

## Struktur und Eigenschaften von hochfluorhaltigen Gläsern

M. Mennig, M. Riedling, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

### EINLEITUNG

Fluoride wurden schon früh zur Herstellung von Trübgläsern [1-3] bzw. als Kristallisationskeime in Gläsern [4,5] eingesetzt. Durch Untersuchungen an verschiedenen technischen Gläsern ist bekannt, daß der Einbau von Fluor ins Glas die Viskosität [6], die Transformationstemperatur [7], die Dichte und den Brechungsindex [8] herabsetzt. Da diese Daten hauptsächlich an industriell genutzten Gläsern gewonnen wurden, sind bisher nur die Einflüsse relativ niedriger Fluorgehalte untersucht worden. Die Struktur fluoridhaltiger Gläser wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Während einige Autoren [9,10] die Bildung von  $\text{SiO}_4\text{-xF}_x$ -Tetraedern durch den Ersatz von einem Brückensauerstoffion durch  $2\text{F}^-$ -Ionen für wahrscheinlich halten, gehen andere von einer Anbindung der Fluorionen an die Netzwerkwandler aus [11, 12]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, die Löslichkeit von  $\text{F}^-$  in einem  $\text{Me}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Modellglas (Me = Li, Na bzw. K) zu untersuchen und die physikalischen Glaseigenschaften mit den durch den Fluoreinbau hervorgerufenen Änderungen in der Glasstruktur zu korrelieren.

### EXPERIMENTELLES

Hierzu wurden Gläser mit 74 Mol%  $\text{SiO}_2$ , 16 Mol%  $\text{Me}_2\text{O}$  und 10 Mol%  $\text{CaO}$  (Me = Li, Na bzw. K) erschmolzen. Um Fluor in das Glas einzubringen, wurden  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{Me}_2\text{CO}_3$  durch  $\text{CaF}_2$  bzw.  $\text{MeF}$  im Gemenge ersetzt. Die Gläser wurden in einem induktiv beheizten Pt-Rh(10) Tiegel zwischen 1400 °C und 1500 °C unter Rühren blasenfrei erschmolzen. Anschließend wurde die Schmelze in eine Graphitform ausgegossen, ca. 50 K über dem jeweiligen  $T_g$  für 30 Minuten getempert und dann mit 2 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

### ERGEBNISSE

Es zeigte sich, daß bei den Gläsern während des Schmelzprozesses mit steigendem Fluorgehalt ein zunehmender prozentualer Fluorverlust zu verzeichnen ist, wie in Bild 1 zu sehen ist.

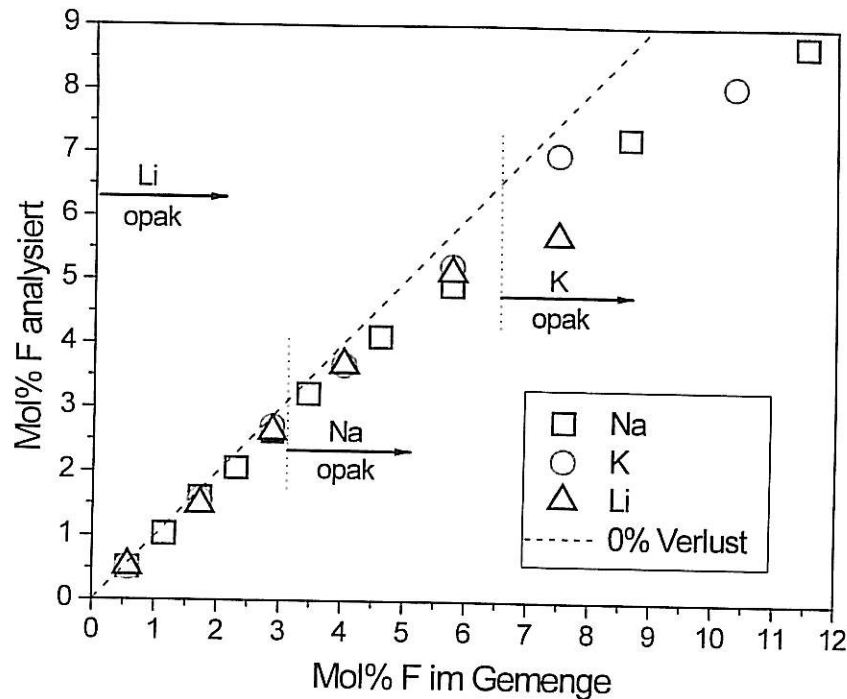


Bild 1: Verhältnis von eingesetzter Menge Fluor zu analysierter Menge Fluor in den K-, Na- und Li-Gläsern. Die eingezeichnete Gerade ergibt sich, wenn kein Fluorverlust eintritt; die vertikal verlaufenden Linien kennzeichnen die Grenze zwischen transparenten und opaken Gläsern in Abhängigkeit von dem jeweiligen Alkaliion

Der Fluorverlust der Gläser ist weitgehend unabhängig vom Alkaliion. Eine entsprechende Untersuchung der Fluorlöslichkeit in Abhängigkeit vom Alkaliion ist aus der verfügbaren Literatur nichtbekannt. Wahrscheinlich sind die Fluorionen im unteren Konzentrationsbereich (< 5 Mol% F) größtenteils an das Siliciumatom gebunden, so daß sich der Einfluß der Alkaliionen auf die Fluorlöslichkeit im Glas nicht stark bemerkbar macht. Erst bei höheren Fluorkonzentrationen (> 5 Mol% F) ist ein Einfluß der Alkaliionen in Bild 1 zu erkennen, was auf die in diesen Gläsern röntgenographisch nachgewiesene Bildung von Alkalifluoriden zurückzuführen ist.

Die Transmission der fluoridhaltigen Gläser verhält sich dagegen stark unterschiedlich, je nachdem, ob es sich um ein K-, Na- oder Li-Glas handelt. Während die Li-Gläser schon ohne Fluorzugabe opak sind, tritt die Eintrübung bei den Na- und K-Gläsern erst bei F-Gehalten von 3,2 bzw. 6,5 Mol% auf. Dieses Verhalten ist auf die unterschiedlichen

Entmischungstendenzen der fluorfreien Alkalikalksilicatgläser zurückzuführen. In Bild 2 sind Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahmen von einem opaken Na- als auch einem opaken K-Glas dargestellt.

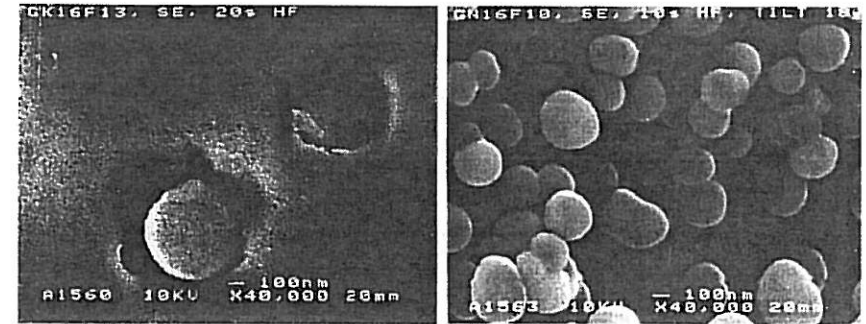


Bild 2: REM-Aufnahmen eines K-Glases mit 6,98 Mol% F, 20 s in 5 %iger Flußsäure geätzt (linke Seite) und eines Na-Glases mit 4,92 Mol% F, 10 s in 5 %iger Flußsäure geätzt (rechte Seite)

Aus den mittels hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie in Verbindung mit energiedispersiver Analyse durchgeführten Strukturuntersuchungen geht hervor, daß es durch den F<sup>-</sup>-Einbau bei Abkühlbedingungen, die ähnlich wie bei der Herstellung technischer Gläser gestaltet wurden, zu Phasenseparationserscheinungen kommt, deren Art vom Alkaliion abhängt. Bei den K-Gläsern bildet sich kristallines CaF<sub>2</sub>·KF (siehe Bild 2, linke Seite). Bei den Na- und Li-Gläsern existiert eine entsprechende binäre Verbindung nicht. Hier beobachtet man eine durch Keimbildung initiierte Entmischung, die zu kugelförmigen Partikeln in homogener Matrix führt (siehe Bild 2, rechte Seite), die sich mit wachsendem F-Gehalt immer stärker durchdringen. Weiter wurde beobachtet, daß die Matrix SiO<sub>2</sub>-reicher als die kugelförmigen Entmischungsbereiche ist.

Der Fluoreinbau wirkte sich bei allen Gläsern deutlich viskositätserniedrigend aus. Im Fall der K-Gläser konnte gezeigt werden, daß im Einfrierbereich die für den Transport von Struktureinheiten erforderliche Aktivierungsenergie mit wachsendem Fluoridgehalt signifikant gesenkt wird, was als Hinweis auf eine Verringerung der mittleren Größe der beteiligten Struktureinheiten und damit auf eine durch den Fluorideinbau hervorgerufene Zunahme der Trennstellendichte im Glas gewertet werden kann. Für die Natriumgläser zeichnete sich der gleiche Trend ab.

Auch die dilatometrisch bestimmten Transformationstemperaturen der Gläser sanken stetig mit wachsender Fluoridkonzentration, wobei ebenfalls keine prinzipiellen Unterschiede hinsichtlich der Alkaliionen festgestellt werden konnten. Gleiches trifft auch für das

Molvolumen der Gläser zu, das durch den F<sup>-</sup>-Einbau vergrößert wurde. Die in den Na- und Li-Gläsern vorhandenen Entmischungen zeigten sowohl beim Molvolumen als auch bei den T<sub>g</sub>-Messungen keinen Einfluß auf die mit dem Fluorideinbau verbundenen Eigenschaftenänderungen. Daraus wird abgeleitet, daß sich die in den Gläsern nachgewiesenen entmischten Phasen hinsichtlich ihrer jeweiligen chemischen Zusammensetzung nicht gravierend unterscheiden können.

Aus der Bestimmung der Molvolumina konnte in Verbindung mit Brechzahlmessungen für die klaren K- und Na-Gläser die Molrefraktion bestimmt werden. Ein Vergleich mit Werten, die aus den analysierten Glaszusammensetzungen unter der Annahme berechnet wurden, daß das eingebaute Fluoridion Sauerstoffionen ersetzt, ergab dabei eine sehr gute Übereinstimmung.

Untersuchungen mittels <sup>29</sup>Si-MAS-NMR deuten darauf hin, daß beim Einbau von F in das K-Modellglas der Anteil vierfach koordinierter Si-Atome gegenüber dem dreifach koordinierter wächst. Alternativ kann man jedoch vermuten, daß die Zunahme des Q<sup>4</sup>-Peaks durch eine Überlagerung mit einem Q<sup>3</sup>-Peak von SiO<sub>3</sub>F hervorgerufen wird, der gegenüber dem Q<sup>3</sup>-Peak von SiO<sub>3</sub>- mit Alkali oder Erdalkalitionen hochfeldverschoben sein könnte. Zur Klärung dieser Frage wurden <sup>19</sup>F-MAS-NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt, die auch auf die Existenz von Si-F-Bindungen hinwiesen. Dieses Ergebnis könnte darauf hinweisen, daß das Fluoridion an das Siliciumatom gebunden ist.

#### DANKSAGUNG

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. D. Hoebbel für die Durchführung der NMR-Untersuchungen.

#### LITERATUR

- [1] Rötger, H.; Silikatechnik 15 (1964) p. 71-78
- [2] Schott, G.; Glastech. Ber. 3 (1925) p. 315-329
- [3] Hlavác, J.; Elsevier, Amsterdam 1983, 211-212
- [4] Leger, L.; Bray, J.; Glass Technol. 7 (1966) 134-142
- [5] Lyng, S.; et al.; Phys. Chem. Glasses 11 (1970) 6-10
- [6] Kumar, D.; et al.; Faraday Soc. 32 (1961) 147-154
- [7] Hirayama, C.; Camp, F. E.; Glass Technol. 10 (1969) 123-127
- [8] Volf, M.B.; Elsevier, Amsterdam 1984, 562-577
- [9] Cheng, J.; Fan, M.; Collected Papers, XIV. Intl. Congr. on Glass (1986) 225-232
- [10] Kyoto, M.; et al.; J. Mat. Sci. 28 (1993) 2738-2744
- [11] Šašek, L.; Collect. Paps. Chem. Technol. College, Prag, Sect. Inorg. Chem. Technol. B9 (1966) 201-228
- [12] Kogarko, L.N.; Krigmann, L.D.; Geochem. Internat. 1 (1973) 34-40