	17,7
	Gleichung 4.1	$K_{\beta_2, t > t_{i,2}}$	241,9	272,7	433,4
	Gleichung 4.1 & Messwerten d_P	R^2	0,991	0,972	0,976
3.1	Gleichung 4.2	β_3	$0,47 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,03$	$0,52 \pm 0,03$
	Gleichung 4.2	$t_{i,3} / h$	168,5	115,5	192,8
	Gleichung 4.2 & $t_{i,3}$	$d_{P_ti,3}$	1072	1411	2385
	Gleichung 4.2	$K_{\beta_3, t > t_{i,3}}$	532,0	209,2	176,0
	Gleichung 4.2 & Messwerten d_P	R^2	0,999	0,999	0,991
	(vorgegeben entspr. [281])	β_3	1,0	1,0	1,0
	Gleichung 5.6	t_0 / h	-88,6	-41,3	-129,0
	Schnittpunkt Gl. 4.1 & 5.6	$t_{i,3} / h$	108,0	108,0	108,0
	Gleichung 5.5	$d_{P,min}^*$	1014	1014	1014
	Schnittpunkt Gl. 4.1 & 5.6	$d_{P_ti,3}$	1014	1413	1950
	Gleichung 5.6	K_{β_3}	13,1	11,14	8,7
Gleichung 5.6 & Messwerten d_P	R^2	0,964	0,981	0,994	

* gilt nach Gleichung 5.5 für alle Zusammensetzungen innerhalb der Mischungslücke des NBS-Systems.

Im Vergleich der Graphen beider Anpassungsmethoden mit den Messergebnissen zeigt sich, dass innerhalb des Fehlerrahmens eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten und beiden Berechnungsmethoden festzustellen ist. Auch der minimale Phasendurchmesser ($d_{P,min}$, Gleichung 5.5) stimmt mit den jeweils berechneten $d_{P_ti,3}$ im Rahmen des Fehlers ($d_P \pm 25\%$) überein. Nach Anpassung mittels Methode der kleinsten Fehlerquadrate führt die in dieser Arbeit verwendete Berechnungsmethode nach Gleichung 4.1 bzw. 4.2 allerdings zu einer besseren Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Das ein Exponent von $\beta = 0,5$ (nach Gleichung 4.2) ermittelt wurde, statt 1,0 (nach Gleichung 5.6) wie nach [60, 281] zu erwarten wäre, ist also ggf. auf die Berechnungsmethode zurückzuführen. Wesentlich ist, dass die Phasenwachstumsrate ab $t_{i,3}$ deutlich zunimmt, was unabhängig von der angewendeten Berechnungsmethode der Fall ist. Das sich die Ergebnisse für alle Gläser auch durch eine Anpassung mittels Gleichung 5.5 beschreiben lassen, unterstützt sogar eher den hier diskutierten Mechanismus, da nur die Anpassungsmethode, nicht aber die Existenz eines solchen Mikrostrukturbildungsprozesses in Frage gestellt wird.

Ein weiteres Argument gegen diesen Mechanismus ist aber, dass der Volumenstrom beim viskosen Fließen nach dem Hagen-Poiseuille-Gesetz wie in [281] beschrieben mit sinkender Viskosität zunehmen sollte. Die bei der Phasenseparation entstandene natriumboratreiche Phase hat, wie gezeigt (in Abb. 5.2, S. 244), bei gleicher Temperatur eine deutlich niedrigere Viskosität als die SiO_2 -reiche Phase. Die beschriebenen Prozesse sollten also v. a. für die Phase mit der niedrigeren Viskosität nachweisbar sein. Die vorangegangene Diskussion bezieht sich aber v. a. auf die (SiO_2 -reiche) Phase, die eine höhere Viskosität bei gleicher Temperatur aufweist. Dabei sollte allerdings beachtet werden, dass Vergrößerungsprozesse einer Phase auch immer eine Vergrößerung der zweiten Phase nach sich ziehen. Denn der Abfluss einer Phase aus einem bestimmten Volumenbereich muss auch das Nachfließen der anderen Phase nach sich ziehen. Zudem ist die Aktivierungsenergie, die für Fließprozesse bei einer

Temperatur von 680 °C für die durch Phasenseparation entstandenen Phasen annähernd gleich (140-170 kJmol⁻¹).

Dennoch sollte die Fließgeschwindigkeit der natriumboratreichen Phase aufgrund der geringeren Viskosität (bei gleicher Temperatur) größer sein. Bisher ließ sich durch den hier beschriebenen Mechanismus der Vergrößerung durch viskoses Fließen allerdings auch nicht erklären, wieso es zur Bildung der „Schichtporen“ kommt, die im selben Zeitregime (3) entstehen. Darauf wird später eingegangen.

Limitierung des Phasenwachstums in entmischenden Gläsern

Abschließend sollen nochmal die in Kapitel 2.3.3 dargestellten, unterschiedlichen Ansichten bewertet werden, ob es einen „maximalen Porendurchmesser“ in entmischenden Gläsern gibt. Aus den diskutierten Ergebnissen kann keine Limitierung für die Porendurchmesser der 3D-Durchdringungsstruktur resultierend aus spinodaler Entmischung in Abhängigkeit der Dauer der Thermobehandlung abgeleitet werden. Alle untersuchten Stadien der Phasenwachstumsprozesse lassen sich durch ein Zeit-Potenz-Gesetz beschreiben, dass gegen eine solche Limitierung spricht.

Dennoch wurde auch auf die Problematik der Verwendung des Begriffs „Phasenseparation“ hingewiesen wurde. Sofern damit der gesamte Mikrostrukturbildungsprozess gemeint ist, weil nicht zwischen verschiedenen Stadien unterschieden wird, z. B. in [10, 28, 30, 37], kann eine Limitierung des Phasenwachstums hier nicht nachgewiesen werden. Sofern damit aber lediglich die Zeitregime 1a-c gemeint sind, kann ein maximaler Phasendurchmesser definiert werden, nämlich beim Zeitpunkt $t_{1,3}$, bei dem Ostwaldreifung der dominierende Phasenwachstumsmechanismus ist. Aber auch eine Limitierung des Phasenwachstums im Zeitregime 2 (Ostwaldreifung), wie theoretisch in [176] diskutiert, kann eben nicht nachgewiesen werden. Ebenso kann eine scheinbare Annäherung an einen maximalen Phasendurchmesser für Glas Nr. 37, wie in [63] gezeigt, wohl eher auf eine Verringerung der Zunahme von d_p je Zeiteinheit bei isothermer Entmischung zurückgeführt werden und zeigt kein tatsächliches Limit der Phasengröße. So wurden in dieser Arbeit für Glas Nr. 37 schon durch Erhöhung der Temperatur der Thermobehandlung von 600 °C auf 680 °C (bei $t = 120$ h) Porendurchmesser bestimmt, die ca. 25 mal größer sind, als der in [63] angegebene maximale Porendurchmesser $d_{p,max}$.

Nicht ausgeschlossen werden kann allerdings, dass eine Bildung von „Schichtporen“ final zum Verlust einer 3D-Durchdringungsstruktur führen kann. Im Rahmen der untersuchten Gläser und Bedingungen der Phasenseparation wurde allerdings kein Material erhalten, in dem die Durchdringungsstruktur im gesamten Material vollständig „verloren“ gegangen ist.

Gerade in NBS-Gläsern mit nur einem Zusatz erscheint es wahrscheinlicher, dass die Kristallisation einem unbegrenztem Phasenwachstum entgegenwirkt, da eine dahingehende Limitierung in [61,168,169] mit zunehmender Dauer der Thermobehandlung diskutiert wurde. Auch eine Zunahme des Volumenanteils kristalliner Phasen ist mit zunehmender Dauer denkbar, wie für NBS-Gläsern mit Fe₂O₃-Zusatz z. T. gezeigt wurde.

In gewisser Hinsicht kann von einer Limitierung realisierbarer Porengrößen abhängig von der Temperatur der Phasenseparation gesprochen werden, wenn man von einer festgelegten (maximal anzuwendenden) Dauer der Thermobehandlung ausgeht. Diese könnte sich z. B. bei der Anwendung poröser Gläser aus ökonomischen Gesichtspunkten ergeben (z. B. steigende Herstellungskosten bei steigender Dauer der Thermobehandlung).

In dieser Arbeit wurden die Gläser zur Grundlagenforschung z. T. bis zu 64 d einer Thermobehandlung unterzogen, und damit Porendurchmesser im Bereich von 10 bis 25 μm realisiert. Unter ökonomischen Gesichtspunkten erscheint das aber weniger sinnvoll, da ähnliche Porendurchmesser (d_p im Bereich von ca. 1 bis 1000 μm [290]) mit einer 3D-Porenstruktur auch durch das Versintern von Glaspulvern zugänglich sind.

Unter diesem Gesichtspunkt ist z. B. auch die Begründung eines maximalen Phasendurchmessers nach Enke und Janowski [33] zu bewerten, die sich dabei explizit auf die erhöhte Mischbarkeit der Phasen ineinander bei steigender Entmischungstemperatur (und damit Annäherung an T_{krit}) beziehen. Hier sollte allerdings besser von einer Limitierung der Phasenwachstumsrate gesprochen werden, die bei T_{opt} erreicht wird, wie auch Haller *et al.* [47] zeigten. Die tatsächliche Phasengröße wird dann aber durch die Dauer der Thermobehandlung bestimmt. Dies ist insofern hervorzuheben, da Nakashima und Kuroki [28] für Shirasu-Glas Nr. 57 aus den Ergebnissen ein Phasengrößen-Temperatur-Gesetz (für $t = 24$ h) ableiten, ohne den Temperaturbereich dafür einzugrenzen (wenngleich später von Nakashima und Shimizu [10] dann ein Temperaturbereich dT_{PS} angegeben wird, der in dieser Arbeit bestätigt wurde).

Eine mögliche Limitierung könnte sich durch die Bildung von „Schichtporen“ ergeben, da für die Schichten z. T. eine abnehmende Porosität im Vergleich zum Vollmaterial gezeigt wurde. Es ist allerdings nicht gesichert, dass die Bildung von „Schichtporen“ ein zwangsläufig auftretendes Stadium der Mikrostrukturbildung nach spinodaler Entmischung ist – es ist aber auch nicht ausgeschlossen. Deshalb sollen die Ergebnisse zur Bildung von „Schichtporen“ im Folgenden gesondert diskutiert werden.

5.3.4 Mechanismen zur Bildung von „Schichtporen“

Die Bildung von Poren mit ellipsoider Geometrie bzw. einer (annähernden) Schichtstruktur, die in dieser Arbeit zusammengefasst als „Schichtporen“ bezeichnet werden, wurde noch nie für entmischende Gläser gezeigt. Diese Porengeometrien entstehen dabei zuerst am Rand der Proben und oder entlang von „Gießschlieren“. Mit steigender Dauer der Thermobehandlung nimmt der Anteil des Volumens dieser Poren am Gesamtvolumen zu, da zunehmend Poren dieser Geometrie entstehen und die Porosität der Bereiche zwischen diesen Poren abnimmt (Kapitel 4.2.3, Abbildung 4.47). Final kann das dazu führen, dass das poröse Material komplett aus Schichten besteht, die nur durch dünne Stege der SiO_2 -reichen Phase verbunden sind (ebenda, Abbildung 4.44 (a)). Außerdem können die Schichten der SiO_2 -reichen Phase ihre Porosität völlig verlieren (ebenda, Abbildung 4.47 und Abbildung 4.48) und die Zahl der dünnen Stege der SiO_2 -Phase zwischen den Schichten zunehmend abnehmen. Hier zeigen sich Strukturen, wie sie auch schon für die Vergrößerung durch viskoses Fließen beschrieben wurden: Die Stege verjüngen sich, bis es zum „*pinch-off*“ kommt. Die Reste der Stege ziehen sich dann in die benachbarten Bereiche der Phasen selber Zusammensetzung zurück. So entstehen final nahezu planare Oberflächen unporöser Schichten.

Soweit deuten die Ergebnisse darauf hin, dass es sich hier um einen thermisch induzierten Mikrostrukturbildungsprozess handelt, der bei der thermischen Behandlung im Zeitregime 3(2) stattfindet. Das bedeutet allerdings nicht zwingend, dass es ein weiteres Stadium des Phasenwachstums der spinodalen Entmischung ist, dass unabhängig von weiteren Faktoren auftritt. Die Orientierung der „Schichtporen“ entlang von „Gießschlieren“ weist auf einen Einfluss von Herstellungseffekten hin. Ggf. tritt dieser Strukturbildungsprozess im Zeitregime 3 ebenfalls durch viskoses Fließen auf, aber nur, weil das Glas nach dem Gießen neben den

Mikroinhomogenitäten (ursächlich für die spinodale Entmischung) auch „Gießschlieren“ (also Zusammensetzungsinhomogenitäten, die aus dem Herstellungsprozess resultieren,) aufweist. Es könnte sich hierbei also um einen weiteren thermisch induzierten Mikrostrukturbildungsprozess handeln, der zwar parallel zum Phasenwachstum nach spinodaler Entmischung auftritt, aber eben nur, wenn es auch Zusammensetzungsinhomogenitäten wie „Gießschlieren“ im Glas gibt und deshalb bei der Untersuchung der Mikrostrukturbildung in Schmelzen, wie in [60], nicht auftritt.

Das aus ellipsoiden Porengeometrien zunehmend Schichtstrukturen entstehen, also eigentlich bei der Mikrostrukturanalyse nicht mehr von einem „Porendurchmesser“ gesprochen werden kann, erschwert die Auswertung der Ergebnisse. Durch Vergleich der Ergebnisse der Quecksilberporosimetrie und Elektronenmikroskopie kann darauf geschlossen werden, dass sich die gemessenen Porendurchmesser bei Schichtenstrukturen (wie z. B. Kapitel 4.2.3, Abbildung 4.44 (a)) v. a. auf den Schichtabstand beziehen. Da die Übergänge von ellipsoider Form zu einer (2D-)Schicht allerdings fließend sind (und deshalb auch unter dem Begriff „Schichtporen“ zusammengefasst werden), ist die Porendurchmesserverteilung sehr breit, wenn die Bildung solcher Poren über das Glas noch sehr inhomogen ausgeprägt ist (z. B. ebenda, Abbildung 4.44 (b) und (c)). Deshalb wurde für diese Ergebnisse auch der sehr große Fehler für d_p von $\pm 25\%$ angenommen.

Dennoch konnten die Ergebnisse z. T. mit einem Zeit-Potenz-Gesetz angepasst und ein Wachstumsexponent $\beta \sim 0,5$ bestimmt werden, allerdings war das nur für ein Glas möglich, da die Schichtbildung insgesamt in dieser Arbeit nur bei sehr wenigen Proben zu beobachten war. Nur für einem Glas liegen genügend Datenpunkte für eine Anpassung mittels Zeit-Potenz-Gesetz vor. Deshalb wurde mittels EDX überprüft, ob sich entlang der „Gießschlieren“ Zusammensetzungsschwankungen messen lassen, aus denen diese „Schichtporen“ resultieren können. Solche Zusammensetzungsschwankungen konnten nicht gezeigt werden (Kapitel 4.2.3, Abbildung 4.49). Die Bildung solcher „Schichtporen“ ist allerdings nicht nur auf NBS-Gläser begrenzt, sondern tritt z. T. auch in chemisch modifizierten Gläsern (NBS-Glas mit Erdalkali(oxid)- oder Fe_2O_3 -Zusatz und Na_2O - CaO - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 -Glas) auf. Allerdings nur, wenn diese Gläser nach spinodalem Mechanismus entmischen, nicht aber in NBS-Glas mit Al_2O_3 -Zusatz oder Gläsern mit mehr als fünf Komponenten (Nr. 56 bis 58).

Die Bildung von Schichtstrukturen ist an sich nicht unbekannt. Das wohl bekannteste Beispiel sind „Liesegang'sche Ringe“ [291]: Dabei kommt es zu einer periodischen Abscheidung einer Phase, die durch Diffusion von Komponenten durch einen Körper entstehen können. Die Bildung solcher „Liesegang'schen Ringe“ kann durch ein Zeit-Potenz-Gesetz mit einem Exponent $\beta = 0,5$ [291] beschrieben werden, wie er auch in dieser Arbeit gemessen wurde. Dieser Exponent ist, wie bereits beschrieben, typische für Strukturbildungsprozesse, die auf Diffusion einer Komponente basieren. Außerdem entstehen „Liesegang'sche Ringe“ ausgehend vom Rand der Probe und „wandern“ mit der Zeit weiter in das Material hinein. Auch in dieser Arbeit wurden solche Schichtporen bevorzugt am Rand der Proben festgestellt.

Allerdings sprechen einige Punkte auch gegen einen Vergleich mit „Liesegang'schen Ringe“, denn solche „Schichtporen“ treten auch entlang von Gießschlieren auf. Außerdem konnte für NBS-Glas mit 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv gezeigt werden, dass auch die Kristallisation inhomogen zuerst am Rand der Proben und entlang von Gießschlieren auftreten kann (Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.86 (e)). Im selben Glas trat die Bildung von Schichtporen sogar in einem Fall nur im Vollmaterial auf, aber nicht am Rand der Proben (ebenda, Abbildung 4.86 (a)). Außerdem beschreibt d des Zeit-Potenz-Gesetz $d \sim t^{0,5}$ nicht die Schichtdicke der „Liesegang'schen

Ringe“, sondern deren Abstand, der mit zunehmender Eindringtiefe steigt. Ein zunehmender Abstand dieser „Schichtporen“ wird aber nicht gemessen (Kapitel 4.2.3, Abbildung 4.44 (a)). Denkbar ist aber eine andere Erklärung: „Gießschlieren“ resultieren beim Eingießen eines Glases, da „später“ eingegossenes Glasoberflächlich eine andere Temperatur hat, als das bereits gegossene Material. Auch kleinere Zusammensetzungsinhomogenitäten sind nicht ausgeschlossen. Die daraus resultierenden Viskositätsunterschiede bzw. geänderte Lage zur Mischungslücke können sich folglich auf die Kinetik bzw. Triebkraft der Mikrostrukturbildungsprozesse auswirken und so zu der inhomogenen Strukturbildung führen. Die wird im Folgenden, z. B. im Bezug auf Glas Nr. 24, im Folgenden nochmals aufgegriffen.

Diskutable ist, ob ein Abdampfen von Komponenten während der Thermobehandlung zu einer Abnahme des Volumens dieser Komponenten im Inneren der Glasblöcke und so zur Bildung von Schichtporen führt. Der Effekt einer Oberflächlichen Abdampfung von Natriumborat kann so z. B. schon im gegossen 8/26/66-Glasblock nachgewiesen werden (s. Kap. 4.1.2, S. 84). Allerdings wurde eine geschlossene, kristalline Schicht, die eine solche Abdampfung verhindern sollte, schon für deutlich mildere Bedingungen der Entmischung festgestellt (s. u. a. Abb. 4.8 & 4.9, S. 91ff.). Küster [242] weist für Glaskugeln ähnlicher Zusammensetzung der hier verwendeten Glas Nr. 4 (als auch Nr. 37 für das in dieser Arbeit aber keine Schichtporen nachgewiesen wurden) ebenso auf eine messbare Anreicherung von SiO_2 in der Oberfläche der Proben schon nach Kühlen von $950\text{ }^\circ\text{C}$ hin. Die mittels XPS bestimmte Zusammensetzung der Oberflächenschicht weist dort aber schon erhöhte SiO_2 -Gehalte bis 90 Ma.-% (entspricht 92 Mol.-%) auf. Berechnet man aus den Daten in [242] den Massenverlust durch Abdampfung auf diese Schicht (deren Dicke allgemein mit $< 1\text{ }\mu\text{m}$ angegeben wird) so ergibt sich ein Massenverlust von $< 0,7\text{ Ma.-%}$, bezogen auf die Gesamtmasse einer Glaskugel. Hochgerechnet auf die in dieser Arbeit verwendeten Maße der Glasblöcke entspräche das $< 0,002\text{ Ma.-%}$. Zusätzlich ist eine weitere Abdampfung spätestens mit Ausbildung einer kristallinen SiO_2 -Oberflächenschicht (aus Cristobalit, s. Abb. 4.9, ebenda) nicht mehr denkbar. Außerdem weisen eigene Thermoanalysen (gezeigt für Glas Nr. 8 in Abb. 4.26, S. 114, aber ebenso für Glas Nr. 4 und Nr. 37) auf eine konstante Masse im Temperaturbereich min. $< 950\text{ }^\circ\text{C}$ hin.

Spätestens nach anschließender Thermobehandlung ist diese in [242] dann sogenannten „Versiegelung“ säureunlöslich und folglich keine Porosität nachweisbar, da das darunter liegende entmischte Glas für eine Extraktion nicht zugänglich ist. Ein Einfluss auf die Porenstruktur in Inneren der Probe konnte jedoch nicht nachgewiesen werden, im Gegenteil ist die Porenstruktur schon unmittelbar unterhalb dieser „Versiegelung“ gleich zum Inneren der Probe. Auch wenn nicht explizit diskutiert, sind in [242] außerdem Strukturen wie in dieser Arbeit in Abbildung 4.8 (S. 91) erkennbar, die Kristallisation der Oberfläche spielt also schon bei solchen vgl. „milden“ Bedingungen der Thermobehandlung ($570\text{-}630\text{ }^\circ\text{C}$ für 24 h) eine Rolle. Solche „Versiegelungen“ werden in dieser Arbeit an nahezu allen Proben nach Thermobehandlung (auch bei Zeiten deutlich $< 120\text{ h}$) festgestellt, weshalb auch stets die Oberfläche dieser Proben entfernt wurde. Schichtporen können aber in jedem Fall erst bei Thermobehandlungen ab 120 h für min. $680\text{ }^\circ\text{C}$ nachgewiesen werden. Eigene Messungen des Massenverlusts bei der Thermobehandlung ließen sich, aufgrund der Erweichung der Probenoberfläche und folgenden Anhaftung von Seesand, auf dem die Proben zur Thermobehandlung platziert waren, nicht durchführen (s. z. B. Abb. 4.29, S. 119).

Auch wenn, wie zuvor diskutiert, ein signifikanter Massenverlust durch Abdampfung also unwahrscheinlich erscheint, ist dieser nicht ausgeschlossen. Dies scheint also eine mögliche Erklärung für Schichtporen, die besonders am Rand der Probe auftreten. Diese sollten dann aber gleichmäßig an allen Rändern auftreten, was aber nicht der Fall ist. Schichtporen treten nur

an der Probenunterseite bevorzugt auf, nicht an anderen Randflächen, selbst wenn diese ebenfalls Kontakt zum Seesandbett hatten, was auch einen Einfluss dessen ausschließt. Neben der Unterseite treten solche Schichtporen zusätzlich bevorzugt entlang von Gießschlieren auf (s. Abb. 4.65, S. 159), in manchen Fällen sogar ausschließlich dort nicht am Rand der Probe (Abb. 4.86-a, S. 186, schwarze Bereiche entsprechen der löslichen Boratphase, nach saurer Extraktion also den Poren). In Abbildung 4.50 (S. 137) sind große Bereiche der Boratphase dagegen im ganzen Material sichtbar, besonders häufig aber auch an der Oberseite und Unterseite. Da letztere Kontakt zur Tiegelwand hatte, die erst nach thermischer Behandlung entfernt wurde, kann hier Abdampfung als Ursache außerdem ausgeschlossen werden. Insgesamt scheint dieser Erklärungsansatz daher unwahrscheinlich.

Dennoch führen Zusammensetzungsinhomogenitäten, wie z. B. Gießschlieren, zu einem möglichen weiteren Erklärungsansatz: Mit der lokalen Zusammensetzungsschwankung (d. h. ggf. geänderte Lage im Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke) sind auch lokale Viskositätsunterschiede anzunehmen, was sich auf die Triebkraft bzw. Kinetik der Phasenseparation und damit die Phasenwachstumsrate auswirkt. Allerdings sollten dann eher Porengrößengradienten erwartet werden, wie in der Literatur [9] oder hier in Kapitel 4.6 (s. Abb. 4.120, S. 233) für laminierte Gläser, bzw. für 8/26/66-Glas mit 7,7 Mol-% CaO-Additiv (Nr. 24, s. Abb. 4.51, S. 139). Letzteres Glas ist in dieser Hinsicht besonders interessant, weshalb die Ergebnisse der Porositätsmessungen für einige Proben hier nochmal in Zahlen aufgezeigt werden sollen (Tabelle 5.5)

Tabelle 5.5: Vergleich der Ergebnisse der Mikrostrukturanalysen von 8/26/66 mit 7,7 Mol-% CaO-Additiv

Erscheinung der Porenstruktur, Auftreten von Schichtporen und Porendurchmesser (Mode d_p und Schwankung Δd_p) des Glas mit und ohne Thermobehandlung unter angegebenen Bedingungen (in Abb. 4.58, S. 148; Tab. 4.38, S. 155; Abb. 4.65, S. 159)

Nr.	Bedingungen der Thermobehandlung T/°C / t/h	Porenstruktur und Erscheinung	$d_{p,1}$ / nm	$d_{p,2}$ / nm
24	- (gegossen)	bimodal, lokal unterschiedliche Trübung	n.b.	n.b.
	- (entspannt)	bimodal, lokal unterschiedliche Trübung	6	30
	630 / 120	monomodal, gleichmäßige Trübung	134	-
	680 / 24	monomodal, gleichmäßige Trübung	171	-
	680 / 120	monomodal, gleichmäßige Trübung	405	-
	730 / 120	monomodal, gleichmäßige Trübung	885	4612
	750 / 120	bimodal, monomodal, Schichtporen	7775	16588

Denn während das bimodale Porensystem zwar im gegossenen Glas durch die unterschiedliche Trübung sichtbar ist, so entsteht nach Thermobehandlung unter milderer Bedingungen ($T \leq 680$ °C, $t = 24$ bzw. 120 h) zunächst eine monomodale Porenstruktur. Zeitabhängige Dilatometriemessungen weisen darauf hin, dass ein Übergang vom Stadium der Phasenseparation zur Ostwaldreifung (Zeitregime 1 zu 2) bei 680 °C zudem erst für Zeiten ($t_{1,2}$) > 120 h anzunehmen ist (s. Tab. 4.33, S. 147). Gerade im Stadium der Phasenseparation (Zeitregime 1) scheinen solche anfänglichen, lokalen Porengrößengradienten durch die Thermobehandlung zunehmend geringer zu werden, sodass schließlich monomodale Porensysteme

nachgewiesen werden. Bimodale Porensysteme werden dann erst bei höheren Temperaturen (für $t = 120$ h) nachgewiesen, für die kürzere Inkubationszeiten t_i folgender Mikrostrukturbildungsprozesse aufgrund ihrer Temperaturabhängigkeit denkbar sind, aber aus den gezeigten Daten aber nicht nachgewiesen werden können.

Auch für die NBS-Referenzgläser Nr. 5, 8 und 9 lassen sich ähnliche Ergebnisse zeigen: Sowohl in den lediglich entspannten Proben (Zeitregime 1), als auch im gesamten Zeitregime 2, werden jeweils monomodale Porendurchmesserverteilungen bestimmt, obwohl auch hier Zusammensetzungsinhomogenitäten resultierend aus dem Gießprozess existieren sollten. Bimodale Porensysteme (mit Schichtporen) treten erst bei Thermobehandlungen bei 680 °C nur im Zeitregime 3 auf (Abb. 4.44-a, S. 133 und Tab. 5.4, S. 263), bei 730 °C sind sie schon bei $t = 120$ h nachweisbar. Für 8/26/66-Glas (Nr. 8) zeigt Abbildung 4.44-a (S. 133) zudem, dass sich die Schichtporen auch gleichmäßig über das gesamte Material ausbilden können, also nicht nur entlang Gießschlieren oder nahe der Bodenfläche der Glasblöcke.

Folglich führen die lokalen Zusammensetzungsinhomogenitäten, also zumindest in den Zeitregimen 1 und 2 nicht zu deutlich abweichenden Kinetik der Mikrostrukturbildungsprozesse. Denkbar ist auch ein Zusammenhang mit der Vergrößerung der Mikrostruktur durch viskoses Fließen, da auch hier ähnliche Strukturen gezeigt werden können: Auch in diesen „Schichtporen“ werden z. T. Stege der SiO_2 -reichen Phase gezeigt, die sich verjüngen. Auch hier kommt es zu „pinch-off“ und die gebrochenen Stege (bzw. „abgerundeten Spitzen“) fließen in die angrenzenden Bereiche gleicher Zusammensetzung. Dadurch nimmt lokal der Krümmungsradius und die spezifische Oberfläche ab.

Nach der Thompson-Freundlich-Gleichung (1.3) (Thomson war auch als Lord Kelvin bekannt), hat das aufzulösende Material bei negativen Krümmungsradien eine höhere Stabilität. In Auflösungs-Abscheidungsreaktionen wird daher Material an Orten hoher, positiver Krümmungsradien bevorzugt aufgelöst (und der Krümmungsradius dadurch lokal weiter erhöht) und an Orten negativer Krümmungsradien, wie Kavitäten, abgeschieden (und der Krümmungsradius dadurch lokal weiter gesenkt).

Die Form der Schichtporen wurde zunächst z. T. als „ellipsoid“ beschrieben und darauf hingewiesen, dass sich diese Schichten seitlich, also hin zu zunehmender Exzentrizität auszudehnen scheinen. Dies wäre mit der Thompson-Freundlich-Gleichung so aber nicht vereinbar, denn eine zunehmende Exzentrizität führt zwar lokal zu höheren, positiven Krümmungsradien, folglich aber in einer anderen Raumrichtung auch zu solchen Bereichen mit höheren, negativen Krümmungsradien.

Allerdings haben die gebildeten Schichtporen nicht tatsächlich eine elliptische Form. In Abbildung 4.46 (S. 135) ist deutlich zu sehen, dass mit zunehmender Entfernung vom Mittelpunkt in Richtung positiver Exzentrizität der Krümmungsradius der Schichtporen einen Wendepunkt durchläuft. Statt einen Bereich besonders höher, positiver Krümmungsradien auszubilden, geht die Phase in die benachbarten Bereiche mit typischer Durchdringungsstruktur fließend über. Im diesem Übergangsbereich ist der Krümmungsradius negativ, was nun in Einklang mit der Thompson-Freundlich-Gleichung bedeutet, dass hier bevorzugt Material abgeschieden wird, was zur weiteren Zunahme der Exzentrizität der scheinbar elliptischen Porenform und final zu planaren Schichten führen sollte, da ein Löslichkeitsgleichgewicht für $\lim |r_K| \rightarrow \infty$ ($r_K =$ Krümmungsradius) erreicht wird.

In dem zuvor beschriebenen Übergangsbereich von elliptischer Form in benachbarte Bereiche mit typischer Durchdringungsstruktur ist außerdem eine weitere Besonderheit der Mikrostruktur erwähnenswert (s. Abb. 4.46, ebenda): Hier kommt es zu einer anisotropen Verzerrung der typischen Durchdringungsstruktur. Eine ähnliche Verzerrung der typischen

Durchdringungsstruktur zeigten Barascu *et al.* [292] bei NBS-Glas (molares Zusammensetzungsverhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 7,1/27,5/65,4$), die während einer Thermobehandlung bei 650-680 °C durch Kraftanwendung in einer Raumrichtung verzogen werden. Dadurch wandelt sich die typische 3D-Durchdringungsstruktur hin zu gerichteten Phasen. Durch die Dehnung in eine Raumrichtung nimmt der Durchmesser dieser Phasen dann ab, der positive Krümmungsradius sinkt. Das ist vergleichbar mit der in Abbildung 4.46 sichtbaren Ausrichtung der „Stege“ der SiO_2 -reichen Phase im besprochenen Übergangsbereich. Auch hier ist eine deutliche Verjüngung dieser Stege mit zunehmender Verzerrung der Struktur zu sehen. Auch hier kommt es schließlich zum „*pinch off*“ dieser Stege und die Stümpfe ziehen sich, wie zuvor schon für den Mechanismus des Phasenwachstums durch viskoses Fließen beschrieben, in benachbarte Bereiche gleicher Zusammensetzung zurück, was final zur Bildung unporöser SiO_2 -Schichten um die großen Bereiche der löslichen Phasen (nach Extraktion: Schichtporen) führt, wie in z. B. in den Abbildungen 4.47 und 4.48 (S. 136) zu sehen.

Dies würde also bedeuten, dass viskoses Fließen auch hier neben Diffusionsprozessen zur Vergrößerung der Strukturen führt, wie bereits für die Porenstruktur mit typischer 3D-Durchdringungsstruktur im Zeitregime 3 beschrieben. Dies würde dann aber doch andere Phasenwachstumsraten bedeuten, die z. B. aus Zusammensetzungsinhomogenitäten resultieren, dem zuvor für die Zeitregime 1 und 2 noch widersprochen wurde.

Bouttes *et al.* [60] liefern in ihrer Diskussion zur Vergrößerung durch viskoses Fließen einen möglichen Erklärungsansatz. Zum einen werden bei langen Behandlungszeiten Abweichungen vom Prinzip des selbstähnlichen Wachstums der Phasen festgestellt, wenn die Rate der Bildung durch „*pinch off*“ besonders hoch ist. Diese Fragmentierungsrate wird wiederum sehr stark durch Zusammensetzungsunterschiede beeinflusst, schon ~2 Mol-% Änderung im $\text{BaO}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis führten zu deutlich Unterschieden [60, 293].

An dieser Stelle sei nochmal an die diskutierten Zusammensetzungsinhomogenitäten in den untersuchten Gläsern erinnert. (In den Zeitregimen 1 und 2 haben diese Zusammensetzungsunterschiede keinen erheblichen Einfluss auf die Phasenwachstumsrate verursacht. Im Zeitregime 3 kommt neben den diffusiven Stofftransportprozessen aber noch die Vergrößerung durch viskoses Fließen hinzu, Oberflächenreduzierung als Triebkraft verliert stark an Bedeutung. Die nun einsetzenden Strukturbildungsprozesse sind viel anfälliger gegen lokale Zusammensetzungseinflüsse. Dies bezieht sich bei Bouttes *et al.* [60] zwar auf die gewählte Glaszusammensetzung, eine Übertragbarkeit auf Zusammensetzungsschwankungen ist deshalb aber nicht ausgeschlossen. Geringfügige lokale Zusammensetzungsabweichungen könnten sich im Zeitregime 3 erheblich auf die lokale Phasenwachstumsrate auswirken und so erklären, warum Schichtporen v. a. an solchen Inhomogenitäten bevorzugt auftreten: Die Phasenwachstumsrate ist hier lokal höher. Solche zuerst ellipsoid erscheinenden, großen Phasen wachsen dann wie zuvor beschrieben und bilden letztendlich Schichten umgeben von – zumindest lokal – annähernd planaren, (nach Extraktion) unporösen, SiO_2 -reichen Schichten (s. Abb. 4.46ff., S. 135ff.), wodurch auch krümmungsradiusabhängige Löslichkeitsunterschieden minimiert werden. Dies würde langfristig natürlich ein Abweichen vom Prinzip der Selbstähnlichkeit bedeuten, was ja aber ohnehin schon für dieses Zeitregime diskutiert wurde.

Denkbar ist nach auch hier nach [281] viskoses Fließen als Strukturbildungsprozess, wenn die Phasen einen gewissen Mindestdurchmesser $d_{p,\min}$ erreicht haben. Dieser ist von T_{krit} des Glassystems und der angewendeten Temperatur abhängig (Gleichung 5.5). Im NBS-System ist $d_{p,\min} = 1014 \text{ nm}$ für $T = 680 \text{ °C}$, $d_{p,\min}$ ist kleiner in Glassystemen mit höherem T_{krit} , aber steigt mit jeweils steigender T . Die kritische Temperatur wurde zwar in dieser Arbeit nicht

bestimmt, aber T_{endo} , dass als T_{opt} , also nahe T_{max} interpretiert wurde. Setzt man in Gleichung 5.5 T_{endo} statt T_{krit} ein, erhält man einen Phasendurchmesser ($d_{P,\text{min_endo}}$), der größer ist als $d_{P,\text{min}}$. Liegt der gemessene Porendurchmesser (der Poren einer typischen 3D-Durchdringungsstruktur) oberhalb dieses Phasendurchmessers, ist daher davon auszugehen, dass er auch oberhalb $d_{P,\text{min}}$ liegt. Tabelle 5.6 vergleicht die gemessenen Porendurchmesser d_P und die berechneten $d_{P,\text{min_endo}}$ für solche Gläser, in denen „Schichtporen“ gebildet wurden, in Abhängigkeit der angewendeten Temperatur der Thermobehandlung. Tabelle 5.7 zeigt im Vergleich dazu $d_{P,\text{min}}$ (nach Gleichung 5.5) in Abhängigkeit der Temperatur der Thermobehandlung allgemein für NBS- und Shirasu-Gläser, da hier T_{krit} bekannt ist.

Tabelle 5.6: Vergleich berechneter Phasen- und gemessener Porendurchmesser von entmischten NBS-Gläsern mit CaO-Additiv.

Porendurchmesser d_P (der typischen 3D-Durchdringungsstruktur entmischter Gläser nach Thermobehandlung für 120 h bei angegebener Temperatur T) und minimaler Phasendurchmesser für viskoses Fließen als Strukturbildungsprozess $d_{P,\text{min_endo}}$ (wie $d_{P,\text{min}}$ aus Gleichung 5.03 nach Siggia [281], allerdings mit T_{endo} statt T_{krit}) in Abhängigkeit des Glases (angegeben als Nr. des Glases) und angewendeten Temperatur T der Thermobehandlung. T_{endo} nach DSC. d_P gemessen mittels Quecksilberporosimetrie. **Grün unterlegte Zellen** bedeuten, dass „Schichtporen“ gebildet wurden und $d_P < d_{P,\text{min_endo}}$ ist.

Nr.	T_{endo} / °C	gemessener d_P & berechneter $d_{P,\text{min_endo}}$ für Thermobehandlung bei $T =$							
		630 °C		680 °C		730 °C		750 °C	
		d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm	d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm	d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm	d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm
23	818	215	595	405	721	1939	953	1965	1118
24	819	134	593	307	718	885	947	7776	1108

Tabelle 5.7: Vergleich berechneter Phasen- und gemessener Porendurchmesser von entmischten NBS- und Shirasu-Gläsern.

Porendurchmesser d_P und minimaler Phasendurchmesser für viskoses Fließen als Strukturbildungsprozess $d_{P,\text{min_endo}}$ (wie $d_{P,\text{min}}$ aus Gleichung 5.3 in Tabelle 5.7 nach Siggia [281], allerdings mit T_{endo} statt T_{krit}) in Abhängigkeit des Glases (angegeben als Nr. des Glases) und angewendeten Temperatur der Thermobehandlung. T_{krit} für das NBS-System nach [47] und das Shirasu-System nach [10]. d_P gemessen mittels Quecksilberporosimetrie. **Grün unterlegte Zellen** bedeuten, dass „Schichtporen“ gebildet wurden und $d_P > d_{P,\text{min_endo}}$ ist. **Rot unterlegte Zellen** bedeuten, dass keine „Schichtporen“ gezeigt wurden, obwohl $d_P > d_{P,\text{min_endo}}$ ist.

Nr.	Glassystem	T_{krit} / °C	gemessener d_P & berechneter $d_{P,\text{min_endo}}$ für Thermobehandlung bei $T =$							
			630 °C		680 °C		730 °C		750 °C	
			d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm	d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm	d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm	d_P / nm	$d_{P,\text{min_endo}}$ / nm
5		755	373	739	1101	1014	8568	2003	126	5434
8	NBS	755	408	739	1948	1014	7778	2003	96	5434
9		755	-	739	2025	1014	5025	2003	-	5434
57	Shirasu	760	32	723	300	977	3170	1795	19	3546
58		760	48	723	370	977	3721	1795	-	3546

Bei der Gläsern Nr. 27, 42, 51 und 55 wurden zwar z. T. „Schichtporen“ gebildet, wenn die Thermobehandlung bei $T \geq 680$ °C durchgeführt wurde, da aber $T_{\text{endo}} < T$ ist, sowie T_{krit} nicht bekannt ist, konnte weder $d_{P,\text{min_endo}}$ noch $d_{P,\text{min}}$ berechnet werden. In allen nicht gezeigten Gläsern wurde also entweder keine Mikrostrukturbildung nach spinodalem Mechanismus nachgewiesen, oder der jeweils gemessene Phasendurchmesser lag unterhalb $d_{P,\text{min_endo}}$.

Die Ergebnisse sind aber nicht eindeutig. Bei NBS-Glas werden zumindest überwiegend „Schichtporen“ gebildet, wenn das Kriterium ($d_P > d_{P,\text{min_endo}}$) erfüllt ist, im Shirasu-System werden aber keine „Schichtporen“ nachgewiesen, obwohl dieses Kriterium erfüllt ist.

Es liegen aber keine Ergebnisse vor, ob viskoses Fließen als Strukturbildungsmechanismus für die SiO₂-reiche Phase entmischter NBS-Gläser mit CaO-Additiv (Nr. 23 und 24) überhaupt denkbar ist. Die Bestimmung der Zusammensetzung (Kapitel 4.3.2, Tabelle 4.41) spricht jedenfalls nicht dafür, dass die Viskosität der gebildeten SiO₂-reichen Phase geringer ist, als bei reinem NBS-Glas, da so gut wie kein CaO in der SiO₂-reichen Phase gelöst ist.

Außerdem wurde die Bildung solcher „Schichtporen“ in [48, 60, 282] nicht beschrieben, obwohl die Vergrößerung der Mikrostruktur durch viskoses Fließen untersucht wurde. Im BBS-Glas, das Bouttes *et al.* [60] untersuchten, liegt die gemessene Phasengröße z. B. auch deutlich oberhalb $d_{p,min}$, dennoch werden keine „Schichtporen“ beschrieben. Allerdings wird das Glas in [60] auch nicht ausdrücklich gegossen, es wird lediglich von einer Abkühlung an Luft auf RT gesprochen, die zu einer Vorentmischung führt. Das so erhaltene Glas wird anschließend zur Phasenseparation aufgeheizt und *in situ* analysiert [60].

Um zu untersuchen, ob der Gießprozess ursächlich für die Bildung von „Schichtporen“ ist, wurde 8/26/66-Glas geschmolzen und anschließend im Tiegel gekühlt, damit keine Gießschlieren entstehen können. Hier zeigten sich auch nach der Thermobehandlung auch keine „Schichtporen“. Es gab aber Inhomogenitäten im Glas: Es waren vorentmischte Bereiche zu sehen, deren Orientierung Konvektionsströmen in der Schmelze ähnlich sahen und ebenfalls zu Supermakroporen führten. Da es nur bei gegossenen Gläsern zur Bildung von Schichten kommt, kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung von „Schichtporen“ maßgeblich durch die „Gießschlieren“, insgesamt aber durch eine inhomogene Entmischung erklärt werden könnte.

Es kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden, wie es zur Bildung von Schichtporen kam, auch, da diese nicht dem Ziel der Arbeit entsprechen (keine 3D-Durchdringungsstruktur der Poren) und deren Herstellung daher nicht gezielt verfolgt wurde. Gesichert scheint zu sein, dass diese auf makroskopischen Herstellungseffekten beruht, denn die „Schichtporen“ orientieren entlang des äußeren Randes oder entlang von Gießschlieren. An beiden Orten treten Sie tendenziell auch zuerst und nicht immer gleichmäßig über das Glas verteilt auf. Fest steht auch, dass es ein thermisch induzierter Mikrostrukturbildungsprozess ist, der zumindest parallel zum Mikrostrukturbildungsprozess durch Phasenwachstum bei langen Entmischungszeiten auftritt.

5.4 Thermisch induzierte Entmischung in NBS-Gläsern mit Zusatz von Erdalkalioxiden

5.4.1 Einfluss der Erdalkalioxide auf die Kinetik der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas

Mit zunehmender Konzentration von CaO-Zusatz (sowohl additiv als auch substitutiv) zeigen die Gläser schon bei kürzeren Entmischungszeiten (bei $T = 680\text{ °C}$) eine Trübung. Z. T. trat diese schon beim Herstellungsprozess auf. Soweit sollte von einem schnelleren Phasenwachstum im Vergleich zum Referenzglas zumindest in frühen Stadien der Phasenseparation ausgegangen werden.

Aus den Ergebnissen der Dilatometrie wurde andererseits eine größere Inkubationszeit für das Zeitregime 2 ($t_{i,2}$) bestimmt, die mit steigender CaO-Konzentration zunimmt (Kapitel 4.3.2, Abbildung 4.35). Bei isothermer Behandlung ($T = 680\text{ °C}$ für $t \geq 24\text{ h}$) nimmt die Phasenwachstumsrate mit steigender CaO-Konzentration ab (ebenda, Abbildung 4.58).

Nun erscheint es zuerst widersinnig, dass eine Trübung mit steigender CaO-Konzentration schneller auftritt, aber die Phasendurchmesser bei $t \geq 24\text{ h}$ gleichzeitig kleiner werden. Das lässt sich aber theoretisch durch das Zeit-Potenz-Gesetz erklären. In Abbildung 5.10 ist schematisch dargestellt, wie Unterschiede in den Parametern $t_{i,1c}$, $t_{i,2}$, $K_{\beta,1c}$ und/oder $K_{\beta,2}$ des Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 4.1) dazu führen können.

Zeitregime 1 ist hier das "klassische" Stadium der Phasenseparation (mit einem Exponent $\beta = 0,5$ für das Zeit-Potenz-Gesetz (Gleichung 4.1) und Zeitregime 2 das Stadium der Ostwaldreifung (mit einem Exponent $\beta = 0,33$). In Abbildung 5.10 sind zwar nur theoretische Fälle gezeigt, die Ergebnisse können aber damit erklärt werden.

Zwar wurde in diesem Zusammenhang bisher nur der Einfluss von CaO untersucht, grundsätzlich kann eine Übertragbarkeit auch auf andere Erdalkaliooxidzusätze angenommen werden. So zeigten MgO- und BaO-haltige NBS-Gläser ebenfalls eine deutlich stärkere Trübung nach der Schmelze. Zumindest für BaO-haltige NBS-Gläser wurden außerdem ähnliche Struktureinheiten bestimmt [69], die auf ein vergleichbares Verhalten hindeuten können.

Die Ergebnisse der Dilatometrie weisen darauf hin, dass die Addition von CaO zu 8/26/66-Glas zu einer Erhöhung von $t_{i,2}$ führt. In Abbildung 5.10 ist das daher in jeden Fall so dargestellt. Wahrscheinlich ist, dass sich sowohl $t_{i,2}$ als auch $K_{\beta=0,5}$ ändern, da beide Größen von der Zusammensetzung des Glases abhängig sind.

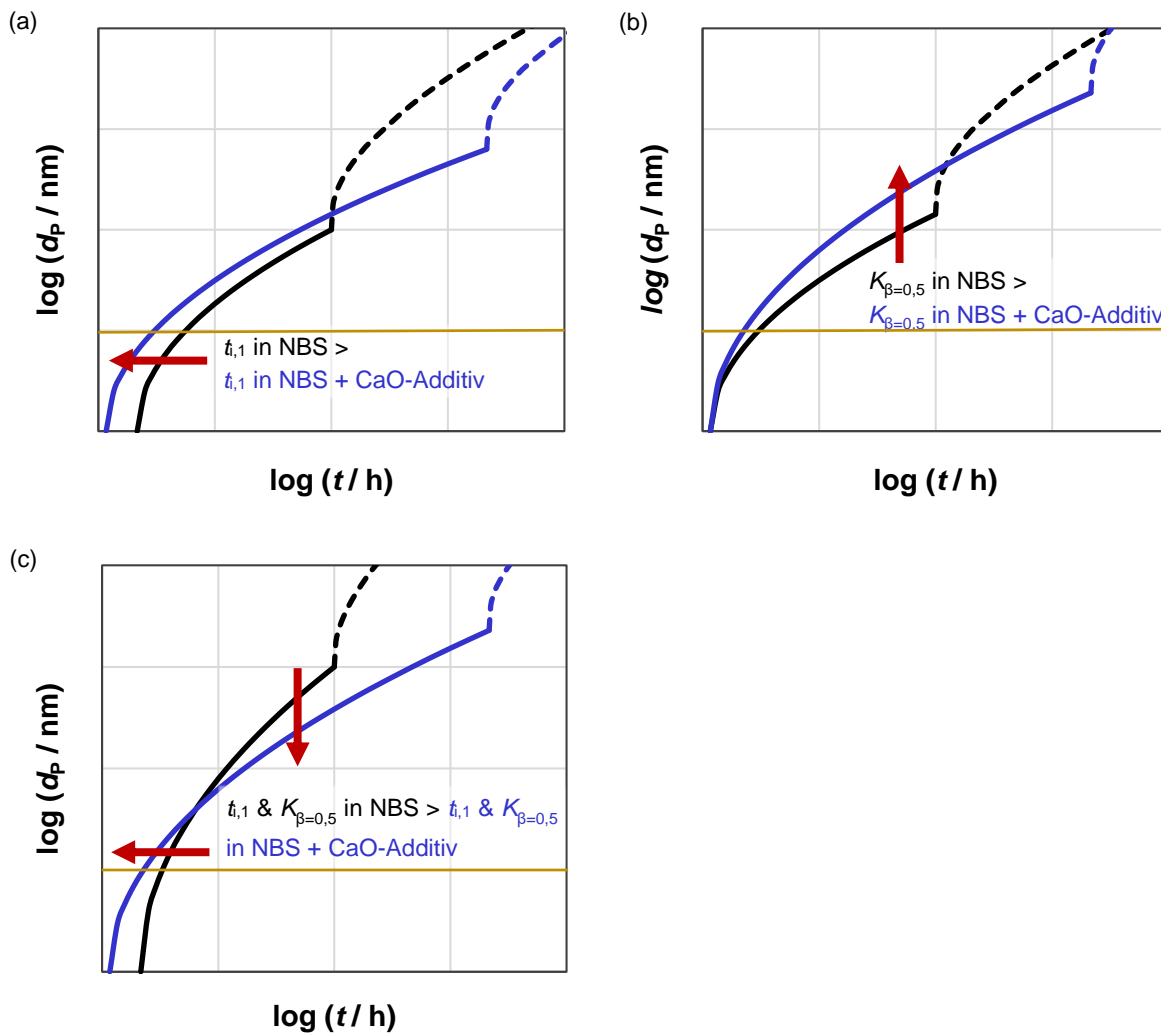


Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Änderung des Phasenwachstums durch CaO-Additiv im (—) Zeitregime 1 und (- - -) Zeitregime 2 von (schwarz) NBS und (blau) NBS mit CaO-Additiv bei (a) veränderter $t_{i,1}$, (b) verändertem $K_{\beta=0,5}$ bzw. (c) sowohl $t_{i,1}$ und $K_{\beta=0,5}$, jeweils im Bezug zum (—) Grenzwert der Phasengröße, ab der Streuung im Material und damit eine Trübung des Glases zu beobachten ist. In beiden Fällen ist die Inkubationszeit $t_{i,1} < t_{i,2}$, entsprechend den Ergebnissen der Dilatometrie.

5.4.2 Einfluss der Erdalkalioxide auf die Mikrostrukturbildung in NBS-Glas

Einfluss auf den Temperaturbereich der Mischungslücke

Es wurde bereits diskutiert, dass durch die Addition von Erdalkalioxiden der Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke im Vergleich zum NBS-System vergrößert werden kann, die Mischung von Na_2O und Erdalkalioxiden aber ggf. auch zu einem Mischnetzwerkwandlereffekt führen könnte [109, 110] (siehe Kapitel 2.2). Für eine solche Vergrößerung des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke sprechen auch die gemessenen Phasenzusammensetzungen nach der Thermobehandlung.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen Phasenseparation zeigen, dass der Temperaturbereich der Thermobehandlung, bei dem Trübung auftritt im Vergleich zum NBS-Referenzglas und den Gläsern mit erhöhtem Na_2O -Gehalt deutlich verändert ist: Die minimale Temperatur, bei der Trübung beobachtet werden kann, liegt deutlich höher. Allerdings nimmt auch der T_g mit steigender Konzentration des Zusatzes zu. Das in beiden Fällen die untere

Temperaturgrenze sichtbar auftretender Trübung im Vergleich zu 8/26/66-Glas zu höheren Temperaturen verschoben ist, schließt eine Phasenseparation unterhalb dieser Temperatur (aber oberhalb T_g) nicht aus. Die Phasen haben möglicherweise lediglich keine solche Größe erreicht, dass Streuung zu einer sichtbaren Trübung führt. Die Phasenwachstumsrate bei niedrigeren Temperaturen ist in solchen Materialien also im Vergleich zu isotherm behandeltem 8/26/66-Glas ggf. verlangsamt, wie bereits diskutiert.

Bei einer sehr großen CaO-Konzentration (19,4 Mol-%) wird eine Trübung nur in einem sehr geringen Temperaturbereich beobachtet, T_{max} ist deutlich geringer als beim Referenzglas. Dies kann auf eine Annäherung an den Rand der Mischungslücke im Na_2O -CaO- B_2O_3 - SiO_2 -System zurückgeführt werden. Ein Hinweis eine solche Annäherung an den Randbereich der Mischungslücke ist der Übergang zu einer binodalen Phasenseparation. Die dabei entstehenden Tröpfchenphasen bilden keine Durchdringungsstruktur und bei der sauren Extraktion kann daher kein signifikanter Massenverlust gemessen werden. Dies zeigt sich so auch in den Ergebnissen für dieses Glas. Kristallisation konnte als Ursache für die Trübung allerdings ebenso ausgeschlossen werden.

Der Zusatz von CaO zu NBS-Glas kann den Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke vergrößern. Ob es bei der schrittweisen Erhöhung der Erdalkalikonkonzentration zur Ausbildung eines Maximums von T_{max} kommt, kann aufgrund des eingeschränkten Temperaturrahmens der Untersuchungen mit Temperaturgradienten allerdings nicht gesagt werden.

Bei der Substitution von Na_2O durch Erdalkalioxid sollte sich der Temperaturbereich der Mischungslücke zu höheren Temperaturen verschieben, ebenso wie sich der Zusammensetzungsbereich mit Annäherung an eine vollständige Substitution von Na_2O zunehmend ändern sollte.

Auch für NBS mit partieller oder vollständiger Substitution von Na_2O durch MgO ist eine Änderung des Zusammensetzungs- und Temperaturbereichs der Mischungslücke zu erwarten. Werden in 8/26/66-Glas 3,3 Mol-% Na_2O durch MgO substituiert, ist die Trübung auf eine Entmischung nach binodalem Mechanismus zurückzuführen, da keine kristallinen Phasen nachgewiesen wurden, aber ebenso kein signifikanter Massenverlust bei der sauren Extraktion. Die extrahierte Probe weist auch kein nennenswertes Porenvolumen und eine sehr geringe spezifische Oberfläche auf. T_{max} ist in diesem Glas deutlich niedriger als im Referenzglas. Der T_g ändert sich durch eine partielle Substitution nicht. Der Temperaturbereich der Mischungslücke verringert sich also durch die Substitution von Na_2O durch MgO und der Mechanismus der Entmischung ändert sich bei gleichem Zusammensetzungsverhältnis ($\text{Na}_2\text{O} + \text{MgO}$): B_2O_3 : SiO_2 .

Ähnliche Ergebnisse werden für 8/26/66-Glas erhalten, wenn Na_2O durch CaO substituiert wurde. Die Gläser zeigen aber eine deutlich stärkere Trübung, als solche, in denen Na_2O durch MgO substituiert wurde. Die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie, sauren Extraktion und Charakterisierung der Mikrostruktur lassen auch hier auf eine Entmischung nach einem binodalen Mechanismus schließen. Rückschlüsse auf T_{max} dieser Gläser lassen die Ergebnisse hier allerdings nicht zu.

Wird in 8/26/66-Glas Na_2O vollständig durch BaO substituiert, liegt T_{max} zwischen 1270 - 1370 °C [272], der T_g steigt um knapp 200 K. 8/26/66-Glas liegt in der Nähe des Zentrums der Mischungslücke, ein BBS-Glas des gleichen Zusammensetzungsverhältnis (in Mol-%: 8 BaO, 26 B_2O_3 , 66 SiO_2) allerdings am Rand der Mischungslücke des BBS-Systems. Werden im 8/26/66-Glas 3,6 Mol-% Na_2O durch BaO substituiert liegt die Glaszusammensetzung noch innerhalb der Spinodalen des Na_2O -BaO- B_2O_3 - SiO_2 -Systems. Eine Entmischung tritt für alle untersuchten Temperaturen der Thermobehandlung auf.

Bildung kristalliner Phasen in den thermisch behandelten Gläsern

Aus den bisherigen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass die Phasenwachstumsrate bei gleicher Temperatur in den modifizierten Gläsern verlangsamt sein könnte, dass die Dauer bestimmter Strukturbildungsmechanismus deutlich verlängert und Kristallisation denkbar ist. Ausgehend von diesen Annahmen werden die Ergebnisse der Gläser nach Thermobehandlung für 120 h bei 630, 680, 730 und (z. T.) 750 °C diskutiert.

Für Temperaturen ≤ 680 °C wurde mittels XRD eine amorphe Struktur nachgewiesen, außer für 8/26/66-Glas mit 3,6 Mol-% Na_2O substituiert durch BaO . Bei einer Temperatur von 730 °C wurde für Gläser mit Erdalkaliadditiven z. T. kristalline Phasen im Material festgestellt. Möglich ist, dass die höhere Temperatur das Wachstum von Kristalliten begünstigt, die sich ggf. schon beim Abkühlen des Glases nach dem Gießen gebildet haben. Da alle Gläser dieselbe thermische Geschichte durchlaufen haben und in NBS-Gläsern nach gleicher Thermobehandlung i. d. R. keine Kristallphasen nachgewiesen wurden (oder die Signale deutlich geringer ausgeprägt sind), ist auch denkbar, dass durch den erhöhten Netzwerkandlergehalt der Gläser der Temperaturbereich, in dem Kristallkeime gebildet werden können, zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird, oder sich die kritische Abkühlrate der Gläser ändert (siehe Kapitel 2.4). Das würde bedeuten, dass, bei gleichem Temperaturprogramm (Kühlen auf $T_{P1,2}$ nach dem zweiten Schmelzvorgang ohne eingestellte Kühlrate, siehe Kapitel 3.2.1), die Bildung von Kristallkeimen ggf. begünstigt wird. Zur Vergleichbarkeit der Materialien wurde das Temperaturprogramm aber bewusst so gewählt, dass alle Gläser die gleiche thermische Historie aufweisen. So können Änderungen der Materialeigenschaften (allein) auf die geänderte Zusammensetzung zurückgeführt werden. Zur genauen Diskussion des Kristallisationsprozesses müssten aber auch die Liquidustemperatur T_l , die Kristallphasengröße und -anzahl bestimmt werden. Grundsätzlich ist aber bekannt, dass die Erhöhung des Alkaligehalts in Glas T_l senken kann [136].

In vielen Fällen wird Cristobalit gebildet, eine Hochtemperaturmodifikation von SiO_2 . Eigentlich sollte im anderen Temperaturbereich eher Tridymit die thermodynamisch stabilere Modifikation sein [97]. Das schließt die Bildung anderer Kristallphasen, wie z. B. Cristobalit aber nicht aus (Ostwald'sche Stufenregel).

Insgesamt ist der Volumenanteil der kristallinen Phasen gering (Kapitel 4.3.2, Tabelle 4.36 und Tabelle 4.37), spinodale Entmischung sollte also der dominierende Mikrostrukturbildungsprozess sein.

Analyse der Mikrostruktur der porösen Gläser

Die Ergebnisse der Mikrostrukturcharakterisierung bestätigten im Allgemeinen die zuvor gezeigten Ergebnisse. Zuerst sollen die Mikrostrukturdaten anhand der optisch auftretenden Trübung und der extrahierbaren Masse diskutiert werden:

Es wird für Proben, die thermisch behandelt wurden, aber keine Trübung zeigten, nach der Extraktion auch keine Porosität gemessen. Gegenteilig stellt die Trübung allein keinen sicheren Hinweis auf spinodale Entmischung dar, da auch binodale Entmischung zu einer Trübung der Gläser führt. So kann für 19,4 Mol-% CaO -Additiv enthaltendes 8/26/66, sowie für 8/26/66-Glas mit partieller Substitution von Na_2O durch MgO bzw. CaO binodale Entmischung angenommen werden, da das Glas getrübt ist, aber weder extrahierbar ist noch kristalline Phasen nachgewiesen werden konnten. Uneindeutig sind die Ergebnisse für 15,1 Mol-% CaO -Additiv enthaltendes 8/26/66-Glas: Das Glas löste sich bei der sauren Extraktion vollständig auf. Da

dieses Glas getrübt war, ohne dass kristalline Phasen nachgewiesen wurden, ist von binodaler oder spinodaler Phasenseparation auszugehen. Anzunehmen ist, dass das Glas entmischte ist, aber gleichzeitig die entstandenen Phasen beide in schwach sauren Lösungen löslich sind. Durch die große Menge an CaO werden viele Si-O-Si-Bindungen gebrochen, wie Miyoshi *et al.* [39] zeigten. Auch eine erhöhte Kompatibilität von Silicat- und Boratphase wurde nachgewiesen. Daher ist anzunehmen, dass sich die beiden gebildeten Phasen nur unwesentlich in ihrer Zusammensetzung, und damit auch Löslichkeit, unterscheiden. Ggf. sind beide Phasen also bereits im schwach sauren Milieu löslich.

Angenommen werden kann dennoch weiterhin ein spinodaler Mechanismus, da Miyoshi *et al.* [39] für ein NBS-Glas ähnlicher Zusammensetzung mit 15 Mol-% CaO-Additiv fanden, dass noch spinodale Strukturen vorlagen. Außerdem müsste sich sonst ggf. auch das (nach binodalem Mechanismus entmischende und daher nach der Extraktion kaum Porosität aufweisende) 19,4 Mol-% CaO-Additiv enthaltende 8/26/66-Glas in der sauren Extraktion auflösen, was nicht beobachtet wurde. Weiterhin sind bei der binodalen Entmischung scharfe Phasengrenzen bereits nach der Keimbildung vorhanden (Keimbildungs- und Wachstumsmechanismus nach Cahn [149]), bei der spinodalen Phasenseparation aber erst nach einer gewissen Zeit [58]. Da die Gläser zu > 50 Mol-% aus SiO₂ besteht, bildet die säurelösliche Phase also isolierte, sphärische Strukturen bei der Thermobehandlung (binodaler Mechanismus), so ist die Löslichkeit des Vollmaterial überwiegend von der SiO₂-reichen Phase abhängig.

Als nächstes ist eine Diskussion der Porendurchmesser für Proben, die eine Mikrostruktur nach spinodalem Mechanismus gebildet haben, sinnvoll:

In nahezu allen Fällen nimmt der Porendurchmesser mit steigender Additivmenge relativ zum Referenzglas ab, außer für 8/26/66-Glas mit 3,2 Mol-% MgO-Additiv nach Thermobehandlung bei 630 °C für 120 h. Um einen „Ausreißer“ auszuschließen wurde diese Probe doppelt hergestellt und charakterisiert, mit vergleichbarem Ergebnis. Besonders bei kleinen Konzentrationen des Additivs sinkt der gemessene Porendurchmesser im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas stark. Anzunehmen ist, dass die Einführung einer neuen Glaskomponente einen deutlich größeren Effekt hat als die Erhöhung der Menge dieser Komponente. Allerdings zeigte Miyoshi *et al.* [39] für CaO-Additiv einen Grenzwert von ~3,0 Mol-%, bis zu dem noch keine Änderung der Eigenschaften zu beobachten ist. Dies widerspricht allerdings nicht zwangsläufig den gezeigten Ergebnissen, da hier, zumindest für CaO als Additiv, in jedem Fall höhere Konzentrationen ($X_{\text{CaO}} \geq 4,3$ Mol-%) zugesetzt wurden und auch in [39] in diesem Bereich eine deutliche Eigenschaftsänderung der Gläser im Vergleich zum verwendeten Referenzglas gezeigt wird. Möglich ist ein solcher Effekt ebenfalls für andere Erdalkalioxide als Additiv, konnte bei den hier gewählten Additivmengen aber nicht überprüft werden. Nach Miyoshi *et al.* [39], Nakashima und Kuroki [28], Zhao *et al.* [69] sowie Haskell [178], nimmt die Tendenz zur Phasenseparation mit steigendem Additivgehalt insgesamt ab, auch wenn verstärkt eine Trübung schon nach dem Schmelzen auftritt. Zwar ist die Bildung entmischter Phasen durch die abgesenkte Viskosität (bei gleicher Temperatur) begünstigt, das Wachstum der Phasen aber aufgrund der erhöhten Mischbarkeit der Phasen gehemmt. In Abbildung 5.10 wurde bereits gezeigt, wie sich die Beobachtung (schnelleres Auftreten von Trübung, kleinere Phasendurchmesser nach der thermischen Behandlung bei vergleichbaren Bedingungen) durch die Änderung der Parameter des Zeit-Potenz-Gesetzes (im Vergleich NBS-Referenzglas zum modifizierten Glas) erklären lässt.

Für große Additivgehalte kann nur binodale Entmischung (MgO-, CaO- bzw. BaO-Additiv) beobachtet werden. Das bestätigt die zuvor genannte Annahme, dass man sich in diesen Mischsystemen dem Rand der Mischungslücke annähert. In diesem Fall würde die Grenze der

Mischungslücke bei deutlich anderen Konzentrationen verlaufen, als für die reinen MgO-, CaO- bzw. BaO-B₂O₃-SiO₂-Gläser bestimmt wurde.

Das im Allgemeinen keine Durchdringungsstruktur für NBS-Gläser mit partieller Substitution von Na₂O durch Erdalkalioxide festgestellt werden konnte, könnte unter Umständen als „Mischnetzwerkwandlereffekt“ beschrieben werden: Die Mischung verschiedener Netzwerk-wandler würde demnach zu einer verringerten Mobilität der Ionen in den Gläsern führen [104]. Dafür spricht, dass die korrespondierenden Gläser mit vollständiger Substitution von Na₂O entmischen z. T. spinodal [60]. Ein Mischnetzwerkwandlereffekt sollte aber dann auftreten, wenn die Netzwerk-wandlerionen einen unterschiedlichen Ionenradius aufweisen, also ggf. nicht im Falle von Ca²⁺, dass einen ähnlichen Ionenradius wie Na⁺ hat (Cluster-Bypass-Modell nach Ingramm [106]). Außerdem würde dies im Falle einer Gegendiffusion von den gemischten zweiwertigen (Ca²⁺) und einwertigen Ionen (Na⁺) die koordinierte Bewegung von jeweils drei Ionen bedeuten, was zumindest nicht ohne Zweifel angenommen werden kann.

Wenn möglich, wurde die Aktivierungsenergie der Mikrostrukturbildung berechnet, was allerdings nur sehr eingeschränkt möglich war. Denn es konnten nur solche Materialien ausgewertet werden, die nach Thermobehandlung bei mindestens drei verschiedenen, aufsteigenden Temperaturen auch zunehmende Porendurchmesser aufwiesen. In den Fällen, in denen das möglich war, nahm die Aktivierungsenergie im Vergleich zum 8/26/66-Glas für MgO- und CaO-haltige NBS-Gläser ab (siehe Kapitel 4.3.2). Dabei ist die festgestellte, sinkende Aktivierungsenergie nicht eindeutig auf die erhöhte Konzentration an Netzwerk-wandlern selbst zurückzuführen, da der Effekt für MgO- und CaO-Additiv unterschiedlich stark ausfällt. Eigentlich sollte man annehmen, dass durch die geringere Aktivierungsenergie das Phasenwachstum im Vergleich zum 8/26/66-Glas begünstigt sein sollte, wieder lässt sich das anhand der schematischen Darstellung in Abbildung 5.10 erklären: Möglich ist, dass bei kurzen Entmischungszeiten tatsächlich größere Phasen gebildet werden. Durch die Zusammensetzungsabhängigkeit der Inkubationszeit $t_{i,2}$ des Zeit-Potenz-Gesetz bei Thermobehandlungszeiten von 120 h noch nicht das Stadium erreicht ist, indem Ostwaldreifung oder die „viskose Vergrößerung“ der dominierende Strukturwachstumsmechanismus ist. Die berechnete Aktivierungsenergie bezieht sich dann schlicht auf einen anderen Phasenwachstumsmechanismus und ist schlicht nicht vergleichbar. Die Aktivierungsenergie, die Haller *et al.* [37] für das Stadium der spinodalen Entmischung in NBS-Glas berechnet, liegt dagegen ebenfalls bei ca. 160 ± 10 kJmol⁻¹. Das würde bedeuten, dass die Addition von CaO keinen wesentlichen Einfluss auf die Aktivierungsenergie der spinodalen Entmischung hat, da die eigenen Ergebnisse im Rahmen des Fehlers mit diesem Wert übereinstimmen. Nur für die Addition von MgO zu 8/26/66-Glas liegt die berechnete Aktivierungsenergie deutlich darunter. Tatsächlich wurde zumindest in einem Fall für MgO-haltiges Glas ein größerer Porendurchmesser als im 8/26/66-Referenzglas bestimmt. Dies lässt sich aber ggf. wieder durch die Zusammensetzungsabhängigkeit der Parameter des Zeit-Potenz-Gesetzes der Phasenwachstumsprozesse erklären. Dies ist schematisch in Abbildung 5.11 gezeigt:

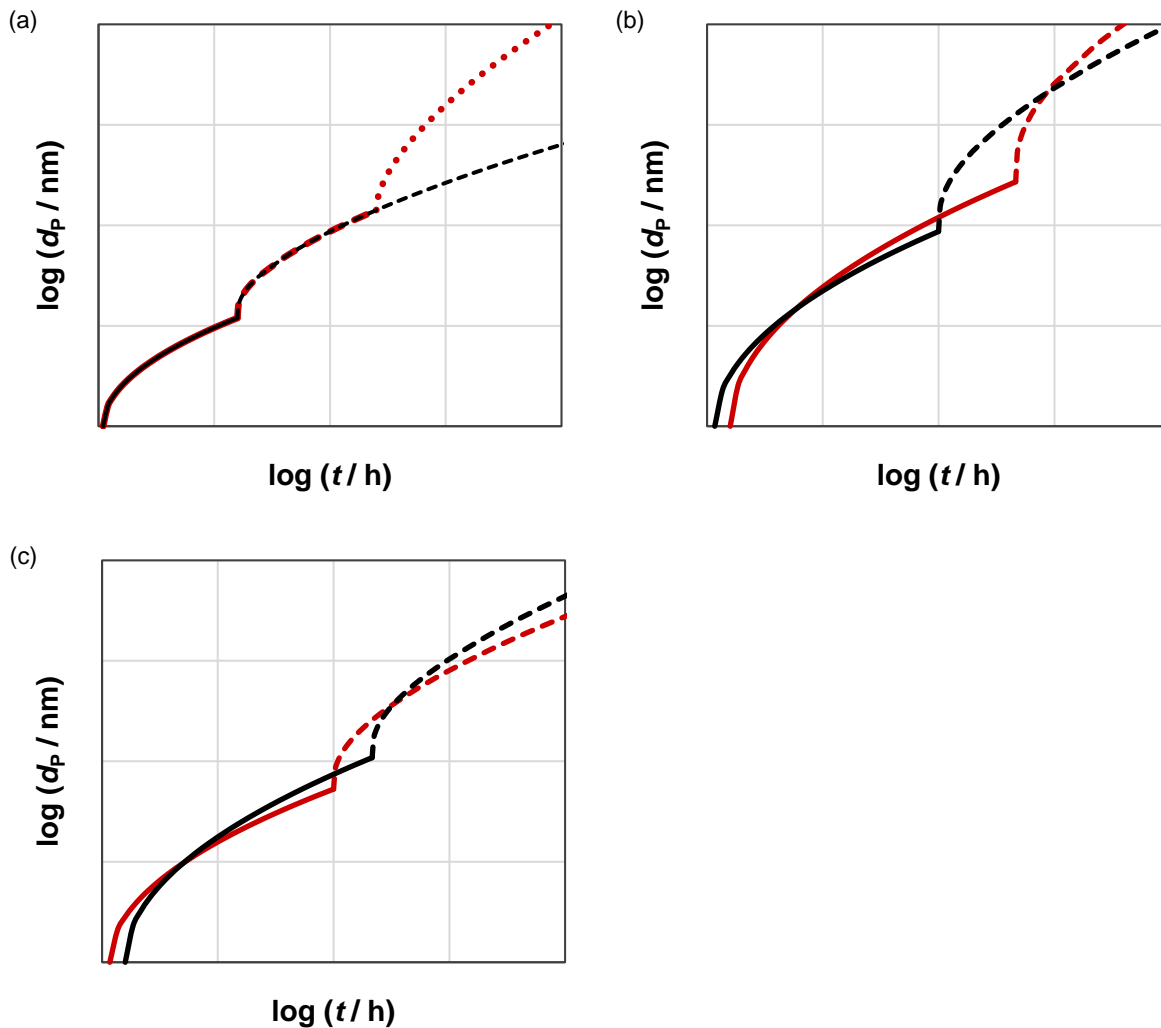


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Änderung des Phasenwachstums durch MgO-Additiv

Schematische Darstellung des Phasenwachstums im (—) Zeitregime 1 und (- - -) Zeitregime 2 von (schwarz) NBS und (rot) NBS mit MgO-Additiv bei unterschieden $t_{i,2}$ und $t_{i,3}$ bei gleichen Bedingungen der Thermobehandlung. In (a) sind die Parameter t_i und K_β für die Zeitregime 1c und 2 für beide Gläser gleichgesetzt, die „viskose Vergrößerung“ tritt aber nur im MgO-haltigen Glas auf. In (b) sind t_i und K_β in den Zeitregimen 1c & 2 in NBS-Glas geringer als im modifizierten Glas. In (c) sind t_i und K_β im Zeitregime 1c in NBS-Glas geringer als im modifizierten Glas, im Zeitregime 2 ist es umgekehrt.

Abbildung 5.11 zeigt, dass es unter verschiedenen Annahmen denkbar ist, dass für MgO-haltiges NBS-Glas nach Thermobehandlung für 630 °C für 120 h ein größerer Porendurchmesser gemessen wird, als im NBS-Referenzglas. In Kapitel 5.4.2 wurde diskutiert, dass „viskose Vergrößerung“ als dominierender Phasenwachstumsmechanismus bei $T = 630$ °C in NBS-Glas nicht zu erwarten ist. Die Erhöhung der Konzentration an Netzwerkwandlern durch die Addition von MgO könnte die Viskosität so weit sinken, dass Fließprozesse im modifizierten Glas denkbar sind, im Gegensatz zum NBS-Glas (Abbildung 5.11 (a)), t_i und K_β in den Zeitregimen 1c und 2 für beide Gläser gleichgesetzt). Durch die erhöhte Phasenwachstumsrate in diesem Prozess, wird dann ein größerer Porendurchmesser gemessen. Bei höheren Temperaturen, wenn Phasenwachstum durch „viskose Vergrößerung“ auch in NBS-Glas denkbar ist, könnte die Phasenwachstumsrate in NBS-Glas dann wieder größer sein, als im NBS-Glas mit MgO-Additiv. Die geringere Aktivierungsenergie spricht allerdings gegen diese Erklärung.

Ggf. werden hier die Ergebnisse verschiedener Phasenwachstumsprozesse verglichen. So kann nach Vasilevskaya [58] zumindest in Natriumsilicatglas ein erhöhter

Netzwerkwandlergehalt zu größeren Inkubationszeiten der Phasenwachstumsmechanismus führen. Durch die geringere Aktivierungsenergie könnte aber die Phasenwachstumsrate im MgO-haltigen NBS-Glas größer sein (Abbildung 5.11 (b)). Dagegen spricht allerdings, dass in der Mehrheit der Fälle für MgO-haltiges Glas kleinere Porendurchmesser erhalten wurden.

Denkbar ist aber auch, dass die Addition von MgO dazu führt, dass die Inkubationszeit der einzelnen Phasenwachstumsprozesse geringer ist, als im NBS-Glas, die Konstante K_{β} bei NBS-Glas aber in jedem Stadium größer ist (10 % größer für NBS-Glas in Abbildung 5.11 (c)). In der Zeitspanne zwischen $t_{i,2}$ des modifizierten NBS-Glases und $t_{i,2}$ des unmodifizierten NBS-Glases, würde dann der Phasendurchmesser im modifizierten Glas größer sein als im Referenzglas. Liegt die angewendete Zeit der Thermobehandlung (120 h) zufällig genau in diesem Zeitabschnitt, wird ein größerer Phasendurchmesser für das modifizierte Glas gemessen, obwohl dieses Glas im Allgemeinen kleinere Phasendurchmesser aufweist.

Abbildung 5.11 zeigt aber nur einen theoretischen Fall. Um zu prüfen, ob es tatsächlich solche Zeitabschnitte gibt, in denen das modifizierte Glas einen größeren Phasendurchmesser aufweist, als das Referenzglas, müssen die Parameter des Zeit-Potenz-Gesetzes (Gleichung 4.2) für alle Phasenwachstumsprozesse bestimmt werden, was aus den hier gezeigten Daten nicht möglich ist.

Wesentlich für die Zielstellung dieser Arbeit ist allerdings, ob der Zusatz eines Erdalkalioxids bei gleichen Bedingungen der Thermobehandlung im Allgemeinen zu einem größeren Phasendurchmesser führt, als im Referenzglas, was nicht der Fall ist. Der Zusatz solcher Oxide führt aber im Allgemeinen zu einer Verringerung des Porendurchmessers.

Für Proben, die bei $T \geq 730$ °C behandelt wurden, konnten z. T. ebenfalls „Schichtporen“ wie in 8/21/71-, 8/26/66- bzw. 8/28/64-(Referenz)Glas nachgewiesen werden. Solche „Schichtporen“ treten, wie in den zuvor diskutierten NBS-(Referenz)Gläsern am Rand der Proben (und an entlang von „Gießschlieren“) auf, können also ebenso auf Randeffekte zurückgeführt werden, wie zuvor für NBS-Glas diskutiert.

Eine Ausnahme ist 8/28/64-Glas mit CaO-Additiv, bei dem in jedem untersuchten Fall im modifizierten Glas größere Porendurchmesser bestimmt wurden, ohne dass „Schichtporen“ gebildet wurden. Aber auch hier lässt sich eine Verdünnung der Stege des Silicaskellets erkennen, was darauf hinweist, dass der für NBS diskutierte, zusätzliche Phasenwachstumsmechanismus der „viskosen Vergrößerung“ auch in CaO-haltigem Glas beobachtet werden kann. Dies würde darauf hindeuten, dass CaO-Additiv nicht in jedem Fall den Porendurchmesser im Vergleich zum Referenzglas verkleinert, sondern dieser Effekt auch abhängig von der Ausgangsglaszusammensetzung ist.

5.5 Thermisch induzierte Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern mit Zusatz von Zwischenoxiden

5.5.1 Einfluss von Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf die Kinetik der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas

Der Zusatz von Zwischenoxiden (gemeint sind hier unter diesem Begriff nur Al_2O_3 und Fe_2O_3) kann die Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern beeinflussen. So senkt Al_2O_3 die Tendenz zur Entmischung in NBS-Gläsern, bis hin zur vollständigen Unterdrückung der Phasenseparation [38]. Zumindest vor der thermischen Behandlung wiesen alle Al_2O_3 -haltigen NBS-Gläser keine Porosität auf.

Durch den Zusatz geringer Konzentrationen von Fe_2O_3 ($\leq 1,0$ Mol-%) kann dagegen bei gleicher Temperatur der Thermobehandlung (680°C) schon bei kürzeren Behandlungszeiten eine Trübung beobachtet werden. Im Gegensatz zu NBS-Glas mit CaO-Zusatz allerdings nicht bereits nachdem das Glas nach dem Gießen abkühlte, das „Ausgangsglas“ war nicht getrübt. Die T_d - T_g -Differenz (nach [64], Anwendbarkeit für NBS-Glas mit Fe_2O_3 -Zusatz gezeigt in [208, 211]), weist aber auf eine Vorentmischung hin. Die jeweilige Phasengröße ist ggf. nur noch zu klein, um eine optische Trübung zu verursachen. 8/26/66-Glas mit 0,6 Mol-% Fe_2O_3 -Zusatz weist nach der Extraktion (ohne vorherige Thermobehandlung) einen ähnlichen Porendurchmesser und ein ähnliches Porenvolumen, wie das 8/26/66-Referenzglas auf. Wird die Konzentration auf 1,0 Mol-% erhöht, nehmen beide Werte zu. Beides kann als Hinweis darauf gewertet werden, dass die Phasenseparation zumindest in früheren Stadien der Mikrostrukturbildung beschleunigt stattfindet, ähnlich, wie dies auch bereits für Erdalkalioxidzusätze diskutiert wurde.

Bei der Addition von 6,0 Mol-% Fe_2O_3 ist das Glas nach dem Herstellungsprozess vorentmischt, Porendurchmesser und -volumen sind vergleichbar mit dem 8/26/66-Referenzglas. Da die NBS-Gläser mit Fe_2O_3 -Additiv röntgenamorph sind, kann von einer spinodalen Phasenseparation ausgegangen werden.

Die Ergebnisse der Dilatometrie liefern allerdings keine eindeutigen Ergebnisse, ob $t_{i,2}$ (Zeitpunkt, an dem Ostwaldreifung der dominierende Phasenwachstumsmechanismus ist) mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt zu kürzeren Zeiten verschoben wird. Zwar sinkt der T_g min. für NBS-Glas mit 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv im Vergleich zum Referenzglas schon nach kürzeren Thermobehandlungszeiten, die Werte schwanken aber so weit, dass dies nicht überinterpretiert werden sollte.

In der Literatur [208-211] wurde für einen zunehmenden Substitutionsgrad (Na_2O bzw. B_2O_3 substituiert durch Fe_2O_3) auch eine Verschiebung der Zusammensetzung an den Rand der Mischungslücke im Na_2O - B_2O_3 - Fe_2O_3 - SiO_2 -System gezeigt. Bei der Substitution von $\geq 3,6$ Mol-% „2 SiO_2 “ durch Fe_2O_3 konnte in den „Ausgangsgläsern“ (keine Thermobehandlung) nach saurer Extraktion keine Porosität gemessen werden. Die Färbung war aber zu stark, um eine Aussage zur Trübung durch ggf. bereits erfolgte „Vorentmischung“ zu treffen. Die Gläser haben eine (überwiegend) röntgenamorphe Struktur.

Bei der Entmischung ändert sich die Erscheinung der Gläser von braun und durchsichtig zu grau und trüb. Nach [74, 275] ist eine Fe_2O_3 -haltige Natriumboratphase, die bei Phasenseparation entsteht schwarz. Da auch eine (weiße) SiO_2 -reiche Phase entsteht, erscheinen entmischte Gläser grau. Nach der sauren Extraktion werden weiße, poröse Gläser erhalten (siehe z. B. Kapitel 4.4.1 in Abbildung 4.86 (a) und (b)). Schon bei relativ kurzen

Thermobehandlungszeiten (≥ 2 h) können aber auch braune Verfärbungen auftreten. Nach [195, 196] kann das für eine Fe_2O_3 -Konzentration $> 0,5$ Mol-% auf kristalline Fe_2O_3 -Phasen zurückgeführt werden. In den mittels Mößbauer-Spektroskopie untersuchten Proben, wurden für Fe^{3+} nur dann eine Umgebung mit kristalliner Struktur nachgewiesen, wenn die Proben auch eine braune Färbung aufwiesen. Die Thermobehandlung führt für Konzentrationen $\geq 3,6$ Mol-% immer zur Bildung von Hämatit. Für 8/26/66-Glas mit 6,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv wurde eine gleichmäßige Verteilung der braunen Phasen im Material gezeigt, aufgrund der Färbung kann davon ausgegangen werden, dass Hämatit in diesen braunen Phasen lokalisiert ist. Die gleichmäßige Verteilung zeigt dabei, dass die Kristallisation nicht nur von der Körperoberfläche ausgeht. Allerdings entstehen bei der Entmischung Phasengrenzen, von denen eine Kristallisation ausgehen kann. In den Tabelle 4.52 und Tabelle 4.53, sowie Abbildung 4.86 (e) und (f) (Kapitel 4.4.1) sind Probe gezeigt, die sowohl grau gefärbte Bereiche, als auch braun gefärbte aufweisen. Die Kristallisation tritt also bevorzugt an Inhomogenitäten im Glas auf (an der Materialoberfläche, entlang von „Gießschlieren“). Auf die Kristallisation wird bei der Diskussion der Mikrostruktur der Gläser nochmals eingegangen.

Das Glas mit stark erhöhter SiO_2 -Konzentration (angegeben als +8,8 Mol-% „2 SiO_2 “) zeigen im Vergleich zum Referenzglas erst bei längeren Thermobehandlungszeiten eine Trübung, was durch die so stark erhöhte SiO_2 -Konzentration begründet werden kann. Die Zusammensetzung liegt auch näher am Rand des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke als das Referenzglas, die Tendenz zur Phasenseparation ist also geringer.

5.5.2 Einfluss von Al_2O_3 und Fe_2O_3 auf die Mikrostrukturbildung in NBS-Glas

Einfluss auf den Temperaturbereich der Mischungslücke

Der Zusatz von Al_2O_3 zu 8/26/66-Glas senkt T_{opt} und die maximale Temperatur, bei der die Gläser getrübt sind, also Entmischung anzunehmen ist. Aus der DSC-Messung ergibt sich ein im ähnlichen Maß abnehmender T_{endo} mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt. Gleichzeitig steigt die Mindesttemperatur, bei der das Glas vollkommen undurchsichtig ist. Dieser Effekt nimmt mit steigender Konzentration an Al_2O_3 zu, gleichzeitig gibt es dabei einen generellen Trend, dass T_g abnimmt.

Eine abnehmende Differenz zwischen T_{opt} (bzw. T_{max}) und T_g mit steigender Al_2O_3 -Konzentration lässt auf eine Verringerung des Temperaturbereichs der Mischungslücke mit steigender Menge an Al_2O_3 schließen. Gleichzeitig nimmt nach [38] die Mischbarkeit der Phasen zu. Allerdings konnte eine höhere Mischbarkeit der Phasen in dieser Arbeit nicht gezeigt werden, die Ergebnisse weisen eher auf das Gegenteil hin: die Na_2O - und B_2O_3 -Konzentrationen in der SiO_2 -reichen („unlöslichen“) Phase nehmen mit steigender Al_2O_3 -Konzentration ab (siehe Kapitel 4.4.2, (Tabelle 4.64 und 4.65). Mazurin [272] diskutiert auch die Drehung von Konoden je nach gewählter Glaszusammensetzung in der Mischungslücke. Wird diese also durch Zusätze verschoben, kann auch die Drehung der Konoden eine Ursache für andere, resultierende Zusammensetzungen der gebildeten Phasen im Vergleich zum Referenzmaterial sein.

Dies deutet darauf hin, dass der Zusatz von Al_2O_3 den Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke erweitert. Gleichzeitig zeigen die Ergebnisse, dass der Temperaturbereich, in dem Phasenseparation möglich ist (dT_{PS}), verringert und zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird. Abbildung 5.12 zeigt schematisch, wie sich der Temperatur- und Zusammensetzungsbereich der Mischungslücke mit steigender Al_2O_3 -Konzentration ändern könnte:

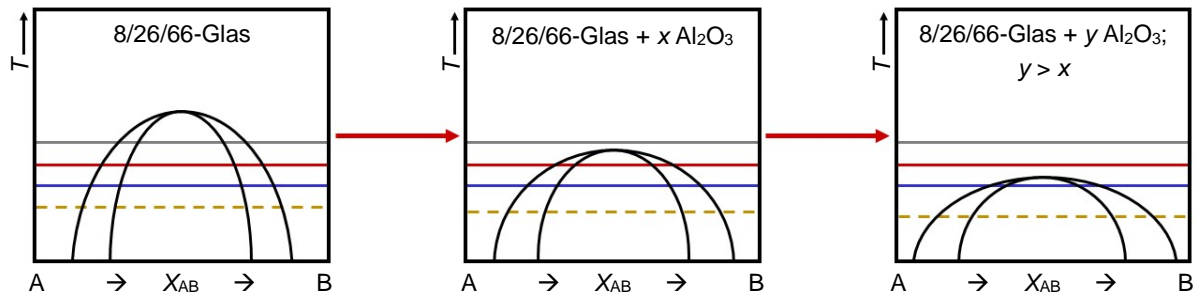


Abbildung 5.12: Schematische Darstellung der Auswirkung von Al_2O_3 auf die Mischungslücke im NBS-System.

Die gemessenen Zusammensetzungen der Phasen (Natriumborat-reiche Phase und SiO_2 -reiche Phase) scheinen diese Interpretation zu stützen, da die sich die Phasen mit steigender Al_2O_3 -Konzentration weniger ineinander lösen. Die sinkende Tendenz zur Phasenseparation mit steigender Konzentration von Al_2O_3 im NBS-Glas lässt sich dann dadurch erklären, dass T_{krit} (bzw. T_{max}) deutlich stärker sinkt als T_g , wenn die Al_2O_3 -Konzentration erhöht wird. Ab einer bestimmten Konzentration sinkt T_{krit} bzw. T_{max} dann unter T_g . Für alle in dieser Arbeit untersuchten Al_2O_3 -haltigen Gläser ist für eine untersuchte Temperatur von Phasenseparation auszugehen, allerdings tritt nicht in jedem Fall eine Trübung auf.

Für Fe_2O_3 -haltige Gläser ergeben sich ähnliche Ergebnisse, mit zunehmender Fe_2O_3 -Konzentration sinkt T_{endo} und T_g , die Abnahme ist allerdings nicht so stark ausgeprägt wie bei Al_2O_3 . Eine Abnahme von T_{opt} kann so aus den Ergebnissen nicht gezeigt werden. Nach Ehrt *et al.* [74] und Hyun *et al.* [73] sinkt T_{opt} in Fe_2O_3 -haltigen NBS-Glas mit steigendem Fe_2O_3 -Gehalt, nach Tomozawa *et al.* [206] ist das nur bei kleinen Mengen Fe_2O_3 der Fall, bevor T_{opt} wieder ansteigt. Die Abnahme von T_{opt} liegt nach Hyun *et al.* [73] bei 2,0 Mol-% allerdings nur bei 10 K, also im Fehlerrahmen der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse, ist also deshalb ggf. in den Ergebnissen nicht ersichtlich. Dass eine vollständige Trübung der NBS-Gläser mit steigender Fe_2O_3 -Konzentration erst bei höheren Temperaturen zu beobachten ist, spricht dafür, dass die Phasenseparation zunehmend gehindert ist, wie bei Al_2O_3 -haltigen NBS-Gläsern. Die Zusammensetzung der säurelöslichen Phase ist etwas zu geringeren SiO_2 -Konzentrationen verschoben, die beständige SiO_2 -reiche Phase hat eine ähnliche Zusammensetzung wie im Referenzglas.

Denkbar ist, dass eine Änderung des Zusammensetzungs- und Temperaturbereichs der Mischungslücke durch eine steigende Fe_2O_3 -Konzentration nicht so stark verändert wird, wie bei einer vergleichbaren Al_2O_3 -Konzentration. V. a. durch die deutlich stärkere Neigung zur Kristallisation unterscheiden sich die Fe_2O_3 -haltige Gläser deutlich von denen mit Al_2O_3 -Zusatz.

Im Vergleich zu den Gläsern mit zusätzlich zugesetztem Zwischenoxid, erhöhen sich T_{endo} und T_{max} und T_g , wenn die Glaszusammensetzung durch Erhöhung der SiO_2 -Konzentration näher an das Zentrum der Mischungslücke verschoben wird. Wird die SiO_2 -Konzentration weiter erhöht (ab ca. +5,0 Mol-% „2 SiO_2 “), entfernt sich die Zusammensetzung wieder von Zentrum der Mischungslücke. Dann nehmen T_{endo} und T_{max} auch wieder ab. Dies entspricht so auch den Erwartungen.

Grundsätzlich haben die beiden Zwischenoxide hier also einen ähnlichen Einfluss auf die Entmischung, die Tendenz zur Phasenseparation ist mit steigender Konzentration des Zusatzes zunehmend verringert. Die Änderung der Eigenschaften unterscheidet sich deutlich von Gläsern mit einer erhöhten SiO_2 -Konzentration, ist also nicht nur auf die erhöhte Menge an Netzwerkbildnern zurückzuführen.

Bildung kristalliner Phasen in den thermisch behandelten Gläsern

Aus den bisherigen Ergebnissen kann abgeleitet werden, dass die Phasenwachstumsrate bei gleicher Temperatur in den modifizierten Gläsern verlangsamt sein könnte. Festgehalten wurde außerdem, dass Kristallisation v. a. in den Fe_2O_3 -haltigen Gläsern eine bedeutende Rolle spielt. Deshalb soll dies in diesem Kapitel diskutiert werden.

Die hier erschmolzenen Al_2O_3 -haltige Materialien, sowie solche mit erhöhten SiO_2 -Gehalten, waren nach der Standard-Herstellung (mit und ohne Thermobehandlung) amorph. Sofern doch kristalline Phasen gezeigt wurden, ist die Ausprägung der Reflexe sehr gering, Kristallisation sollten unter den angewendeten Bedingungen (noch) keinen wesentlichen Einfluss auf die Mikrostrukturbildung haben. Die Kristallisation tritt, wenn überhaupt, im Temperaturbereich 630 bis 680 °C auf.

In den hier diskutierten Fe_2O_3 -haltigen Materialien bildete sich bei mindestens einer der Temperaturen der Thermobehandlung eine oder mehrere kristalline Phasen. Kristallisation wurde auch in vielen anderen Arbeiten (u.a. [203, 204, 207, 208]) zu Fe_2O_3 -haltigen NBS-Gläsern, unabhängig von der Zusammensetzung des Referenzglases, nachgewiesen.

In 8/26/66-Glas mit 0,6 Mol-% Fe_2O_3 ist die Reflexintensität im Röntgendiffraktogramm in jedem Fall sehr gering, Kristallisation sollte also keinen maßgeblichen Einfluss auf die Mikrostruktur haben und diese aus einer spinodalen Entmischung resultieren. Die Proben sind grau gefärbt, was auch für eine Mikrostrukturbildung durch Phasenseparation spricht [74]. Die XRD-Analysen von Gläsern mit > 1,0 Mol-% weisen dagegen darauf hin, dass in diesen Gläsern kristalline Phasen einen deutlich größeren Volumenanteil einnehmen, z. T. wird auch kein Glasberg mehr gezeigt (Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.84 und Abbildung 4.85). Für ein solches Glas wurde eine gleichmäßige Verteilung von braunen Phasen, die Hämatit zugeordnet werden können, im Material gezeigt (siehe Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.87). Konon *et al.* [207] stellten eine Kristallisation oberhalb einer bestimmten Fe_2O_3 -Konzentration fest, die mit 3 Mol-% allerdings höher liegt als hier festgestellt. Die abweichende Berechnung der Glaszusammensetzung in [207] (NBS-Glas ähnlich Nr. 4 mit partieller Substitution von B_2O_3 durch Fe_2O_3) und die deutlich geringere Temperatur der Thermobehandlung können Gründe für den Unterschied sein.

Die Gläser mit 1,0 Mol-% Fe_2O_3 zeigen aber insgesamt unterschiedliche Ergebnisse: Nach einer Thermobehandlung bei 630 °C kann im Röntgendiffraktogramm kein Glasberg gemessen werden, so wie für Gläser mit größeren Fe_2O_3 -Konzentrationen. Nach einer Thermobehandlung bei 730 °C hat das Glas eine überwiegend amorphe Struktur. Nach Behandlung bei 680 °C (jeweils 120 h) ist das Glas inhomogen (siehe Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.86). Die braune Färbung (kristalliner Strukturen) tritt hier vor allem am Rand der Probe und entlang von Gießschlieren auf. Nach der Extraktion sind die porösen Monolithe überwiegend weiß, haben aber braune Streifen, dort, wo Hämatit in das Silicatskelett eingebaut ist. Die Mikrostruktur ist bimodal, was auf eine Mikrostrukturbildung aufgrund unterschiedlicher Prozesse (Phasenseparation und Kristallisation) zurückgeführt werden könnte.

Fe_2O_3 erhöht also die Neigung zur Kristallisation bei NBS-Gläsern insgesamt, wie auch in [203, 204, 207, 208, 210] beschrieben. Das neben Hämatit auch Modifikationen kristallinen SiO_2 nachgewiesen werden, zeigte Konon *et al.* [208] ebenfalls. Auch wenn im kompletten Glaskörper Hämatit entstanden ist, ist nicht das komplette Eisen in kristallinen Strukturen gebunden. Mittels Mößbauerspektroskopie wurde zumindest für ein Glas mit überwiegend kristalliner Struktur gezeigt (vgl. Kapitel 4.4.2, Tabelle 4.56 und Tabelle 4.60), dass ca. 70 % der Fe-Ionen als $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ -Gruppen in kristalliner Struktur (Hämatit) vorliegen, der berechnete Anteil der

Fe₂O₃-Konzentration in Hämatitstrukturen (ebenda, Tabelle 4.68) liegt entsprechend bei $83,3 \pm 15,9$ Ma.-%. Bei den Fe²⁺-Ionen kann daher davon ausgegangen werden, dass diese hauptsächlich als [Fe²⁺O₆]-Gruppen (statt -Si-O⁻ Fe²⁺ -O-Si-) im Glas vorliegen. Die eigenen Ergebnisse (ebenda, Tabelle 4.60) zeigen, dass sich der Anteil an [Fe^{2+/3+}O₆]-Gruppen kaum zwischen Gläsern unterscheidet, kristallisiert Hämatit, sinkt der Anteil an [Fe³⁺O₄]-Gruppen allerdings erheblich. Cizman *et al.* [194] untersuchten auch NBS-Glas mit zunehmender Fe₂O₃-Konzentration. Auch hier nahm der Anteil an Na[Fe³⁺O₄]-Gruppen ab, wenn Magnetitphasen kristallisierten. Nach eigenen Ergebnissen (ebenda, Tabelle 4.68) und nach [206,207] ist das Eisen in der säurelöslichen oder der kristallinen Phase lokalisiert. Denkbar ist, dass die bei der Phasenseparation entstehende Phasengrenze die Kristallkeimbildung unterstützt und dann v. a. die Na[Fe³⁺O₄]-Gruppen an der Bildung und dem Wachstum der Hämatitphasen beteiligt sind. Konon *et al.* [207] zeigten mittels REM ebenfalls, dass dort Magnetitphasen in der säurelöslichen Phase kristallisierten. Denkbar ist, dass die Modifikationen kristalliner SiO₂-Phasen auch ausgehend von der Phasengrenze in der SiO₂-reichen Phase kristallisieren.

Wenn kristalline Phasen gebildet werden, können diese Kristallstrukturen in vielen Fällen Cristobalit zugeordnet werden, eine Hochtemperaturmodifikation von SiO₂. Eigentlich sollte im angewendeten Temperaturbereich eher Tridymit die thermodynamisch stabilere Modifikation sein [97]. Das schließt die Bildung anderer Kristallphasen, wie z. B. Cristobalit aber nicht aus (Ostwald'sche Stufenregel).

Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Herstellung poröser Gläser mit besonders großen Poren. Für Gläsern mit > 1 Mol-% Fe₂O₃-Zusatz ist Kristallisation ein wesentlicher Strukturbildungsmechanismus. Bei der Extraktion unter Standardbedingungen werden ca. 50 Ma.-% der Gläser gelöst. Ggf. handelt es sich bei den porösen Monolithen dann also um eine Art poröse Glaskeramik: Durch das Auflösen der amorphen Glasbereiche bleibt dann nur ein Gerüst der kristallinen Phasen zurück. Da die Monolithe weiterhin stabil waren, könnte dann von einer dreidimensionalen Vernetzung der kristallinen Phasen ausgegangen werden. Wesentlich ist aber, dass solche Materialien nicht der Zielstellung dieser Arbeit entsprechen. Die Mikrostrukturbildung durch Kristallisation in diesen Materialien wurde daher nicht eingehender untersucht. Sie sollen auch im Folgenden daher nicht weiter diskutiert werden.

Analyse der Mikrostruktur der porösen Gläser

Zuerst sollen die Ergebnisse der Probenreihe mit erhöhter SiO₂-Konzentration diskutiert werden, da diese Probenreihe als Referenz dient, wie sich der Porendurchmesser verändert, wenn lediglich die Konzentration des Glasbildners erhöht wird. Nach [28] (für Al₂O₃) und [193] (für Fe₂O₃) wurde davon ausgegangen wurde, dass ein nicht unwesentlicher Teil des Zwischenoxidzusatz in der SiO₂-reichen Phase vorliegt, allerdings zeigt sich, dass diese Annahme nur sehr eingeschränkt zutrifft. Das sollte beim Vergleich der Ergebnisse beachtet werden.

Die Erhöhung des SiO₂-Gehalts verschiebt die Zusammensetzung des Glases ins Zentrum der Mischungslücke und bei größeren Konzentrationen darüber hinaus, auch T_{opt} sollte also ein Maximum durchlaufen. Wird der SiO₂-Gehalt in NBS-Glas nur in geringem Maße erhöht, wird ein kleinerer Porendurchmesser als im 8/26/66-Referenzglas gemessen, wenn das Glas bei 630 bzw. 680 °C entmischt wird. Nach Thermobehandlung bei 730 °C wird ein deutlich größerer Porendurchmesser gemessen, der auch nicht auf „Schichtporen“ zurückzuführen ist. Die Verschiebung der Glaszusammensetzung ins Zentrum der Mischungslücke erhöht dabei einerseits T_{max} , aber auch T_{g} .

Nach [47] ist davon auszugehen, dass T_{opt} für ein Glas mit einer geringfügig erhöhten SiO₂-Konzentration (bis ca. 5 Mol-% bei konstanten Na₂O:B₂O₃-Verhältnis) ebenfalls geringfügig

erhöht ist, etwa um 10 K, und sich der angewendeten Temperatur der Thermobehandlung von 730 °C annähert. Auch für T_{endo} wird im 8/25/67-Glas ein deutlicher Anstieg um 25 K im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas gemessen. Dadurch werden in 8/25/67-Glas nach Thermobehandlung bei 730 °C (für 120 h) größere Poren gemessen als im 8/26/66-Referenzglas. Bei einer weiteren Erhöhung der SiO₂-Konzentration entfernt sich die Glaszusammensetzung wieder vom Zentrum der Mischungslücke. Entsprechend wurde auch eine Abnahme für T_{endo} gemessen. Vergleichbare Ergebnisse wurden auch für 8/21/71-Glas gezeigt. Die Zusammensetzung liegt näher am Zentrum der Mischungslücke.

Die Ergebnisse unterscheiden sich für NBS-Glas mit Zusatz von Al₂O₃ bzw. Fe₂O₃ von solchen Gläsern, in denen lediglich die SiO₂-Konzentration erhöht wurde: Insgesamt wird ein Trend zu abnehmenden Porendurchmessern bei steigender Konzentration der Zwischenoxide im NBS-Glas festgestellt.

Für NBS-Glas mit Al₂O₃-Zusatz ist dieser Trend vergleichbar mit den Ergebnissen von Du *et al.* [38]. Die Ergebnisse dieser Arbeit deuten allerdings nicht darauf hin, dass dies auf eine erhöhte Mischbarkeit der Phasen zurückzuführen ist, wie in [38] vorgeschlagen. Auch wurde zumindest für NBS-Glas mit 0,8 Mol-% Al₂O₃-Additiv eine niedrigere Aktivierungsenergie berechnet als für das Referenzglas (Kapitel 4.4.2, Tabelle 4.63). Bereits diskutiert wurde, dass sich die berechneten Aktivierungsenergie ggf. auf verschiedene Phasenwachstumsprozesse bezieht (im Referenzglas: „viskose Vergrößerung“, im modifizierten Glas: Phasenseparation) und dann nicht vergleichbar ist. Haller *et al.* [37] berechnet für das Stadium der spinodalen Entmischung in NBS-Glas $160 \pm 10 \text{ kJ Mol}^{-1}$, selbst im Vergleich dazu ist die Aktivierungsenergie geringer, was eigentlich für eine erhöhte Tendenz zur Phasenseparation sprechen sollte. Al₂O₃ bildet [AlO_x]-Gruppen (x = 4, 6), die überwiegend in der Boratphase lokalisiert sind (und daher bei der sauren Extraktion aus dem Glas gelöst werden, siehe Kapitel 4.4.2, (Tabelle 4.64 und 4.65). Diese Gruppen stabilisieren benachbarte [BO₃]-Gruppen. Gleichzeitig benötigen diese Gruppen Na⁺-Ionen zum Ausgleich des Ladungsdefizits. Nach Yazawa *et al.* [152] basiert die Phasenseparation auf der Wanderung von Sauerstofffehlstellen die Bindung benachbarter [SiO₄]- und [BO₄]-Gruppen brechen (siehe Kapitel 2.3.3). Diese Fehlstellen entstehen v. a. aus NBOs. Nun binden die Ladungsdefizitpolyeder „freie“ Na⁺-Ionen, schon ab 3 Mol-% Al₂O₃-Zusatz geht der Anteil an [SiO₄]-Gruppen mit NBOs gegen 0 % (statt 4 % im NBS-Referenzglas in [38]). Daraus resultiert ein höherer Vernetzungsgrad in der Glasstruktur. Durch diesen höheren Polymerisationsgrad stehen nun aber insgesamt weniger NBOs zur Verfügung, an denen durch thermische Aktivierung Sauerstofffehlstellen entstehen können, deren Wanderung zur Umordnung der Struktureinheiten und damit zur spinodalen Phasenseparation führt [152]. Außerdem treten strukturelle Änderungen wie in Kapitel 2.3.4, Abbildung 2.19 (a) gezeigt nach [38] mit steigender Menge an Al₂O₃ zunehmend auf: Durch die Abnahme der Anzahl an [O₃Si]-O-[BO₃]-Gruppen wird die Diffusion der Sauerstofffehlstellen zunehmend gehindert. Dadurch wird die Phasenseparation mit steigender Al₂O₃-Konzentration zunehmend unterdrückt, bei 3 Mol-% Al₂O₃-Zusatz zu NBS-Glas wird in [38] aber noch eine Phasenseparation nach spinodalem Mechanismus beobachtet.

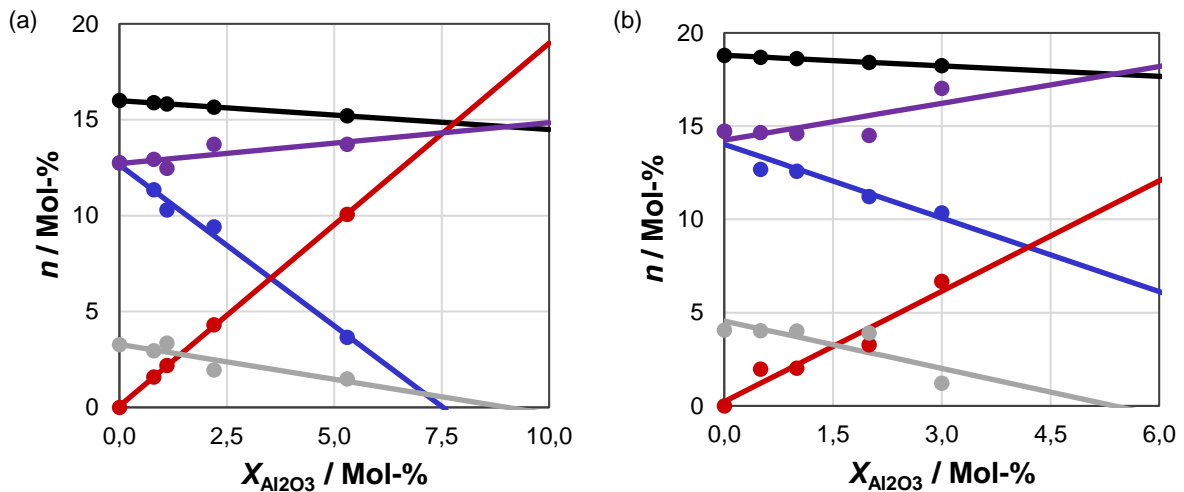
Es wurde angenommen, dass T_{endo} der Temperatur entspricht, oberhalb derer die Mischbarkeit der Phase bis T_{max} wieder zunimmt. Für Gläser, die bei einer Temperatur im Temperaturbereich zwischen T_g und T_{max} thermisch behandelt wurden, ist also von einer Entmischung auszugehen. Wenn bei der sauren Extraktion ein deutlicher Anteil des Glases gelöst werden kann, ist das außerdem ein Hinweis auf eine Durchdringungsstruktur der löslichen Phase, also spinodale Entmischung.

Demnach sollte auch NBS-Glas mit bis zu 5,3 Mol-% Al_2O_3 immer noch entmischen, auch wenn keine Trübung mehr beobachtet wird. Nach der Extraktion haben diese Gläser einen sehr kleinen Porendurchmesser von 3 bis 4 nm, das Porenvolumen beträgt $0,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, die spezifische Oberfläche im Bereich 165 bis $512 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, was aber durchaus für eine Mikrostruktur stehen kann, die durch Phasenseparation nach spinodalem Mechanismus entstanden ist. Der Phasendurchmesser ist aber so klein, dass das Glas optisch nicht getrübt ist. Enke *et al.* [33, 34, 54] erhielten für NBS-Glas (Nr. 4), dass nur unter vergleichsweise „milden“ Bedingungen entmischt wurde ($T = 530 - 540 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 5 - 72 \text{ h}$) nach saurer Extraktion ähnliche Ergebnisse (und gehen dabei nicht von der Bildung eines „feindisperses“ Silicas aus, weshalb die alkalische Extraktion nicht durchgeführt wurde). Auch der Massenverlust von ca. 25 bis 50 Ma.-% bei der sauren Extraktion und die Zusammensetzung der säurelöslichen und säureunlöslichen Phase (Kapitel 4.4.2, Tabelle 4.64 und 4.65) bestätigen, dass für alle Al_2O_3 -Konzentrationen bei mindestens einer angewendeten Temperatur ($T = 630, 680$ bzw. $730 \text{ }^\circ\text{C}$) von einer Mikrostrukturbildung durch Phasenseparation nach spinodalem Mechanismus auszugehen ist.

Bei einer Al_2O_3 -Konzentration $> 2,2$ Mol-% ist wird für Proben, die bei $730 \text{ }^\circ\text{C}$ für 120 h thermisch behandelt wurden, kein Porensystem mehr nachgewiesen. Bei einer Thermobehandlung für 630 bzw. $680 \text{ }^\circ\text{C}$ für 120 h ist bei allen untersuchten Proben von einer Durchdringungsstruktur auszugehen. Bei 8/26/66-Glas mit 2,2 Mol-% Al_2O_3 -Additiv sind die Ergebnisse nicht ganz eindeutig, was für eine Annäherung an T_{max} sprechen kann. Bei 8/26/66-Glas, in dem 5,4 Mol-% „2 SiO_2 “ durch Al_2O_3 substituiert wurden, deutet die gemessene Phasenzusammensetzung ebenfalls auf eine Annäherung an T_{max} hin. Die Ergebnisse decken sich mit den zuvor diskutierten Ergebnissen, wie z. B. zur Verschiebung des Temperaturbereichs der Mischungslücke. Das Trübung bzw. eine Porosität auch oberhalb T_{endo} auftritt, widerspricht dem nicht, denn es sollte lediglich die Phasenwachstumsrate wieder abnehmen, Entmischung aber noch bis T_{max} zu beachachten sein.

Entmischung nach spinodalem Mechanismus ist, wie in Kapitel 2.3.3 beschrieben, vom Vorhandensein „freier“ Na^+ -Ionen abhängig. Diese Ionen werden aber auch durch Ladungsdefizitpolyeder gebunden, z. B. $[\text{BO}_4]^-$ -Gruppen. Der gemessene Anteil $[\text{BO}_4]/([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$ sinkt in dieser Arbeit mit zunehmender Konzentration von Al_2O_3 , der Trend ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Du *et al.* [38] (siehe Kapitel 4.4.2, Abbildung 4.91). In NBS-Glas mit 5,3 Mol-% Al_2O_3 -Additiv sind noch 7 % der $[\text{BO}_x]$ -Gruppen tetraedrisch koordiniert ($[\text{BO}_4]$). Da sich das $\text{Na}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ -Verhältnis mit steigender Al_2O_3 -Konzentration nicht ändert, ist der abnehmende Anteil $[\text{BO}_4]/([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$ auf die Bildung von $[\text{AlO}_4]$ -Ladungsdefizittetraeder zurückzuführen, die Na^+ -Ionen binden und benachbarte $[\text{BO}_3]$ -Gruppen stabilisieren [38] (siehe Kapitel 2.3.4, Abbildung 2.19 (a)). Der Anteil der $[\text{BO}_4]$ -Gruppen an der gesamten Anzahl der $[\text{BO}_x]$ -Gruppen ($x = 3, 4$) im Glas ist nach Du *et al.* [38] aber auch nicht maßgeblich für das Auftreten von Phasenseparation im Glas, solange der Anteil > 0 ist. Zumindest in 2,2 Mol-% Al_2O_3 -haltigem NBS-Glas änderte sich dieser Anteil an $[\text{BO}_4]$ -Gruppen nicht durch die Thermobehandlung, unabhängig davon, welche Temperatur angewendet wird und ob es zu einer Entmischung kommt. Die Anzahl an $\text{Na}[\text{BO}_4]$ -Gruppen ändert sich also vor Allem abhängig von der Glaszusammensetzung.

Daher sollte sich aus der Na_2O - und Al_2O_3 -Konzentration im Glas und dem Verhältnis $\text{Na}[\text{BO}_4]:[\text{BO}_3]$ berechnen lassen, wie viele Na^+ -Ionen zur Ladungskompensation benötigt werden und folglich, ab welcher Al_2O_3 -Konzentration keine „freien“ Na^+ -Ionen mehr zur Verfügung stehen. Folglich sollte spätestens ab dieser Konzentration keine Phasenseparation im Glas mehr auftreten. Zum Vergleich wurde dieser Grenzwert auch für die Ergebnisse von Du *et al.* [38] berechnet (Abbildung 5.13).



a) Eigene Ergebnisse für 8/26/66-Glas mit Al_2O_3 -Additiv in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Konzentration ($X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$): (●) $[\text{Na}]_{\text{gesamt}}$ und (●) $[\text{Al}]$ bestimmt mit RFA, (●) $[\text{B}^{\text{IV}}]$ bestimmt mit ^{11}B MAS NMR.

b) Ergebnisse von Du *et al.* [38] für NBS-Glas (Zusammensetzung in Mol-%: 9,4 Na_2O , 25,4 B_2O_3 , 65,2 SiO_2) mit Al_2O_3 -Additiv in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Konzentration ($X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$). (●) $[\text{Na}]_{\text{gesamt}}$ und (●) $[\text{Al}]$ berechnet aus der angestrebten Glaszusammensetzung (die tatsächliche Glaszusammensetzung wurde nicht bestimmt), (●) $[\text{B}^{\text{IV}}]$ bestimmt mit ^{11}B MAS NMR.

Abbildung 5.13: Gemessene und berechnete Anteile mit Fit für bestimmte Struktureinheiten in NBS-Gläsern mit Al_2O_3 -Additiv.

Menge (n) von (●) $[\text{Na}]_{\text{gesamt}}$, (●) $[\text{B}^{\text{IV}}]$ (in BO_4 -Gruppen) und (●) $[\text{Al}]$ in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Konzentration. Daraus berechnet wurde (●) Summe $[\text{B}^{\text{IV}}] + [\text{Al}]$ und (●) „freie“ $[\text{Na}]$ ($= [\text{Na}]_{\text{gesamt}} - ([\text{B}^{\text{IV}}] + [\text{Al}])$) in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Konzentration. Außerdem (—, alle Farben) lineare Anpassung der Daten.

Demnach sollte ungefähr ab einer Al_2O_3 -Konzentration von 7,5 bis 9,0 Mol-% keine Entmischung im Glas mehr auftreten, wobei der Anteil der $[\text{BO}_4]$ -Gruppen schneller sinkt, als die Konzentration „freier“ Na^+ -Ionen, anders als in [38]. Der berechnete Grenzwert der Al_2O_3 -Konzentration deckt sich soweit mit den zuvor diskutierten Ergebnissen, dass bei allen untersuchten Gläsern mit Al_2O_3 -Additiv von einer Mischungslücke auszugehen ist. Für die von Du *et al.* [38] untersuchten Gläser ergibt sich nicht der dort angegebene Wert von 3,3 Mol-%. Allerdings wurde in [38] der abnehmende Anteil an $\text{Na}[\text{BO}_4]$ -Gruppen mit steigender Al_2O_3 -Konzentration nicht mit eingerechnet, in Abbildung 5.13 ist eine entsprechend korrigierte Berechnung gezeigt. Dadurch liegt der hier bestimmte Grenzwert mit rund 5,5 Mol-% folglich deutlich höher. Nach Yazawa *et al.* [152] wandern bei der Phasenseparation Sauerstoffstellen an BOs zwischen $[\text{BO}_4]$ - und $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen entlang ($[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}-(\text{Na}[\text{BO}_3])$). Dass schon bei Additivkonzentrationen von 5 bis 6 Mol-% Al_2O_3 das Phasenwachstum stark gehemmt ist, könnte ggf. auf die sinkende Zahl an $[\text{BO}_4]$ -Gruppen zurückgeführt werden. Dadurch werden Diffusionswege der Sauerstoffstellen unterbrochen. Außerdem zeigen Du *et al.* [38], dass mit steigender Al_2O_3 -Konzentration zunehmend $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}-(\text{Na}[\text{AlO}_2])-\text{O}-[\text{BO}_2]$ -Strukturen gebildet, die Bindungen der BO sind hier aber schwerer zu brechen als bei $[\text{O}_3\text{Si}]-\text{O}-(\text{Na}[\text{BO}_3])$ (Strukturen gezeigt in Kapitel 2.3.4, Abbildung 2.19 (c)).

Zunächst erscheint es verwunderlich, dass der Porendurchmesser mit zunehmender Al_2O_3 -Konzentration ein Maximum durchläuft. Dies ist aber durch die absinkende Temperatur T_{endo} (die, wie beschrieben knapp oberhalb T_{opt} liegen sollte, wenn die Rückvermischung der

Phasen einsetzt,) zu erklären: Während sich die Temperatur, bei der die Phasenwachstumsrate maximal ist, zu kleineren Temperaturen verschiebt, werden immer die gleichen Bedingungen zur Thermobehandlung verwendet. Umso näher eine Temperatur T der Thermobehandlung an T_{opt} eines Glases liegt, umso größer ist die Phasenwachstumsrate bei dieser Temperatur. Die Tabelle 5.8 und Tabelle 5.9 vergleichen T_{endo} und die Temperatur, bei der ein maximaler Porendurchmesser für ein Glas erhalten wird.

Tabelle 5.8: Vergleich T_{endo} und T der Thermobehandlung entmischender NBS-Gläser mit ZO-Additiven.

T_{endo} (nach DSC) für NBS-Glas mit Additiven und der Temperatur T der Thermobehandlung für 120 h, bei der nach zusätzlicher Extraktion unter Standardbedingungen mittels Stickstoffsorption oder Quecksilberintrusion der größte Porendurchmesser gemessen wurde.

Referenzglas	Additiv	X_{Additiv} / Mol-%	T_{endo} / °C	T / °C
8/26/66			718	730
	„2 SiO ₂ “	1,8	745	730
	Al ₂ O ₃	0,8	734	730
	Al ₂ O ₃	1,1	701	680
	Al ₂ O ₃	2,2	656	630
	Fe ₂ O ₃	0,6	717	730
	Fe ₂ O ₃	1,0	701	730

Tabelle 5.9: Vergleich T_{endo} und T der Thermobehandlung entmischender NBS-Gläser mit ZO-Additiven.

Vergleich von T_{endo} (nach DSC) für NBS-Glas mit Substitutiven und der Temperatur T der Thermobehandlung für 120 h, bei der nach zusätzlicher Extraktion unter Standardbedingungen mittels Stickstoffsorption oder Quecksilberintrusion der größte Porendurchmesser gemessen wurde.

Referenzglas	Substitutiv	$X_{\text{Substitutiv}}$ / Mol-%	T_{endo} / °C	T / °C
8/26/66			718	730
	Al ₂ O ₃	1,1	701	730
	Al ₂ O ₃	1,4	676	680
	Al ₂ O ₃	2,2	656	630
	Fe ₂ O ₃	0,6	717	730
	Fe ₂ O ₃	1,0	701	730

T_{endo} liegt dabei in guter Näherung zu der Temperatur der Thermobehandlung, bei der im porösen Material die größten Porendurchmesser gemessen werden. Dies bestätigt auch die Interpretation von T_{endo} als T_{opt} .

Im Vergleich zu NBS-Gläsern mit Fe₂O₃-Zusatz gibt es Übereinstimmungen und Unterschiede: Mindestens bei Fe₂O₃-Konzentrationen > 1,0 Mol-% ist aber – wie zuvor diskutiert – davon auszugehen, dass Kristallisation einen erheblichen Einfluss auf die Mikrostrukturbildung hat. Die Anzahl von Materialien, in denen die Mikrostruktur allein auf eine spinodale Entmischung zurückzuführen ist, ist dementsprechend gering, die Ergebnisse sollen aber dennoch kurz diskutiert werden.

Die Ergebnisse weisen insgesamt auch bei Fe₂O₃-Zusatz auf eine sinkende Phasenwachstumsrate mit steigender Fe₂O₃-Konzentration hin. Aus den Ergebnissen konnte allerdings keine Aktivierungsenergie berechnet werden. Cochain *et al.* [201] berechneten für NBS-Gläser mit Fe₂O₃-Zusatz (Zusammensetzung ähnlich den hier verwendeten Gläser Nr. 44 und 53)

eine Aktivierungsenergie von 140 - 170 kJ Mol⁻¹, was dafür spricht, dass die Aktivierungsenergie durch den Zusatz von Fe₂O₃ zu NBS nicht abnimmt.

Die Bestimmung der Phasenzusammensetzung kann so interpretiert werden, dass die Löslichkeit der natriumboratreichen Phase in der SiO₂-reichen Phase abnimmt, wie auch beim Al₂O₃-Zusatz, der Trend ist allerdings deutlich geringer und daher nicht eindeutig. Auch Änderungen von T_g , T_{endo} und T_{max} fallen deutlich geringer aus als bei Al₂O₃. Ob sich der Temperaturbereich der Mischungslücke durch den Zusatz von Fe₂O₃ ändert kann daher eindeutig aus den Ergebnissen abgeleitet werden. Ein Vergleich von T_{endo} und der Temperatur der Thermobehandlung, für die der maximale Porendurchmesser erhalten wird, wurde weiter oben in Tabelle 5.8 und Tabelle 5.9 für beide Probenserien gezeigt, wieder stimmen die Ergebnisse näherungsweise überein.

Das sich die Phasenwachstumsrate ändert, könnte auch in NBS-Glas mit Fe₂O₃-Zusatz auf die Bildung von Ladungsdefizitgruppen zurückgeführt werden. Analog zum Zusatz von Al₂O₃ bildet auch Fe₂O₃ im NBS-Glas [Fe³⁺O₄]- sowie [Fe^{2+/3+}O₆]-Gruppen, die benachbarte [BO₃]-Gruppen stabilisieren und Na⁺-Ionen zur Ladungskompensation benötigen [294]. Für 8/26/66-Glas mit 1,0 Mol-% Fe₂O₃-Additiv konnte ein Anteil von 69 % aller Fe-Ionen den [Fe³⁺O₄]-Gruppen zugeordnet werden, ein Wert der nach [194] mit steigendem Fe₂O₃-Gehalt sinkt. Ca. 17 % liegen nach den Messergebnissen (siehe Kapitel 4.4.2, Tabelle 4.60) und [195] als Fe²⁺-Ionen vor. Diese Ionen können als Netzwerkwandler wirken und zur Ladungskompensation von [FeO₄]⁻-Gruppen dienen. Dazu würden dann keine freien Na⁺-Ionen benötigt. Ggf. sinkt die Anzahl „freier“ Na⁺-Ionen also weniger stark, mehr Ionen stehen also ggf. zur Bildung von Na[BO₄]-Gruppen zur Verfügung. Dies könnte dazu führen, dass der Porendurchmesser mit steigender Fe₂O₃-Konzentration weniger stark abnimmt, als bei einer gleichen Erhöhung der Al₂O₃-Konzentration. Anhand der Ergebnisse lässt sich das allerdings nicht überprüfen.

Grundsätzlich können Al₂O₃ und Fe₂O₃ ähnliche strukturelle Rollen im Glas wahrnehmen, weshalb beide Oxide auch zusammen diskutiert wurden. Die Ergebnisse zeigen dann allerdings neben einigen Gemeinsamkeiten auch deutliche Unterschiede. Im Hinblick auf die Zielstellung der Arbeit ist aber vor allem die Bildung besonders großer Poren im Fokus dieser Arbeit. Dazu ist zu sagen, dass unter gewissen Umständen im Al₂O₃-haltigen Glas größere Phasen gebildet werden. Die größten Porendurchmesser werden allerdings für NBS-Gläser erhalten. Der Zusatz von Al₂O₃ oder Fe₂O₃ zu NBS-Glas bringt also keinen Vorteil, wenn poröse Gläser mit besonders großen Phasendurchmessern erhalten werden sollen.

5.6 Thermisch induzierte Mikrostrukturbildung in NBS-Gläsern mit Zusatz mehrerer (Halb)Metalloxide

Insgesamt sollte vor der Diskussion der Ergebnisse nochmals darauf hingewiesen werden, dass durch den Zusatz mehrerer Oxide die Komplexität der Einflüsse auf die Glaseigenschaften zunimmt (z. B. bei NBS mit Zusatz von CaO und Al₂O₃, vgl. Kapitel 2.3.4). In Kapitel 4.5.1 wurde bereits beschrieben, wie durch die gezielte Auswahl der Konzentration der Zusätze eine Vergleichbarkeit mit zuvor gezeigten Ergebnissen ermöglicht wird, obwohl ganz unterschiedliche Glassysteme betrachtet werden. Eine solche vergleichende Diskussion ist dennoch in der Literatur nicht unüblich (z. B. [10, 28, 60, 187, 220, 270]) und soll daher auch hier vorgenommen werden. Die Gläser Nr. 8 (Referenzglas) und Nr. 55 bis 58 sollen – wie beschrieben in Kapitel 4.5.1 – als eine Materialserie betrachtet werden: mit steigender Nummer des Glases steigt auch die Anzahl bzw. Konzentration der Zusätze.

5.6.1 Einfluss mehrerer Zusätze auf die Kinetik der Mikrostrukturbildung in NBS-Glas

In allen untersuchten Materialien mit mehreren Zusätzen wurde eine Trübung beobachtet, die im Vergleich zum Referenzglas aber deutlich verzögert auftritt. Interessant ist, dass zuvor diskutiert wurde, dass die Glaseigenschaften maßgeblich durch den Zusatz von CaO zum Glas bestimmt werden, da die Trends eher den Änderungen entsprachen, die zuvor für die Addition von CaO zu 8/26/66-Glas diskutiert wurden. Im Hinblick auf das Auftreten von Trübung zeigt sich jedoch ein umgekehrter Trend und die Ergebnisse lassen sich eher mit den von Al₂O₃-Zusatz zu 8/26/66-Glas vergleichen, denn eine Trübung tritt erst verzögert auf.

Glas Nr. 54 und 55 unterscheiden sich in der CaO-Konzentration, in Glas Nr. 55 ist die Konzentration höher, Trübung kann schneller beobachtet werden. Auch Nakashima *et al.* [28] berichten, dass die Phasenseparation durch einen höheren CaO-Gehalt in Gläsern des Na₂O-CaO-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-Systems begünstigt ist. Dies wird dadurch begründet, dass mehr (Erd)Alkaliionen zur Ladungskompensation der [MO₄]-Gruppen (M = Al, B) zur Verfügung stehen.

In der Probenserie der Gläser (Nr. 8 und) Nr. 56 bis 58 ist die Dauer, bis eine Trübung nach Thermobehandlung bei 680 °C beobachtet wird, beim Glas Nr. 56 maximal (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.73). Beim Zusatz weiterer Komponenten (Gläser Nr. 57 und 58) tritt die Trübung dann wieder bei kürzeren Zeiten auf. Auch bei einer Thermobehandlung bei 630 °C (für 120 h) tritt eine leichte Trübung nur in den Gläsern Nr. 57 und 58 auf. Das weist wieder darauf hin, dass die Phasenwachstumsrate in diesen Gläsern größer ist als in den Gläsern Nr. 55 und 56, aber kleiner als im Referenzglas. Das bestätigen auch die Ergebnisse nach isothermen Behandlung (bei 680 °C und selektiver Extraktion, vgl. ebenda, Abbildung 4.107 und Kapitel 5.3.2, Tabelle 5.7). Für das Shirasu-Glas (Nr. 57) wurde sowohl eine geringere Phasenwachstumsrate als auch eine größere Inkubationszeit $t_{i,2}$ als im 8/26/66-Referenzglas nachgewiesen. Bei der Diskussion der Mikrostrukturdaten wird erneut darauf eingegangen.

5.6.2 Einfluss von mehreren Zusätzen auf die Mikrostrukturbildung in NBS-Glas

Einfluss auf den Temperaturbereich der Mischungslücke

Der T_g aller untersuchten Gläser liegt deutlich höher als im Referenzglas. Die untere Grenze des Temperaturbereichs der Mischungslücke verschiebt sich also zu deutlich höheren Temperaturen ($T_g =$ von 550 °C (Nr. 54) bzw. ca. 600 °C (Gläser Nr. 55 bis 58)).

Das $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas (Nr. 54) weist nur eine leichte Trübung auf, der Temperaturbereich, in dem Trübung auftritt, ist im Vergleich zum Referenzglas auch deutlich verringert (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.75). Dies weist erneut auf eine verlangsamte Phasenwachstumsrate hin.

In der Materialserie Nr. 56 bis 58 ist der Temperaturbereich, in dem eine Trübung auftritt, größer als im Glas Nr. 54): T_{\max} ist ähnlich wie beim 8/26/66-Referenzglas. Die niedrigste Temperatur, bei der eine leichte oder vollständige Trübung beobachtet wird, nimmt mit steigender Nummer des Glases (also größere Anzahl bzw. Konzentration der Zusätze) ab und nähert sich T_g an. Hier zeigt sich wieder, dass der Einfluss von Fe_2O_3 auf die Glaseigenschaften sehr komplex ist, v. a. da verschiedene Oxidationsstufen und Koordination der Fe-Ionen möglich sind. T_{endo} liegt im Rahmen des Fehlers immer im Temperaturbereich, in dem das Glas am stärksten getrübt ist, was für eine Interpretation als T_{opt} spricht. T_{endo} steigt mit steigender Nummer des Glases (also größere Anzahl bzw. Konzentration der Zusätze), was darauf hindeuten kann, dass sich auch T_{\max} erhöht. Andererseits sind die Gläser Nr. 56, 57 und 58 bei 750 °C nur leicht getrübt und in [10] ist für Shirasu-Gläser (wie Nr. 57) ein angewendeter Temperaturbereich der Entmischung von ~600 °C bis ~750 °C angegeben, was mit den Ergebnissen zu T_g und T_{\max} gut übereinstimmt. Letzteres ist nicht selbstverständlich, denn in der gleichen Arbeit [10] ist für NBS-Glas allgemein ein Temperaturbereich von 500 bis 650 °C angegeben, was nicht dem tatsächlichen Temperaturbereich dT_{PS} der Mischungslücke des NBS-Systems entspricht. Die Angabe bezieht sich vielmehr auf die Temperaturen, die im Patent von Nordberg und Hood [40] angewendet wurden. Hier werden also unterschiedliche Temperaturbereiche verglichen, ohne zu beschreiben, ob es sich dabei um dT_{PS} oder lediglich den angewendeten Temperaturbereich handelt. Bei der Diskussion der Mikrostrukturdaten der Gläser mit mehreren Zusätzen wird darauf nochmals Bezug genommen.

Ggf. erhöht sich T_{\max} nur um wenige Kelvin, oder T_{endo} bzw. T_{opt} nähert sich T_{\max} an (liegt aber selbstverständlich immer bei niedrigeren Temperaturen). Diese Ergebnisse sollten aufgrund des Fehlers der Bestimmungsmethoden dieser charakteristischen Temperaturen (DSC, Trübung nach Entmischung mit Temperaturgradienten) aber auch nicht überinterpretiert werden. Da der T_g aber in jedem Fall im Vergleich zum 8/26/66-Glas deutlich stärker zunimmt, als T_{\max} , verringert sich der Temperaturbereich der Phasenseparation (dT_{PS}) im Vergleich zum Referenzglas.

Bildung kristalliner Phasen in den thermisch behandelten Gläsern

Die Gläser (Nr. 54 bis 58) waren nach der Thermobehandlung i. d. R. amorph, nur in einem Material wurden geringe Mengen einer kristallinen Phase (Wollastonit) nachgewiesen. Auch Kukizaki [187] wies Wollastonit im Shirasu-Glas nach. Da ein T_{krist} von ~900 °C gemessen wurde, sind die Kristallkeime beim Kühlen des Glases entstanden. Die Signale im Röntgendiffraktogramm sind aber sehr gering ausgeprägt, die Mikrostruktur nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion kann also auch in diesem Material auf Phasenseparation zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 5.3.1).

Analyse der Mikrostruktur der porösen Gläser

Aus dem Massenverlust bei der sauren Extraktion und die Daten der Mikrostrukturbestimmung (Kapitel 4.5.2, Tabellen 4.82 und 4.84) kann abgeleitet werden, ob in den thermisch behandelten Gläsern eine Durchdringungsstruktur zweier Phasen durch Phasenseparation entstanden ist.

Bei der sauren Extraktion von Glas Nr. 54 wird immer nur ein geringer Massenverlust gemessen, auch wenn das Glas nach der Thermobehandlung getrübt (680 bzw. 730 °C für 120 h) war. Das deutet darauf hin, dass die Entmischung nach binodalem Mechanismus erfolgt.

Nakashima und Kuroki [28] untersuchten $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläser (auf Basis von 8/26/66-Glas mit Zusätzen) mit unterschiedlichen Konzentrationen von CaO und Al_2O_3 . Nach Thermobehandlung (700 °C für 24 h, sowie saure Extraktion) konnten unterschiedliche Mikrostrukturen gezeigt werden: Bei einem $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zwischen 1,3 und 1,0 ändert sich der Mechanismus der Phasenseparation von spinodal ($\leq 1,3$) zu binodal ($\geq 1,0$). Das $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von Glas Nr. 54 ist $1,4 \pm 0,2$, liegt im Rahmen des Fehlers also im Übergangsbereich nach [28]. Die Ergebnisse der Mikrostrukturcharakterisierung (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.82) sprechen auch für eine Phasenseparation nach binodalem Mechanismus.

Für die Probenserie der Gläser Nr. 55 bis 58 weisen die Ergebnisse der Gravimetrie der sauren Extraktion und die Daten der Mikrostrukturbestimmung (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.82 und 4.84) auf eine Entmischung nach spinodalem Mechanismus hin. Das $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist in diesen Gläsern $\geq 3,3$, was nach [28] auch für einen spinodalen Mechanismus spricht.

Bei den Gläsern Nr. 56, 57 und 58 werden die größten Poren nach Thermobehandlung bei 630 bis 730 °C (und selektiver Extraktion) in Glas Nr. 58 gemessen. Die Phasenwachstumsrate ist also in diesem Temperaturbereich bei Glas Nr. 58 am größten (und bei Glas Nr. 56 am kleinsten). Das entspricht auch den Ergebnissen, die zuvor für die Kinetik der Entmischung dieser Gläser diskutiert wurden.

Abbildung 5.14 stellt die Zeit-Potenz-Gesetze der Stadien der Mikrostrukturbildung für Shirasu-Glas Nr. 57 (Thermobehandlung bei 700 °C [28] bzw. 680 °C (Kapitel 4.5.2, Abbildung 4.107)) und für 8/26/66-Glas (Nr. 8, Thermobehandlung bei 680 °C) gegenüber. Die Ergebnisse zeigen, dass im Shirasu-Glas durch eine Thermobehandlung bei 680 °C generell kleinere Phasendurchmesser gebildet werden als im 8/26/66-Referenzglas. Dies ist auch unabhängig von Phasenwachstumsprozess. Hier bestätigt sich, dass die Phasenwachstumsrate geringer ist als im 8/26/66-Referenzglas.

Die geringeren Porendurchmesser sind auch hier nicht allein mit dem $[\text{BO}_4]:([\text{BO}_4] + [\text{BO}_3])$ -Verhältnis zu erklären. Tatsächlich wird zumindest im $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Glas (Nr. 55) als auch in Shirasu-Glas (Nr. 57) ein höherer $[\text{BO}_4]$ -Anteil als im Referenzglas gemessen, wobei er in Ersterem am größten ist (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.80). Die Tendenz zur Phasenseparation verhält sich jedoch anders: 8/26/66-Glas zeigt am schnellsten eine Trübung, hat den größten Temperaturbereich dT_{PS} . Glas Nr. 55 hat trotz des größeren $[\text{BO}_4]$ -Anteils den kleinsten Temperaturbereich dT_{PS} und zeigt erst bei deutlich längeren Thermobehandlungszeiten eine Trübung. Abgesehen von „Schichtporen“ wurden in diesem Material auch die kleinsten Porendurchmesser gemessen (ebenda, Tabelle 4.82). Wenn man Fe_2O_3 zu $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Glas hinzugefügt (wie bei Glas Nr. 56), nimmt der Porendurchmesser zu. In Shirasu-Glas nimmt der Porendurchmesser mit steigender Fe_2O_3 -Konzentration ebenfalls zu (Nr. 57 und 58).

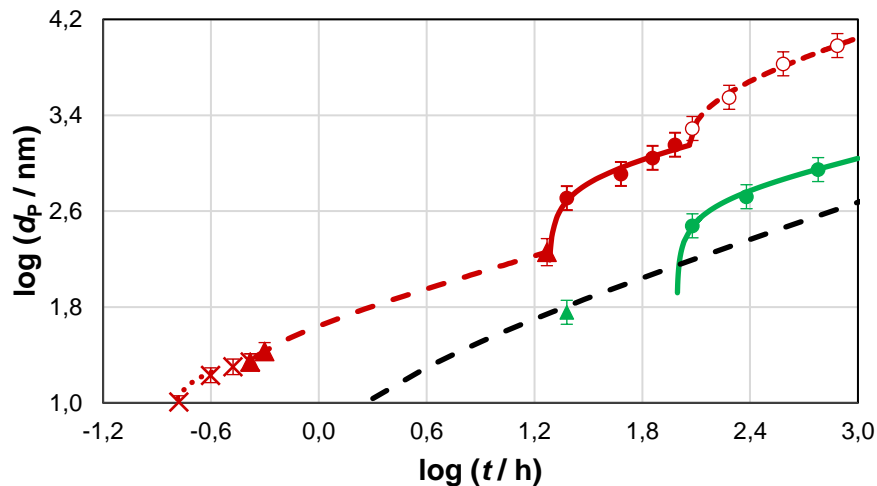


Abbildung 5.14 Vergleich gemessener Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Zeitregime der Mikrostrukturbildung in 8/26/66- und Shirazu-Gläsern.

Porendurchmesser (d_p) in Abhängigkeit der Thermobehandlungszeit t von (rot) 8/26/66-Glas (Nr. 8) und Shirasu-Glas (Nr. 57) nach Thermobehandlung bei (grün) 680 °C und selektiver Extraktion. Porendurchmesser im Zeitregime (x) 1b, ($\blacktriangle/\blacktriangle$) 1c, (\bullet/\bullet) 2 bzw. (\circ) 3. Außerdem Anpassung der Ergebnisse mittels Potenz-Zeit-Gesetz (Gleichung 4.1) im Zeitregime (\cdots) 1b, ($- - - / - - -$) 1c, ($- - - / - - -$) 2 bzw. ($- - - / - - -$) 3. Zeit-Potenz-Gesetz im Zeitregime 1c für Shirasu-Glas (Nr. 57) nach Thermobehandlung bei 700 °C [28]. Porendurchmesser für Glas Nr. 8 nach Stickstoffsorption ($t \leq 0,5$ h) oder Quecksilberporosimetrie ($t > 0,5$ h) und für Glas Nr. 57 nach REM (eigene Ergebnisse) bzw. Quecksilberporosimetrie [28]. Vor der Charakterisierung wurden die Gläser selektiv unter Standardbedingungen extrahiert. Die Anpassung der Zeit-Potenz-Gesetze wird jeweils zum Vergleich auch in die folgenden Zeitregime extrapoliert.

Der Einfluss von Fe_2O_3 auf den Porendurchmesser (aber auch die Tendenz zur Devitrifikation) ist in diesen Materialien also anders als in NBS-Gläsern mit Fe_2O_3 -Zusatz, die zuvor diskutiert wurden. Nach Nakashima und Kuroki [28] nimmt die Tendenz zur Phasenseparation zu, wenn mehr CaO als Al_2O_3 im Glas enthalten ist. Die Al_2O_3 -Konzentration der Gläser liegt eher am unteren Rand des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke [188]. Wie gezeigt wurde, können Fe-Ionen ähnliche Strukturen im Glas bilden wie Al-Ionen. Rechnet man die $[\text{FeO}_4]$ -Konzentration zur $[\text{AlO}_4]$ -Konzentration dazu, könnte sich die Zusammensetzung also ins Zentrum der Mischungslücke verschieben. Zwar wurde der Anteil von Fe-Ionen in $[\text{FeO}_4]$ -Ladungsdefizittetraedern nicht bestimmt, aus den Ergebnissen der Phasenzusammensetzung (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.69) geht aber indirekt hervor, dass ein gewisser Anteil als $[\text{FeO}_4]$ -Ladungsdefizittetraeder vorliegt (da diese in der unlöslichen Phase lokalisiert sind). Die Verschiebung ins Zentrum der Mischungslücke kann zu einer erhöhten Phasenwachstumsrate führen, so wie dies in dieser Arbeit auch für NBS-Glas gezeigt wurde. Der Fe_2O_3 -Gehalt hat also durchaus einen Einfluss auf die Eigenschaften des Glases und sollte nicht nur als Verunreinigung bzw. ‚Farbindikator der sauren Extraktion‘ [10] betrachtet werden.

Gleichzeitig deutet sich in der Materialserie der Gläser Nr. 56 bis 58 ein Trend an, dass die Aktivierungsenergie für Strukturbildungsprozesse sinkt (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.83). Die Aktivierungsenergie ist aber in jedem Fall größer als in dieser Arbeit (Kapitel 4.2.2, Tabelle 4.20) bzw. durch Haller *et al.* [37] für NBS-Glas berechnet wurde. Sie ist aber auch deutlich geringer, als durch Nakashima und Kuroki [28] für Glas Nr. 57 bestimmt wurde ($\sim 600 \text{ kJ mol}^{-1}$). Die sinkende Aktivierungsenergie in der Materialserie der Gläser Nr. 56 bis 58 könnte die größere Phasenwachstumsrate begründen.

Allerdings wurde für NBS-Glas mit Al_2O_3 -Additiv gezeigt, dass eine niedrigere Aktivierungsenergie nicht notwendigerweise mit einer größeren Phasenwachstumsrate korrelieren muss. Vielmehr hängt das Phasenwachstum auch von der Dauer der Zeitregime der unterschiedlichen Phasenwachstumsprozesse und dem jeweiligen Proportionalitätsfaktor (also $t_{i,\beta}$ und K_β des Zeit-Potenz-Gesetzes (Kapitel 4.2.3, Gleichung (4.1)) ab. Ebenfalls diskutiert wurde von Du *et al.* [38], dass die Bindung der BOs in $[\text{O}_3\text{Si}]\text{-O-(Na[BO}_3\text{])}$ -Strukturen leichter gebrochen werden können als bei $[\text{O}_3\text{Si}]\text{-O-(Na[AlO}_2\text{])}\text{-O-[BO}_2\text{]}$ -Strukturen (Strukturen gezeigt in Kapitel 2.3.4, Abbildung 2.19 (c)). Zumindest für Glas Nr. 55 und 57 wurde gezeigt (Kapitel 4.5.2, Abbildung 4.110), dass die Al-Ionen überwiegend tetraedrisch koordiniert sind. Diese $[\text{AlO}_4]$ -Gruppen stabilisieren benachbarte $[\text{BO}_3]$ -Gruppen. Gleichzeitig wurde aber bereits diskutiert, dass der Anteil $[\text{BO}_4]:([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$ in diesen Gläsern größer ist als im 8/26/66-Referenzglas, was auf die erhöhte Konzentration an NW zurückzuführen ist. Denkbar ist, dass sich beide Effekte gegensätzlich auf die Phasenwachstumsrate auswirken, einen eindeutigen Nachweis dafür liefern die Ergebnisse dieser Arbeit allerdings nicht.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der durch Phasenseparation gebildeten Phasen (Kapitel 4.5.2, Tabelle 4.84) liegt im Rahmen der Erwartung nach [10,29,62,186]. Na_2O , K_2O , MgO , CaO und B_2O_3 sind überwiegend in der löslichen Phase enthalten, im Gegensatz zu NBS-Glas allerdings nicht auch Fe_2O_3 , bei dem die Ergebnisse nicht eindeutig sind. In der unlöslichen Phase ist immer mindestens so viel CaO enthalten, dass die Ladung der $[\text{AlO}_4]^-$ -Gruppen ausgeglichen werden kann.

All dies verdeutlicht, dass auch der Zusatz mehrerer Oxide zu NBS-Glas im Hinblick auf die Herstellung poröser Gläser mit besonders großen Porendurchmessern keinen Vorteil bringt. Das ist vor Allem deshalb bemerkenswert, da bei Shirasu-Gläsern in der Literatur (z. B. [10]) auf die besonders großen Porendurchmesser hingewiesen wird, die durch Phasenseparation in diesen Gläsern realisierbar sind. In dieser Arbeit werden die größten Porendurchmesser aber durch thermisch induzierte Phasenseparation in NBS-Gläsern (ohne Zusätze) erhalten. Wie bereits diskutiert, ist der größere Phasendurchmesser im Shirasu-Glas v. a. auf die höhere, angewendete Temperatur der Thermobehandlung zurückzuführen. Werden NBS- und Shirasu-Gläser unter vergleichbaren Bedingungen entmischt, werden im NBS-Glas größere Phasendurchmesser gebildet.

5.7 Herstellung poröser Glasmonolithe mit hierarchischer Porenstruktur durch Fügen verschiedener (chemisch modifizierter) NBS-Gläser

Die Ergebnisse zeigen, dass es möglich ist, durch Laminierung (also schichtweises Gießen) von Gläsern stabile Glasmonolithe herzustellen, die auch nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion noch stabil sind.

Glasmonolithe, die durch einen „Draw-Down-Prozess“ hergestellt wurden weisen z. T. Risse auf. Unklar ist, ob diese aus thermischen Spannungen oder der sauren Extraktion resultieren. Ersteres sollte durch die Auswahl der Gläser verhindert werden, letzteres durch die Auswahl der Extraktionsbedingungen. An den Grenzflächen der verschiedenen NBS-Gläser kommt es bei der Thermobehandlung teilweise zur Kristallisation an der Oberfläche der einzelnen Glasrohre bzw. -stäbe (Kapitel 4.6, Abbildung 4.117), was ggf. eine Ursache für die Rissbildung sein kann. Im NBS-Glas tritt bei der Thermobehandlung Kristallisation auf. α_{TE} liegt in solchen Gläsern dann höher als vor der Thermobehandlung, was als Grund für die Rissbildung denkbar ist.

Zur Herstellung eines laminierten Glasmonolithen wurden gezielt solche Gläser ausgewählt, die nach den Messungen dieser Arbeit einen ähnlichen α_{TE} haben. Für eines der drei Gläser liegt der T_g deutlich höher als bei den anderen beiden Gläsern, was sich allerdings nicht auf die Stabilität des Monolithen auswirkte. Da sich α_{TE} für $T > T_g$ deutlich ändert, kann eine große Differenz des T_g zu mechanischen Spannungen im Glas führen. Da aber dennoch ein rissfreier, stabiler Glasmonolith erhalten wurde, lässt auch eine gewisse Toleranz für unterschiedliche T_g der Glasschichten schließen.

Der laminierte Glasmonolith wurde mittels Dilatometrie analysiert, da der Monolith aus drei laminierten Glasschichten besteht, wurde vermutet, dass die Messkurve eine Summenfunktion der Messkurven der einzelnen Gläser ist. Eine simulierte „Messkurve“ aus dem Mittelwert der Messkurven der einzelnen Gläser weist ebenso ähnliche charakteristische Werte auf wie die tatsächlich gemessenen Kurven des laminierten Glasmonolithen (und der einzelnen Gläser). Daraus kann natürlich keine Allgemeingültigkeit abgeleitet werden, aber es stellt sich die Frage, ob auch die Messkurve entmischter Gläser nur eine Summenfunktion der Messkurven der gebildeten Phasen ist. So etwas wurde in Kapitel 5.3.2 bereits für die bei der Phasenseparation in NBS-Glas gebildeten Phasen diskutiert, wobei die Ergebnisse jedoch uneindeutig waren.

Für alle laminierten Glasmonolithe wurde eine polymodale Porendurchmesserverteilung gemessen, die auf die unterschiedliche Phasenwachstumsrate in den Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung zurückzuführen ist. Für den durch „Draw-Down-Prozess“ hergestellten Glasmonolithen konnte an der Grenzfläche zwischen den beiden verwendeten Gläsern eine Änderung des Porendurchmessers gezeigt werden, wobei beide Porensysteme ineinander übergehen. Etwas ähnliches zeigte Kukizaki und Goto [28] für einen laminierten Glasmonolithen aus Shirasu-Gläsern unterschiedlicher Zusammensetzung.

Die Ergebnisse sollen nur einen ersten Einblick in die Anwendung der zuvor diskutierten Ergebnisse bieten und die Herstellung poröser Glasmonolithe mit bimodaler Porenstruktur durch Kombination von (chemisch modifizierten) NBS-Gläsern ist demnach grundsätzlich machbar.

6 Zusammenfassung

6.1 Ausgangspunkt

Die Herstellung poröser Gläser mittels eines modifizierten VYCOR[®]-Prozesses ist ein einfacher Weg, poröse Materialien mit gezielt einstellbaren Eigenschaften (CPGs) zu erhalten. Der realisierbare Porenweitenbereich (von mikro- bis zum makroporös), die mechanische, thermische und chemische Stabilität, die spezifische Oberfläche und die Uniformität des Porensystems im gesamten Material, sowie die Oberflächenchemie ermöglichen dabei einen weiten Anwendungsbereich dieser Materialien z. B. in der Stofftrennung, Membranemulsifikation, Sensorik und Katalyse [3-10].

Für die Anwendung poröser Gläser ist es wichtig, dass die Eigenschaften der Mikrostruktur eingestellt werden können, um das Material den Anforderungen der geplanten Anwendung anpassen zu können. Realisierbare Porengrößen reichen zwar von mikro- bis zum makroporösen Bereich, die Einteilung ist allerdings sehr grob. Gerade wenn das Glas von einem Fluid durchströmt werden soll, wie es z. B. bei einer Anwendung in der Katalyse denkbar ist, kann sich die Porengröße als entscheidender Faktor auf Transportprozesse im Material auswirken. Ein Teil des Herstellungsprozesses poröser Gläser ist die saure Extraktion der bei der Phasenseparation gebildeten, säurelöslichen Boratphase. Schon für diesen Prozess konnte gezeigt werden, dass die Diffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist und stark von der gebildeten Phasengröße abhängig ist [29,46]. Nur bei sehr kurzen Diffusionswegen (kleine Probengeometrien) oder sehr großen Phasen (> 750 nm) war Diffusion nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. In Membranemulsifikationprozessen erwiesen sich sogar Monolithen mit Transportporen im mittleren, einstelligen Mikrometerbereich als vorteilhaft [9], da der Druckverlust beim Durchströmen der Poren durch größere Porendurchmesser deutlich verringert werden konnte. Als obere, realisierbare Porengröße von NBS-Gläsern wird bisher oft 1000 nm angegeben (u. a. [23, 33, 62, 63]). Für Shirasu-Gläser werden zwar größere, realisierbare Porendurchmesser angegeben [9, 10, 29], aber wiederum auch andere Glaseigenschaften. Es stellt sich also die Frage, ob Poren im Mikrometerbereich (hier sog. „Supermakroporen“) nicht auch in NBS-Glas, oder zumindest in NBS-Gläsern mit nur wenigen Zusätzen realisiert werden können.

Grundsätzlich wurde ein beschleunigtes Phasenwachstum für den Zusatz von MoO₃ [67] und V₂O₅ [68] zu NBS-Glas oder auch F [164] und P₂O₅ [295] gezeigt. In dieser Arbeit stehen aber vor allem solche Komponenten im Mittelpunkt, die in Shirasu-Glas neben Na₂O, B₂O₃ und SiO₂ enthalten sind.

Genau an diesem Punkt setzen die Untersuchungen dieser Arbeit ein. Ausgewählt wurde ein NBS-Glas der Zusammensetzung (in Mol.-%) 8 Na₂O, 26 B₂O₃ und 66 SiO₂ (8/26/66-Glas, Nr. 8). Auf diesem Grundglas basieren zum einen weitere Untersuchungen und zum anderen auch ein in der Literatur bekanntes Shirasu-Glas [28] (in dieser Arbeit Nr. 57). Es soll als Referenzmaterial in dieser Arbeit die Vergleichbarkeit aller Untersuchungen ermöglichen. Ein Glas mit nur geringfügig unterschiedlicher Zusammensetzung ist außerdem oft Ausgangspunkt von Untersuchungen der Phasenseparation (u.a. [38, 39, 46, 51]). Ein weiteres oft untersuchtes NBS-Glas (in dieser Arbeit Nr. 4) hat die Zusammensetzung (in Mol.-%) 7.0 Na₂O-20.5 B₂O₃-72.5 SiO₂ (u.a. [34, 46-50]) und unterscheidet sich daher von der Zusammensetzung des ausgewählten Referenzglases. Um dennoch einen Hinweis darauf zu erhalten, ob

die ermittelten Ergebnisse auf das Referenzglas dieser Arbeit übertragbar sind, wurde auch zwei andere NBS-Gläser genauer untersucht, 8/28/64- (Nr. 9) und 8/21/71-Glas (Nr. 5). Letzteres hat eine ähnliche Zusammensetzung wie Glas Nr. 4.

Anhand zweier, literaturbekannter Glassysteme (NBS- und Shirasu-Glas), die eine ganz unterschiedliche Zusammensetzung und resultierende Eigenschaften aufweisen, wurde eine Reihe von Zusätzen ausgewählt, deren Einfluss auf die Phasenseparation vergleichbar untersucht werden sollte. Hergestellt wurden dann mehrere Probenserien von NBS-Gläsern mit Zusätzen von MgO, CaO, BaO, Al₂O₃ und/oder Fe₂O₃. Meistens wurde eine dieser Komponenten in unterschiedlichen Mengen zugesetzt, es wurden aber auch einige Proben hergestellt, die mehrere Zusätze enthalten.

In Voruntersuchungen wurden außerdem geeignete Bedingungen zur Herstellung supermakroporöser Materialien ermittelt. Für die hergestellten Gläser, besonders aber für NBS-Gläser, erfolgten Untersuchung mit einer besonders großen Dauer der Thermobehandlung. Außerdem wurde die Entmischung auch bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht (bei gleicher Dauer der Thermobehandlung). Die Temperaturen wurden dabei bewusst sehr hoch ausgewählt und liegen im oberen Temperaturbereich der Mischungslücke des NBS-Systems. Hohe Temperaturen und lange Behandlungszeiten vergrößern die bei der Entmischung gebildeten Phasen, die Herstellung von porösen Monolithen mit „Supermakroporen“ war das Ziel dieser Arbeit. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengefasst.

6.2 Herstellung und Charakterisierung der Gläser

Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien wurden selbst erschmolzen. Dazu wurden allgemeine Bedingungen zur Schmelze und thermischen Entspannung abgeleitet, anhand derer spannungsfreie, (optisch) homogene Glasblöcke hergestellt werden konnten. Ausnahme war das CaO-B₂O₃-SiO₂-Glas, da hier $T_{\text{krit}} > T_{\text{h}}$ lag und kein optisch homogenes Glas hergestellt werden konnte. Außerdem trübten sich einige Materialien schon beim Kühlen des gegossenen Glasblocks, Na₂O-CaO-B₂O₃-SiO₂-Glas (Nr. 26) trübte sich dabei in unterschiedlichen Bereichen unterschiedlich stark und war somit auch nicht optisch homogen. Ein Abschrecken der Gläser kam nicht in Frage. Langsame Kühlraten (1 Kmin⁻¹) erwiesen sich, trotz der Tendenz zur Vorentmischung, letztendlich sogar als vorteilhaft, da es so nicht zu Rissbildungen im Material kam und thermische Spannungen vollständig abgebaut werden konnten. Der erhöhte Grad der Vorentmischung durch die längere Verweilzeit im Temperaturbereich der Mischungslücke der Gläser ist dabei nachrangig, da ohnehin sehr „extreme“ Bedingungen zur Entmischung angewendet wurden und der Einfluss dieser ungewollten Vorentmischung auf die finale Mikrostruktur als eher klein angesehen werden kann.

Da die Herstellung von porösen Glasmonolithen mit „Supermakroporen“ im Fokus der Arbeit stand, sollten natürlich auch solche Bedingungen der Thermobehandlung gewählt werden, durch die eine maximale Phasenwachstumsrate erhalten wird. In den Untersuchungen zeigte sich allerdings, dass solche optimalen Bedingungen sehr stark von der Zusammensetzung des Glases abhängen. Daher wurde ein Ansatz zur Untersuchung gewählt, der in der Literatur ebenfalls üblich ist (u. a. [28,38,39]): Es wurden entweder Dauer oder Temperatur der Thermobehandlung festgelegt, der jeweils andere Parameter variiert und dann die Auswirkung auf bestimmte Glaseigenschaften untersucht und diskutiert. Eine grobe Auswahl der Parameter basierte dabei auf der Untersuchung des Referenzglases und der für dieses Material

bestimmten „optimalen“ Bedingungen. Die Thermobehandlung wurde daher bei 630, 680, 730 und/oder 750 °C für 120 h, oder bei 680 °C für Zeiten bis zu 1536 h durchgeführt.

Es war möglich, auftretende Probleme bei der Herstellung poröser Gläser, wie z. B. thermische Spannungen im Glas, Rissbildung etc., durch einen modifizierten VYCOR®-Prozess zu vermeiden, in dem die Bedingungen der Teilschritte des Prozesses gezielt untersucht und optimiert wurden. Insgesamt konnte so ein einheitliches Verfahren abgeleitet werden, dass für alle Materialien angewendet werden konnte: Die saure Extraktion wurde in stark verdünnter HCl-Lösung (0,01 M) bei moderaten Temperaturen (60 °C) durchgeführt. Im Gegensatz zur Extraktion unter „extremere“ Bedingungen konnten so lange Extraktionszeiten angewendet werden, um eine vollständige Extraktion der Boratphase zu gewährleisten, ohne dass eine Rissbildung zu beobachten war. Zur Entfernung des feindisperses Silica aus den Poren des Glases erwies sich eine Behandlung in 0,5 M NaOH-Lösung bei 30 °C für 4 h als geeignet. Es konnte so ein freies Porensystem erhalten werden, ohne dass die Stabilität der Monolithen beeinträchtigt wurde, z. B. durch eine weitgehende oder vollständige Auflösung des Silicaskeletts.

Die Charakterisierung der Materialien erfolgte zu verschiedenen Zeitpunkten während des Herstellungsprozesses. Dabei wurden sowohl Zusammensetzung, Struktur und typischen Glaseigenschaften in unbehandelten Gläsern untersucht. Nach der Thermobehandlung wurden dann nochmals charakteristische Eigenschaften, wie Phasenzusammensetzung und die (Mikro)Struktur untersucht und verglichen. Sofern notwendig wurde darauf geachtet, zuerst einen Fehlerrahmen für die Methoden zu bestimmen, der dann für alle Materialien galt, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander, aber auch zu Literaturdaten, zu ermöglichen.

6.3 Mikrostrukturbildung durch spinodale Phasenseparation

NBS-Gläser

Die Untersuchungen zeigten, dass sich 8/26/66-Glas grundsätzlich als Referenzglas für weitere Untersuchungen eignet. Porendurchmesser auch weit über 1000 nm hinaus konnten erhalten werden. Allein eine Annäherung der angewendeten Temperatur der Thermobehandlung (bei gleicher Zeit) an die optimale Temperatur, ermöglichte eine deutliche Zunahme der resultierenden Phasengröße. Resultierende Porendurchmesser mit der typischen 3D-Durchdringungsstruktur von bis zu 25 µm konnten so hergestellt werden.

Gezeigt werden konnte auch, dass sich bei Thermobehandlungszeiten bis 1536 h keine Limitierung des Wachstums der Mikrostruktur feststellen lässt. Es kann allerdings zu Umbildungen der Mikrostruktur kommen. Durch die zeitaufgelöste Auswertung der Mikrostrukturbildung in den NBS-Gläsern konnte mindestens ein in der Literatur zu NBS-Gläsern nicht beschriebenes Stadium der Mikrostrukturbildung beobachtet werden, dass sich an die spinodale Phasenseparation und Ostwaldreifung anschließt. Im Gegensatz zu diesen beiden Stadien lässt sich das Phasenwachstum hier am besten durch ein additives Zeit-Potenz-Gesetz beschreiben, was nahelegt, dass hier mehrere Prozesse gleichzeitig ablaufen. Ein Term dieses Zeit-Potenz-Gesetz entspricht dem, der auch das Phasenwachstum im Stadium der Ostwaldreifung beschreibt, dieser Prozess läuft im nachfolgenden Stadium also weiter. Der zweite Term beschreibt allerdings einen weiteren Prozess, der parallel abläuft. Es wurden nun verschiedene Möglichkeiten diskutiert, um was für einen Prozess es sich dabei handeln könnte. Charakterisiert ist dieser Schritt durch einen Exponenten $\beta = 0,5$ des Zeit-Potenz-Gesetzes (Gleichung 4.2).

Eine diskutierte Variante war ein sekundärer Entmischungsprozess in der SiO_2 -reichen Phase. Dies basiert auf den Arbeiten von Haller *et al.* [47] und Filipovich [279] wonach in einem bestimmten Zusammensetzungsbereich, in dem auch die untersuchten NBS-Gläser (8/21/71, 8/26/66 und 8/28/64) liegen, eine Entmischung in drei Phasen denkbar ist. Dabei entstehen im Glas zuerst zwei Phasen, von denen eine in einem weiteren Entmischungsprozess nochmals entmischt. Diskutiert wurde also, ob es möglich ist, dass sich eine zuerst gebildete Natriumsilicatphase in einem weiteren Schritt nochmals entmischt und so eine SiO_2 -reiche Phase und eine natriumreiche Silicatphase entsteht. Da mindestens ein Teilstadium der Phasenseparation auch durch einen Exponenten $\beta = 0,5$ des Zeit-Potenz-Gesetzes charakterisiert ist, ließe sich dadurch der zusätzliche Prozess erklären. Die berechnete Inkubationszeit für das Zeitregime 3 entspräche dann dem Zeitpunkt, an dem diese zweite Phasenseparation einsetzt.

Gegen diesen Prozess sprechen aber auch einige der Ergebnisse: So ist gerade in diesem zusätzlichen Stadium die Rate der Abnahme der spezifischen Oberfläche mit zunehmender Dauer des Prozesses besonders gering. Da die Reduktion der Grenzflächenenergie der Phasen aber die wesentliche Triebkraft beim Wachstum gebildeter Phasen während Phasenseparation und Ostwaldreifung ist, sollte die Oberfläche deutlich abnehmen. Außerdem sollte sich die spezifische Oberfläche der Phasen zu Beginn der Phasenseparation zuerst erhöhen, weil neue Phasen gebildet werden. Gegen diesen Mechanismus spricht außerdem die Mikrostruktur der porösen Materialien. Sekundärentmischung ist in NBS-Gläsern bekannt und führt zu sphärischen Einschlüssen Silica-reicher Phasen in der Borat-reichen Phase und umgekehrt. Nach mehrstufiger Thermobehandlung sind weitere Entmischungsprozesse in diesen Phasen möglich, die zur Bildung weiterer Mikrostrukturen führen. Bei dem postulierten weiteren Entmischungsprozess sollte also auch davon ausgegangen werden können, dass sich eine zusätzliche Mikrostruktur innerhalb der bereits bei der primären Phasenseparation gebildeten Mikrostruktur entsteht. Solche Strukturen konnten aber nicht gezeigt werden, nur eine Zunahme der Größe der Phasen, die bei der primären Phasenseparation entstanden sind. Die Zusammensetzung des Silicatskeletts der porösen Gläser entspricht auch nicht der Erwartung, die sich für einen sekundären Entmischungsprozess ergaben. Außerdem kann so die Bildung der großen „Schichtporen“ in den Materialien nicht erklärt werden.

Daraus ließ sich ableiten, dass Mechanismen diskutiert werden sollten, die den primären Mikrostrukturbildungsprozess beeinflussen. Eine Möglichkeit wäre z. B. ein weiterer Wachstumsprozess, der sich an die spinodale Phasenseparation und Ostwaldreifung anschließt, bzw. parallel zu Letzterem abläuft. Zumindest für BBS-Gläser wurde bei Thermobehandlung nahe T_h *in situ* genauso ein Prozess von Bouttes *et al.* [60] gezeigt: Dabei kommt es nach der Bildung einer spinodalen Struktur zu einer selbstähnlichen Vergrößerung und auch zur Bildung sphärischer Phasen. Mit zunehmender Dauer der Thermobehandlung wachsen die Phasen, es wurde sogar eine Zunahme der Wachstumsrate gezeigt. Gerade in diesem späten Stadium wuchsen die Phasen dann durch einen anderen, dominierenden Mechanismus an, während diffusive Wachstumsprozesse (wie Ostwaldreifung) weiterhin abliefen. Die Struktur des Skeletts der Phasen war nicht ganz uniform, gerade Bereiche mit einem größeren (positiven) Krümmungsradius lösten sich auf, so wie bei der Ostwaldreifung. Final kam es dann zum Bindungsbruch und die Stümpfe der gebrochenen Phasen gleicher Zusammensetzungen zogen sich in angeschlossene Bereiche mit gleicher Zusammensetzung zurück. Dadurch kam es zu einer selbstähnlichen Vergrößerung der Strukturen.

Solche Strukturänderungen wie von Bouttes *et al.* [60] beschrieben konnten auch im NBS-Glas gezeigt werden. Viskoses Fließen ist hier der Transportmechanismus nach dem „*pinch*“

off“, also dem Bruch von Stegen der SiO₂-reichen Phase. Viskoses Fließen könnte durch einen Exponent im Zeit-Potenz-Gesetz von $\beta = 0,5$ beschrieben werden. Auch hier schließt sich der zusätzliche Wachstumsprozess an einen diffusiven Prozess (Ostwaldreifung) an, während dieser weiterläuft. Für viskoses Fließen muss die Temperatur der Thermobehandlung mindestens über T_g der gebildeten Phasen liegen, was in den untersuchten Gläsern mindestens bei $T_{\text{Thermobehandlung}} \geq 680 \text{ °C}$ der Fall ist, allerdings ist $\log(\eta / \text{dPas})$ der gebildeten Phasen mindestens um den Wert 2 größer als in [60]. Bedenkt man dabei die unterschiedlichen Temperaturen, die zur Untersuchung verwendet wurden und die unterschiedlichen Zeitskalen, die für die Zeitregime bestimmt wurden, muss dies einem solchen Mechanismus aber nicht widersprechen.

Insgesamt erscheint diese Erklärung am wahrscheinlichsten. Ein Mechanismus wie in [60] für BBS-Glas gezeigt, scheint auf NBS-Glas übertragbar zu sein. Die unterschiedlichen Zeitregime gleicher Prozesse in beiden Glassystemen ergeben sich aus der unterschiedlichen angewendeten Glaszusammensetzung und Temperatur der Thermobehandlung.

Das 8/26/66-Glas ist dennoch als Referenzmaterial für die Untersuchung des Einflusses von Zusätzen zu NBS-Glas verwendbar. Zum einen kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein solcher zusätzlicher Mikrostrukturbildungsprozess auch in chemisch modifizierten Gläsern auftritt, da auch hier z. T. Schichtporen erhalten wurden, zum anderen wurden die Ergebnisse verschiedener angewendeter Temperaturen der Thermobehandlung untersucht, für die ein solcher Prozess z. T. nicht möglich erscheint (oder beobachtet wurde). Außerdem sollte sich bei Verwendung „extremer“ Bedingungen der Thermobehandlung auch ein kleiner Einfluss auf die Phasenwachstumsrate deutlich auf die Mikrostruktur auswirken.

In Tabelle 6.1 sollen die Charakteristika der Stadien des Mikrostrukturwachstums zusammengefasst werden. Dabei ist zu beachten, dass nicht alle Stadien in dieser Arbeit untersucht wurden. Die Zusammenstellung bezieht auch die in Kapitel 2.3.3 beschriebenen Literatur mit ein. Die Tabelle zeigt, welche Reihenfolge verschiedener Mikrostrukturbildungs- und -wachstumsprozesse in (chemisch modifizierten) NBS-Gläsern denkbar sind.

Für die Bildung der „Schichtporen“ zeigen sich auch ähnliche Strukturen, wie z. B. verjüngte Stege der Silicatphase. Da die Schichtporen oft am Probenrand oder ggf. entlang „Gießschlieren“ orientiert waren, wurde diskutiert, ob diese die Mikrostrukturbildung beeinflussen. Temperaturunterschiede beim Gießen des Glases, aus denen auch die Gießschlieren resultieren, können zu einem unterschiedlichen Fortschritt der Phasenseparation führt. Geradezu Beginn der Bildung solcher Schichtporen wachsen diese sehr stark und treten deshalb in diesen Bereichen ggf. schneller auf. So, waren bei Glas Nr. 26 nach dem Gießen auch getrübte und nicht getrübte Bereiche erkennbar, deren Orientieren mit Gießschlieren vergleichbar war und deren unterschiedlich starke Trübung eindeutig auf ein unterschiedliches Phasenwachstum zurückzuführen ist. Deshalb wurde auch überprüft, ob solche Strukturen in Gläsern nicht entstehen, wenn diese nicht gegossen werden. In einem solchen Glas, dass nach der Schmelze nicht gegossen wurde, sondern im Tiegel auskühlte, konnte aber gezeigt werden, dass auch dort Inhomogenitäten im Glas entstehen. Da deren Orientierung der von Konvektionsströmen nicht unähnlich ist, könnten diese Inhomogenitäten auch hier auf Temperaturunterschiede beim Abkühlen der Gläser zurückgeführt werden. Nach der Phasenseparation waren dann wieder große „Schichtenporen“ der boratreichen Phase im Glas enthalten, die sich an den zuvor gebildeten Inhomogenitäten ausrichteten. Insgesamt liegen aber zu wenig Ergebnisse vor um den Mechanismus der Bildung von „Schichtporen“ genau zu identifizieren.

Tabelle 6.1: Übersicht zu den Mikrostrukturbildungsprozessen in entmischenden Gläsern.

Stadien von Mikrostrukturbildung und -wachstum im (chemisch modifizierten) NBS-Glas für die Zeitregime 1 bis 3 mit charakteristischen Exponenten des Zeit-Potenz-Gesetz, Transportmechanismus und Triebkraft der Stadien nach [58, 59] (Zeitregime 1a, 1b, 1c & 2, dort für Natriumsilicatglas) und den Ergebnissen dieser Arbeit (Zeitregime 3). **Rote Schrift** weist darauf hin, dass die Literaturergebnisse für Natriumsilicatglas in dieser Arbeit auch für NBS-Glas gezeigt werden konnten.

Zeitregime	1a	1b	1c	2	3
Strukturbildungsprozess	Phasenseparation			Ostwaldreifung	(potentiell) Vergrößerung durch viskoses Fließen
Stadium & Prozess	Vergrößerung der Amplitude von Konzentrationsfluktuationen	Ausbildung der Phasengrenzen und Durchdringungsstruktur, weiterhin Bildung neuer Phasen	Unabhängiges Wachstum der Phasen bis zum Erreichen der Gleichgewichtszusammensetzung	Selbstähnliche Vergrößerung durch krümmungsradiusabhängige Auflösungs- und Abscheidungsprozesse	Wie im Zeitregime 2, zusätzlich durch viskoses Fließen
Zeit-Potenz-Gesetz	$d_P = K_\beta (t - t_i)^\beta$				* $d_P = K_{\beta,2} (t - t_{i,2})^{\beta,2} + K_{\beta,3} (t - t_{i,3})^{\beta,3}$
$\beta =$	0,05	0,25	0,5	0,33	* 0,33 / 0,5
Transportmechanismus	„bergauf“-Diffusion	Grenzflächendiffusion		Massendiffusion	Massendiffusion & viskoses Fließen
Triebkraft	Reduktion der freien Gibbs Energie			Reduktion der Grenzflächenenergie	

* In der Literatur [60, 281] wird ein anderes Zeit-Potenz-Gesetz mit $\beta = 1$ angegeben, welches in dieser Arbeit aber nicht bestätigt werden konnte (siehe Kapitel 5.3.2).

Grundsätzlich ist festzuhalten, dass die Verwendung von NBS-Gläsern ohne Zusätze in dieser Arbeit zu den größten Porendurchmessern geführt hat und von der Verwendung der untersuchten Zusätze abzuraten ist, wenn große Phasendurchmesser erhalten werden sollen.

NBS-Gläser mit einem Zusatz (Erdalkali- bzw. Zwischenoxid)

Der gemessene Einfluss der Zusätze auf die resultierende Porengröße ist signifikant, da Zusätze zum NBS-Glas immer auch die Eigenschaften der Gläser und Schmelzen (wie Struktur, dynamische Viskosität, T_g , Ausdehnung der Mischungslücke, etc.) sowie der Mikrostrukturbildungsprozesse (Aktivierungsenergie, T_{krist} , Parameter des Zeit-Potenz-Gesetz des Phasenwachstums, etc.) beeinflussen. Im Allgemeinen nimmt der Porendurchmesser mit steigender Konzentration der Zusätze ab. Die Zusätze beeinflussen die Ausdehnung der Mischungslücke, aber auch die Viskosität eines Glases und die Kinetik der Strukturbildungsprozesse, sowie den Mechanismus dieser (binodale bzw. spinodale Phasenseparation und/oder Kristallisation). In Ausnahmefällen kann es dadurch dazu kommen, dass v. a. bei geringen Mengen eines Zusatzes (z. B. MgO, Al₂O₃) und $T < T_{\text{opt}}$ des Referenzglas, im modifizierten Glas größere Poren erhalten werden als im gleichbehandelten Referenzglas. Die „Schichtporen“ ausgenommen werden unabhängig davon aber die größten Poren in reinem NBS-Glas erhalten.

Die Gründe für die allgemeine Abnahme des resultierenden Porendurchmessers sind allerdings verschieden. Beim Zusatz von Erdalkalioxiden nimmt die Aktivierungsenergie der Strukturbildungsprozesse ab. Eine Trübung schon nach kürzeren Zeiten der Thermobehandlung könnte dadurch erklärt werden. Gleichzeitig wurde eine Änderung der Parameter des Zeit-Potenz-Gesetzes diskutiert, die insgesamt zu kleineren Phasengrößen als im Referenzglas führt. Denn es steigt auch die Mindesttemperatur, bei der Entmischung auftreten kann (T_g) mit steigender Menge des Zusatzes an, T_{opt} liegt ebenso bei höheren Temperaturen. Außerdem

wird die Zusammensetzung (zumindest bei CaO-Zusatz) an den Rand der Mischungslücke verschoben. All dies kann, trotz der geringeren Aktivierungsenergie des Strukturbildungsprozesses, insgesamt zu einer verlangsamten Phasenwachstumsrate führen. Die Ergebnisse deuten auf eine Vergrößerung des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke durch die Zusätze hin.

Betrachtet man die relative Änderung des Porendurchmessers in Abhängigkeit von Temperatur und Konzentration des Zusatzes, ist für CaO der Einfluss bei allen Temperaturen $< 750\text{ °C}$ ähnlich. Bei geringen CaO-Konzentration ist er außerdem vergleichbar mit dem Einfluss einer erhöhten Konzentration an Na_2O . Bei 750 °C werden dann auch größere Poren gebildet als im Referenzglas, was an der Verschiebung von T_{opt} und T_{max} zu höheren Temperaturen liegt, die auch bei MgO- bzw. BaO-Additiv gemessen wurde. Eine Erhöhung der Temperatur der Phasenseparation könnte also ein Zugang zu größeren Phasendurchmessern sein, allerdings werden die Materialien durch die sinkende Viskosität auch zunehmend schwerer handhabbar. Die Glasblöcke können bei der Thermobehandlung „zerlaufen“.

Wird Na_2O durch ein Erdalkalioxid substituiert, werden ähnliche Trends der Eigenschaftsänderungen bestimmt. Es wurde, in Anlehnung an den Mischalkaliefekt, erwartet, dass es zur Ausbildung von Extremata der Eigenschaften für Mischsysteme (mit Na_2O und Erdalkalioxid) im Vergleich zum reinen $\text{MO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -System ($M = \text{Na}_2, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Ba}$) kommt. Darauf deuten die Ergebnisse aber nicht hin, was aber aufgrund der geringen Anzahl an untersuchten Glaszusammensetzungen auch nicht überinterpretiert werden sollte und einen „Mischnetzwerkwandlereffekt“ (MMIE [104]) nicht ausschließt. Außer für BaO-Zusatz ist hier von einem Übergang zu einem binodalen Mechanismus der Entmischung auszugehen. Beim BaO-Zusatz liegt die Glaszusammensetzung aber innerhalb der Spinodalen [60]. Der Temperaturbereich der Mischungslücke nimmt zu (T_g , T_{opt} und damit auch T_{max} nehmen zu).

Der Zusatz der Zwischenoxide Al_2O_3 und Fe_2O_3 hat einen ganz anderen Einfluss, der auch zwischen den beiden Zwischenoxiden nur bedingt vergleichbar ist. Bei beiden nimmt der T_g im Allgemeinen mit steigender Menge des Zusatzes ab, bei Al_2O_3 auch T_{opt} . Bei Al_2O_3 -Zusatz wird also der Temperaturbereich der Mischungslücke verkleinert und zu geringeren Temperaturen verschoben, bei Fe_2O_3 -Zusatz erweitert er sich leicht (T_g sinkt, T_{opt} und T_{krit} bleiben annähernd konstant). Beide Zwischenoxide können Ladungsdefizittetraeder bilden, die Na^+ -Ionen zur Ladungskompensation benötigen, Fe-Ionen liegen zu ca. 17 % aber auch als Fe^{2+} -Ionen vor und können ggf. so auch die Ladungsdefizite der $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_x]$ -Polyeder kompensieren oder wirken als Netzwerkwandler. Es konnte allerdings keine genaue Struktur der $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_x]$ -Gruppen bestimmt werden, wahrscheinlich liegt ein Mix verschiedener Struktureinheiten vor.

Zumindest für Al_2O_3 konnte eine allgemeine Abnahme der $[\text{BO}_4]$ -Gruppen mit steigender Menge an Al_2O_3 -Additiv bei gleichen Bedingungen Thermobehandlung gezeigt werden, die auf die Bindung der Na^+ -Ionen an $[\text{AlO}_4]$ - statt $[\text{BO}_4]$ -Gruppen zurückgeführt wurde. Ein Grenzwert der Al_2O_3 -Konzentration von $8,3 \pm 0,7\text{ Mol-}\%$ wurde für 8/26/66-Glas berechnet. Oberhalb dieser Konzentration stehen keine Na^+ -Ionen zur Bildung von $[\text{BO}_4]$ -Gruppen mehr zur Verfügung, es sollte keine Entmischung mehr auftreten. Für alle untersuchten Al_2O_3 -Konzentrationen bis 5,8 Mol-% konnte eine Entmischung nach spinodalem Mechanismus nachgewiesen werden, allerdings ist die Phasenwachstumsrate bei Al_2O_3 -Konzentrationen $\geq 5,3\text{ Mol-}\%$ auch nahe T_{opt} sehr gering. Eine Erhöhung der Löslichkeit der Phasen ineinander, wie für beschrieben in [38], konnte so nicht gezeigt werden, eher das Gegenteil.

Für Fe_2O_3 -Zusatz ist eine ähnliche Verringerung der Anzahl der $[\text{BO}_4]$ -Gruppen denkbar. Auch hier weisen die Ergebnisse auf eine Veränderung des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke hin, die Konzentration von B_2O_3 in der SiO_2 -reichen Phase nimmt ab. Die SiO_2 -

reiche Phase enthält allerdings eine größere Menge des Zusatzes (bei gleichen Bedingungen), wenn Fe_2O_3 statt Al_2O_3 zugesetzt wird.

Bei der Mikrostrukturbildung gibt es einen Trend zu einer geringeren Phasenwachstumsrate mit steigender Fe_2O_3 -Konzentration. Allerdings neigen Fe_2O_3 -haltige NBS-Gläser deutlich zur Kristallisation, sodass in vielen Fällen eher eine Art poröser Glaskeramik statt eines porösen Glases entsteht.

Vergleichbar ist also nur der Einfluss des Zusatzes sehr geringer Mengen der Zwischenoxide. Die Ergebnisse können darauf hinweisen, dass die relative Abnahme des Porendurchmessers hier ähnlich deutlich ausgeprägt ist.

Insgesamt zeigt sich, dass ein ähnlicher Einfluss auf die resultierende Porengröße auf verschiedenen Gründen basieren kann. Die untersuchten Erdalkali- und Zwischenoxide haben unterschiedliche Auswirkungen auf die Eigenschaften, aber vergleichbare Auswirkungen auf den Porendurchmesser. Selbst wenn die strukturellen Rollen vergleichbar sind, ist die Stärke des Effekts auf resultierende Eigenschaften innerhalb der Gruppen der Glaskomponenten (Netzwerkwanler bzw. Zwischenoxide) oft unterschiedlich. Dies konnte in dieser Arbeit erstmals durch den direkten Vergleich mit einem Referenzglas gezeigt werden. Erstmals wurde auch gezeigt, dass die resultierende Porengröße unter bestimmten Bedingungen auch größer als im gleich behandelten Referenzglas sein kann, vor allem wenn „extreme“ Bedingungen der Phasenseparation angewendet werden. Gerade in diesem Bereich der Parameter der Herstellung poröser Gläser ist die Vorhersage der resultierenden Porendurchmesser besonders komplex, da sie von allgemeinen Trends abweichen kann.

NBS-Gläser mit Zusatz mehrerer (Halb)Metalloxide

Es wurden auch einige Gläser mit mehreren Zusätzen untersucht, wobei die zunehmende Komplexität des Phasendiagramms eine Untersuchung der Zusammensetzungsabhängigkeit deutlich schwerer macht. Zusätze zum NBS-Glas beeinflussen immer auch die Eigenschaften der Gläser und Schmelzen, der Zusatz mehrerer Komponenten kann dabei den Einfluss einzelner Komponenten sogar umkehren: Mit steigender Menge CaO nimmt die Phasenwachstumsrate in NBS-Glas ab, in $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Glas zu; mit steigender Menge Fe_2O_3 nimmt die Phasenwachstumsrate in NBS-Glas ab, in $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Glas zu. Generell zeigt sich in dieser Arbeit, dass auch sehr kleine Mengen einer zusätzlichen Komponente einen großen Einfluss auf die Glaseigenschaften haben können, dadurch können Verunreinigungen die Voraussage von resultierenden Glaseigenschaften zusätzlich erschweren. Dies ist besonders zu beachten, wenn Rohstoffe mit geringerer Reinheit (wie z. B. (Vulkan)Aschen) zur Glasherstellung verwendet werden sollen.

Es wurde auch gezeigt, dass die Voraussage resultierender Glaseigenschaften mit zunehmender Anzahl und Menge von Zusätzen zunehmend komplexer wird. Die Trends einzelner Eigenschaften sind aber mit denen von Gläsern mit nur einem Zusatz vergleichbar, so nimmt der T_g auch in $\text{Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Glas im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas zu, in ähnlichem Ausmaß wie bei Zusatz einer entsprechenden CaO -Konzentration zu 8/26/66-Glas. Gleichzeitig tritt eine Trübung nach Thermobehandlung bei 680 °C im Glas erst verzögert auf, in CaO -haltigem 8/26/66-Glas aber schneller. Hauptsächlich wurden solche Vielkomponentengläser aber untersucht, weil Shirasu-Gläser (auch solche basierend auf 8/26/66-Glas) für die Bildung besonders großer Phasen bekannt sind (u.a. [28]). Die Ergebnisse zeigen allerdings, dass dies nicht der Fall ist, die größten Porendurchmesser werden (ausgenommen „Schichtporen“) bei NBS-Gläsern gemessen. Die in der Literatur [28] berichteten größeren

Poren beruhen im Wesentlichen auf der höheren Temperatur der Thermobehandlung. Da in dieser Arbeit gezeigt wurde, dass sich der Temperaturbereich der Mischungslücke in Mischgläsern im Vergleich zum 8/26/66-Referenzglas eher verringert (T_g nimmt zu, T_{opt} und T_{krit} bleiben annähernd konstant unabhängig von der genauen Glaszusammensetzung), lässt dies auch eine insgesamt verringerte Phasenwachstumsrate in den Gläsern mit mehreren Zusätzen im Vergleich zum Referenzglas schließen. Es konnte aber auch gezeigt werden, dass geringe Mengen an Fe_2O_3 als Zusatz zu Na_2O - CaO - B_2O_3 - SiO_2 - Al_2O_3 -Glas einen erheblichen Einfluss auf die Eigenschaften haben, der z. T. gegensätzlich zum Einfluss auf die Eigenschaften von NBS-Glas ist. Dies ist wieder in den unterschiedlichen strukturellen Rollen erklärbar: Während der Zusatz von Al_2O_3 oder CaO zu NBS-Glas die Entmischungstendenz verringert, kann die Kombination beider Oxide diese in einem gewissen Maße wieder begünstigen [28]. Fe_2O_3 kann ähnliche Struktureinheiten wie Al_2O_3 bilden und unterstützt daher ggf. die erneute Zunahme der Entmischungstendenz. Solche Gläser kristallisieren dann auch nicht, wie das für NBS-Gläser mit Fe_2O_3 -Zusatz gezeigt wurde, was sich durch das Konfusionsprinzip erklären lässt: Je mehr Komponenten ein Glas hat, desto geringer ist die Tendenz zur Kristallisation im Glas.

Für die Herstellung supermakroporöser Glasmonolithe ist wieder zu sagen, dass der Zusatz von mehreren der untersuchten (Halb)Metalloxide nicht zu empfehlen ist, da das 8/26/66-Referenzglas bei gleichen Bedingungen der Thermobehandlung größere Porendurchmesser bildet.

Vergleich der erreichbaren Porendurchmesser und Porenvolumina (modifizierter) NBS-Gläser

In den Tabelle 6.2 und Tabelle 6.3 ist nun noch einmal zusammengefasst, welche maximalen Porendurchmesser und Porenvolumina durch die Gläser mit bestimmten Zusätzen durch die gewählten Bedingungen der Thermobehandlung und selektiven Extraktion erreicht werden konnten. Durch „mildere“ Bedingungen der Thermobehandlung können selbstverständlich in jedem Fall kleinere Porendurchmesser erhalten werden, weshalb nur der maximale Porendurchmesser angegeben ist. „Schichtporen“ werden hier nicht mit beachtet. Aufgelistet sind nur Materialien, bei denen die gebildete Mikrostruktur auf (spinodale) Entmischung, nicht auf die Bildung eines großen Anteils kristalliner Phasen zurückzuführen ist. Bei Gläsern mit Zusätzen sind nur solche aufgeführt, die auf 8/26/66-Glas basieren, da es nur zwei Gläser gibt, die auf 8/21/71-Glas oder 6/28/64-Glas basieren und dafür nur wenige Daten vorliegen.

Tabelle 6.2: Übersicht zu den maximalen, erreichten Porendurchmessern in porösen Materialien aus untersuchten, entmischenden Gläsern in Abhängigkeit von T der Thermobehandlung.

d_{P_max} und erhaltener Bereich der Porenvolumina der entmischten NBS-Gläser (mit Zusätzen) nach Thermobehandlung bei 630 – 750 °C für 120 h. Angegeben ist die Bezeichnung bei NBS-Gläsern, bzw. die Menge des Zusatzes in Mol-%, sowie die Art des Zusatzes: additiv bzw. substitutiv für Na₂O (Erdalkalioxide) bzw. „2 SiO₂“ (bei Zwischenoxiden). Die Angaben zum maximalen Porendurchmesser sind gerundet.

Nr.	Bezeichnung (NBS) / Zusatz zu 8/26/66	Art des Zusatzes	d_{P_max} / nm	V_P -Bereich / cm ³ g ⁻¹
4	7/20,5/71,5	-		
5	8/21/71	-	8600	0,5 - 0,9
8	8/26/66	-	7800	0,5 - 0,9
9	8/28/64	-	5020	0,6 - 0,8
35	8/25/67 = 8/26/66 + 1,8 Mol-% „2 SiO ₂ “	additiv	25400	0,4 - 0,8
19	+ 2,0 Mol-% „Na ₂ O“	additiv	1080	0,5 - 0,9
21	+ 3,2 Mol-% MgO	additiv	590	0,8 - 1,1
22	+ 6,4 Mol-% MgO	additiv	790	0,5 - 0,6
30	↔ 3,3 Mol-% MgO	substitutiv	70	
23	+ 4,3 Mol-% CaO	additiv	1970	0,4 - 0,7
24	+ 7,7 Mol-% CaO	additiv	7800	0,4 - 0,6
27	+ 2,8 Mol-% BaO	additiv	320	0,9 - 1,2
28	+ 6,3 Mol-% BaO	additiv	320	0,2
33	↔ 3,6 Mol-% BaO	substitutiv	805	0,2 - 0,5
37	+ 0,8 Mol-% Al ₂ O ₃	additiv	820	0,4 - 1,0
38	+ 1,1 Mol-% Al ₂ O ₃	additiv	2940	0,8 - 2,3
39	+ 2,2 Mol-% Al ₂ O ₃	additiv	470	2,4 - 2,6
42	+ 0,6 Mol-% Fe ₂ O ₃	additiv	1080	0,5 - 0,7
45	↔ 1,0 Mol-% Al ₂ O ₃	substitutiv	2940	0,8 - 2,3
46	↔ 1,4 Mol-% Al ₂ O ₃	substitutiv	790	0,4 - 1,3
47	↔ 2,2 Mol-% Al ₂ O ₃	substitutiv	470	2,4 - 2,6
50	↔ 0,6 Mol-% Fe ₂ O ₃	substitutiv	1080	0,5 - 0,7
56	8/26/66 + 19,4 Mol-% CaO, 5,3 Mol-% 2 SiO ₂ ↔ Al ₂ O ₃ , + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃		2710	0,4
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56 mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO		3170	0,5 - 0,7
58	wie Nr. 57, + 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃		3720	0,4 - 0,5

Tabelle 6.3: Übersicht zu den maximalen, erreichten Porendurchmessern in porösen Materialien aus untersuchten, entmischenden Gläsern in Abhängigkeit von t der Thermobehandlung.

Übersicht zu den erreichten Porendurchmessern und Porenvolumina der entmischten NBS-Gläser (mit Zusätzen) nach Thermobehandlung bei 680 für bis zu 1536 h. Da Porengrößenbereiche angegeben werden, sind die Angaben gerundet.

Nr.	Bezeichnung (NBS) / Zusatz zu 8/26/66	Art des Zusatzes	d_{P_max} / nm	V_P -Bereich / cm ³ g ⁻¹
5	8/21/71	-	18900	~0,5
8	8/26/66	-	13900	~0,5
9	8/28/64	-	13300	~0,5
23	+ 4,3 Mol-% CaO	additiv	410	~0,6
24	+ 7,7 Mol-% CaO	additiv	310	~0,6
57	Shirasu-Glas, wie Nr. 56 mit 1,8 Mol-% Na ₂ O ↔ K ₂ O, 0,2 Mol-% CaO ↔ MgO		900	0,3 - 0,5

Es ist anzunehmen, dass längere Entmischungszeiten in jedem Fall zu größeren Porendurchmessern führen wird. Eine erhöhte Konzentration der Lauge, bzw. längere Dauer der alkalischen Extraktion führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Porenweite, bei gleichzeitiger Erhöhung des Porenvolumens.

Für die Herstellung supermakroporöser Glasmonolithe ist der Zusatz von einzelnen, hier untersuchten (Halb)Metalloxiden im Allgemeinen nicht zu empfehlen. Allerdings kann es für bestimmte Anwendungen sinnvoll sein, eine bestimmte Komponente ins Glas einzuschmelzen, z. B. wenn dies zu einer gewünschten katalytischen Aktivität führt. In [33] wird außerdem angeführt, dass der Zusatz von geringen Mengen solcher Oxide, die die Tendenz zur Phasenseparation eher senken, dazu führen kann, dass die Einstellung bestimmter Eigenschaften leichter ist: Wird ein bestimmter Porendurchmesser in einem Glas nach sehr kurzer Behandlungszeit realisiert, können schon kleine Ungenauigkeiten zu großen Abweichungen führen. Die Hemmung der Phasenseparation verlängert diese Zeit und minimiert dadurch den Einfluss von kleinen Abweichungen der Verweilzeit im Temperaturbereich der Mischungslücke. Bei der Herstellung großporiger Monolithe durch Mikrostrukturbildung unter „extremen“ Bedingungen relativiert sich dieser Vorteil durch die ohnehin langen Behandlungszeiten.

Es sind einige Fortschritte erreicht worden. So konnte auch bei sehr langen Behandlungszeiten gezeigt werden, dass die Mikrostrukturbildung keiner Limitierung zu unterliegen scheint. Die Kenntnis des erstmals beschriebenen Stadiums der Mikrostrukturbildung (im Zeitregime 3) ist für die gezielte Einstellung besonders großer wichtig und der einstellbare Bereich der Porendurchmesser ist deutlich größer, als bisher allgemein beschrieben. Sogar Poren im Millimeterbereich scheinen denkbar. Auch die Beschreibung einer neuen Porengeometrie bietet Zugang zu neuen Materialien einer anderen Mikrostruktur. Beides kann auch zur Erschließung neuer Anwendungsfelder für poröse Gläser führen.

Für die gezielte Einstellung von Glaseigenschaften ist allerdings immer die Kenntnis der Wirkung bestimmter Zusätze auf diese notwendig. Tabelle 6.4 soll daher noch einmal die Wirkung der Zusätze.

Tabelle 6.4: Übersicht zu Eigenschaftsänderungen durch Additive in NBS-Gläsern.

Einfluss der Additive auf die Glaseigenschaften entmischender NBS-Gläser.

Gültigkeit	Eigenschaft	Eigenschaftsänderung mit steigender X_{Additiv} für		
		MgO, CaO bzw. BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
allgemein	$\rho / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	nimmt zu	durchläuft Minimum	nimmt zu
	$T_g / ^\circ\text{C}$	nimmt zu	nimmt ab	durchläuft Minimum
	T_{endo} bzw. $T_{\text{opt}} / ^\circ\text{C}$	durchläuft Maximum	nimmt ab	nimmt ab
	$dT_{\text{PS}} / \text{K}$	durchläuft Maximum	nimmt ab	durchläuft Maximum
	Verschiebung dT_{PS}	zu höheren T	zu niedrigeren T	keine Änderung
	X_{SiO_2} in SiO ₂ -reicher Phase	nimmt zu	nimmt zu	konstant
	X_{Additiv} in SiO ₂ -reicher Phase	nimmt zu	nimmt zu	konstant
bei isothermer Behandlung ($T = 680 \text{ }^\circ\text{C}$)	Tendenz zur Kristallisation	keine Änderung	keine Änderung	nimmt zu
	Zeit bis zur optischen Trübung	durchläuft Minimum	nimmt zu	nimmt ab
	Inkubationszeit Zeitregime 2, t_{2}	nimmt zu	nimmt zu	(nicht eindeutig, nimmt ggf. ab)
	$[\text{BO}_4] / ([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$	nimmt zu	nimmt ab	n. b.
	Phasenwachstumsrate	nimmt ab	nimmt ab	nimmt ab
bei Erhöhung T (bei $t = 120 \text{ h}$, für $T \leq T_{\text{opt}}$)	$[\text{BO}_4] / ([\text{BO}_3] + [\text{BO}_4])$	n. b.	keine Änderung	n. b.
	E_A / kJmol^{-1}	nimmt ab	nimmt ab	keine Änderung
	d_p / nm	nimmt ab	nimmt ab	nimmt ab
	Phasenwachstumsrate	nimmt ab	nimmt ab	nimmt ab

Anwendung der Ergebnisse zur Herstellung von Glasmonolithen mit Porengrößengradient durch Laminierung (chemisch modifizierter) NBS-Gläser

Durch die Laminierung von Gläsern unterschiedlichen Zusammensetzung können stabile, poröse Monolithe hergestellt werden, die in unterschiedlichen Bereichen unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Für Shirasu-Glas wurde so etwas bereits gezeigt [9] und die Anwendung in einem Membranemulsifikationsprozess getestet. Dabei konnte der Druckabfall durch die größeren Transportporen verringert werden, die Tröpfchengröße der Emulsion ist aber gleich zu den Vergleichsmaterialien, die eine uniforme Porengröße haben.

Die Ergebnisse dieser Arbeit können anwendungsorientiert verwendet werden. Betrachtet man z. B. folgendes Beispiel: Es soll ein makroporöses Glas hergestellt werden, das eine möglichst große Al_2O_3 -Konzentration in der SiO_2 -reichen Phase und damit hohe Azidität der Oberfläche des porösen Glases aufweisen soll. Aus den Ergebnissen kann nun abgeleitet werden, wie viel Al_2O_3 zum Glas zugesetzt werden sollte, damit eine maximale Menge Al_2O_3 in der Silica-Phase enthalten ist, ohne dass die Phasenseparation zuvor vollständig unterdrückt wird. Um die Menge an Al_2O_3 im Silicateskelett des porösen Materials noch weiter zu erhöhen, kann außerdem der Zusatz von CaO oder die Verwendung eines Shirasu-Glases sinnvoll sein. Außerdem lassen sich, wie erwähnt, geeignete Bedingungen der Phasenseparation (t , T_{opt}) ableiten, um Makroporen nach Thermobehandlung und selektiver Extraktion zu erhalten.

7 Ausblick

Die Ergebnisse sind geeignet, grundsätzliche Trends der Eigenschaftsänderungen in Abhängigkeit der Glaszusammensetzung und/oder den Bedingungen der Thermobehandlung zu identifizieren. Dennoch gibt es einige Punkte, die in weiterführenden Arbeiten eingehender untersucht werden sollten.

So erscheint es sinnvoll, die Eigenschaftsänderungen innerhalb und am Rand der Mischungslücke nochmals genauer zu betrachten. Gerade hier folgen die Eigenschaften keinem konstanten Trend und Eigenschaften, wie z. B. der T_g oder die Dichte können hier zusammensetzungsabhängige Extremwerte ausbilden. Zumindest die diskutierten Methoden zur Vorhersage solcher Eigenschaften beachten diese Eigenschaftsänderungen aber nicht. Durch die gezielte Messung solcher Eigenschaften für viele Gläser unterschiedlicher Zusammensetzungen über den gesamten Glasbildungsbereich des NBS-Systems untersucht werden. Dadurch wäre es möglich, in ternären Diagrammen Bereiche gleicher Glaseigenschaften einzutragen, ähnliche wie Inoue *et al.* [265], nur eben unter Berücksichtigung der Eigenschaftsänderungen innerhalb des Zusammensetzungsbereichs der Mischungslücke.

In dieser Arbeit wurde ein weiteres Zeitregime des Strukturwachstumsprozesses anschließend an die Ostwaldreifung gezeigt. Es wurden Mechanismus für dieses Stadium diskutiert, konnten aber noch nicht abschließend bewiesen werden. Die Anwendung von 3D-bildgebenden Verfahren könnten hier weitere Einblicke in den Strukturbildungsprozess geben. Denkbar wäre hier z. B. Computertomographische Analysen, am besten *in situ* während der Thermobehandlung, wie in [60]. Neben einer Überprüfung, ob es sich im Zeitregime 3.1 tatsächlich um Vergrößerung durch viskoses Fließen handelt, wie in [60, 281] beschrieben, könnte damit auch die Bildung der „Schichtporen“ genauer analysiert werden.

Gerade bei der Untersuchung des Einflusses verschiedener Zusätze auf die resultierenden Eigenschaften wurden in dieser Arbeit viele verschiedene Zusätze, aber nur wenige Zusammensetzungen je Zusatz untersucht. Da Shirasu-Gläser für besonders große Porendurchmesser bekannt sind, wurden v. a. solche Zusätze untersucht, die NBS-Gläser von Shirasu-Gläsern unterscheiden. Daraus lassen sich für solche Komponenten generelle Trends ableiten, erneut gibt es aber auch Gläsern, deren Eigenschaften unter bestimmten Bedingungen Extrema ausbilden. Gerade in diesem Zusammensetzungsbereich, aber auch generell, sollten weitere Gläser hergestellt werden, die die Ergebnisse ergänzen. So könnte dann auch deutlich gezeigt werden, dass die hier gezeigten Ergebnisse und aufgestellten Erklärungen zutreffen, warum es z. T. zu Extrema der Eigenschaften mit steigender Zusatzmenge kommt. Auch gibt es Zusätze, für die in der Literatur schon bekannt ist, dass sie das Phasenwachstum begünstigen können, wie z. B. F [164], P_2O_5 [295], V_2O_5 [68] oder MoO_3 [67, 296].

Es sei auch nochmal daran erinnert, dass der Austausch von Na_2O durch Li_2O in eigenen Arbeiten [132] zu Materialien mit einer sehr hohen Tendenz zur Kristallisation führte, auch, wenn zusätzlich Al_2O_3 zugesetzt wurde. Daraus lässt sich allerdings noch keine Allgemeingültigkeit ableiten, dass es auch Zusammensetzungen oder Behandlungsparameter gibt, die statt zur Kristallisation zur Bildung sehr großer Phasen führt. In dieser Arbeit wurden zur Vergleichbarkeit aber nur eine gewisse Auswahl an Zusammensetzungen und („extremen“) Behandlungsparametern untersucht. Weitere Untersuchungen von LBS und Na_2O - Li_2O - B_2O_3 - SiO_2 -Systemen könnten aber ggf. lohnenswert sein.

Auch Erdalkaliborosilicatgläser, zum Beispiel BBS-Gläser, könnten ein Zugang zu porösen Gläsern mit großen Phasendurchmessern sein [297, 298]. Durch die höheren Werte für T_{\max}

bzw. T_{krit} in diesen Glassystemen im Vergleich zu NBS-Glas können auch deutlich höhere Temperaturen zur Phasenseparation angewendet werden, wodurch der Diffusionskoeffizient der Glaskomponenten und damit die Phasenwachstumsrate erhöht werden könnte. Dabei sollten Gläser mit Zusätzen, oder Erdalkaliborosilicatgläser einerseits referenziert auf (ein oder mehrere) NBS-Gläser untersucht werden, wie in dieser Arbeit, aber auch die Zusammensetzung im modifizierten Glassystem verändert werden, um eine Verschiebung der Mischungslücke und T_{krit} mit einzubeziehen. Denn es ist anzunehmen, dass die Phasenwachstumsrate in jedem Glassystem für T_{opt} bei der kritischen Glaszusammensetzung am größten ist, da hier der Temperaturbereich der Mischungslücke am größten ist und T_{opt} deshalb anzunehmenderweise den höchsten Wert im Glassystem hat. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass mit einer Annäherung der Glaszusammensetzung an die kritische Zusammensetzung die größten Porendurchmesser realisiert werden konnten. Die Bestimmung der kritischen Glaszusammensetzung und von T_{opt} der Gläser mit dieser Zusammensetzung lässt also Rückschlüsse auf die maximale Phasenwachstumsrate in einem Glassystem zu, die dann auch miteinander verglichen werden könnte.

Literaturverzeichnis

- [1] J. Weitkamp, K.S.W. Sing, F. Schüth, „Handbook of porous solids“, 1. Edition, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [2] K. S. Sing, „Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity“ (Recommendations 1984), *Pure and applied chemistry*, Vol. 57 (4), 1985, S. 603-619.
- [3] T. Ohyama, Y.Y. Mauro, T. Tanaka, T. Hayashi, „Fluorescence-intensity changes in organic dyes impregnated in porous glass on exposure to NO₂“ *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol 59 (1), 1999, S. 16-20.
- [4] M.P. Xavier, B. Vallejo, M.D. Marazuela, M.C. Moreno-Bondi, F. Baldini, A. Falai, „Fiber optic monitoring of carbamate pesticides using porous glass with covalently bound chlorophenol red“, *Biosensors Bioelectronics*, Vol. 14, 2000, S. 895.
- [5] S.A. Gardezi, B. Joseph, „Performance Characteristics of Eggshell Co/SiO₂ Fischer-Tropsch Catalysts: A Modeling Study“, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 54 (33), 2015, S. 8080-8092.
- [6] P.R. Karandikar, Y.J. Lee, G. Kwak, M.H. Woo, S.J. Park, H.G. Park, K.W. Jun, „Co₃O₄@ Mesoporous Silica for Fischer-Tropsch Synthesis: Core–Shell Catalysts with Multiple Core Assembly and Different Pore Diameters of Shell“, *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 118 (38), 2014, S. 21975-21985.
- [7] R. Hayes, A. Ahmed, T. Edge, H. Zhang, „Core–shell particles: Preparation, fundamentals and applications in high performance liquid chromatography“, *Journal of chromatography A*, Vol. 1357, 2014, S. 36-52.
- [8] J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu, „Fabrication and application of inorganic hollow spheres“, *Chemical Society Reviews*, Vol. 40 (11), 2011, S. 5472-5491.
- [9] M. Kukizaki, M. Goto, „Preparation and characterization of a new asymmetric type of Shirasu porous glass (SPG) membrane used for membrane emulsification“, *Journal of membrane science*, Vol. 299 (1-2), S. 190-199.
- [10] (jpn.) 中島忠夫, 清水正高, „火山ガラスを原料にした多孔質ガラス (SPG) の製造と利用“, *鉱物学雑誌*, 第18巻 (第6号), 1988年11月, 393-403.
(engl.) T. Nakajima, M. Shimizu, „Preparation and Applications of Shirazu Porous Glass (SPG) from Volcanic Glass“, *Mineralogy Magazine*, Vol. 18 (6), 1988, S. 393-403.
- [11] A. Galarneau, A. Sachse, B. Said, C.H. Pelisson, P. Boscaro, N. Brun, L. Courthouex, N. Olivi-Tran, B. Coasne, F. Fajula, „Hierarchical porous silica monoliths: A novel class of microreactors for process intensification in catalysis and adsorption“ *Comptes Rendus Chimie*, Vol. 19 (1-2), 2016, S. 231-247.
- [12] M. Beller, A. Renken, R.A. van Santen, „Catalysis“, Weinheim: Wiley-VCH, 2012. ISBN 978-3-527-32349-4
- [13] J. Weitkamp, L. Puppe, „Catalysis and Zeoliths – Fundamentals and Applications“, 1. Edition, Heidelberg, Berlin: Springer-Verlag, 1999. ISBN 978-3-540-63650-2.
- [14] S. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schwab, T. Selvam, W. Schwieger, „Zeolitic materials with hierarchical porous structures“, *Advanced Materials*, Vol. 23 (22-23), 2011, S. 2602-2615.
- [15] J. Vernimmen, V. Meynen, P. Cool, „Synthesis and catalytic applications of combined zeolitic/mesoporous materials“, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, Vol. 2 (1), 2011, S. 785-801.
- [16] M.S. Holm, E. Taarning, K. Egeblad, C.H. Christensen, „Catalysis with hierarchical zeolites“, *Catalysis Today*, Vol. 168 (1), 2011, S. 3-16.
- [17] J.H. Chen, X.Y. Li, J.C. Rooke, Y.H. Zhang, X. Y. Yang, Y. Tang, F., S. Xiao, B.-L. Su, „Hierarchically structured zeolites: synthesis, mass transport properties and applications“, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22 (34), 2012, S. 17381-17403.
- [18] J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, „Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design“, *Chemical Society Reviews*, Vol. 37 (11), 2008, S. 2530-2542.
- [19] D. Verboekend, J. Pérez-Ramírez, „Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication“, *Catalysis Science & Technology*, Vol. 1 (6), 2011, S879-890.
- [20] A. Galarneau, J. Iapichella, K. Bonhomme, F. Di Renzo, P. Kooyman, O. Terasaki, F. Fajula, „Controlling the morphology of mesostructured silicas by pseudomorphic transformation: a route towards applications“ *Advanced Functional Materials*, Vol. 16 (13), 2006, S. 1657-1667.
- [21] T. Martin, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, D. Plee, „Morphological control of MCM-41 by pseudomorphic synthesis“, *Angewandte Chemie*, Vol. 114 (14), 2003, S. 2702-2704..
- [22] H. Uhlig, M.L. Gimpel, A. Inayat, R. Glaeser, W. Schwieger, W.-D. Einicke, D. Enke, „Transformation of porous glasses into MCM-41 containing geometric bodies“, *Microporous and mesoporous materials*, Vol. 182, 2013, S. 136-146.
- [23] A. Inayat, B. Reinhardt, H. Uhlig, W.-D. Einicke, D. Enke, „Silica monoliths with hierarchical porosity obtained from porous glasses“, *Chemical Society Reviews*, Vol. 42 (9), 2013, S. 3753-3764.

- [24] W.-D. Einicke, D. Enke, M. Dvoyashkin, R. Valiullin, R. Gläser, „The mechanism of pseudomorphic transformation of spherical silica gel into MCM-41 studied by PFG NMR diffusometry“, *Materials*, Vol. 6 (9), 2013, S. 3688-3709.
- [25] K. Nakanishi, „Pore structure control of silica gels based on phase separation“, *Journal of Porous Materials*, Vol. 4 (2), 1997, S. 67-112.
- [26] R.D. Shoup, „Controlled pore silica bodies gelled from silica sol-alkali silicate mixtures“, *Colloid and interface science*, 2012, S. 63-69.
- [27] R.D. Shoup, W.J. Wein, U.S. Patent 4.059.658, 1977.
- [28] T. Nakashima, Y. Kuroki, „Study on preparation and application of porous-glass from volcanic ashes, Shirasu. 1. Effects of the composition and heat-treatment on the phase-separation of Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Al₂O₃-CaO glass prepared from volcanic ashes“, *Nippon Kagaku Kaishi* (engl. *Japanese studies*), Vol. 8, 1981, S. 1231-1238.
- [29] M. Kukizaki, T. Nakashima, „Acid leaching process in the preparation of porous glass membranes from phase-separated glass in the Na₂O-CaO-MgO-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ system“, *Membrane*, Vol. 29 (5), 2004, S. 301-308.
- [30] W. Vogel, „Glaschemie“, 2. Edition, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1979.
- [31] F. Janowski, W. Heyer, „Poröse Gläser – Herstellung, Eigenschaften und Verwendung“, Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982.
- [32] O. V. Mazurin: „Phase separation in glass“, Amsterdam: North-Holland, 1984
- [33] F. Janowski, D. Enke, Porous glasses“ in: J. Weitkamp, K.S.W. Sing, F. Schüth „Handbook of porous solids“, 1. Edition, Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- [34] D. Enke, F. Janowski, W. Schwieger, „Porous glasses in the 21st century – a short review“, *Microporous and mesoporous materials*, Vol. 60 (1-3), 2003, S. 19-30.
- [35] J.W. Cahn, J.E. Hilliard „Free energy of a nonuniform system. III. Nucleation in a two-component incompressible fluid“ *The Journal of chemical physics*, Vol. 31 (3), 1959, S. 688-699.
- [36] H.P. Hood, M.E. Nordberg ME, U.S. Patent 2.106.744, 1934.
- [37] W. Haller, „Rearrangement kinetics of the liquid-liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts“ *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 42 (2), 1965, S. 686-693.
- [38] W.F. Du, K. Kuraoka, T. Akai, T. Yazawa, „Study of Al₂O₃ effect on structural change and phase separation in Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glass by NMR“, *Journal of materials science*, Vol. 35 (19), 2000, 4865-4871.
- [39] H. Miyoshi, D. Chen, H. Masui, T. Yazawa, T. Akai, „Effect of calcium additive on structural changes under heat treatment in sodium borosilicate glasses“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 345, 2004, S. 99-103.
- [40] H.P. Hood, M.E. Nordberg, U.S. Patent 2.215.039, 1940.
- [41] M.E. Nordberg, „Properties of some Vycor-brand glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 27 (10), 1944, S. 299-305.
- [42] T.H. Elmer, I.D. Chapman, M.E. Nordberg, „Changes in Length and Infrared Transmittance During Thermal Dehydration of Porous Glass at Temperatures up to 1200°“, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 66 (8), 1962, S. 1517-1519.
- [43] T.H. Elmer, I.D. Chapman, M.E. Nordberg, „Changes in infrared transmittance of fluorine-containing porous glass on heating“, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 67 (10), 1963, S. 2219-2222.
- [44] A. Inayat, B. Reinhardt, J. Herwig, C. Küster, H. Uhlig, S. Krenkel, E. Rädlein, D. Enke, „Recent advances in the synthesis of hierarchically porous silica materials on the basis of porous glasses“, *New Journal of Chemistry*, Vol. 40 (5), 2016, S. 4095-4114.
- [45] G. Toquer, C. Delchet, M. Nemeč, A. Grandjean, „Effect of leaching concentration and time on the morphology of pores in porous glasses“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 357 (6), 2011, S. 1552-1557.
- [46] K. Eguchi, K. Tasaka, S. Tarumi, „Effect of Composition on the Heat-Treatment Time for Phase-Separating Borosilicate Glasses and the Time for Leaching the Separated Glasses“, *窯業協会誌 (Yogyo-Kyokai-Shi)*, engl. *Journal of the Ceramic Association of Jap.*, Vol. 77 (9), 1969, S. 301-309.
- [47] W. Haller, D.H. Blackburn, F.E. Wagstaff, R.J. Charles, „Metastable immiscibility surface in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 53 (1), 1970, S. 34-39.
- [48] J.H. Simmons, S.A. Mills, A. Napolitano, „Viscous flow in glass during phase separation“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 57 (3), 1974, S. 109-117.
- [49] T. Takamori, M. Tomozawa, „Swelling of Microporous High-Silica Glasses“. *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 65 (8), 1982, S. c127-c128.
- [50] M. Tomozawa, T. Takamori, „Effect of phase separation on HF etch rate of borosilicate glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 60 (7-8), 1977, S. 301-304.
- [51] R. J. Charles, „Phase separation in borosilicate glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 47 (11), 1964, S. 559-563.
- [52] W. Skatulla, W. Vogel, H. Wessel, „Über Phasentrennung und Borsäureanomalie in einfachen Natriumborat und technischen Alkaliborosilikatgläsern“, *Silikatechnik*, Vol. 9, 1957, S. 51-62.

- [53] A. Flügel, C. Rüssel, „Kinetics of phase separation in a 6.5 Na₂O · 33.5 B₂O₃ · 60 SiO₂ glass“, *Glass science and technology (Frankfurt)*, Vol. 73 (3), 2000, S. 73-78.
- [54] D. Enke, F. Friedel, F. Janowski, T. Hahn, W. Gille, R. Müller, H. Kaden, „Ultrathin porous glass membranes with controlled texture properties“, In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 144, 2002, S. 347-354.
- [55] H. Tanaka, „Viscoelastic phase separation“, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 12 (15), 2000, S. R207-R264.
- [56] J. Bartels, J. Schmelzer, „Kinetics of First-Order Phase Transitions in Condensed Systems“, *physica status solidi (a)*, Vol. 132 (2), 1992, 361-370.
- [57] I.M. Lifshitz, V.V. Slyozov, „The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 19 (1-2), 1961, S. 35-50.
- [58] T.N. Vasilevskaya, N.S. Andreev, „Experimental small-angle X-ray scattering investigation of initial stages of the spinodal decomposition in model sodium silicate glasses“, *Physics of the Solid State*, Vol. 53 (11), 2011, S. 2250-2262.
- [59] T.N. Vasilevskaya, „Evolution of the heterogeneous structure of model sodium silicate glasses during binodal decomposition: X-ray small-angle scattering investigation“, *Physics of the Solid State*, Vol. 56 (4), 2014, S. 771-779.
- [60] D. Bouttes, O. Lambert, C. Claireaux, W. Woelffel, D. Dalmas, E. Guillard, P. Lhuissier, L. Salvo, E. Boller, D. Vandembroucq, „Hydrodynamic coarsening in phase-separated silicate melts“, *Acta Materialia*, Vol. 92, 2015, S. 233-242.
- [61] J. Schmelzer, R. Pascova, I. Gutzow, „Cluster growth and Ostwald ripening in viscoelastic media“, *physica status solidi (a)*, Vol. 117 (2), 1990, S. 363-375.
- [62] M. Yamane, Y. Asahara, „Glasses for Photonics“, 1. Edition, Cambridge: Cambridge University Press, 2000.
- [63] N. Saupe, Masterarbeit, Universität Leipzig, 2014.
- [64] S.V. Stolyar, M.Y. Konon, I.A. Drozdova, I.N. Anfimova, „Criterion for Estimating the Number of Phases in Phase-separated Glass of the Na₂O-K₂O-B₂O₃-SiO₂ System by Dilatometric Analysis“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 40 (3), 2014, S. 298-302.
- [65] V.I. Aver'yanov, N.P. Danilova, „Effect of aluminium, gallium and lanthanum oxides on the liquidation structure of sodium silicate and borosilicate glasses“, *Izv. Akad. Nauk SSSR (engl. „Proceedings of the USSR Academy of Science“)*, *Neorg. Mater.*, Vol. 10, 1974, S. 897-901.
- [66] J.V. Smith, „A review of the Al-O and Si-O distances“, *Acta Crystallographica*, Vol. 7 (6-7), 1954, S. 479-481.
- [67] Y. Kawamoto, K. Clemens, M. Tomozawa, „Effects of MoO₃ on phase separation of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 64 (5), 1981, S. 292-296.
- [68] Z. Chaowu, Y. Ruilun, „Effects of V₂O₅ on Phase Separation and Leaching of Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 112 (1-3), 1989, S. 244-250.
- [69] P. Zhao, S. Kroeker, J.F. Stebbins, „Non-bridging oxygen sites in barium borosilicate glasses: results from ¹¹B and ¹⁷O NMR“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 276 (1-3), 2000, S. 122-131.
- [70] D. Enke, F. Janowski, W. Gille, W. Schwieger, „Structure and texture analysis of colloidal silica in porous glasses“, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 187, 2001, S. 131-139.
- [71] L.S. Du, J.F. Stebbins, „Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution ¹¹B, ²⁷Al and ¹⁷O NMR study“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351 (43-45), 2005, S. 3508-3520.
- [72] D. Dalmas, A. Lelarge, D. Vandembroucq, „Quantitative AFM analysis of phase separated borosilicate glass surfaces“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 353 (52-54), 2007, S. 4672-4680.
- [73] S. H. Hyun, K.S. Cheon, W.S. Song, „Effects of additives on the phase separation and the chemical durability of sodium borosilicate glasses“, *J. Korean Ceram. Soc.*, Vol. 25, 1988, S. 173-183.
- [74] D. Ehrh, H. Reiss, W. Vogel, „Einbau und Verteilung von Fe₂O₃ auf die Mikrophasen in Grundgläsern des Systems Na₂O-B₂O₃-SiO₂“, *Silikatechnik*, Vol. 27 (9), 1976, S. 304-309.
- [75] J.E. Shelby, „Introduction to Glass Science and Technology“, 2. Edition, Cambridge: RSC, 2005.
- [76] W.H. Zachariasen, „The Atomic Arrangement in Glass“, *J. Am. Chem. Soc.* 54, 1932, S. 3841-3851.
- [77] B.E. Warren, „Summary of work on atomic arrangement in glass“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 24 (8), 1941, S. 256-261.
- [78] H. Eyring, „Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates“, *The Journal of chemical physics*, Vol. 4 (4), 1936, S. 283-291.
- [79] J. Hirschfelder, D. Stevenson, H. Eyring, „A theory of liquid structure“, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 5 (11), 1937, S. 896-912.
- [80] J.E. Lennard-Jones, A.F. Devonshire, „Critical phenomena in gases-I. Proceedings of the Royal Society of London“, *Series A - Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 163 (912), 1939, S. 53-70.

- [81] D. Turnbull, M.H. Cohen, „Concerning reconstructive transformation and formation of glass“, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 29 (5), 1958, S. 1049-1054.
- [82] M.H. Cohen, D. Turnbull, „Molecular transport in liquids and glasses“, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 31 (5), 1959, S. 1164-1169.
- [83] D. Turnbull, M.H. Cohen, „Free-volume model of the amorphous phase: glass transition“, *The Journal of chemical physics*, Vol. 34 (1), 1961, S. 120-125.
- [84] J.H. Gibbs, E.A. DiMarzio, „Nature of the glass transition and the glassy state“, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 28 (3), 1958, S. 373-383.
- [85] V.M. Goldschmidt, „Geochemische Verteilungsprozesse der Elemente I: Math-Naturwiss. Kl. 8“, Oslo: Skrifter Norske Videnskaps Akad, 1926.
- [86] L. Pauling, The principles determining the structure of complex ionic crystals. *Journal of the american chemical society*, Vol. 51 (4), 1959, S. 1010-1026.
- [87] L. Pauling, „The nature of the chemical bond. IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms“, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 54 (9), 1932, 3570-3582.
- [88] F. Matossi, „Effektive Ladung und Ionizität einer Bindung“, *Zeitschrift für Naturforschung A*, Vol. 14 (9), 1959, S. 791-792.
- [89] A. Dietzel, „Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten“, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, 48(1), 1942, S. 9-23 und „Glasstruktur und Eigenschaften“, *Glastechnische Berichte*, Vol. 22, 1942, S. 212-242.
- [90] R. Guo, C.T. Brigden, S. Gin, S.W. Swanton, I. Farnan, „The effect of magnesium on the local structure and initial dissolution rate of simplified UK Magnox waste glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 497, 2018, S. 82-92.
- [91] H. Scholze, „Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften“, 2. Edition, Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1977.
- [92] R. Conradt, „Vorlesung Werkstoffkunde Glas, Kapitel 2: Glaschemie“, RWTH Aachen (Stand: 10.2010).
- [93] U. Fotheringham, M. Schneider, O. Hochrein, S. Biedenbender, S. Lauer, M. Kluge, M.-L. Reich, Patent DE102012207424, 2013.
- [94] A. Paul, „Chemistry of Glasses“, London: Chapman and Hall Ltd., 1982. ISBN 9780412230202
- [95] G. Valitutti, G. Valitutti, A. Tifi, A. Gentile, „La Idee della chimica“ (2. Edition), Bologna: Zanichelli editore S.p.A, 2009. ISBN 9788808136992
- [96] G.N. Greaves, „EXAFS and the structure of glass“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 71 (1-3), 1985, S. 203-217.
- [97] G.N. Greaves, K.L. Ngai, „Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses“, *Physical Review B*, Vol. 52 (9), 1995, S. 6358–6380.
- [98] J.F. Poggemann, G. Heide, G.H. Frischat, „Direct view of the structure of different glass fracture surfaces by atomic force microscopy“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 326, 2003, S. 15-20.
- [99] Z.H. Jiang, Q.Y. Zhang, „The structure of glass: A phase equilibrium diagram approach“, *Progress in Materials Science*, Vol. 61, 2014, S. 144-215.
- [100] J.E. Shelby, „Thermal expansion of alkali borate glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 66 (3), 1983, S. 225-227.
- [101] G.N. Greaves, S. Sen, „Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids“, *Advances in physics*, Vol. 56 (1), 2007, S. 1-166.
- [102] D.E. Day, „Mixed alkali glasses – their properties and uses“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 21 (3), 1976, S. 343-372.
- [103] M.D. Ingram, „Ionic conductivity in glass“, *Physics and Chemistry of glasses*, Vol. 28 (6), 1978, S. 215-234.
- [104] B.M. Schulz, Dissertation Martin-Luther-Universität, 2000.
- [105] M.D. Ingram, „The mixed alkali effect revisited – new look at an old problem“, *Glastechnische Berichte*, Vol. 67 (6), 1994, S. 151-155.
- [106] M.D. Ingram, „A new mechanism of ionic conduction in glass“, *Materials chemistry and physics*, Vol. 23 (1-2), 1989, S. 51-61.
- [107] A. Bunde, K. Funke, K., M.D. Ingram, „A unified site relaxation model for ion mobility in glassy materials“, *Solid State Ionics*, Vol. 86, 1996, S. 1311-1317.
- [108] J.E. Davidson, M.D. Ingram, A. Bunde, K. Funke, „Ion hopping processes and structural relaxation in glassy materials“, *Journal of non-crystalline solids*, 203, 1996, S. 246-251.
- [109] Y.T. Shih, J.H. Jean, „Mixed modifier effect in lithium-calcium borosilicate glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 100 (12), 2017, S. 5482-5489.
- [110] K. Griebenow, C.B. Bragatto, E.I. Kamitsos, L. Wondraczek, „Mixed-modifier effect in alkaline earth metaphosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 481, 2018, S. 447-456.

- [111] M.T. Rinke, H. Eckert, „The mixed network former effect in glasses: solid state NMR and XPS structural studies of the glass system $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{BPO}_4)_{1-x}$ “, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13 (14), 2011, S. 6552-6565.
- [112] B. Raguene, G. Tricot, G. Silly, M. Ribes, A. Pradel, „The mixed glass former effect in twin-roller quenched lithium borophosphate glasses“, *Solid State Ionics*, Vol. 208, 2012, S. 25-30.
- [113] D. Palles, B. Raguene, G. Silly, M. Ribes, G. Tricot, A. Pradel, E.I. Kamitsos, „Mixed glass former effect in ultra-fast-quenched lithium borophosphate glasses by infrared spectroscopy“, Poster, 9th Borates and 2nd Phosphates Conference, Oxford, 2017.
- [114] A.C. Wright, S.A. Feller, A.C. Hannon, „Borat glasses, crystals and melts: Proceedings of the 2nd International Conference on Borate Glasses, Crystals, and Melts, Abingdon, United Kingdom“, Sheffield: The Society of Glass Technology, 1997.
- [115] G.E. Jellison Jr., B.J. Bray, „A structural interpretation of B^{10} and B^{11} NMR spectra in sodium borate glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 29 (2), 1987, S. 187-206.
- [116] S.A. Feller, W.J. Dell, B.P. Bray, „ ^{10}B NMR studies of lithium borate glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 51 (1), 1982, S. 21-30.
- [117] P.J. Bray, J.F. Emerson, D. Lee, S.A. Feller, D.L. Bain, D.A. Feil, „NMR and NQR studies of glass structure“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 129 (1-3), 1991, S. 240-248.
- [118] J. Bischof, B.E. Warren, „X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass“ *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 21 (8), 1983, S. 287-293.
- [119] E.J. Gooding, W.E.S. Turner, „Study of the Series of Glasses Containing Sodium Oxide, Boric Oxide, and Silica“, *Soc. Glass Technol.*, Vol. 18 (69), 1934, S. 32-66.
- [120] J. Scheerer, W. Müller-Warmuth, H. Dutz, „Magnetische Kernresonanzuntersuchungen an Alkali-Borosilikatglasern“, *Glastechnische Berichte*, Vol. 46 (6), 1973, S. 109-112.
- [121] M.E. Milberg, J.G. O'Keefe, R.A. Verhelstand H.O. Hopper, „Boron coordination in sodium borosilicate glasses“, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 13 (3), 1972, S. 79-84.
- [122] G.O. Karapetyan, D.M. Yudin, „Electron Paramagnetic Resonance study of the effect of ionizing radiation on glasses belonging to the $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ system“, *Soviet Physics-Solid State*, Vol. 4 (10), 1963, S. 1943-1949.
- [123] W.J. Dell, P.J. Bray, S.Z. Xiao, „ ^{11}B NMR studies and structural modeling of $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glasses of high soda content“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 58 (1), 1983, S. 1-16.
- [124] C. Holbrook, S. Chakraborty, S. Ravindren, P. Boolchand, J.T. Goldstein, C.E. Stutz, „Topology and glass structure evolution in $(\text{BaO})_x(\text{B}_2\text{O}_3)_{32}(\text{SiO}_2)_{68}(100-x)$ ternary – evidence of rigid, intermediate, and flexible phases. *The Journal of chemical physics*, Vol. 140 (14), 2014, S. 144506-144506.
- [125] Y.H. Yun, P.J. Bray, „Nuclear magnetic resonance studies of the glasses in the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 27 (3), 1978, S. 363-380.
- [126] L.A. Gorelova, S.K. Filatov, M.G. Krzhizhanovskaya, R.S. Bubnova, „High temperature behaviour of danburite-like borosilicates $\text{MB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (M= Ca, Sr, Ba)“, *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, Vol. 56 (5), 2015, 189-196.
- [127] G.O. Karapetyan, V.V. Loboda, D.K. Tagantsev, „Influence of ion exchange on liquid–liquid phase separation in alkali borosilicate glasses: effect of ion-exchange-induced metastable glass homogenization“ *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 270 (1-3), 2000, S. 154-162.
- [128] P. Taylor, D.G. Owen, „Liquid Immiscibility in the System $\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ “, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 64 (11), 1981, S. C-158-C-159.
- [129] E. Riedel, „Allgemeine und Anorganische Chemie“, 10. Auflage, Berlin New York, de Gruyter Studium, 2010. ISBN: 978-3110227819
- [130] I.G. Polyakova, E.V. Tokareva, „Alkali borosilicate systems: phase diagrams and the structure of glass“, in: „Borat glasses, crystals and melts: Proceedings of the 2nd International Conference on Borate Glasses, Crystals, and Melts, Abingdon, United Kingdom“, Sheffield: The Society of Glass Technology, 1997, S. 223-230.
- [131] I.G. Polyakova, „Alkali borosilicate systems: phase diagrams and properties of glasses“, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 41 (5), 2000, S. 247-258.
- [132] T.I. Kwindt, S. Koppka, S.A.H. Sander, R. Kohns, D. Enke, „Effect of Al_2O_3 on phase separation and microstructure of $\text{R}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ glass system (R= Li, Na)“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 531, 2020, S. 119849(1-12).
- [133] W.E.S. Turner, F. Winks, „The influence of boric oxide on the properties of chemical and heat-resisting glasses. Part II. The resistance to chemical reagents“, *J. Soc. Glass Tech*, 10, 1926, S. 102-113.
- [134] W. Vogel, E. Ehrh, „25 Jahre Glaschemie in Jena“, *Z. Chemie*, Vol. 14 (10), 1974, S. 396-404.
- [135] M. Allibert, R. Para, C. Saint-Jours, M. Tmar, „Slag Atlas“, 2. Edition, Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 1995.
- [136] G.W. Morey, N.L. Bowen, „The binary system sodium metasilicate-silica“, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 28 (11), 2002, S. 1167-1179.

- [137] (jpn:) 森本繁樹, „溶出処理中の多孔質ガラスの割れ“, *日本セラミックス協会学術論文誌*, Vol. 98 (1143), 1990, p. 1206-1209.
(engl.): S. Morimoto, J.D. Mackenzie, „Cracking of porous glass during leaching“, *J. Ceram. Soc. Japan*, Vol. 98 (1143), 1990, S. 1206-1209.
- [138] W. Vogel, „Phase separation in glass“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 25 (1-3), 1977, S. 170-214.
- [139] W. Haller, „Chromatography on glass of controlled pore size“ *Nature*, Vol. 206 (4985), 1965, S. 693-696.
- [140] W. Haller, P.B. Macedo, „Origin of phase connectivity in microheterogeneous glasses“, *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 9 (5), 1968, S. 153-155.
- [141] P. Huber, K. Knorr, „Adsorption-desorption isotherms and x-ray diffraction of Ar condensed into a porous glass matrix“, *Physical Review B*, Vol. 60 (18), 1999, S. 12657-12665.
- [142] A.B. Shlekhin, A.G. Dixon, Y.H. Ma, „Adsorption, diffusion and permeation of gases in microporous membranes. III. Application of percolation theory to interpretation of porosity, tortuosity, and surface area in microporous glass membranes“, *Journal of membrane science*, Vol. 83 (2), 1993, S. 181-198.
- [143] F. Janowski, W. Heyer, F. Wolf, „Dehydrocyclization of C₆-C₈ paraffins over platinum on porous glasses with bidisperse pore size distribution“, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, Vol. 8 (4), 1978, S. 437-441.
- [144] Y. Matsumura, K. Kuraoka, T. Yazawa, M. Haruta, „Production of carbon monoxide and hydrogen by methanol decomposition over nickel dispersed on porous glass“, *Catalysis today*, Vol. 45 (1-4), 1998, S. 191-196.
- [145] T. Takahashi, S.I. Iwashita, Y. Yanagimoto, T. Kai, „Hydrogenation of 1-hexenes and 1-octenes over nickel catalyst supported on porous glass prepared from borosilicate glass“, *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 14 (6), 1997, S. 459-463.
- [146] F. Wolf, F. Janowski, W. Heyer, „Zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen an Katalysatoren des Systems poröses Glas-Metall“, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, Vol. 432 (1), 1977, S. 242-248.
- [147] D.H. Kim, W.T. Kim, E.S. Park, N. Mattern, J. Eckert, „Phase separation in metallic glasses“, *Progress in Materials Science*, Vol. 58 (8), 2013, S. 1103-1172.
- [148] J.W. Cahn, „Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems“, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 42 (1), 1965, S. 93-99.
- [149] J.W. Cahn, „Spinodal decomposition“, *Trans. Metal. Soc. AIME.*, Vol. 242, 1968, S. 166-180.
- [150] V.N. Filipovich, „Izsk Akad Nauk SSSR“ (engl. „Proceedings of the USSR Academy of Science“), *Neorg. Mater.*, Vol. 3 (993), 1967, S. 1192.
- [151] N.S. Andre'ev, O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits, G.P. Roskova, V.N. Filipovic, „Javlenie Liknacji v Steklach“ (engl. „The Phenomenon of Lectification in Glasses“), Leningrad: Nauka, 1974.
- [152] B.R. Wheaton, A.G. Clare, „Evaluation of phase separation in glasses with the use of atomic force microscopy“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 353 (52-54), 2007, S. 4767-4778.
- [153] T. Yazawa, K. Kuraoka, T. Akai, N. Umesaki, W.F. Du, „Clarification of phase separation mechanism of sodium borosilicate glasses in early stage by nuclear magnetic resonance“, *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 104 (9), 2000, S. 2109-2116.
- [154] M. Tomozawa, R.K. MacCrone, H. Herman, „Study of Phase Separation of Na₂O-SiO₂ Glass by X-Ray Small Angle Scattering“, *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 11 (5), 1970, S. 136.
- [155] W.A. Weyl, E.C. Marboe, „The constitution of glasses (Part 1-2)“, New York London: Interscience Publishers, 1962.
- [156] W. Vogel, W. Schmidt, L. Horn, *Z. Chem.* 9 (5), 1969, S. 401-440.
- [157] W. Vogel, „Über Phasentrennung im Glas“, Symposium sur la fusion du verre, Brüssel: Union Scientifique Continentale du Verre, 1958, S. 741ff.
- [158] K. Kühne, W. Skatulla, *Silikattechnik*, Vol. 10 (3), 1959, S. 105-119.
- [159] W. Vogel, „Struktur der Gläser vom Vycor-Typ im Glassystem Na₂O-B₂O₃-SiO₂“, *Silikattechnik*, Vol. 9, 1958, S. 323.
- [160] W. Vogel, „Struktur und Kristallisation der Gläser“ (2. Auflage), Leipzig: VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1971.
- [161] W. Vogel, *Centr. Glass Cer. Res. Inst. Bull.*, Vol. 2-3, 1975, S. 95-107.
- [162] W. Vogel, H. Reiss, R. Wendler, J. Seifert, *Kongressband X. ICG in Tokio*, 1974, S. 12/47-12/54.
- [163] O.S. Molchanova, „The region of anormal glasses in the system Na₂O-SiO₂-B₂O₃“, *Steklo i Keramika*, Vol. 20 (9), 1963, S. 39-43, Übersetzung in: G. Peckham, „From the Foreign Journals“, *Glass Ceram.*, Vol. 20, 1963, S. 502-507.
- [164] A. Einstein, „Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen“, *Annalen der Physik*, Vol. 17, 1905, S. 549, in: *Annalen der Physik*, Vol. 14 (S1 1), 2005, S. 182-193.

- [165] E. Heidenreich, R. Ehrh, F.D. Doenitz, W. Vogel, „Der Einfluss von Fluor auf Phasentrennung, Kristallisation und Eigenschaften von Gläsern im MgO-Al₂O₃-SiO₂-System“, *Silikatechnik*, Vol. 27, 1976, S. 402-405.
- [166] S.V. Stolyar, I.N. Anfimova, „A dilatometric study of phase separation in sodium borosilicate glass with phosphorus and fluorine additions“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 37 (3), 2011, S. 290-292.
- [167] T.V. Antropova, I. Drozdova, I. Kukhtevich, A. Evstrapov, N. Esikova, „Application of high resolution microscopy and optical spectroscopy for study of phase separation in phosphorus-and fluorine-containing sodium borosilicate glasses“, *Optica applicata*, Vol. 40 (2), 2010, S. 293-304.
- [168] G. Walter, R. Kranold, D. Enke, G. Goerigk, „Small-angle X-ray scattering characterization of porous glasses“, *Journal of applied crystallography*, Vol. 36 (3), 2003, S. 592-596.
- [169] R. Pascova, I. Gutzow, „Modelluntersuchung zum Bildungsmechanismus fototroper Silberhalogenidphasen in Gläsern“, *Glastechnische Berichte*, Vol. 56 (12), 1983, S. 324-330.
- [170] R. Pascova, I. Gutzow, J. Schmelzer, „A model investigation of the process of phase formation in photochromic glasses“, *Journal of Materials Science*, Vol. 25 (2), 1990, S. 921-931.
- [171] A.J. Ardell, „The effect of volume fraction on particle coarsening: theoretical considerations“, *Acta metallurgica*, Vol. 20 (1), 1972, S. 61-71.
- [172] C. Wagner, „Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)“, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Vol. 65 (7-8), 1961, S. 581-591.
- [173] J. R. Frade, „Kinetics of nucleation and growth: Part I Reaction controlled growth“, *Journal of materials science*, Vol. 28 (24), 1993, S. 6715-6718.
- [174] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, Michael, „Physics and chemistry of interfaces“, New York: John Wiley & Sons, 2004. ISBN: 978-3-527-60231-5
- [175] G.G. Wicks, L.K. Heung, R.F. Schumacher, „Microspheres and microworlds“, *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 87 (6), 2008, S. 23–27.
- [176] G.B. Stephenson, „Spinodal decomposition in amorphous systems“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 66 (3), 1984, S. 393-427.
- [177] Y. Mori, K. Eguchi, A. Noda, T. Uetsuki, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho* (dt. *Quartalsberichte des Instituts für industrielle Technik Osaka*), Vol. 11, 1960, S. 108.
- [178] R.W. Haskell, „Introduction to the thermodynamics of spinodal decomposition“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 56 (7), 1973, S. 355-360.
- [179] H. Othman, H. Elkholy, M.R. Cicconi, D. Palles, D. deLigny, E.I. Kamitsos, D. Möncke, „Spectroscopic study of the role of alkaline earth oxides in mixed borate glasses-site basicity, polarizability and glass structure“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 533, 2020, S. 119892.
- [180] Q.J. Zheng, R.E. Youngman, C.L. Hogue, J.C. Mauro, M. Potuzak, M.M. Smedskjaer, Y.Z. Yue, „Structure of boroaluminosilicate glasses: Impact of [Al₂O₃]/[SiO₂] ratio on the structural role of sodium“, *Physical Review B*, Vol. 86 (5), 2012, S. 054203-054214.
- [181] R. Gresch, W. Müller-Warmuth, H. Dutz, „¹¹B and ²⁷Al NMR studies of glasses in the system Na₂O-B₂O₃-Al₂O₃ (‘‘NABAL’’)“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 21 (1), 1976, S. 31-40.
- [182] H. Yamashita, H. Yoshino, K. Nagata, H., Inoue, T. Nakajin, T. Maekawa, „Nuclear magnetic resonance studies of alkaline earth phosphosilicate and aluminoborosilicate glasses“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 270 (1-3), 2000, S. 48-59.
- [183] H. Yamashita, K. Inoue, T. Nakajin, H. Inoue, T. Maekawa, „Nuclear magnetic resonance studies of 0.139 MO (or M'2O) · 0.673 SiO₂ · (0.188– x) Al₂O₃ · x B₂O₃ (M= Mg, Ca, Sr and Ba, M'= Na and K) glasses“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 331 (1-3), 2003, S. 128-136.
- [184] N. Ollier, T. Charpentier, B. Boizot, G. Petite, „A structural approach by MAS NMR spectroscopy of mechanism occurring under β-irradiation in mixed alkali alumoborosilicate glasses“, *J. Phys.: Condens. Matter.*, Vol. 16, 2004, S. 7625-7635.
- [185] J.C. Chan, M. Bertmer, H. Eckert, „Site Connectivities in amorphous materials studied by double-resonance NMR of quadrupolar nuclei: high-resolution ¹¹B ↔ ²⁷Al spectroscopy of aluminoborate glasses“, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 121 (22), 1999, S. 5238-5248.
- [186] S. Omi, K.I. Katami, T. Taguchi, K. Kaneko, M. Iso, „Synthesis and applications of porous SPG (Shirasu Porous Glass) microspheres“, in: *Macromolecular Symposia*, Vol. 92 (1), Basel: Hüthig & Wepf Verlag, 1995, S. 309-320.
- [187] M. Kukizaki, „Large-scale production of alkali-resistant Shirasu porous glass (SPG) membranes: Influence of ZrO₂ addition on crystallization and phase separation in Na₂O–CaO–Al₂O₃–B₂O₃–SiO₂ glasses; and alkali durability and pore morphology of the membranes“, *Journal of Membrane Science*, Vol. 360 (1-2), 2010, S. 426-435.
- [188] T. Nakashima, M. Shimizu, U.S. Patent 4.657.875, 1987.
- [189] N. Tadao, M. Shimizu, N. Toyama, (engl.) *Miyazaki Präfektur Industrial Research Institute scientific report*, Vol. 30, 1985, S. 23.

- [190] K. Ozawawa, H.B. Kim, H. Sakurai, K. Sakai, C. Kjellstrand, P. Ivanovich, in: "Progress in Artificial Organs 1985", Cleveland: ISAO Press, 1986.
- [191] A. Paul, „Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses“, *Phys. Chem. Glasses*, Vol. 6, 1965, S. 207-211.
- [192] R.W. Douglas, P. Nath, A. Paul, „Oxygen Ion Activity and its Influence on Redox Equilibrium in Glasses“, *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. 6 (6), 1965, S. 216-223.
- [193] Cochain, B., Neuville, D. R., Richet, P., Henderson, G. S., & Pinet, O. (2008). Determination of iron redox ratio in borosilicate glasses and melts from Raman spectra. *Atlante*, 2008, S. 1-7.
- [194] B. Cochain, D. R. Neuville, G. S. Henderson, C. A. McCammon, O. Pinet, P. Richet, Effects of the Iron Content and Redox State on the Structure of Sodium Borosilicate Glasses: A Raman, Mössbauer and Boron K-Edge XANES Spectroscopy Study, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 95 (3), 2012, S. 962–971.
- [195] A. Ciżman, E. Rysiakiewicz-Pasek, M. Krupiński, M. Konon, T. Antropova, M. Marszałek, „The effect of Fe on the structure and electrical conductivity of sodium borosilicate glasses“, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 19 (34), 2017, S. 23318-23324.
- [196] S.V. Nemilov and A. A. Zhilin, „Izv. Akad. Nauk SSSR“ (engl. „Proceedings of the USSR Academy of Science“), *Neorg. Mater.*, Vol. 11 (3), 1975, S. 525.
- [197] E. M. Milyukov, „Spectral absorption of phase-separating sodium borosilicate glasses colored with iron oxides“, *Journal of Applied Spectroscopy*, Vol. 32 (3), 1980, S. 299-301.
- [198] B. Cochain, D.R. Neuville, D. DeLigny, M. Malki, D. Testemale, O. Pinet, P. Richet, „Dynamics of iron-bearing borosilicate melts: Effects of melt structure and composition on viscosity, electrical conductivity and kinetics of redox reactions“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 373, 2013, S. 18-27.
- [199] Y. Oishi, R. Terai, H. Ueda, „Oxygen diffusion in liquid silicates and relation to their viscosity“ in: A.R. Cooper, A. Heuer (Eds.), „Mass Transport Phenomena in Ceramics“, New York: Plenum Publishing Corp., 1975.
- [200] R. Terai, Y. Oishi, „Self-diffusion of oxygen in soda-lime silicate glass“, *Glastechnische Berichte*, Vol. 50 (4), 1977, S. 68-73.
- [201] B. Cochain, D.R. Neuville, D. DeLigny, M. Malki, D. Testemale, O. Pinet, P. Richet, „Dynamics of iron-bearing borosilicate melts: Effects of melt structure and composition on viscosity, electrical conductivity and kinetics of redox reactions“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 373, 2013, S. 18-27.
- [202] B. Cochain, O. Pinet, P. Richet, „Diffusion of sodium ions driven by charge compensation as the rate-limiting step of internal redox reactions“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 365, 2013, S. 23-26.
- [203] A. Cizman, W. Bednarski, T.V. Antropova, O. Pshenko, E. Rysiakiewicz-Pasek, S. Waplak, R. Poprawski, „Structural, dielectric, thermal and electron magnetic resonance studies of magnetic porous glasses filled with ferroelectrics“, *Composites Part B: Engineering*, Vol. 64, 2014, S. 16-23.
- [204] T.V. Antropova, I.N. Anfimova, I.V. Golosovsky, Yu.A. Kibalin, A.A. Naberezhnov, N.I. Porechnaya, O.A. Pshenko, A.V. Filimonov, „Structure of magnetic nanoclusters in ferriferous alkali borosilicate glasses“, *Physics of the Solid State*, Vol. 54 (10), 2012, S. 2106-2111.
- [205] R. Harizanova, G. Völksch, C. Rüssel, „Microstructures formed during devitrification of $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ glasses“, *J Mater Sci*, Vol. 45, 2010, S. 1350-1353.
- [206] M. Tomozawa, G.M. Singer, R.K. MacCrone, J.T. Warden, „Mixed valence effect in phase separation of sodium borosilicate glasses“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 49 (1-3), 1982, S. 165-171.
- [207] M. Konon, T. Antropova, T., Kostyreva, I. Drozdova, I. Polyakova, „Leaching of phase-separated glasses in the $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ system“, *Chemine Technologija* (engl.) *Chemical Technology*, Vol. 67 (1), 2016, S. 7-12.
- [208] M.Y. Konon, S.V. Stolyar, I.G. Polyakova, I.A. Drozdova, L.N. Kurilenko, „Phase separation in the glasses of the $(8-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 22\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2$ system“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 42 (6), 2016, S. 631-634.
- [209] M.Y. Konon, S.V. Stolyar, „Electrical conductivity of glass of the $8\text{Na}_2\text{O}\cdot(22-x)\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ system“, *Glass Physics & Chemistry*, Vol. 41 (6), 2015, S. 665-667.
- [210] M.Y. Konon, S.V. Stolyar, L.F. Dikaya, I.G. Polyakova, I.A. Drozdova, T.V. Antropova, „Physicochemical properties of glasses of the $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ system in the $8\text{Na}_2\text{O}/70\text{SiO}_2$ section“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 41 (1), 2015, S. 116-121.
- [211] M.Y. Konon, S.V. Stolyar, I.A. Drozdova, I.G. Polyakova, L.F. Dikaya, „Phase-separated structure and properties of glasses in the $(16-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot 14\text{B}_2\text{O}_3\cdot 70\text{SiO}_2\cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3$ system“, *Glass Physics and Chemistry*, 43(5), 389-394.
- [212] K. Eguchi, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho* (dt. *Quartalsberichte des Instituts für industrielle Technik Osaka*, engl. *Osaka Industrial Technology Laboratory Report*), Vol. 355, 1980, S. 25-26.
- [213] M. Shinbo, „Leach-Out Process of Phase Separated Sodium Borosilicate Glas“, *窯業協会誌* (Yogyo-Kyokai-Shi, engl. *Journal of the Ceramic Association of Jap.*), Vol. 80 (7), 1972, p. 277-283

- [214] T. Takamori, M. Tomozawa, „HCl Leaching Rate and Microstructure of Phase-Separated Borosilicate Glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 61 (11-12), 1978, S. 509-512.
- [215] H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, 窯業協会誌 (*Yogyo-Kyokai-Shi*, engl. *Journal of the Ceramic Association of Jap.*), Vol. 91, 1983, S. 384-386.
- [216] H. Tanaka, T. Yazawa, K. Eguchi, H. Nagasawa, N. Matsuda, T. Einishi, „Precipitation of colloidal silica and pore size distribution in high silica porous glass“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 65 (2-3), 1984, S. 301-309.
- [217] G.W. McLellan, E.B. Shand, „Glass Engineering Handbook“ (3. Edition), New York: McGraw-Hill Book, 1984. ISBN: 978-0070448230
- [218] T. Yazawa, H. Tanaka, K. Eguchi, S. Yokoyama, „Novel alkali-resistant porous glass prepared from a mother glass based on the $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-RO-ZrO}_2$ (R= Mg, Ca, Sr, Ba and Zn) system“, *Journal of materials science*, Vol. 29 (13), 1994, S. 3433-3440.
- [219] W. Hummel, U. Berner, E. Curti, „Nagra/Psi Chemical Thermodynamic Data Base 01/01“, Verlag Universal-Publishers, 2002. ISBN: 1-58112-620-4
- [220] S. Morimoto, „Phase Separation of $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-RO-R}_2\text{O}$ Glasses“, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Vol. 98 (1142), 1990, S. 1093-1096.
- [221] Y.-S. Kim, Preparation and Characterisation of Porous Glass in $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System; Addition Effect of ZrO_2 and MgO “, *J. Korean Ceram. Soc.*, Vol. 32 (3), 1995, S. 385-393.
- [222] K. Eguchi, „The Glass Encyclopedia“, Sakai Sakuo, Asakura Shoten, 1985.
- [223] E.V. Ballou, M.I. Leban, T. Wydeven, „Stabilization of Porous Glass Hyperfiltration Membranes by Aluminium Chloride Solution“, *Nature Physical Science*, 229 (4), 1971, S. 123-124.
- [224] M.L. Nascimento, L.A. Souza, E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, „Can glass stability parameters infer glass forming ability?“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 351 (40-42), 2005, S. 3296-3308.
- [225] E.B. Ferreira, E.D. Zanotto, S. Feller, G. Lodden, J. Banerjee, T. Edwards, M. Affatigato, „Critical analysis of glass stability parameters and application to lithium borate glasses“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 94 (11), 2011, S. 3833-3841.
- [226] A. Fluegel, „Glass viscosity calculation based on a global statistical modelling approach“, *Glass Technology-European Journal of Glass Science and Technology Part A*, Vol. 48 (1), 2007, S. 13-30.
- [227] M.A. Mingsheng, N.I. Wen, W. Yali, W. Zhongjie, L.I.U. Fengmei, „The effect of TiO_2 on phase separation and crystallization of glass-ceramics in $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ system“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 354 (52-54), 2008, S. 5395-5401.
- [228] M. Kord, V.K. Marghussian, B. Eftekhari-Yekta, A. Bahrami, „Phase separation, crystallization and leaching of microporous glass ceramics in the $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ system“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355 (2), 2009, S. 141-147.
- [229] N. Karpukhina, R. G. Hill, R. V. Law, „Crystallisation in oxide glasses – a tutorial review“, *Chemical Society Reviews*, Vol. 43 (7), 2014, S. 2174-2186.
- [230] E.D. Zanotto, „Surface crystallization kinetics in soda-lime-silica glasses“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 129 (1-3), 1991, S. 183-190.
- [231] R.D. Uhlmann, „A kinetic treatment of glass formation. *Journal of Non-Crystalline Solids*“, Vol. 7 (4), 1972, S. 337-348.
- [232] E. Boulay, C. Ragoen, H. Idrissi, D. Schryvers, S. Godet, „Influence of amorphous phase separation on the crystallization behavior of glass-ceramics in the $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ system“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 384, 2014, S. 61-72.
- [233] W. Zheng, M. Lin, J. Cheng, „Effect of phase separation on the crystallization and properties of lithium aluminosilicate glass-ceramics“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 39 (2), 2013, S. 142-149.
- [234] H.J. Wang, B.T., Li, H.X. Lin, L. Luo, „Phase Separation, Crystallization, and Microwave Dielectric Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramic“, *International Journal of Applied Glass Science*, Vol. 7 (3), 2016, S. 328-336.
- [235] I. Alekseeva, O. Dymshits, M. Tsenter, A. Zhilin, „Influence of various alkali and divalent metal oxides on phase transformations in NiO-doped glasses of the $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ system“ *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 357 (11-13), 2011, S. 2209-2214.
- [236] S.R. Lacerda, J.M. Oliveira, R.N. Correia, M.H.V. Fernandes, „ TiO_2 -induced phase separation and crystallization in $\text{SiO}_2\text{-3CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5\text{-MgO}$ glass“, *Journal of non-crystalline solids*, Vol. 221 (2-3), 1997, S. 255-260.
- [237] A.M. Ferrari, C. Leonelli, G.C. Pellacani, C. Siligardi, „Effect of V_2O_5 addition on the crystallisation of glasses belonging to the $\text{CaO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ system“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 315 (1-2), 2003, S. 77-88.
- [238] H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, J.M. Ferreira, „The role of P_2O_5 , TiO_2 and ZrO_2 as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate-based glass“, *Journal of materials science*, Vol. 48 (2), 2013, S. 765-773.

- [239] J. Antonowicz, E. Jezierska, M. Kêdzierski, A.R. Yavari, L. Greer, P. Panine, M. Sztucki, „Early stages of phase separation and nanocrystallization in Al-rare earth metallic glasses studied using SAXS/WAXS and HRTEM methods“, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, Vol. 18, 2003, S. 454-458.
- [240] A. de Pablos-Martín, A. Durán, M.J. Pascual, „Nanocrystallisation in oxyfluoride systems: mechanisms of crystallisation and photonic properties“, *International materials reviews*, Vol. 57 (3), 2012, S. 165-186.
- [241] C. Lin, C. Bocker, C. Rüssel, „Nanocrystallization in oxyfluoride glasses controlled by amorphous phase separation“, *Nano letters*, Vol. 15 (10), 2015, S. 6764-6769.
- [242] C. Küster, Dissertation, Universität Leipzig, 2016.
- [243] <http://www.duran-group.com/de/ueber-duran/duran-eigenschaften.html> (Stand: 25.10.2018)
- [244] G. Meerlender, „Viskositäts-Temperaturverhalten des Standardglases I der DGG“, *Glastechn. Ber.*, Vol. 47 (1), 1974, S. 1-3.
- [245] http://www.hvg-dgg.de/fileadmin/dateien/verein/Standardglas_Ila.pdf (Stand: 25.10.2018)
- [246] Deutsches Institut für Normung e. V., ISO 7884-8:1998-02, Berlin: Beuth Verlag, 1998.
- [247] D. Ehart, R. Keding, „Electrical conductivity and viscosity of borosilicate glasses and melts“, *Physics and Chemistry of Glasses-European Journal of Glass Science and Technology Part B*, Vol. 50 (3), 2009, S. 165-171.
- [248] H.M. Rietveld, „The Rietveld method: a retrospection“, *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, Vol. 225 (12), 2010, S. 545-547.
- [249] A. Köthen, NETZSCH-Gerätebau GmbH, Selb, Deutschland, „Methoden der thermischen Analyse zur Materialcharakterisierung“, Seminar an der Universität Leipzig, 06.05.2015.
- [250] J. Wu, J.F. Stebbins, „Effects of cation field strength on the structure of aluminoborosilicate glasses: high-resolution ^{11}B , ^{27}Al and ^{23}Na MAS NMR“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 355 (9), 2009, S. 556-562.
- [251] R. Garcia-Serres, R.M. Davydov, T. Matsui, M. Ikeda-Saito, B.M. Hoffman, B.H. Huynh, „Distinct reaction pathways followed upon reduction of oxy-heme oxygenase and oxy-myoglobin as characterized by Mössbauer spectroscopy“, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 129 (5), 2007, S. 1402-1412.
- [252] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S. Sing, „Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)“, *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 87 (9-10), 2015, S. 1051-1069.
- [253] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, „Adsorption of gases in multimolecular layers“, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 60 (2), 1938, S. 309-319.
- [254] S. Lowell, J.E. Shields, M.A. Thomas, M. Thommes, „Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density“, 1. Auflage, Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. ISBN: 978-1-4020-2302-6
- [255] C. Colliex, „Elektronenmikroskopie“, Stuttgart: Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, 2008. ISBN: 978-3804723993
- [256] Y.I. Kolesov, M.S. Aslanova, T.G. Malashkina, I.K. Smirnov, „The mechanism of evaporation of boron compounds when E-type glass is melted“, *Steklo i Keramika (engl. Glass and Ceramics)*, 41(12), 1984, S. 519-522.
- [257] A. Flügel, A.K. Varshneya, D.A. Earl, T.P. Seward, D. Oksoy, „Improved composition-property relations in silicate glasses, part I: viscosity“, *Ceram. Trans*, Vol. 170, 2005, S. 129-143.
- [258] A. Flügel, „Viscosity Calculator“, <http://glassproperties.com> (Stand: 15.03.2014)
- [259] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compounds/Boric_oxide (Stand: 16.02.2019)
- [260] R.L. Frost, Z. Ding, H.D. Ruan, „Thermal analysis of goethite. Relevance to Australian indigenous art“, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 71 (3), 2003, S. 783-797.
- [261] M. Weiss, Dissertation, Universität Leipzig, 2017.
- [262] C.T. Moynihan, A.J. Easteal, M.A. DeBolt, J. Tucker, „Dependence of the fictive temperature of glass on cooling rate“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 59 (1-2), 1976, S. 12-16.
- [263] J.H. Flynn, „Thermodynamic properties from differential scanning calorimetry by calorimetric methods“, *Thermochimica acta*, Vol. 8 (1-2), 1974, S. 69-81.
- [264] M.B. Volf, „Technical Glasses“, London Prag: Pitman & Sons Ltd., 1961. ISBN: Seller Inventory #8422647
- [265] H. Inoue, A. Masuno, Y. Watanabe, K. Suzuki, T. Iseda, „Direct calculation of the physical properties of sodium borosilicate glass from its chemical composition using the concept of structural units“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 95 (1), 2012, S. 211-216.
- [266] A. Flügel, „Global model for calculating room-temperature glass density from the composition“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90 (8), 2007, S. 2622-2625.
- [267] H. Doweidar, „Consideration of the boron oxide anomaly“, *Journal of materials science*, Vol. 25 (1), 1990, S. 253-258.
- [268] H. Doweidar, „The density of sodium borosilicate glasses in relation to the microstructure“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 53 (6), 1992, S. 807-814.

- [269] R. Böhmer, K.L. Ngai, C.A. Angell, D.J. Plazek, „Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers“, *The Journal of chemical physics*, Vol. 99 (5), 1993, S. 4201-4209.
- [270] I. Drozdova, T. Antropova, „Features of the structure of phase-separated and porous borosilicate glasses with/without an impurity of fluorid-ions according to electron microscopy“, *Optica Applicata*, Vol. 38 (1), 2008, S. 17-24.
- [271] O.V. Mazurin, M.V. Streltsina, „Determination of tie-line directions in the metastable phase-separation regions of ternary systems“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 11 (3), 1972, S. 199-218.
- [272] E. M. Levin, G.W. Cleek, „Shape of Liquid Immiscibility Volume in the System Barium Oxide-Boric Oxide-Silica“, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 41 (5), 1958, S. 175-179.
- [273] <https://www.mineralienatlas.de/lexikon/index.php/MineralData?lang=de&mineral=Malinkoite> (Stand: 09.07.2019)
- [274] B. Reinhardt, Dissertation, Universität Leipzig, 2015.
- [275] W.A. Weyl, „Coloured Glasses“, Sheffield: Society of Glass Technology, 1951.
- [276] Y.S. Glazkova, S.N. Kalmykov, I.A. Presnyakov, O.I. Stefanovskaya, S.V. Stefanovsky, „The structural state of iron in multicomponent aluminum iron borosilicate glass depending on their composition and synthesis conditions“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 41 (4), 2015, S. 367-377.
- [277] Y.D. Kruchinin, P.I. Buler, T.V. Shvedchikova, „Effect of iron oxides on the structure and properties of sodium borosilicate enamels“, *Glass and ceramics*, Vol. 47 (9), 1990, S. 364-367.
- [278] S. Krenkel, Dissertation, Technische Universität Ilmenau, 2018.
- [279] A. Q. Tool, „Relation between inelastic deformation and Thermal Expansion of Glass in its Annealing Range“, *J. Am. Ceram. Soc.* 29 (1946), S. 240-253.
- [280] V.N. Filipovich, in: O.V. Mazurin, E.A. Porai-Koshits, „Phase separation in Glass“, Amsterdam: North-Holland, 1984.
- [281] E.D. Siggia, „Late stages of spinodal decomposition in binary mixtures“, *Physical review A*, Vol. 20 (2), 1979, S. 595.
- [282] A.F. Plateau, „Statique experimentale et theorique des liquides soumis aux seules forces moleculaires“, Paris: Gauthiers-Villars, 1873.
- [283] L. Rayleigh, „On the instability of jets“, *Proceedings of the London mathematical society*, Vol. 1 (1), 1878, S. 4-13.
- [284] V.M. Kendon, M.E. Cates, J.C. Desplat, I. Pagonabarraga, P. Bladon, „Inertial effects in three dimensional spinodal decomposition of a symmetric binary fluid mixture: A lattice Boltzmann study“, *arXiv preprint cond-mat/0006026*, 2000, und: *J. Fluid. Mech.*, Vol. 440, 2001, S. 147-203.
- [285] S. Ahmad, S.K. Das, S. Puri, „Kinetics of phase separation in fluids: A molecular dynamics study“, *Physical Review E*, Vol. 82 (4), 2010, S. 040107.
- [286] D.G.A.L. Aarts, R.P.A. Dullens, H.N.W. Lekkerkerker, „Interfacial dynamics in demixing systems with ultralow interfacial tension“, *New Journal of Physics*, Vol. 7 (1), 2005, S. 40.
- [287] A.E. Bailey, W.C.K. Poon, R.J. Christianson, A.B. Schofield, U. Gasser, V. Prasad, S. Manley, P.N. Segre, L. Cipolletti, W.V. Meyer, M.P. Doherty, S. Sankaran, A.L. Jankovsky, W.L. Shiley, J.P. Bowen, J.C. Eggers, C. Kurta, T. Lorki Jr., P.N. Pusey, D.A. Weitz, „Spinodal decomposition in a model colloid-polymer mixture in microgravity“, *Physical review letters*, Vol. 99 (20), 2007, S. 205701.
- [288] J. Eggers, „Nonlinear dynamics and breakup of free-surface flows“, *Reviews of modern physics*, Vol. 69 (3), 1997, S. 865.
- [289] E.W. Suvov, D. Just, Gumbgen, *Z. Elektrochem.*, Vol. 66, 1962, S. 636-641.
- [290] F.B. Siebers, N. Greulich, W. Kiefer, „Manufacture, properties and application of open-pore sintered glasses and open-pore sintered glass-ceramics“, *Glastechnische Berichte*, Vol. 62 (2), 1989, S. 63-73.
- [291] V.I. Kuz'min, A.F. Gadzaov, D.L. Tytik, S.A. Busev, A.A. Revina, V.V. Vysotskii, „Kinetics of the formation of Liesegang rings“, *Journal of Structural Chemistry*, Vol. 54 (2), 2013, S. 363-378.
- [292] A. Barascu, J. Kullmann, B. Reinhardt, T. Rainer, H. Roggendorf, F. Syrowatka, D Enke, „Porous Glass Membranes with an Aligned Pore System Via Stretch Forming in Combination with Thermally Induced Phase Separation“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 41, 2015, S. 73-80.
- [293] D. Bouttes, E. Guillard, E. Boller, D. Dalmas, D. Vandembroucq, „Fragmentation and Limits to Dynamical Scaling in Viscous Coarsening: An Interrupted *in situ* X-Ray Tomographic Study“, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 112, 2014, 245701.
- [291] O.A. Pshenko, M.A. Girsova, G.F. Golovina, T.V. Antropova, „Study of the iron-containing sodium borosilicate two-phase glasses and porous glasses by optical spectroscopy“, *Glass Physics and Chemistry*, Vol. 42 (1), 2016, S. 33-37.
- [292] D. Piya, D. Zishang, J. Zhonghua, „Kinetics of phase separation of soda-lime-silica glass with minor P₂O₅ additions“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 112 (1-3), 1989, S. 251-257..

- [293] E. Nicoleau, S. Schuller, F. Angeli, T. Charpentier, P. Jollivet, A. Le Gac, M. Fournier, A. Mesbah, F. Vasconcelos, „Phase separation and crystallization effects on the structure and durability of molybdenum borosilicate glass“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 427, 2015, S. 120-133.
- [294] M. Brehl, M.R. Cicconi, A. Veber, A. Hajian, U. Schmid, D. DeLigny, „Structural investigation of glasses in the BaO-B₂O₃-SiO₂ system with coupled Raman/Brillouin spectroscopy“, Vortrag, *PNCS-ESG 2018*, Saint Malo, 2018.
- [295] M. Brehl, A. Hajian, U. Schmid, D. DeLigny, „Phase separation in borosilicate glasses investigated by using coupled Raman-Brillouin-DSC spectroscopy: spatial repartition and thermal effect“, Vortrag, *93rd Annual Meeting of the German Society of Glass Technology in Conjunction with the Annual Meeting of French Union for Science and Glass Technology (USTV)*, Nürnberg, 2019.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Standardschema der Durchführung.	10
Abbildung 1.2: Isothermen der Mischungslücke und Glaszusammensetzung im NBS-System.	10
Abbildung 1.3: Verschiebung der Zusammensetzung durch Erhöhung des Netzwerkandergelhalts im NBS-System.....	11
Abbildung 2.1: Abhängigkeit der Enthalpie von Kristall, Glas und Schmelze gleicher Zusammensetzung von der Temperatur.....	14
Abbildung 2.2: Zweidimensionale Darstellung von Netzwerkmodellen aus eckenverknüpften SiO ₂ -Tetraedern.	15
Abbildung 2.3: Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einzelnen Hybridorbital.....	19
Abbildung 2.4: Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen in einzelnen Hybridorbital.....	20
Abbildung 2.5: Darstellung der Netzwerke nach dem Modell von Zachariasen für verschiedene Gläser	21
Abbildung 2.6: Darstellung der Netzwerkmodelle von Zachariasen und Greaves.	21
Abbildung 2.7: Struktureinheiten, die in Alkaliboratverbindungen und -gläsern nachgewiesen werden können [114].	23
Abbildung 2.8: Kristallstruktur von Danburit.....	26
Abbildung 2.9: Ternäre Phasendiagramme ausgewählter Alkali- und Erdalkaliborosilicate [127] [128].....	27
Abbildung 2.10: Freie Enthalpie G einer binären Phase als Funktion der Zusammensetzung X	31
Abbildung 2.11: Freie Mischungsenthalpie (ΔG) einer binären Phase als Funktion der Zusammensetzung (X) bei verschiedenen Temperaturen (T) und die daraus abgeleitete Mischungslücke.....	32
Abbildung 2.12: Konzentrationsänderung bei Phasenseparation nach binodalen bzw. spinodalen Mechanismus.	33
Abbildung 2.13: Schematische Darstellung des Reaktionsmechanismus der spinodalen Phasenseparation	34
Abbildung 2.14: Ternäres Diagramm des NBS-Systems mit Dreiphasengebiet.	35
Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der (—) relativen Phasenwachstumsrate	37
Abbildung 2.16: Dilatometrie von NBS-Glas mit zwei gemessenen T_g	38
Abbildung 2.17: Postulierte asymptotische Ausbildung eines maximalen Porendurchmessers während der Thermobehandlung von entmischendem Glas.....	43
Abbildung 2.18: Struktureinheiten in CaO-B ₂ O ₃ -SiO ₂	45
Abbildung 2.19: Strukturelle Änderungen im Glas durch Al ₂ O ₃ -Additive	47
Abbildung 2.20: Ternäres Diagramm des NBS-Systems mit Änderungen durch Al ₂ O ₃ -Zusatz.	47
Abbildung 3.1: Schema eines spannungsfreien Ausgangsglasblocks und dessen Aufteilung.	66
Abbildung 3.2: Schema eines spannungsfreien Ausgangsglasblocks und dessen Aufteilung für Glas Nr. 7.....	67
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des laminierten Glasblocks und ausgebohrte Zylinder	67

Abbildung 3.4: Angewendeten <i>T</i> -Profil des Gradientenofen.....	68
Abbildung 3.5: Klassifizierung der Sorptionsisothermen nach IUPAC.....	77
Abbildung 3.6: Klassifizierung der Sorptionshysteresekurven nach IUPAC	78
Abbildung 4.1: Thermogravimetrie des angewendeten, zweistufigen Schmelzprozesses	82
Abbildung 4.2: Ergebnisse der DSC/TG von Eduktchemikalien.	83
Abbildung 4.3: Profil der ortsabhängigen Zusammensetzungsbestimmung mittels RFA.	84
Abbildung 4.4: Dilatometrie von Shirasu-Glas Nr. 57	86
Abbildung 4.5: Dilatometrie von 9/22/69 (Nr. 7)	87
Abbildung 4.6: DSC von 9/22/69 (Nr. 7) nach verschiedenen Behandlungsschritten	87
Abbildung 4.7: Dilatometrie von Glas Nr. 37	91
Abbildung 4.8: Mikrographen von kristallinen Phasen auf der Glasoberfläche gebildet nach Thermobehandlung.	91
Abbildung 4.9: Diffraktogramm und Phasenanalyse von Glas Nr. 24.....	92
Abbildung 4.10: Abbildungen von porösem 8/21/71-Glas (Nr. 5) nach Extraktion mit variierten Parametern.	93
Abbildung 4.11: Mikrograph von porösem 8/26/66-Glas (Nr. 8).	94
Abbildung 4.12: Mikrographen von porösen Shirasu-Gläsern (Nr. 57).	94
Abbildung 4.13: Zeitaufgelöste Untersuchung der sauren Extraktion.....	95
Abbildung 4.14: Zeitaufgelöste Untersuchung der alkalischen Extraktion.	98
Abbildung 4.15: Ergebnisse der Hg Porosimetrie von porösen 7/20,5/71,5-Glas (Nr. 4).	99
Abbildung 4.16: Ergebnisse der Stickstoffsorption von porösen 7/20,5/71,5-Glas (Nr. 4).	100
Abbildung 4.17: Ergebnisse der Hg Porosimetrie von porösen 7/20,5/71,5-Glas (Nr. 4).	100
Abbildung 4.18: Mikrographen von phasensepariertem 8/26/66-Glas (Nr. 8).....	102
Abbildung 4.19: Mikrographen von phasensepariertem 8/26/66-Glas (Nr. 8).....	103
Abbildung 4.20: Mikrographen von phasensepariertem 8/26/66-Glas (Nr. 8).....	103
Abbildung 4.21: Mikrographen von porösem Shirasu-Glas (Nr. 57)	104
Abbildung 4.22: Zusammensetzungsbestimmung der Phasen in entmischem 8/26/66-Glas (Nr. 8).	105
Abbildung 4.23: Diffraktogramme hergestellter NBS-Gläser	111
Abbildung 4.24: Diffraktogramme und Phasenbestimmung von 16/84/0-Glas (Nr. 17).....	111
Abbildung 4.25: Vergleich berechneter und gemessener Dichte hergestellter NBS-Gläser.....	113
Abbildung 4.26: Thermoanalysen von 8/26/66-Glas (Nr. 8).	114
Abbildung 4.27: Vergleich berechneter und gemessener Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser.....	116
Abbildung 4.28: Fit berechneter und gemessener dynamischer Viskosität von NBS-Gläsern.	117
Abbildung 4.29: Bild von entmischem 8/26/66-Glas (Nr. 8).....	119
Abbildung 4.30: Diffraktogramme und Phasenzuordnung (entmischem) 8/26/66-Glas (Nr. 8).	120
Abbildung 4.31: Mikrographen von porösem 8/26/66-Glas.	121
Abbildung 4.32: Mikrostrukturdaten nach Hg Porosimetrie und Arrhenius-Plot poröser NBS-Gläser.	122
Abbildung 4.33: Gravimetrie der Extraktionen von entmischem 8/26/66-Glas.....	123
Abbildung 4.34: DSC von 8/26/66-Glas nach verschiedenen Herstellungsschritten.....	124
Abbildung 4.35: Vergleich gemessene und erwartete Zusammensetzung von entmischten NBS-Gläsern.	124

Abbildung 4.36: Zeitaufgelöster T_g nach Dilatometrie entmischter NBS-Gläser.	126
Abbildung 4.37: Zeitaufgelöstes Porenvolumen poröser NBS-Gläser.	127
Abbildung 4.38: Zeitaufgelöste Gravimetrie der Extraktionen phasenseparierter NBS-Gläser.	128
Abbildung 4.39: Zeitaufgelöste spezifische Oberfläche poröser NBS-Gläser.	129
Abbildung 4.40: Mikrographen von entmischem 8/21/71-Glas.	130
Abbildung 4.41: Mikrographen von entmischem und porösem 8/26/66-Glas.	131
Abbildung 4.42: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.	132
Abbildung 4.43: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.	133
Abbildung 4.44: Mikrographen von Schichtporen in porösen NBS-Gläsern.	133
Abbildung 4.45: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.	134
Abbildung 4.46: Mikrographen von Schichtporen von porösem 8/26/66-Glas.	135
Abbildung 4.47: Mikrographen von Schichtporen(wänden) von porösen NBS-Gläsern.	136
Abbildung 4.48: Mikrographen von Schichtporen(wänden) von porösem 8/28/64-Glas.	136
Abbildung 4.49: Mikrographen und zugehörige Verteilung von [Na] und [Si] in (entmischem) 8/26/66-Glas.	137
Abbildung 4.50: Abbildungen von nicht-gegossenem, phasensepariertem 8/26/66-Glas.	137
Abbildung 4.51: Bilder hergestellter NBS-Gläser mit CaO-Zusatz.	139
Abbildung 4.52: Diffraktogramme von hergestellten NBS-Gläsern mit Erdalkalioxid-Additiv.	141
Abbildung 4.53: Dichte von hergestellten NBS-Gläsern mit Erdalkalioxid-Zusätzen.	142
Abbildung 4.54: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser mit Erdalkali-Zusätzen.	144
Abbildung 4.55: T_g -bezogene Viskosität von NBS-Gläser (mit CaO-Additiv).	145
Abbildung 4.56: Zeitabhängig T_g nach Dilatometrie entmischter 8/26/66-Gläser mit CaO- Additiv.	147
Abbildung 4.57: Diffraktogramme von entmischem 8/26/66-Glas mit partieller Substitution von Na_2O	148
Abbildung 4.58: Zeitaufgelöste Porendurchmesser poröser 8/26/66-Gläser mit CaO-Additiv.	148
Abbildung 4.59: Ternäres Diagramm NW- B_2O_3 - SiO_2 und Mischungslücken verschiedener Gläser.	149
Abbildung 4.60: Charakteristische Temperaturen und T -Gradientenanalyse von NBS-Gläsern mit Erdalkalizusatz.	149
Abbildung 4.61: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.	153
Abbildung 4.62: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O	154
Abbildung 4.63: Arrhenius-Plot aus Mikrostrukturdaten entmischter NBS-Gläser mit Erdalkali- Additiven.	157
Abbildung 4.64: Relative Änderung der Porengrößen in Abhängigkeit der Menge der Erdalkali-Zusätze zu 8/26/66-Glas.	158

Abbildung 4.65: Bilder und Mikrographen von entmischem 8/26/66-Glas mit 7,7 Mol-% CaO-Additiv.	159
Abbildung 4.66: Mikrographen von porösem 8/28/64-Glas mit 4,2 Mol-% CaO-Additiv.	159
Abbildung 4.67: Phasenzusammensetzung von entmischten NBS-Gläsern mit erhöhtem NW-Gehalt.	162
Abbildung 4.68: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na ₂ O.	163
Abbildung 4.69: Bilder hergestellter 8/26/66-Gläser mit ZO-Additiven.	164
Abbildung 4.70: Röntgendiffraktogramme hergestellter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.	166
Abbildung 4.71: Diffraktogramme hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂	167
Abbildung 4.72: Vergleich Dichte verschiedener NBS-Gläser mit ZO-Zusätzen.	169
Abbildung 4.73: Vergleich DSC hergestellter NBS-Gläser mit Al ₂ O ₃ -Zusatz.	171
Abbildung 4.74: Dilatometrieergebnisse in Abhängigkeit der Menge des ZO-Additiv zu NBS-Glas.	172
Abbildung 4.75: Dilatometrieergebnisse in Abhängigkeit der ZO-Menge zur Substitution von SiO ₂ im NBS-Glas.	172
Abbildung 4.76: Literaturdaten und Ergebnisse der Dilatometrie in Abhängigkeit des Fe ₂ O ₃ -Gehalt im NBS-Glas.	173
Abbildung 4.77: Fit der T _g -bezogenen Viskositäts von 8/26/66-Glas mit 0,8 Mol-% Al ₂ O ₃ -Additiv.	174
Abbildung 4.78: Fit der T _g -bezogenen Viskosität von 8/21/71-Glas mit 0,8 Mol-% Fe ₂ O ₃ -Additiv.	175
Abbildung 4.79: Zeitaufgelöste Dilatometrieergebnisse von NBS-Gläsern mit Fe ₂ O ₃ -Additiv.	177
Abbildung 4.80: Zeitaufgelöste Dilatometrieergebnisse von NBS-Gläsern mit Al ₂ O ₃ -Additiv.	178
Abbildung 4.81: Charakteristische Temperaturen und T-Gradientenanalyse von NBS-Gläsern mit ZO-Zusatz.	179
Abbildung 4.82: Diffraktogramme und Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem SiO ₂ -Gehalt.	182
Abbildung 4.83: Diffraktogramme und Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Al ₂ O ₃ -Additiv.	183
Abbildung 4.84: Diffraktogramme und Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Fe ₂ O ₃ -Additiv.	184
Abbildung 4.85: Diffraktogramme und Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂ durch Fe ₂ O ₃	185
Abbildung 4.86: Bilder von entmischten 8/26/66-Gläsern mit Fe ₂ O ₃ -Additiv.	186
Abbildung 4.87: Mikrographen von 8/26/66-Glas mit 6,4 Mol-% Fe ₂ O ₃ -Additiv.	187
Abbildung 4.88: Abhängigkeit des T _g von den Bedingungen der Thermobehandlung von NBS-Gläsern mit ZO-Additiven.	188
Abbildung 4.89: Abhängigkeit des T _g von den Bedingungen der Thermobehandlung von NBS-Gläsern mit Substitution von SiO ₂	189
Abbildung 4.90: ¹¹ B-MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit Al ₂ O ₃ -Zusatz.	190
Abbildung 4.91: [BO ₄]/([BO ₃] + [BO ₄]) in Abhängigkeit der Menge des Al ₂ O ₃ -Additiv in NBS-Gläsern.	191

Abbildung 4.92: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit Al_2O_3 -Additiv.	192
Abbildung 4.93: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von entmischten 8/26/66-Gläsern 2,2 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.	193
Abbildung 4.94: IR-Spektren und Signalzuordnung von 8/26/66-Gläsern Al_2O_3 -Additiv.	194
Abbildung 4.95: Mößbauer-Spektren und Dekonvolution von entmischten 8/26/66-Gläsern mit 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv.	195
Abbildung 4.96: Aus Mößbauerspektroskopie berechnete Anteile unterschiedlicher Eisenkoordinationen von entmischten 8/26/66-Gläsern mit 1,0 Mol-% Fe_2O_3 -Additiv.	196
Abbildung 4.97: IR-Spektren und Signalzuordnung von 8/26/66-Gläsern Al_2O_3 -Additiv.	198
Abbildung 4.98: Arrhenius-Plot für entmischte 8/26/66-Gläser mit 8,0 Mol-% Al_2O_3 -Additiv.	201
Abbildung 4.99: Relative Änderung der Porengrößen in Abhängigkeit der Menge der ZO-Zusätze zu NBS-Gläsern.	202
Abbildung 4.100: Phasenzusammensetzung von entmischten NBS-Gläsern mit ZO-Additiven.	206
Abbildung 4.101: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO_2	207
Abbildung 4.102: Gravimetrie einer alkalischen Auflösung poröser NBS-Gläser mit Fe_2O_3 -Zusatz.	210
Abbildung 4.103: Bilder hergestellter 8/26/66-Gläser mit mehreren Zusätzen.	212
Abbildung 4.104: Diffraktogramme hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.	214
Abbildung 4.105: Zeitaufgelöster T_g nach Dilatometrie entmischter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.	217
Abbildung 4.106: Mikrographen entmischter und poröser Materialien aus NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen.	218
Abbildung 4.107: Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze entmischter Shirasu-Gläser (Nr. 57).	219
Abbildung 4.108: Diffraktogramm und Phasenanalyse von entmischem Shirasu-Glas (Nr. 57).	222
Abbildung 4.109: Abhängigkeit des T_g von den Bedingungen der Thermobehandlung von NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen.	222
Abbildung 4.110: ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen.	223
Abbildung 4.111: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen.	224
Abbildung 4.112: Arrhenius-Plot aus Mikrostrukturdaten entmischter NBS-Gläser mit Erdalkali-Additiven.	226
Abbildung 4.113: Bild eines hergestellten, laminierten Glasmonolithen.	229
Abbildung 4.114: Berechnete und gemessene Dilatometrie des laminierten Glasmonolithen.	230
Abbildung 4.115: Porendurchmesserverteilung und Porenvolumen des porösen Glasmonolithen.	231
Abbildung 4.116: Porendurchmesserverteilung mit zugehörigen Mikrographen der Porenstruktur und Porenvolumen des porösen Glasmonolithen.	232

Abbildung 4.117: Mikrographen von kristallinen Phasen auf der Glasoberfläche gebildet nach Thermobehandlung	233
Abbildung 4.118: Stickstoffsorptionsergebnisse poröser Materialien aus dem verzogenem Monolithen.....	233
Abbildung 4.119: Porendurchmesserverteilung poröser Materialien aus dem verzogenem Monolithen.....	234
Abbildung 4.120: Mikrographen poröser Materialien aus dem verzogenem Monolithen.....	234
Abbildung 5.1: Charakteristische Temperaturen hergestellter NBS-Gläser im Bezug zur Lage im ternären System	243
Abbildung 5.2: Optimierter Fit gemessener (T_g -bezogenen) dynamischer Viskosität von NBS-Gläsern.....	244
Abbildung 5.3: Vergleich der Diffraktogramme entmischter NBS-Gläser.....	248
Abbildung 5.4: Schematischer Ablauf der Entmischung in drei Phasen in ABC-Glas.....	253
Abbildung 5.5: Vergleich der Lage hergestellter NBS-Gläser sowie von Mischungslücke und Dreiphasengebiet im ternären NBS-System.	254
Abbildung 5.6: Vergleich der Lage hergestellter NBS-Gläser sowie von Mischungslücke und Dreiphasengebiet im ternären NBS-System.	255
Abbildung 5.7: Vergleich erwarteter und gemessener Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser.	256
Abbildung 5.8: Fit der temperaturabhängigen Viskosität der SiO_2 -reichen Phase in entmischem NBS-Glas	259
Abbildung 5.8: Vergleich gemessener Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in entmischenden NBS-Gläsern.	263
Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Änderung des Phasenwachstums durch CaO-Additiv	275
Abbildung 5.10: Schematische Darstellung der Änderung des Phasenwachstums durch MgO-Additiv	280
Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Auswirkung von Al_2O_3 auf die Mischungslücke im NBS-System.	284
Abbildung 5.12: Gemessene und berechnete Anteile mit Fit für bestimmte Struktureinheiten in NBS-Gläsern mit Al_2O_3 -Additiv.....	289
Abbildung 5.13 Vergleich gemessener Porendurchmesser und Fit der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Zeitregime der Mikrostrukturbildung in 8/26/66- und Shirazu-Gläsern.....	295

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Von der <i>IUPAC</i> vorgeschlagene Klassifizierung der Porosität.....	1
Tabelle 1.2: Übersicht zu Literaturergebnissen zur Untersuchung der Phasenseparation in (chemisch modifizierten) Natriumborosilicatgläsern.....	7
Tabelle 2.1: Ionenradien (nichtradioaktiver) Metalle und zugehörige „Dietzelsche Feldstärke“ F	28
Tabelle 2.2: Zusammensetzung und „obere kritische Opaleszenztemperatur“ (T_{opt}) von NBS-Gläsern	36
Tabelle 2.3: Zusammensetzung von Shirasu-Asche und Ausgangsglas.....	49
Tabelle 2.4: Zusammensetzung der gebildeten Phasen in entmischten Shirasu-Gläsern.....	49
Tabelle 3.1: Verwendete Chemikalien mit Herstellerinformationen und Konzentration (c) bzw. Reinheitsgrad.....	57
Tabelle 3.2: Verwendete kommerziell erhältliche Gläser	58
Tabelle 3.3: Verwendete Geräte zur Herstellung und Analyse der Proben mit Herstellerinformationen.	58
Tabelle 3.4: Angestrebte Zusammensetzung der Gläser ($X_{Komponente}$) und daraus berechnete Einwaagen m_{Edukt} jeweils verwendeter Eduktchemikalien.....	62
Tabelle 3.5: Änderungen beim Schmelzvorgang im Vergleich zum Standardverfahren	65
Tabelle 3.6: Auswahl detektierbarer Prozesse und Merkmale zur deren Unterscheidung in der DSC/TG.	73
Tabelle 4.1: Berechnete Temperatur zum Schmelzen der Gläser.....	83
Tabelle 4.2: Fehlerabschätzung der Zusammensetzungsbestimmung mittels RFA	85
Tabelle 4.3: Vergleich verschiedener Thermoanalysen anhand ausgewählter Gläser.	86
Tabelle 4.4: Thermoanalysen und Stickstoffsorption von 9/22/69-Glas (Nr. 7) in Abhängigkeit der Kühlrate.....	88
Tabelle 4.5: Zusammensetzung und „obere kritische Opaleszenztemperatur“ (T_{opt}) von NBS-Gläsern	89
Tabelle 4.6: Auftreten von Trübung abhängig von der Temperatur der Phasenseparation ...	90
Tabelle 4.7: Auftreten von Brüchen im Glas abhängig von der Zusammensetzung des Glases und den gewählten Extraktionsbedingungen	93
Tabelle 4.8: Berechnung der theoretischen Verteilung von Glaskomponenten der Gläser Nr. 5 und 57 aus die durch Entmischung gebildeten Phasen	96
Tabelle 4.9: Vergleich berechneter und gemessener Massenverlust bei der sauren Extraktion.	97
Tabelle 4.10: Mikrostrukturdaten nach Hg Porosimetrie von porösen Gläsern Nr. 5, 23 und 57.....	97
Tabelle 4.11: Ergebnisse der Hg Porosimetrie von porösen Gläsern in Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen.	101
Tabelle 4.12: Zusammensetzungsbestimmung der Phasen in entmischem Shirasu-Glas (Nr. 57).....	106
Tabelle 4.13: Fehlerbestimmung der Hg Porosimetrie von porösen Gläsern.	107
Tabelle 4.14: Zusammensetzungs(bestimmung) der hergestellten NBS-Gläser.	109
Tabelle 4.15: Berechnete und gemessene Dichte hergestellter NBS-Gläser	112
Tabelle 4.16: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser.....	115

Tabelle 4.17: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechnete Wert von NBS-Gläsern	118
Tabelle 4.18: Vergleich T_g nach Dilatometrie verschiedener NBS-Gläser.	120
Tabelle 4.19: Porositätsdaten von entmischten NBS-Gläsern.....	121
Tabelle 4.20: Vergleich Aktivierungsenergie und T_{opt} verschiedener, entmischender NBS-Gläser	123
Tabelle 4.21: Abgeschätzte Inkubationszeiten der Phasenseparation hergestellter NBS-Gläser.	130
Tabelle 4.22: Parameter der Zeit-Potenz-Gesetzte untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.	132
Tabelle 4.23: Parameter der Zeit-Potenz-Gesetzte untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in hergestellten NBS-Gläsern.	135
Tabelle 4.24: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit erhöhtem Netzwerkwandlergehalt.	140
Tabelle 4.25: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O	140
Tabelle 4.26: Dichte von hergestellten hergestellter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.	142
Tabelle 4.27: Dichte von hergestellten NBS-Gläsern mit Substitution von Na_2O	142
Tabelle 4.28: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.	143
Tabelle 4.29: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O	143
Tabelle 4.30: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechneter Werte von NBS-Gläser (mit CaO -Additiv).	145
Tabelle 4.31: Zeitabhängigkeit der Trübung von 8/26/66-Glas mit CaO -Additiv.	146
Tabelle 4.32: Zeitabhängigkeit der Trübung von 8/26/66-Glas mit partieller Substitution von Na_2O	146
Tabelle 4.33: Abgeschätzte Inkubationszeit für Zeitregime 2 der Entmischung von NBS-Gläsern mit CaO -Zusatz.	147
Tabelle 4.34: Trübung entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.	150
Tabelle 4.35: Trübung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O	150
Tabelle 4.36: Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.	151
Tabelle 4.37: Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O	152
Tabelle 4.38: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit erhöhtem NW-Gehalt.....	155
Tabelle 4.39: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O	156
Tabelle 4.40: Aus dem Arrhenius-Plot berechnete Aktivierungsenergie der Entmischung von NBS-Gläser mit Erdalkali-Additiven.	157
Tabelle 4.41: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser miterhöhtem NW-Gehalt	160
Tabelle 4.42: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von Na_2O	161
Tabelle 4.43: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.	164
Tabelle 4.44: Zusammensetzung(sbestimmung) hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO_2	165

Tabelle 4.45: Dichte hergestellter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.	167
Tabelle 4.46: Dichte hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂	168
Tabelle 4.47: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen von hergestellten NBS-Gläsern mit ZO-Additiven.	170
Tabelle 4.48: Berechnete und gemessene Ergebnisse der Thermoanalysen von hergestellter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂	170
Tabelle 4.49: Gravimetrie der sauren Extraktion von NBS-Glas mit ZO-Additiven.	173
Tabelle 4.50: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechneter Werte von 8/26/66-Glas mit 0,8 Mol-% Al ₂ O ₃ -Additiv.	174
Tabelle 4.51: Parameter der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechneter Werte von 8/21/71-Glas mit 0,8 Mol-% Fe ₂ O ₃ -Additiv.	175
Tabelle 4.52: Zeitabhängigkeit der Trübung von NBS-Gläsern mit und ohne ZO-Additive. .	176
Tabelle 4.53: Zeitabhängigkeit der Trübung von NBS-Gläsern mit Substitution von SiO ₂ . ..	176
Tabelle 4.54: Trübung entmischter NBS-Gläser mit ZO-Additiven	180
Tabelle 4.55: Trübung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂	180
Tabelle 4.56: Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser mit ZO-Additiven.	181
Tabelle 4.57: Phasenanalyse thermobehandelter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂ . ..	186
Tabelle 4.58: Berechnung $[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ aus den ¹¹ B-MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit Al ₂ O ₃ -Zusatz.....	191
Tabelle 4.59: Berechnung $[AlO_x]/([AlO_4] + [AlO_5] + [AlO_6])$ aus den ²⁷ Al-MAS-NMR-Spektren von 8/26/66-Gläsern mit Al ₂ O ₃ -Additiv.	193
Tabelle 4.60: Parameter der Dekonvolution der Mößbauerspektroskopie von entmischten 8/26/66-Gläsern mit 1,0 Mol-% Fe ₂ O ₃ -Additiv.	196
Tabelle 4.61: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit und ohne ZO-Additiven.....	199
Tabelle 4.62: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂	200
Tabelle 4.63: Aus Arrhenius-Plot Berechnete Aktivierungsenergie der Mikrostrukturbildungsprozesse von entmischenden 8/26/66-Gläsern mit 8,0 Mol-% Al ₂ O ₃ -Additiv.	201
Tabelle 4.64: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit und ohne ZO-Additiven	204
Tabelle 4.65: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂	205
Tabelle 4.66: Komponentenverteilung auf die Phasen entmischter NBS-Gläser mit und ohne ZO-Additiven	208
Tabelle 4.67: Komponentenverteilung auf die Phasen entmischter NBS-Gläser mit Substitution von SiO ₂	209
Tabelle 4.68: Berechnete Massenanteile gebildeter Phasen in NBS-Gläsern mit Fe ₂ O ₃ -Zusatz.	211
Tabelle 4.69: Beschreibung der Zusammensetzungsänderung bei zunehmender Modifikation der Zusammensetzung von 8/26/66-Glas durch mehrere Zusätze.....	213
Tabelle 4.70: Zusammensetzung(sbestimmung) der Gläser bei zunehmender Modifikation der Zusammensetzung von 8/26/66-Glas durch mehrere Zusätze.....	213
Tabelle 4.71: Dichte hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.	215
Tabelle 4.72: Thermoanalyseergebnisse hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.	215

Tabelle 4.73: Gravimetrie der sauren Extraktion hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.	216
Tabelle 4.74: Zeitabhängigkeit der Trübung von NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen.....	216
Tabelle 4.75: Abgeschätzte Inkubationszeit des Zeitregime 2 der Mikrostrukturbildung thermobehandelter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.	217
Tabelle 4.76: Berechnete Parameter der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung entmischter Shirasu-Gläser (Nr. 57)	219
Tabelle 4.77: Ergebnisse nach DSC und T -Gradientenanalyse von NBS-Gläsern mit mehreren Zusätzen.	220
Tabelle 4.78: Trübung hergestellter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen	221
Tabelle 4.79: Phasenanalyse thermisch behandelter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.....	221
Tabelle 4.80: Berechnung $[BO_4]/([BO_3] + [BO_4])$ aus den ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen	223
Tabelle 4.81: Berechnung Anteil $[AlO_x]$ aus den ^{11}B -MAS-NMR-Spektren von hergestellten 8/26/66-Gläsern mit mehreren Zusätzen	224
Tabelle 4.82: Mikrostrukturdaten poröser NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen	225
Tabelle 4.83: Aus dem Arrhenius-Plot berechnete Aktivierungsenergie der Entmischung von NBS-Gläser mit Erdalkali-Additiven.	226
Tabelle 4.84: Phasenzusammensetzung entmischter NBS-Gläser mit mehreren Zusätzen.....	228
Tabelle 4.85: Mikrostruktur- und Phasenanalyse entmischter NBS-Gläser Nr. 5, Nr. 29 und Nr. 34.	230
Tabelle 5.1: Parameter des optimiertes Fit der Vogel-Fulcher-Tamann-Gleichung (3.10) und daraus berechnete Werte von NBS-Gläsern.....	244
Tabelle 5.2: Vergleich charakteristischer Temperaturen und T_{opt} verschiedener NBS-Gläser.	246
Tabelle 5.3: Aktivierungsenergien für viskoses Fließen der Gläser verschiedener Zusammensetzung.....	258
Tabelle 5.3: Berechneter Parameter der Anpassung der Zeit-Potenz-Gesetze untersuchter Stadien der Mikrostrukturbildung in entmischenden NBS-Gläsern.....	264
Tabelle 5.4: Vergleich der Ergebnisse der Mikrostrukturanalysen von 8/26/66 mit 7,7 Mol-% CaO-Additiv.....	269
Tabelle 5.5: Vergleich berechneter Phasen- und gemessener Porendurchmesser von entmischten NBS-Gläsern mit CaO-Additiv.	272
Tabelle 5.6: Vergleich berechneter Phasen- und gemessener Porendurchmesser von entmischten NBS- und Shirazu-Gläsern.	272
Tabelle 5.7: Vergleich T_{endo} und T der Thermobehandlung entmischender NBS-Gläser mit ZO-Additiven.	290
Tabelle 5.8: Vergleich T_{endo} und T der Thermobehandlung entmischender NBS-Gläser mit ZO-Additiven.	290
Tabelle 6.1: Übersicht zu den Mikrostrukturbildungsprozessen in entmischenden Glasern.	303
Tabelle 6.2: Übersicht zu den maximalen, erreichten Porendurchmessern in porösen Materialien aus untersuchten, entmischenden Gläsern in Abhängigkeit von T der Thermobehandlung.	307

Tabelle 6.3: Übersicht zu den maximalen, erreichten Porendurchmessern in porösen Materialien aus untersuchten, entmischenden Gläsern in Abhängigkeit von t der Thermobehandlung.307

Tabelle 6.4: Übersicht zu Eigenschaftsänderungen durch Additive in NBS-Gläsern.308

Publikationen

Thomas Pfeiffer, Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Hydrothermale Dissolution of Low-Quartz in Sodium Hydroxide Lyes – Kinetics and Equilibrium“, *Chemie Ingenieur Technik*, **2019**, 91 (1-2), 92-101.

DOI: 10.1002/cite.201800092

Stephan A. H. Sander, Michael Weiss, Reinhard Denecke, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Long-Term Heat Treatment of Phase Separating Sodium Borosilicate Glass“, *Adv. Eng. Mater.*, **2019**, 21, 1900187.

DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119849

Tovhowani I. Kwindu, Sharon Koppka, Stephan A. H. Sander, Richard Kohns, Dirk Enke, „Effect of Al₂O₃ on phase separation and microstructure of R₂O-B₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ glass system (R = Li, Na)“, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **2020**, 531, 119849.

DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2019.119849

Vorträge

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Part 1: Synthesis & Coating of porous glass beads for CO₂-sorption & Part 2: Production of macroporous glass“, *DGG Fachauschusssitzung I Physik und Chemie des Glases*, Halle (Saale), Deutschland, **2014**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Synthese makroporöser Glasmonolithe“, *2. Glashüttentag der Jungen DGG*, Mainz, Deutschland, **2014**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Towards pure microporous silica monoliths“, *Seminar des Instituts für Technische Chemie der Universität Leipzig*, Leipzig, Deutschland, **2014**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Untersuchung der Glaszusammensetzung und Phasenseparation zur Herstellung hochmakroporöser Glasmonolithe“, *DGG Fachauschusssitzung I Physik und Chemie des Glases*, Würzburg, Deutschland, **2015**.

Stephan A. H. Sander, Hans Uhlig, Christian Küster, Richard Kohns, Gregor Dornberg, Hans Roggendorf, Dirk Enke, „Macroporous silica monoliths with partial mesoporosity for continuous flow microreactors“, *28. Deutsche Zeolith-Tagung*, Gießen, Deutschland, **2016**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Towards macroporous silica monoliths by phase separation and leaching of chemically modified sodium borosilicate glasses“, *24th International Congress on Glass (ICG)*, Shanghai, China, **2016**.

Stephan A. H. Sander, Sharon Krenkel, Michael Weiss, Reinhard Denecke, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Herstellung poröser Glasmonolithe mit Porendurchmessergradientendurch

Phasenseparation und Extraktion chemisch modifizierter Natriumborosilikatgläser“, *4. Glas-hüttag der Jungen DGG*, Berlin, Deutschland, **2016**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Influence of (metal) oxide additives on the phase separation of sodium borosilicate glasses“, *91. Glastechnische Tagung der DGG*, Weimar, Deutschland, **2017**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Long-term phase separation in sodium borosilicate glass“, *Borat Glasses, Crystals and Melts 9 & Phosphate Glasses 2*, Oxford, UK, **2017**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Long-term phase separation in sodium borosilicate glass“, *92. Glastechnische Tagung der DGG / 92nd Annual Meeting of the German Society of Glass Technology in Conjunction with the Annual Meetings of the Czech Glass Society & the Slovak Glass Society*, Beyreuth, Deutschland, **2018**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Long-term phase separation in sodium borosilicate glass“, *Porous Glasses – Special Glasses (PGL)*, Szklarska Poręba, Polen, **2018**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Influence of (metal) oxide additives on the phase separation of sodium borosilicate glasses“, *Porous Glasses – Special Glasses (PGL)*, Szklarska Poręba, Polen, **2018**.

Hans Roggendorf, Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, „Porous sodium borosilicate glasses by inorganic sol-gel processing with sodium water glasses as starting materials“, *Porous Glasses – Special Glasses (PGL)*, Szklarska Poręba, Polen, **2018**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Control of larger pore sizes in phase separating sodium borosilicate glasses by heat treatment“, *Cellmat*, Staffelstein, Deutschland, **2018**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Phase growth mechanism during late stages of microstructure formation in phase-separating sodium borosilicate glass“, *Joint Meeting of DGG – USTV including Annual Meeting of the German Society of Glass Technology (DGG) and the French Union for Science and Glass Technology (USTV) Annual Meeting*, Nürnberg, Deutschland, **2019**.

Stephan A. H. Sander, Louisa Eckert, Alexander Grimm, Bassam Hallak, Denise Schneider, Hallah A. Al-Yosef, Hans Roggendorf, D. Enke, „Auf dem Weg zur ‚green chemistry‘ – Die Verwertung von Agrarreststoffen und Industrieaschen aus der Energiewirtschaft“, *WTH-Kolloquiumsreihe „Zukunft – Energie“*, Leipzig, Deutschland, **2020**.

Posterbeiträge

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Towards pure microporous silica monoliths“, 27. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Oldenburg, Deutschland, **2014**.

Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Herstellung makroporöser Glasmonolithe durch Phasenseparation und Extraktion chemisch modifizierter Natriumborosilikatgläser“, 3. *Glashüttentag der Jungen DGG*, Freiberg, Deutschland, **2015**.

Michael Weiß, Gregor Dornberg, Andrej Barascu, Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Hans Roggendorf, Reinhard Denecke, „XPS als Methode zur Bestimmung der Entmischungsneigung von silikatreichen $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Gläsern“, *Arbeitstagung Angewandte Oberflächenanalytik*, Soest, Deutschland, **2016**.

Hans Uhlig, Stephan A. H. Sander, Dirk Enke, Jens Möllmer, Roger Gläser, „Functionalization of Porous Glass Monoliths via Gas Phase Adsorption“, *European Symposium Photopolymer Science*, Leipzig, Deutschland, **2016**.

Stephan A. H. Sander, Sharon Krenkel, Michael Weiss, Reinhard Denecke, Edda Rädlein, Dirk Enke, Hans Roggendorf, „Pore width gradients in silica monoliths“, 29. *Deutsche Zeolith-Tagung*, Frankfurt am Main, Deutschland, **2017**.

Michael Krause, Andrej Barascu, Stephan A. H. Sander, Christian Thieme, Georg Schusser, Christian Rüssel, Stephen T. Kelly, Thomas Höche, „3D Information on Glasses and Glass Ceramics by X-Ray Microscopy“, Microscopy Conference, Lausanne, Schweiz, **2017**.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Stephan Alfred Hans Sander

Geburtsdaten: 03.03.1989 in Leipzig

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulische Ausbildung

09/1995 – 02/1997 Geschwister-Scholl-Schule (Grundschule) Leipzig

02/1997 – 08/1999 60. Grundschule Leipzig

09/1999 – 07/2007 Johannes-Kepler-Gymnasium Leipzig
Abschluss: **Allgemeine Hochschulreife**

Wissenschaftlicher Werdegang

10/2007 – 09/2010 Universität Leipzig
Studium der Chemie
Abschluss: **Bachelor of Science (B.Sc.)**
Abschlussarbeit: „Synthese mesoporöser SBA-15-Materialien und Immobilisierung von Organokatalysatoren“

10/2010 – 05/2013 Universität Leipzig
Studium der Chemie
Abschluss: **Master of Science (M.Sc.)**
Abschlussarbeit: „Synthese N-funktionalisierter, pseudomorph transformierter, poröser Glaskugeln für die CO₂-Adsorption“

04/2014 – 03/2021 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Promotionsstudium
Fachrichtung: Chemie

Beruflicher Werdegang

- 08/2013 – 03/2014** ICA Institut für chemische Analytik und Umweltforschung GmbH
Minijobber
- 11/2013 – 06/2018** Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Naturwissenschaftliche Fakultät II, Institut für Physik
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 07/2018 – 12/2018** Institut für Nicht-Klassische Chemie e. V. an der Universität
07/2019 – 09/2019 Leipzig
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- 04/2019 – 12/2020** Universität Leipzig, Erziehungswissenschaftliche Fakultät, Institut für Förderpädagogik
Lehrkraft für besondere Aufgaben
- 10/2019 – 01/2020** Gesellschaft zur Förderung von Medizin-, Bio- und Umwelttechnologien e. V.
Projektmanager
- 01/2020 – 02/2020** Universität Leipzig, Erziehungswissenschaftliche Fakultät, Institut für Förderpädagogik
Wissenschaftlicher Mitarbeiter (freiberuflich)
- 01/2021 – 07/2021** Universität Leipzig, Medizinische Fakultät, Abteilung Experimentelle Werkstoffkunde der Poliklinik für zahnärztliche Prothetik und Werkstoffkunde
Wissenschaftlicher Mitarbeiter
- seit 02/2021** Technische Universität Bergakademie Freiberg, Fakultät 4 – Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik, Institut für Glas und Glastechnologie
Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Selbstständigkeitserklärung gem. § 5 Promotionsordnung der Naturwissenschaftlichen Fakultäten I, II und III der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Hiermit erkläre ich, Stephan A. H. Sander, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt und die den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Ort, Datum

Unterschrift