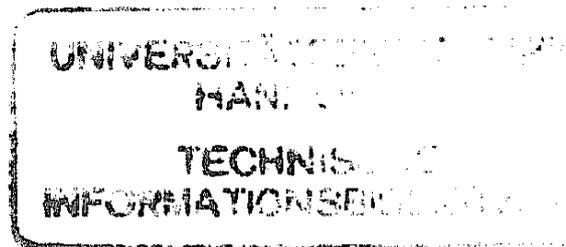


# 66. GLASTECHNISCHE TAGUNG

Fulda

vom 25. bis 27. Mai 1992

Kurzreferate



Deutsche  
Glastechnische Gesellschaft e.V.

## Sol-Gel-Synthese von Gläsern im System $\text{SiO}_2\text{-PbO}$

M. Mennig, A. Kalleder, H. Schmidt

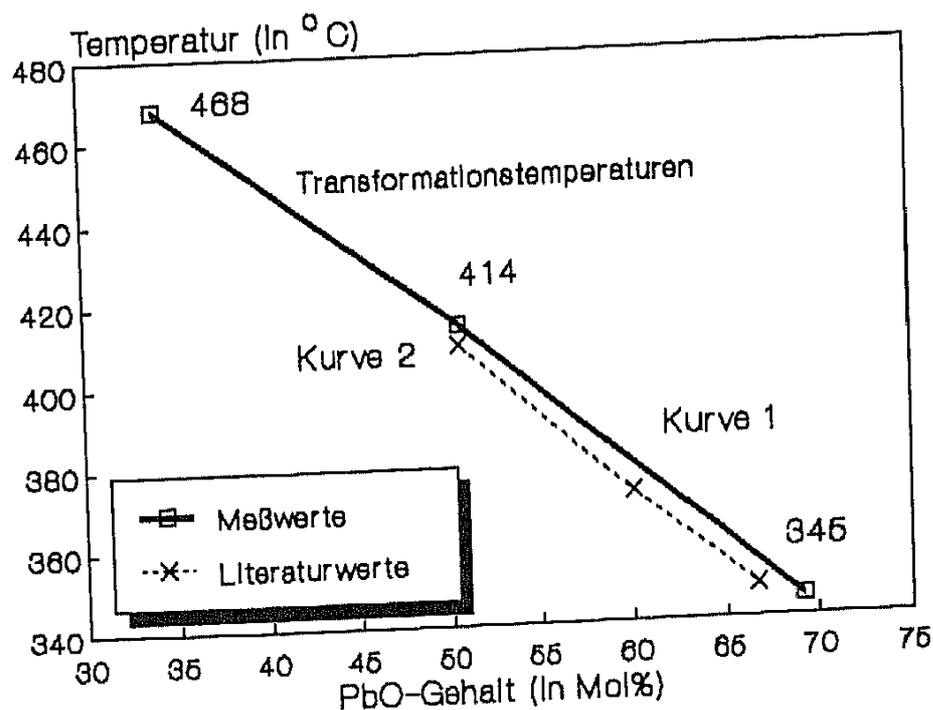
Institut für Neue Materialien, Universität des Saarlandes  
Im Stadtwald, W-6600 Saarbrücken

Die Herstellung hoch bleioxidhaltiger Silicatgläser ist technologisch nicht unproblematisch. Einerseits sind die Schmelzen chemisch sehr aggressiv, andererseits läßt sich eine Bleiabdampfung beim Schmelzprozeß nur schwer vermeiden. Eine Alternative dazu stellt der Sol-Gel-Prozeß dar, da die zur Glasherstellung notwendigen Temperaturen deutlich niedriger als die beim klassischen Schmelzprozeß verwendeten liegen, wodurch z.B. der Dampfdruck des Bleis vermindert wird. Ziel der durchgeführten Untersuchungen war es, ein Sol-Gel-Verfahren für Gläser im binären System  $\text{SiO}_2\text{-PbO}$  zu entwickeln, bei dem PbO-Gehalte von 35, 50 und 70 Molprozent (66,7, 78,8 und 89,6 Gewichtsprozent) erreicht werden sollten. In der Literatur [1,2] lagen nur Ergebnisse vor, bei denen in diesem System ein Gehalt von ca. 38 Molprozent Bleioxid erreicht wurden. Höhere Anteile führten zu Entmischungserscheinungen.

Das Problem konnte durch eine Synthese gelöst werden, die unter Verwendung von basischem Bleiacetat und Tetraethoxysilan als Precursor durchgeführt wird. Als Lösungsmittel dient ein Gemisch aus 10%-iger Essigsäure und Ethanol. Bei Erwärmung auf 50 °C wurde innerhalb von 3 h Gelbildung erreicht. Nach diesem Verfahren wurden durch Trocknung dieser Gele bei 120 °C Xerogele mit Primärpartikelgrößen im unteren Mikrometerbereich ( $< 10\mu\text{m}$ ) hergestellt. Diese können direkt zu kompakten Gläsern weiterverarbeitet werden, indem man sie einer 45-minütigen Temperaturbehandlung unterzieht. Erforderlich dafür ist z.B. im Falle des Xerogels mit 70 Mol% PbO eine Temperatur von 725 °C.

AAS-Messungen ergaben, daß die Bleigehalte der Xerogelpulver und der kompakten Gläser im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit den eingesetzten Eduktmengen übereinstimmen. Die Xerogele sind hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung homogen, was mit EDX-Analysen am Rasterelektronenmikroskop nachgewiesen wurde, und frei von organischen Gruppen nach Behandlung bei  $T = 450\text{ °C}$ , wie sich aus DTA-Untersuchungen schließen läßt.

Der thermische Ausdehnungskoeffizient und die Transformationstemperatur der dargestellten Gläser wurden dilatometrisch bestimmt, ihr Viskositäts-Temperatur-Verhalten mittels Balkenbiege-Viskosimetrie charakterisiert. Die dilatometrischen Messungen ergaben thermische Ausdehnungskoeffizienten ( $\alpha_{20-300}$ ) zwischen  $5,85 \cdot 10^{-6}$  und  $10,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Die Transformationstemperaturen liegen im Bereich von  $345 \text{ }^\circ\text{C}$  bis  $468 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Abb. 1 :** Transformationstemperaturen in Abhängigkeit vom PbO-Gehalt in Molprozent

In Abbildung 1 sind die Transformationstemperaturen der drei Gläser gegen den PbO-Gehalt in Molprozent aufgetragen (Kurve 1). Vergleichend ist eine in der Literatur /3/ aufgeführte Meßreihe dargestellt, die gute Übereinstimmung mit den im Rahmen der Untersuchung erhaltenen Werten zeigt.

Abbildung 2 zeigt den mit einem Balkenbiege-Viskosimeter aufgenommenen Viskositäts-Temperatur-Verlauf der drei Gläser. Es ist erkennbar, daß die Viskositäten mit zunehmendem Bleioxidgehalt erwartungsgemäß abnehmen. Die enthaltenen gestrichelten Meßkurven sind der Literatur /4/ entnommen und für Gläser mit 65,0, 78,8 und 89,6 Gew. % PbO ermittelt.

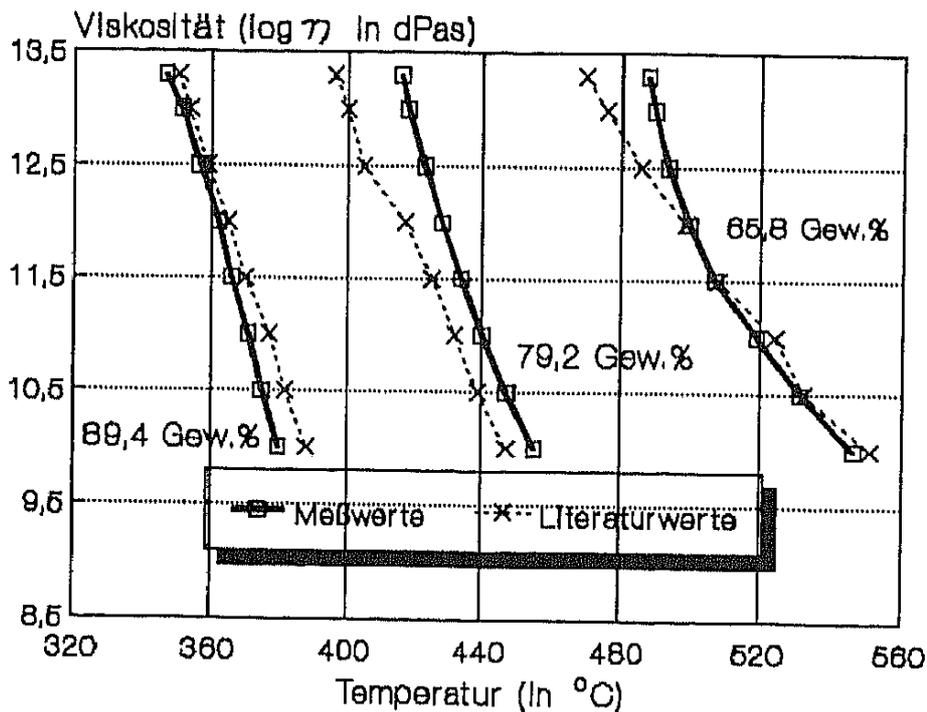


Abb. 2 : Viskositäts-Temperatur-Verlauf der dargestellten Gläser

Ein Vergleich der aufgeführten Daten mit Literaturwerten /3-6/, die an erschmolzenen Gläsern gleicher Zusammensetzung gemessen wurden, zeigt dabei gute Übereinstimmung.

Die bisherigen Untersuchungen deuten an, daß das Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung hoch bleioxidhaltiger Silicatgläser verwendet werden kann, wobei während des Herstellungsprozesses praktisch kein Blei entweicht und die dargestellten Gläser Eigenschaften besitzen, die sie von erschmolzenen Gläsern gleicher Zusammensetzung nicht unterscheiden. Künftige Untersuchungen zielen darauf ab, das geschilderte Verfahren auf Mehrkomponentensysteme auszudehnen.

#### Literatur :

- /1/ Strawbridge, I. : Ph. D. thesis. - Universität Sheffield 1984
- /2/ Strawbridge, I.; James, P. F. : Glasses from alkoxide derived gels. - Novel ceramic fabrication processes 38 (1986), S. 251-262
- /3/ Merker, L.; Wondratschek, H. - Einige physikalische Eigenschaften von Bleisilikat-Gläsern mit hohem Sulfatgehalt. - Glastechn. Ber. 32, 2 ((1959), S. 54-58

- /4/ Nemilov, S. V. : Neorg. Mater. 4 (1986) Nr. 6, S. 952-956
- /5/ Abou-El-Azm, A.; El-Batal, H. A. : Studies on the softening point of some borate and silicate glasses, and glasses containing high proportions of lead oxide in relation to their structure. - Phys. Chem. Glasses 10, 4 (1969), S. 159-163
- /6/ Bogatyreva, V. V.; Bogatyrev, Yu Z.; Solovjeva, T. I. : Opt. Mekh. Prom. 8 (1973), S. 34-36