

**Der strukturelle Einbau von Eisenionen in Alkali- Erdalkalisilikat- und
Alumosilikatgläsern sowie die Charakterisierung der Eigenschaften der Gläser.**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik

Der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

D I S S E R T A T I O N

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor - Ingenieur

Dr. –Ing.

vorgelegt

von Dipl. –Ing. Anna Zawada

geboren am 25.01.1971 in Częstochowa (Polen)

Gutachter: Prof. Dr. –Ing. Heiko Hessenkemper, Freiberg
Prof. Dr. –Ing. Dr. rer. oec. Dagmar Hülsenberg, Ilmenau
Prof. Dr. –Ing. habil. Zygmunt Nitkiewicz, Częstochowa (Polen)

Tag der Verleihung: 15.11.2002

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Silikattechnik der TU Bergakademie Freiberg im Rahmen eines von der Stiftung Industrieforschung geförderten Projektes durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich all denjenigen ein herzliches Dankeschön aussprechen, die mir während der Promotionszeit in vielfältiger Weise hilfreich zur Seite standen. Dies ermöglichte nicht nur das Zustandekommen dieser Arbeit, sondern ließ mich die Zeit am Institut auch als sehr angenehm und wichtig empfinden.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hessenkemper, der als unmittelbarer Betreuer dieser Arbeit mich vielfältig anregte und mir den ganzen Zeitraum über mit Rat zur Seite stand.

In besonderer Weise möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. D. Höhne für die vielen Diskussionen und die wertvollen Anregungen bei der Durchführung und Anfertigung der Arbeit bedanken.

Weiterhin danke ich Herrn Dr. rer. nat. W. Dusdorf für seine Hilfe und Unterstützung bei allen analytischen Angelegenheiten.

Herrn Dr. rer. nat. C. Pietzsch vom Institut für Angewandte Physik der TU Bergakademie Freiberg danke ich ganz herzlich für die zahlreichen und zeitaufwendigen Mössbauer- Spektroskopie- Messungen.

Herrn Dr. rer. nat. B. Ullrich danke ich für die Einarbeitung am Rasterelektronenmikroskop.

Für die experimentelle Unterstützung, die Durchführung zahlreicher technischer Arbeiten und generell für die angenehme Atmosphäre bei der Zusammenarbeit, die ständige Hilfsbereitschaft sowie die freundlichen Aufmunterungen bedanke ich mich bei Frau A. Seifert, Frau U. Glatz und Frau K. Voigt.

Frau B. Petzold danke ich für die Durchführung der röntgenografischen Analysen, Frau B. Grahl für die Durchführung dilatometrischer Messungen und zahlreicher aufwendiger Präparationen.

Bei den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern am Institut für Silikattechnik möchte ich mich für die Hilfsbereitschaft und den Erfahrungsaustausch bedanken. Für die hilfreichen Diskussionen danke ich besonders Herrn Dipl.-Ing. P. Bieniarz, Herrn Dr.-Ing. P. Suwannathada, Herrn Dr.-Ing. L. Ortmann und Herrn Dipl.-Ing. H. Zimmermann.

Schließlich danke ich meinem Mann Marcin für die langjährige und liebevolle Unterstützung und Hilfe.

Inhaltsverzeichnis

	Ausgangssituation und Problemstellung	4
1.	Theoretische Auswertung.....	7
1.1.	Eisenionen in der Glasstruktur	7
1.1.1.	Glaszustand	12
2.	Planung und Durchführung der Untersuchungen.....	15
2.1.	Herstellung der Proben und stoffliche Charakterisierung der Gläser	15
2.2.	Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Eisenposition in der Schmelze	18
2.2.1.	Mössbauer-Spektroskopie	18
2.2.2.	Lichtspektroskopie	25
2.3.	Bestimmung der Glaseigenschaften	27
2.3.1.	Viskosität.....	27
2.3.2.	Wärmeausdehnung	31
2.3.3.	Mikrohärte	31
2.3.4.	Dichte	32
2.3.5.	Anfang der Kristallisation	33
2.3.6.	Elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen.....	36
3.	Redoxsituation und die Eisenposition in der Struktur.....	37
3.1.	Bestimmung der Eisenkonzentration und der Redoxverhältnisse.....	37
3.1.1.	Chemische Bestimmung der Eisenionenkonzentrationen und Redox- verhältnisse.....	37
3.1.2.	Bestimmung der Redoxverhältnisse in Gläsern mittels Mössbauer- Spektroskopie	37
3.2.	Bestimmung der Koordination des Eisens mittels Mössbauer- Spektroskopie	43
3.3.	Optische Messungen	47
3.4.	Zum Einbau von Eisen in der Glasstruktur	51
4.	Eigenschaften hocheisenhaltiger Gläser.....	53
4.1.	Veränderung der Viskosität	53
4.2.	Wärmeausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit vom Grundglas.....	61
4.3.	Mikroeingdruckvorgänge in Gläsern.	69
4.4.	Dichte.	74

4.5.	Kristallisation.....	76
4.6.	Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze.....	87
5.	Modellierung von gewählten Eigenschaften der hocheisenhaltigen Glas- schmelzen.....	90
5.1.	Die kanonische Form der Mischungspolynome.....	91
5.2.	Berechnung der ausgewählten Eigenschaften der AES- und AIS- Gläser.	93
	Zusammenfassung.....	108
	Literatur.....	112
	Bildverzeichnis.....	118
	Tabellenverzeichnis.....	122

Ausgangssituation und Problemstellung

In der Abfallwirtschaft werden seit einigen Jahren glasige Systeme für die Entsorgung von Reststoffen genutzt.

Sie weisen Zusammensetzungen auf, die vielen natürlichen Gesteinen ähneln, z.B. Basalt, welche man in der Produktion von Schmelzbasalt und Mineralwolle wiederfinden kann [1]. Diese Reststoffe enthalten einen geringen Anteil an den Netzbildneroxiden SiO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 und gegebenenfalls Al_2O_3 je nach Koordinationszahl, einen höheren Anteil an Erdalkalioxiden, einen geringen Anteil an Alkalioxiden und auch einen höheren Anteil an Schwermetalloxiden, insbesondere 3d- Elementen und somit färbenden Komponenten wie z.B. Eisen, Chrom, Kupfer. (Bild 1.1).

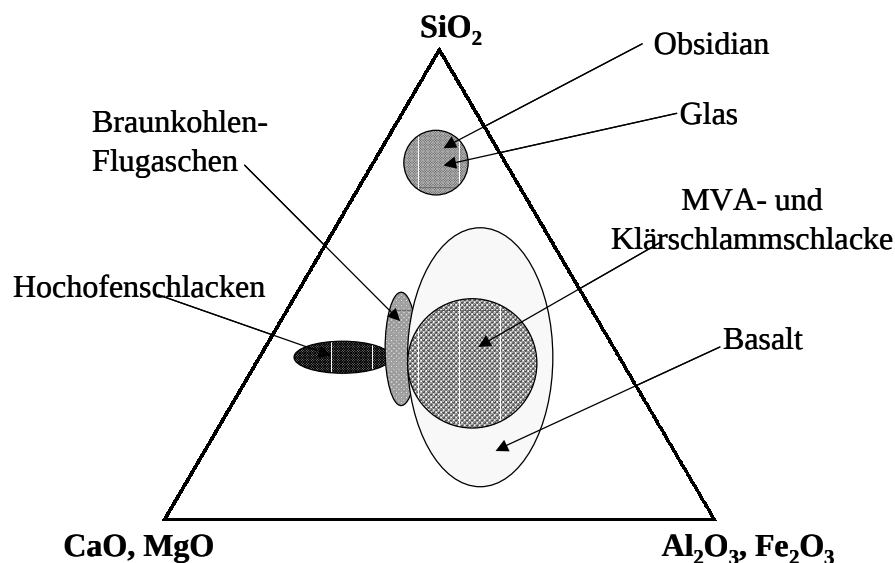


Bild 1.1: Phasendiagramm des Systems $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [1]

In moderneren Verfahren werden die toxischen Schadstoffe Cr, Pd, Cd und die flüchtigen Bestandteile Hg, Fluoride, Chloride usw. abgetrennt, aber völlig gelingt es nicht [2, 3]. Es bleibt ein Restteil. Bei einem Glasbildungsvorgang werden diese Restteile fest in das Glasnetzwerk eingebunden und sind damit für die Umwelt nicht mehr schädlich. Betrachtet man Fe, so enthalten Filterstäube aus Bleikristallglaswerken z.B. höchstens Spuren von Fe_2O_3 , während in Chargen von Aschen aus kommunalen Kläranlagen

durchaus 16% Fe_2O_3 vorkommen können. Da Eisenoxid in vielen Reststoffen in Anteilen bis über 10 % vorkommt, soll dessen Einfluss auf die Eigenschaften der Schmelzen untersucht werden. Dies ist wichtig, um eine gleichbleibende Qualität der Endprodukte zu sichern und abzuklären, welche Glassysteme für bestimmte Anwendungsbereiche geeignet sind oder nicht.

Das Vorhandensein von Fe^{2+} und Fe^{3+} in Gläsern beeinflusst natürlich deren Eigenschaften. Es ist bekannt, dass Fe_2O_3 eine erhebliche Verminderung der Viskosität bewirkt [4] und die Schmelzen mit hohem Eisengehalt aggressiv gegenüber Feuerfestmaterialien sind.

Der Einfluss von Eisen auf die Eigenschaften der Gläser ist noch nicht ausreichend bekannt, oft sind die Angaben bei verschiedenen Verfassern widersprüchlich. Das ist dadurch bedingt, dass das Eisen nicht nur zwei- und dreiwertig auftreten kann, sondern dass für beide Wertigkeiten die Koordinationszahlen 4 und 6 möglich sind, wobei zusätzlich zu beachten ist, dass der sich einstellende Zustand von verschiedenen Aspekten abhängen kann.

Die Motivation der Arbeit besteht darin, mehr über den strukturellen Einbau der Eisenionen in Gläsern zu erfahren, da die Literatur zum Teil recht widersprüchliche Angaben liefert.

Das Ziel dieser Arbeit ist, die Auswirkungen des Eisens auf die strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften von Alkali- Erdalkali- und Alumosilikatgläsern zu klären.

Bei Untersuchungen zur Struktur müssen die zwei Wertigkeitsstufen der Eisenionen berücksichtigt werden. Somit lag ein Schwerpunkt der Arbeit auf der Bestimmung des Redoxverhältnisses der Eisenionen im Glas. Hierfür sollte in erster Linie die ^{57}Fe -Mössbauer-Spektroskopie angewendet werden.

Durch Modifikation der Schmelzbedingungen soll der Einfluss verschiedener Parameter, wie Schmelzatmosphäre, Temperatur und Art der Ausgangsreagenzien auf das Redoxgleichgewicht der Eisenionen in Gläsern untersucht werden.

Zur grundlegenden Charakterisierung der Gläser werden Untersuchungen der ausgewählten Eigenschaften vorgenommen.

Schwerpunkte der Untersuchungen:

- Ermittlung die Koordinationszahl der Eisenionen: Fe^{2+} und Fe^{3+} und der damit verknüpfte Einbau der Ionen in der Glasstruktur;
- Bestimmung des Einflusses der einzelnen Eisenionen auf die wichtigen Glaseigenschaften: Viskosität, Dichte, Mikrohärte, Kristallisationsverhalten Liquidustemperatur und elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen;

1. Theoretische Auswertung

1.1. Eisenionen in der Glasstruktur

Polyvalente Elemente können in Silikatgläsern in ihren verschiedenen Oxidationsstufen auftreten. So kann z.B. Eisen sowohl zweiwertig als auch dreiwertig vorkommen. Sowohl für praktische Belange als auch für Strukturprobleme ist es wichtig, in welcher Form die Eisenionen in die Glasstruktur eingebaut werden.

In der Literatur sind die Eisenionen im Glas hauptsächlich als Farbionen bekannt. Zwertige Eisenionen (Fe^{2+}) färben das Glas blau, drewertige Eisenionen (Fe^{3+}) dagegen gelb. Das Gleichgewicht $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ und die Koordination der zwei- und drewertigen Eisenionen sind ihrerseits von der Zusammensetzung des Glases sowie von der Atmosphäre in der Glasschmelze abhängig. Es ist nur unter extremen Bedingungen praktisch möglich, das Eisen in nur einer Oxidationsstufe zu erhalten. In technischen Gläsern sind stets sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} vorhanden, daraus resultiert die eisengrüne Farbe. Unter oxidierenden Bedingungen überwiegt Fe^{3+} , unter reduzierenden Bedingungen überwiegt Fe^{2+} . Die Fe^{2+} -Ionen führen zu blaugrünem Glas, während Fe^{3+} -Ionen eine gelbgrüne Farbe hervorrufen. Mit steigender Eisenzugabe wird die Farbe (wegen starker Absorption) immer dunkler.

Es ist bekannt, dass Fe^{2+} und Fe^{3+} unterschiedlich in die Glasstruktur eingebaut werden, d.h., sie sind in unterschiedlicher Form von Sauerstoff umgeben (Tetraeder- oder Oktaeder-Symmetrie). Tetraedrische Fe-O-Koordination in Silikatgläsern bedeutet, dass das Fe-Ion als Netzbildner an Stelle von Si^{4+} in die Glasstruktur eingebaut werden kann. Dabei wird zum Ladungsausgleich ein Alkaliion benötigt.

Der Einfluss von Eisen auf die strukturellen, chemischen und physikalischen Eigenschaften der Gläser ist noch nicht ausreichend bekannt, oft sind die Angaben bei verschiedenen Verfassern widersprüchlich. Das ist dadurch bedingt, dass das Eisen nicht nur zwei- und dreiwertig auftreten kann, sondern dass für beide Wertigkeiten die Koordinationszahlen 4 und 6 möglich sind, wobei zusätzlich zu beachten ist, dass der sich einstellende Zustand von der Basizität, der Sauerstoffsituation, d.h., dem O_2 -Angebot der Umgebung, der Beweglichkeit, des Volumens und des Transportes der Ionen, der

Art des Glases sowie der Konzentration des Eisens abhängen kann. Es ist deshalb nicht verwunderlich, dass man unterschiedliche Angaben in der Literatur findet.

Nach der theoretischen Betrachtung von Zachariasen [5] haben die Netzwurkbildner einen geringen Ionenradius und die Koordinationszahl (KZ) 3 oder 4 und die Feldstärke dieser Kationen liegt etwa bei 1 bis 2. Die Kationen mit der geringeren Feldstärke (bis etwa 0,35) stellen die Netzwurkwandler dar. Zwischen dem Bereich der Netzwurkbildner und der Netzwurkwandler gibt es mehrere Kationen mit Zwischenwerten in den Feldstärken. Solche Ionen können sowohl Netzwurkbildner als auch Netzwurkwandler sein. Es gibt keine scharfen Grenzen, sondern auch Übergänge. Fe^{2+} besitzt eine Feldstärke zwischen den Erdalkalielementen Mg^{2+} und Ca^{2+} und der Ionenradius ist ähnlich wie bei Li^+ aber kleiner als Na^+ oder K^+ (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Ionenradius, Feldstärke und Bindungsenergie zum Sauerstoff einiger Elemente [6, 7]

Element	Wertigkeit	Koordinationszahl	Kation-Sauerstoffabstand (nm)	Bindungsenergie zum Sauerstoff (kJ mol^{-1})	Ionenradius (nm)	Feldstärke im Abstand des O^{2-} -Ions nach Dietzel
Li	1	6	0,210	$340,6 \pm 6,3$	0,078	0,23
Na	1	6	0,230	$256,5 \pm 4,2$	0,098	0,19
		8	0,242		0,116	0,17
K	1	8	0,276	239 ± 34	0,151	0,13
Mg	2	4	0,197	$393,7 \pm 35$	0,049	0,51
		6	0,210		0,078	0,45
Ca	2	6	0,238	$\geq 462,8 \pm 14,6$	0,106	0,35
		8	0,248		0,112	0,33
		4	0,188		0,049	1,02
Fe	3	6	0,199	$408,8 \pm 13$	0,067	0,91
		4	0,203		0,063	0,58
		6	0,215		0,083	0,52
Al	3	4	0,176	$512,1 \pm 4,2$	0,039	0,97
		6	0,189		0,0547	0,84
Si	4	4	0,160	$798,7 \pm 8,4$	0,026	1,56
		6	0,171		0,039	1,36

Diese Übersicht erklärt den theoretischen Einbau von Fe^{2+} in die Struktur als Netzwerkandler. Fe^{3+} besitzt eine höhere Feldstärke bei kleinerem Ionenradius, so dass ein Einbau als Netzbildner möglich sein kann.

Die unterschiedlichen Untersuchungsmethoden, die bisher zur Aufklärung der Glasstruktur angewandt werden, geben keine klare Illustration der Position des Eisens im Glas.

Einige Autoren schlagen eine Sechserkoordination und andere eine Viererkoordination vor. Durch Andresen-Kraft [8] wurden erstmals systematische Untersuchungen zum Einbau von Eisenoxid in Natriumsilikatgläsern durchgeführt. Auf Grund ihrer Ergebnisse über magnetische Suszeptibilität- und Spektrofotometrie-Messungen kam sie zu dem Schluss, dass das Eisen tetraedrisch koordiniert im Glas vorliegt, wenn der Alkalioxid-gehalt gering ist, bei Erhöhung des Alkaligehaltes kommt es zur Bildung von Alkalifer-riten.

In Alkali- Calciumsilikatgläsern nimmt Bishay [9] an, dass ein Teil der Fe^{2+} -Ionen auch als Netzwerkandler mit oktaedrischer Koordination in das Netzwerk eingebaut werden können. Nach Bamford [10] folgt aus spektroskopischen und Suszeptibilitätsmessungen, dass das Eisen in Silikatgläsern in Form von $\text{Fe}^{2+} \text{O}_6$ -Gruppen in die Glasstruktur eingebaut wird. Mit zunehmender Alkalität steigt hierbei der Fe^{3+} -Anteil. Der Grund für die Deutung der Ergebnisse bei Navarro und Brückner [11] ist der Gehalt an Fe^{2+} und Fe^{3+} . Aus magnetischen Suszeptibilitäts- sowie spektroskopischen Untersuchungen folgt, dass das Fe^{2+} -Ion in der Struktur der Silikatgläser bei geringen Eisenoxidgehalten zum großen Teil in Viererkoordination, bei höheren Eisenoxidgehalten bevorzugt in Sechserkoordination auftritt. Fe^{3+} ist analog zum Al^{3+} normalerweise tetraedrisch von Sauerstoff umgeben. Ähnliche Erklärungen hat Wang [12] nach der Analyse der Raman-spektren von Gläsern mit geringem Eisengehalt gegeben.

Neben der Lichtspektroskopie und magnetischen Suszeptibilitätsmessungen werden noch andere Methoden verwendet, vor allem die Mössbauer-Spektroskopie. Der Mössbauer-Effekt wird auch zur Strukturaufklärung von Gläsern eingesetzt. Ausgenutzt wird dabei die Resonanzabsorption von Kern- γ -Strahlung in Atomkernen, deren energetischer Zustand von der Umgebung beeinflusst wird. Damit erlauben die resultierenden Mössbauerspektren Aussagen zur Wertigkeit und der Koordinationszahl der untersuchten ^{57}Fe -Kerne. Manche Autoren [13, 14, 15, 16] stellen aus Mössbaueruntersuchungen fest, dass Fe^{3+} sowohl Netzbildner- als auch Netzwerkandlerfunktion haben kann,

wobei Fe^{2+} die Struktur entscheidend modifiziert. Einige Autoren [17, 18, 19] meinen, dass das Fe^{3+} -Ion in seiner Umgebung nur sechs Sauerstoffe haben kann, andere dagegen sprechen von vier. Tomandl und Frischat [20, 21], sind der Meinung, dass Fe^{3+} in Silikatgläsern im allgemeinen als Fe^{3+} tetraedrisch koordiniert ist. Erst wenn das Mol-verhältnis

$$\frac{\text{Fe}^{3+}}{(\text{Fe}^{3+} + \text{Na}^+ + \frac{1}{2} \text{Ca}^{2+})} \quad (1.1)$$

den Wert 0,5 überschreitet, geht das Fe^{3+} in Oktaederkoordination über. Dieser Koordinationswechsel des Fe^{3+} wird aus der Änderung der Isomerieverschiebung im Mössbauerspektrum abgeleitet, die sich durch eine Änderung der (s)- Elektronendichte am Eisenkern beschreiben lässt.

Tetraedrische Koordination der Fe^{3+} -Kationen und oktaedrische Koordination der Fe^{2+} -Kationen wurde auch bei vielen Arbeiten [22, 23, 24, 25, 26, 27] nachgewiesen. Iwamoto [28, 29] legt dar, dass Fe^{2+} gleichzeitig beide Arten der Koordination haben kann. Cole [30], de Jong [31], Gosselin [32], Kurkjian u.M. [33, 34] und andere Wissenschaftler [35] schlagen vor, dass wahrscheinlich sowohl Fe^{2+} als auch Fe^{3+} -Ionen in den Silikatgläsern in Viererkoordination vorliegen. Spätere Untersuchungen von anderen Wissenschaftlern [36, 37, 38, 39, 40, 41,] stützen diese Annahme.

Die Widersprüche in den Aussagen der verschiedenen Autoren zeigen, dass offensichtlich der Einbau der Eisenionen in die Glasstruktur ganz erheblich vom Grundglastyp abhängt.

Eine klare Übersicht über die Mössbaueruntersuchungen von anorganischen Gläsern ist Dyar [42] zu entnehmen. Aus über 130 Positionen wurden die Ergebnisse auf systematische Art zusammengefasst und tabellarisch dargestellt (Tabelle 1.2).

Tabelle 1.2: Typische Bereiche von Isomerieverschiebung (I.S.) relativ zu dem Fe in Gläsern als Funktion der Koordinationszahl (KZ)

Iontyp	KZ	I.S. (mm/sek)
Fe^{2+}	IV	0,90-0,95
	VI	1,05-1,10
	VIII	1,20-1,30
Fe^{3+}	IV	0,20-0,32
	VI	0,35-0,55

Insgesamt kann mehr oder weniger festgestellt werden, dass vor allem die spektroskopischen Methoden strukturspezifische Aussagen über die Nahordnungsbereiche der Gläser liefern. Jedoch sind die Aussagen, die man aus diesen Meßmethoden erhalten kann, genauso selektiv wie Resonanzmethoden überhaupt sein können. So liefert der Mössbauereffekt eindeutige Aussagen über die Wertigkeitsstufen von Eisen und gibt indirekt Aufschluss über die Nachbarschaftsverhältnisse dieser Kationen. Ähnlich ist es in der optischen, in der magnetischen Kern- und Elektronenresonanzspektroskopie. Die optische Spektroskopie erfasst bevorzugt „Farbionen“, die aber nur in geringer Konzentration vorliegen dürfen (Indikatormethode). Obwohl die Absorptionsuntersuchungen zu den ältesten Methoden zur Untersuchung der Nahordnung gezählt werden, kann aus ihnen auch heute noch viel Informationsmaterial über die Nahordnung abgeleitet werden.

1.1.1. Glaszustand

Redoxsituation der Schmelze

Die Kenntnis über den Redoxzustand einer Schmelze ist nicht nur für die Farbgebung, sondern auch für die Glasqualität von außerordentlicher Wichtigkeit. Vor allem das Läuterverhalten, die Schaumbildung und die Verarbeitbarkeit von Glasschmelzen werden vom Redoxzustand einer Schmelze mitbestimmt [43]. Der Redoxzustand einer Glasschmelze wird beeinflusst durch die eingesetzten Rohstoffe, d.h., ihren Gehalt an oxidierenden und reduzierenden Bestandteilen, deren Reaktivität und durch die Ofenfahrweise, d.h., dem Temperatur- Zeit- Regime sowie den eingestellten Sauerstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre. Ausgehend von der Notwendigkeit, Schwankungen der in den Rohstoffen enthaltenen Redoxkomponenten zu erfassen, wurden verschiedene Verfahren zur numerischen Charakterisierung aller im Gemenge vorkommenden oxidierenden und reduzierenden Bestandteile vorgeschlagen, wie die Redoxzahl [44] oder der chemische Sauerstoffbedarf [45].

Zur Charakterisierung der Redoxverhältnisse stehen zwei etwas verschiedene Konzepte zur Verfügung. Die Redoxzahlen (Carbon number) sind Koeffizienten, die proportional zur Sauerstoffaufnahme oder -abgabe der Rohstoffe bei den glasbildenden chemischen Reaktionen sein sollen. Dabei liegen der Festlegung der Redoxzahlen die herkömmlichen Ansichten über die Art der Reaktionen und der Reaktionsprodukte zugrunde. Ein zweites Konzept zur Charakterisierung des Redoxzustandes von Rohstoffen und Gemengen ist das des chemischen Sauerstoffbedarfs (CSB) oder Chemical Oxygen Demand (COD) des Rohstoffes.

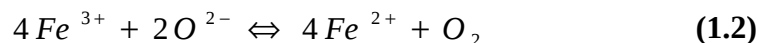
Ein anderes Verfahren zur Charakterisierung des Redoxzustandes ist die Bestimmung des Verhältnisses der in der Glasschmelze anwesenden polyvalenten Ionen. Polyvalente Elemente können in Silikatgläsern in ihren verschiedenen Oxidationsstufen auftreten. So kann z.B. Eisen sowohl zweiwertig als auch dreiwertig vorkommen. Das molare Ionenverhältnis ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) und auch das Mengenverhältnis der Oxide ($\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$) können den Redoxzustand einer Schmelze kennzeichnen. Das hat auch praktische Bedeutung, weil man durch Zusatz von Oxidations- und Reduktionsmitteln zum Rohstoffgemenge sonst gleich zusammengesetzte Gläser mit unterschiedlichen Redoxzuständen erschmelzen kann. Enthält eine Schmelze nur ein einziges polyvalentes Element, so ist

sein Ionenverhältnis unabhängig von der Temperatur, so lange kein Sauerstoffübergang zu einer zweiten angrenzenden Phase stattfinden kann. Für eine Veränderung dieses Ionenverhältnisses müsste die Schmelze Sauerstoff aufnehmen oder abgeben [46].

Sauerstoff in der Schmelze

Verschiedene Gase sind in Glasschmelzen in sehr unterschiedlicher Menge löslich. Es ist üblich, zwischen chemischer und physikalischer Löslichkeit zu unterscheiden. Die Atome oder Moleküle physikalisch gelöster Gase sollen in den Hohlräumen des Netzwerkes Platz finden, sich aber nicht an dem Aufbau des Netzwerkes beteiligen. Einige Gase können aber doch in die Glasstruktur als Bestandteil des Netzwerkes eingebaut werden, wenn es dafür einen Chemismus gibt. Dann, bei chemischer Löslichkeit, liegen die erreichbaren Konzentrationen um Größenordnungen über der physikalischen Löslichkeit. Die gelöste Menge eines Gases hängt in jedem Fall vom Partialdruck des Gases in der angrenzenden Atmosphäre ab.

Sauerstoff ist in dem geschmolzenen Glas physikalisch aufgelöst und befindet sich mit den mehrwertigen Kationen, z.B. mit Fe^{2+} und Fe^{3+} , im Gleichgewicht [47].



Die freien Sauerstoffionen O^{2-} sind mit einzeln gebundenem O^- (nichtbrückenbildender) und doppelt gebundenem (brückenbildender) O^0 -Sauerstoff in einem Gleichgewicht:



Die Aktivität der freien Sauerstoffionen hängt bei gegebener Temperatur von der Basizität der Schmelze, d.h., der Konzentration und der Art des enthaltenen Alkaliions, ab.

Eine besondere Rolle spielt der Sauerstoff, der bei Anwesenheit polyvalenter Elemente in sehr unterschiedlicher Menge in der Schmelze gelöst sein kann. Enthält die Schmelze z.B. Eisen so können die Oxide Fe_2O_3 und FeO in unterschiedlichem Mengenverhältnis vorliegen. Entsprechend der Reaktionsgleichung 1.2 kann eine solche Schmelze Sauerstoff aufnehmen oder abgeben. Die Differenz zwischen dem maximal und dem minimal möglichen Sauerstoffgehalt ist gleich der Zahl der in der Schmelze enthaltenen Mole Eisenoxid. Je mehr Eisen eine Schmelze enthält, um so stärker kann ihr Sauerstoffgehalt variieren. Der Sauerstoffbedarf der Schmelze bis zur vollständigen Oxidation aller ihrer Bestandteile, d.h., ihr COD (Chemical **O**xygen **D**emand) ist die theoretische Obergrenze der noch aufzunehmenden Sauerstoffmenge. Der COD der Schmelze kann als theoretisches Maximum für die Sauerstofflöslichkeit gelten.

Für die Sauerstoffabgabe aus einer oxidischen Schmelze gibt es dagegen keine logische Grenze, da die Oxide alle einen endlichen Zersetzungsdruck haben. Der COD einer Schmelze hängt nicht von der Temperatur, sondern nur vom Gehalt an oxidierbarer Substanz ab. Eine konkrete Schmelze ändert ihren COD nur durch Sauerstoffabgabe oder Sauerstoffaufnahme also durch Stoffübergang über eine Phasengrenzfläche. Es ist üblich, den Redoxzustand von Glasschmelzen nicht durch ihren COD, sondern durch die Sauerstoffaktivität oder den sogenannten Sauerstoffpartialdruck (p_{O_2}) zu beschreiben.

Der Sauerstoffpartialdruck einer Schmelze gibt somit den Sauerstoffgehalt einer Atmosphäre an, mit der die Schmelze im Moment der Messung im Gleichgewicht stehen würde.

2. Planung und Durchführung der Untersuchungen

2.1. Herstellung der Proben und stoffliche Charakterisierung der Gläser

Im folgenden wurden zwei Serien von Gläsern hergestellt und untersucht.

1. Alkali-Erdalkali- Silikatgläser (Na_2O - CaO - SiO_2)
2. Alumosilikatgläser (CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2)

In der Serie der AES- Gläser wurde zu dem Grundglas 17 Na_2O ; 10 CaO ; 73 SiO_2 (in Masse %) das Eisenoxid (Fe_2O_3) zugegeben. Die Zusammensetzungen der daraus resultierenden Gläser sind in der Tabelle 2.1 angegeben. Die Gläser wurden sowohl in oxydierender (Luft) als auch in reduzierender (Kohlenstoff- Aktivkohle) Atmosphäre bei 1450°C geschmolzen.

Als Grundglas für die Alumosilikatgläser wurde die Zusammensetzung 18,5 Al_2O_3 ; 19,5 (CaO , MgO); 62 SiO_2 (in Masse %) ausgewählt. Der Schmelzvorgang war ähnlich wie bei den Silikatgläsern, nur die Schmelztemperatur wurde auf 1500°C erhöht. Bei diesen Gläsern könnten neben SiO_2 auch Al_2O_3 und MgO die Rolle des Netzwerkbildners übernehmen. Aus diesen Gründen erfolgt ein Austausch von Fe_2O_3 gegen SiO_2 , Al_2O_3 bzw. CaO/MgO . Die Zusammensetzung wird in der Tabelle 2.2 dargestellt.

Die Silikatschmelzen mit erhöhter Eisenzugabe im Gemenge sind beim Ausgießen dünnflüssiger gewesen. Die reduzierende Atmosphäre hat diesen Effekt scheinbar noch verstärkt und die Glasfarbe hat sich von hellgrün bis dunkelblaugrün verändert. Die Alumosilikatschmelzen verhielten sich ähnlich wie Silikatschmelzen, nur die Glasfarbe hat sich von braun bis dunkelbraun verändert.

An allen der in Tabelle 2.3 und Tabelle 2.4 enthaltenen Gläsern wurden chemische Analysen, insbesondere zur Überprüfung des Fe_2O_3 -Gehaltes bzw. des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ - Verhältnisses, ausgeführt.

Zur Vollanalyse wurde hauptsächlich die ICP- Spektroskopie eingesetzt.

Tabelle 2.1: Theoretische Glaszusammensetzungen der Alkali-Erdalkalisilikatgläser in Ma. %

Ma. %	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	[Fe ₂ O ₃] _{gesamt}
0/AES	73	10	17	-
2	71,5	9,8	16,7	2
5	69,4	9,5	16,1	5
9	66,4	9,1	15,5	9
2R	71,5	9,8	16,7	2
5R	69,4	9,5	16,1	5
9R	66,4	9,1	15,5	9

Tabelle 2.2: Theoretische Glaszusammensetzungen der Alumosilikatgläser in Ma. %.

Ma. %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO;MgO	[Fe ₂ O ₃] _{gesamt}	Na ₂ O (zusätzlich)
0/AlS	62	18,5	19,5	-	4
2\CaMg	62	18,5	17,5	2	4
5\CaMg	62	18,5	14,5	5	4
9\CaMg	62	18,5	10,5	9	4
2\Al	62	15,5	19,5	2	4
5\Al	62	13,5	19,5	5	4
9\Al	62	9,5	19,5	9	4
2\Si	60	18,5	19,5	2	4
5\Si	57	18,5	19,5	5	4
9\Si	53	18,5	19,5	9	4
9R\CaMg	62	18,5	10,5	9	4
9R\Al	62	9,5	19,5	9	4
9R\Si	53	18,5	19,5	9	4

Tabelle 2.3: Zusammensetzungen der untersuchten eisenhaltigen Alkali-Erdalkalisilikatgläser (AES), Syntheseangaben in Ma. %.

Ma. %	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	[Fe ₂ O ₃] _{gesamt}
0/AES	72,89	9,89	16,79	0,15
2	71,48	9,76	16,63	2,03
5	69,47	9,48	16,12	4,90
9	66,61	9,13	15,46	8,71
2R	71,51	9,73	16,68	1,99
5R	69,47	9,44	16,09	4,91
9R	66,63	9,13	15,48	8,68

Tabelle 2.4: Zusammensetzungen der untersuchten eisenhaltigen Alumosilikatgläser (ALS), Syntheseangaben in Ma. %.

Ma. %	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	[Fe ₂ O ₃] _{gesa}	Na ₂ O
0/ALS	58,61	18,03	10,28	8,54	0,05	4,49
2\CaMg	58,63	19,44	9,23	6,97	1,88	3,85
5\CaMg	58,46	18,88	7,81	5,83	4,91	4,11
9\CaMg	57,62	19,31	5,81	4,21	8,83	4,22
2\Al	60,75	15,66	10,26	7,22	1,98	4,13
5\Al	60,68	12,93	10,33	7,21	4,96	3,89
9\Al	59,23	11,52	9,82	6,97	8,47	3,99
2\Si	58,01	18,47	10,19	7,23	1,97	4,13
5\Si	56,44	18,42	9,77	6,75	4,48	4,14
9\Si	52,43	18,02	10,08	7,00	8,38	4,09
9R\CaMg	58,35	19,35	5,64	3,99	8,53	4,14
9R\Al	58,94	12,01	9,96	6,91	8,14	4,04
9R\Si	51,87	18,18	10,30	7,19	8,37	4,09

2.2. Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Eisenposition in der Schmelze

Bei der Eisenbestimmung im Glas gibt es unterschiedliche Messmethoden, die mehr oder weniger reale Ergebnisse liefern. Das hängt auch davon ab, wie viel Gesamteisen im Glas enthalten ist. Bei geringem Eisengehalt (<1 Ma. %) sind folgende Methoden geeignet:

1. Elektronenspinresonanz –ESR [48, 49, 50]
2. Kernmagnetische Resonanz – NMR [51, 52]
3. Lichtspektroskopie [10, 11]

Bei höheren Eisengehalten ist die Mössbauer-Spektroskopie besser geeignet [53].

In dieser Arbeit wurde diese Methode angewendet, um eine genaue Eisenbestimmung zu erreichen.

2.2.1. Mössbauer-Spektroskopie

Die Mössbauer-Spektroskopie [54] nutzt die Resonanzabsorption von rückstoßfreien γ - Strahlen an bestimmten Atomkernen. Diese Wechselwirkungen werden auch von der Umgebung der betrachteten Spezies beeinflusst, so dass das resultierende Mössbauerspektrum Aussagen über Wertigkeit und Koordinationszahl erlaubt.

Prinzip der Kernresonanzabsorption von Gammastrahlen

Die Bedeutung des Mössbauereffektes beschränkt sich nicht nur auf das Gebiet der Kernphysik, sondern er wird in immer stärkerem Maße für die Untersuchung von chemischen, strukturellen und kinetischen Vorgängen im Sinne einer Spektroskopie herangezogen.

Über entsprechende Untersuchungen aus dem Bereich Glas soll hier berichtet werden. Ein Atomkern (Mössbauer-Quelle) mit der Protonenzahl Z und der Neutronenzahl N befindet sich in einem angeregten Zustand, der durch den Energieinhalt E_a charakterisiert ist. Nach sehr kurzer Zeit geht dieser Atomkern in den Grundzustand E_g über und sendet dabei die Energiedifferenz (Gleichung 2.1)

$$E_a - E_g = E_0 \quad (2.1)$$

als γ -Quant aus. Diese rückstoßfrei emittierten γ -Quanten können einen identischen Atomkern (Mössbauer-Absorber), der sich im Grundzustand befindet, in den angeregten Zustand überführen (Bild 2.1).

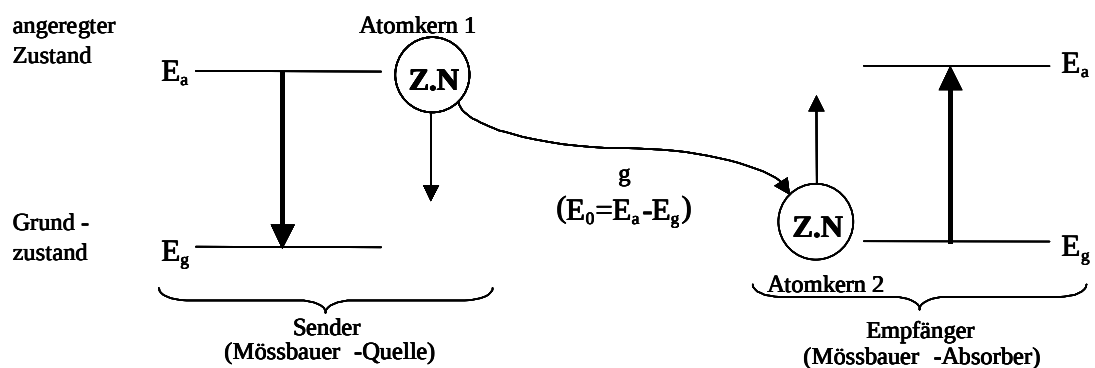


Bild 2.1: Übergangsenergie E_0 ist definitionsgemäß gleich der Energiedifferenz zwischen dem angeregten Zustand und dem Grundzustand.

Ein Mössbauer-Experiment wird folgendermaßen durchgeführt (Bild 2.2): Eine Quelle liefert eine γ -Strahlung mit einem rückstoßfreien Anteil. Es wird entweder die den Absorber durchdringende oder die von ihm gestreute Strahlung gemessen. Die Zählrate als Funktion der Relativgeschwindigkeit v zwischen Quelle und Absorber wird als Mössbauer-Spektrum bezeichnet. Die gemessene Kurvenform ergibt sich aus der Faltung der

Emissions- mit der Absorptionslinie. Sie besitzt annähernd Lorenz-Form, jedoch mit der Summe der Einzelhalbwertsbreiten.

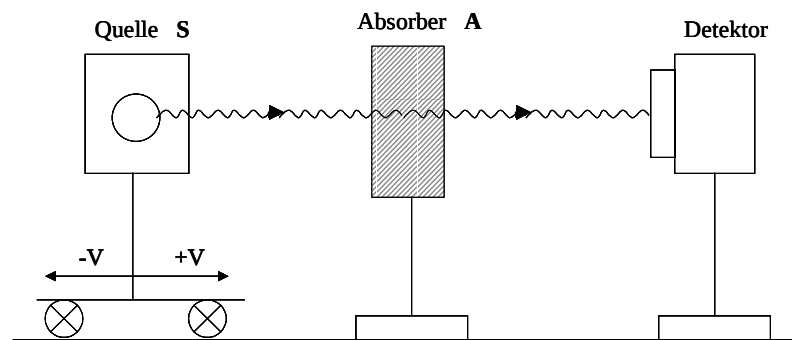


Bild 2.2: Experimenteller Aufbau zur rückstoßfreien Kernresonanzabsorption.

Als Mössbauerquelle dient ^{57}Co , eindiffundiert in Pt-, Pd- Cu- oder rostfreie Strahlfolien. Das ^{57}Co wandelt sich mit einer Halbwertszeit von 270 Tagen in angeregtes ^{57}Fe , das beim indirekten Übergang in den Grundzustand die Mössbauerlinie aussendet. So eine Quelle emittiert eine Einzellinie. Beim Einbau des ^{57}Fe in andere Substanzen treten jedoch für gewöhnlich Effekte auf, die eine Verschiebung und Aufspaltung der Mössbauer- Linien bewirken. Diese Effekte werden durch den Einfluss der Nachbaratome auf die Elektronenhülle des Eisens im Absorber und damit auf die s-Elektronendichte am Kernort des ^{57}Fe erzeugt.

Mössbauer- Parameter

Festkörperphysikalische Informationen können den nachfolgenden Mössbauerparametern entnommen werden:

1. Isomerieverschiebung
2. Quadrupolaufspaltung
3. Magnetische Aufspaltung
4. Linienbreite Γ

Isomerieverschiebung

Die Verschiebung des Linienschwerpunktes gegenüber dem Geschwindigkeitsnullpunkt wird als Isomerieverschiebung bezeichnet. Die Ursache liegt in der verschiedenen Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte der s-Elektronen am Kernort von Quelle und Absorber. Die Energie bei Kernübergängen zwischen dem angeregten und dem Grundzustand hängt vom chemischen Bindungszustand des emittierenden und des absorbierenden Atoms ab. Die Elektronendichte am Kernort ist für s-Elektronen erheblich. In Atomen bewegen sich die s-Elektronen nicht nur um den Atomkern, sondern sie können sich auch im Atomkern selbst aufhalten. Beim Isotop ^{57}Fe wird die Größe der Isomerieverschiebung im wesentlichen durch die Besetzung der 3d- und 4s-Zustände und die äußeren Einwirkungen darauf (z.B. kovalente Bindungsanteile oder Felder von Nachbarionen) bestimmt.

Tabelle 2.5: Elektronenkonfigurationen des Eisens im high-spin Zustand.

Fe (Z-26)	K	L	M	N
Fe^0	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$ $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$ $3d^6$	$4s^2$ $\boxed{\uparrow\downarrow}$
Fe^{2+}	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$ $\boxed{\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$ $3d^6$	$\square$
Fe^{3+}	$1s^2$	$2s^2 2p^6$	$3s^2 3p^6$ $\boxed{\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow\uparrow}$ $3d^5$	$\square$

Hier wird gezeigt, dass z.B. die Verschiebung bei Fe^{2+} größer als die von Fe^{3+} -Ionen ist, da in den ersteren die 3s-Elektronen (Tabelle 2.5) durch die zusätzliche 3d-Elektronen

stärker abgeschirmt werden. Die große s-Elektronendichte im metallischen Eisen, die von der teilweisen Besetzung des 4s-Orbitals herrührt, bewirkt eine starke Verschiebung zu negativen Werten. Die Isomerieverschiebung für verschiedene Verbindungsgruppen des Eisens besitzt charakteristische Werte. Man kann allgemein für Eisenverbindungen, gemessen mit einer $^{57}\text{Co-Pt}$ -Quelle, folgende Werte für die Isomerieverschiebung angeben: Fe^{2+} $\sigma \approx 1\text{mm/s}$, Fe^{3+} $\sigma \approx 0,1\text{mm/s}$, Fe-Metall oder -Komplexe $\sigma \approx -0,5\text{mm/s}$. Der genaue Wert gibt über den Anteil der Ionenbindung Aufschluss [55]. Kleine Änderungen der Isomerieverschiebung werden durch den Anteil an homöopolarer Bindung verursacht. So kann z.B. manchmal zwischen Tetraeder und Oktaederplätzen unterschieden werden.

Quadrupolaufspaltung

Existiert am Kernort eines Mössbaueratoms ein elektrischer Feldgradient infolge einer nichtkugelsymmetrischen Ladungsverteilung und besitzt der Mössbauerkern ein Quadrupolmoment (dies ist für Atomkerne mit einem Spin $>1/2$ der Fall), so kommt es zu Wechselwirkungen zwischen dem Kern und der Elektronenhülle. Als Folge davon spaltet der Kern mit dem Kernspin I in $(I+1/2)$ Zustände (wenn I halbzahlig ist) auf.

^{57}Fe hat im Grundzustand (Bild.2.3) die Kernspinzahl $I=1/2$ und im angeregten Zustand die Kernspinzahl $I=3/2$. Beim Fe^{3+} (high-spin) liefert die Elektronenhülle keinen Beitrag, da die Niveaus der äußeren Schalen (3d) einfach besetzt sind. Beim Fe^{2+} trägt das eine zusätzlich in der 3d- Schale liegende Elektron erheblich zum elektrischen Feldgradienten bei. Hinzu kommt bei beiden Ionen der Einfluss der nächsten Nachbarn auf die Polarisierung der Elektronenhülle des Eisenatoms. Im Spektrum tritt demnach ein Dublett auf, wobei eine Linie dem Übergang $\pm 1/2$ nach $\pm 1/2$ (σ - Übergang) und die andere dem Übergang $\pm 1/2$ nach $\pm 3/2$ (Π - Übergang) entspricht.

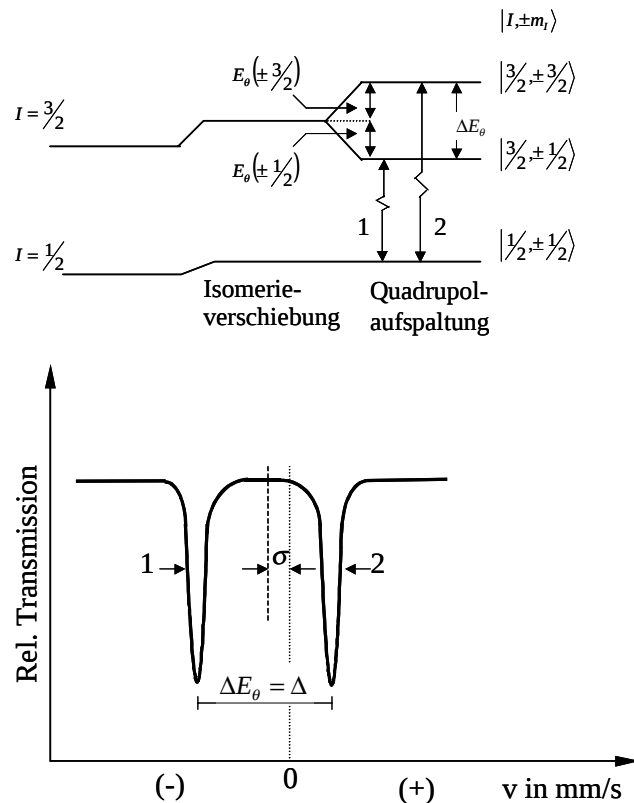


Bild.2.3: Quadrupolaufspaltung (Δ). Energieniveauschema für einen Kern (I -Grundzustand $= 1/2$; I -angeregter Zustand $= 3/2$) in Gegenwart eines elektrischen Feldgradienten [56].

Magnetische Aufspaltung

Bei manchen Spektren tritt eine magnetische Aufspaltung auf, die z.B. beim metallischen Eisen zu sechs Resonanzlinien führt. Diese rühren von einem magnetischen Feld her, das entweder am Kernort von der Elektronenhülle und von einem Kristallfeld erzeugt wird, oder auch von außen angelegt werden kann. Dieses Magnetfeld spaltet den angeregten Zustand des ^{57}Fe in vier Energieniveaus und den Grundzustand in zwei Energieniveaus auf. Beachtet man die Auswahlregel, nach der nur solche Übergänge zwischen den Niveaus des angeregten und des Grundzustandes möglich sind, bei denen die

Differenz zwischen den magnetischen Quantenzahlen $\Delta m = +1$ oder -1 ist, so ergeben sich die in Bild 2.4 eingezeichneten sechs Übergänge.

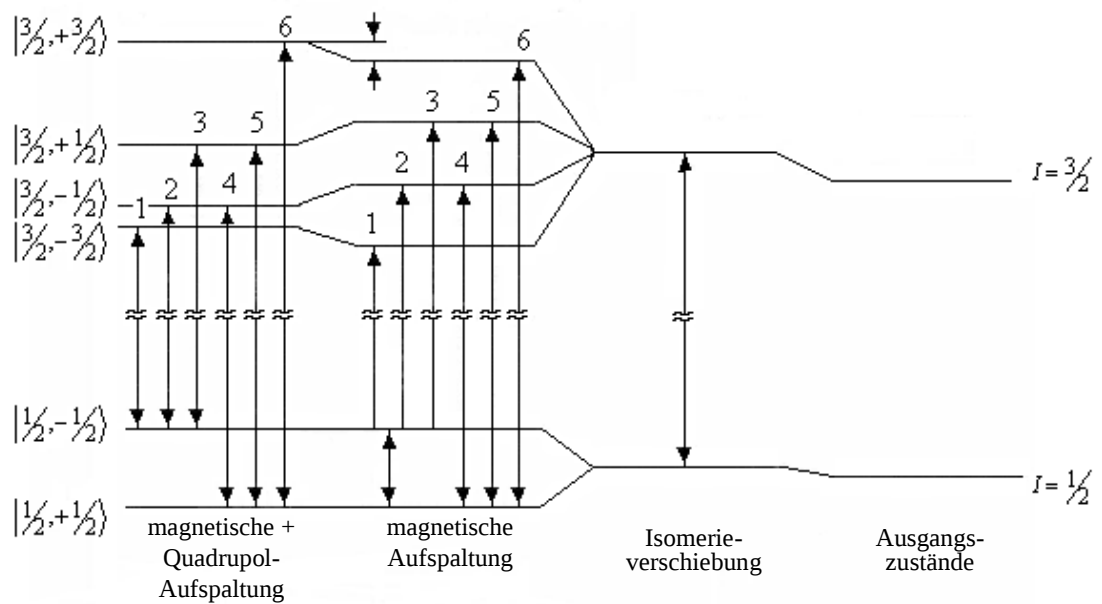


Bild 2.4: Magnetische Aufspaltung. Energieniveauschema für einen Kern (I -Grundzustand $= 1/2$; I -angeregter Zustand $= 3/2$) in Gegenwart eines magnetischen Feldes [57].

Linienbreite

Die Überlagerung von mehreren eng benachbarten Linien führt zu breiten Linien. Gläser zeigen im allgemeinen eine größere Linienbreite als kristalline Substanzen. Dadurch ist eine Unterscheidung in vielen Fällen möglich.

Quantitative analytische Bestimmungen

Die meisten Anwendungen der Mössbauer- Spektroskopie haben einen analytischen Charakter und behandeln den Oxidationszustand und die Art der Ionenumgebung. Von besonderem Interesse sind die Anwendungen zur quantitativen Analyse dieser Zustände. Diese stützen sich auf die Bestimmung der Absorptionsflächen, die bei sehr dünnen Absorbern direkt proportional zur Atomkonzentration pro Flächeneinheit sind. So existiert z.B. beim Eisen zwischen der Zahl der resonant absorbierenden Atomkerne und der zugehörigen Fläche eine Korrelation, die weniger als 2% von der Linearität abweicht, solange das Flächengewicht des Eisens unterhalb $0,5 \text{ mg/cm}^2$ bleibt [58], und die Debye-Waller Faktoren annähernd gleich sind.

Sehr genaue Bestimmungen können erst bei tiefen Temperaturen durchgeführt werden, da der Resonanzabsorptionskoeffizient erst beim absoluten Nullpunkt für alle Eisenkerne gleich ist. Messungen bei Zimmertemperatur ergeben aber im allgemeinen schon hinreichend genaue Resultate über die quantitative Verteilung der verschiedenen Eisenpositionen.

2.2.2. Lichtspektroskopie

Die Farbe eines eisenhaltigen Glases hängt nicht nur von der Konzentration und vom Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, sondern auch zum Teil von der Koordination des Eisens ab. Die Koordination der zwei- und dreiwertigen Eisenionen ist ihrerseits von der Zusammensetzung des Glases abhängig [12]. Für Fe^{2+} und Fe^{3+} ergeben sich charakteristische Absorptionsbanden, die für die Identifizierung und zur Konzentrationsbestimmung herangezogen werden können. Vergleicht man Gläser mit unterschiedlichem Eisenanteil bzw. verschiedene Grundgläser so kommt es auch zu Abweichungen, d.h., die Absorption ändert sich nicht proportional z.B. zur Fe^{2+} Konzentration. Die Ursache dafür liegt in der Veränderung der Koordination des Fe^{2+} in der Glasstruktur.

Mit Hilfe der Log-A- Methode kann das deutlich gemacht werden [59, 60]. Der Logarithmus der Absorption derselben Substanz mit verschiedenen Konzentrationen von Farbstoffen führt zu kongruenten Spektren, die nur entlang der y Achse versetzt werden.

Ihre Form ist unabhängig von der Konzentration der Ionen. Wenn sie auf einander aufgelegt werden, sollten keine Unterschiede zu sehen sein.

Die Durchlässigkeitskurven der untersuchten Gläser vom nahen UV- Bereich bis ins nahe Infrarot (Wellenlängenbereich von 220 nm bis 2800 nm) wurden mit einem Spektrometer der Firma Perkin Elmer an ebenen polierten Plättchen gleicher Dicke unter 1mm gemessen.

Zur Messung wurde eine modifizierte Ulbricht'sche Kugel mit einer Ba₂SO₄ Platte verwendet. Nach der Messung wurde die Absorption nach folgender Gleichung berechnet [61]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = c \cdot d \cdot \epsilon \quad (2.2)$$

I_0 – auffallende Intensität des Lichtes

I – transmittierte Intensität

c – Konzentration des absorbierenden Stoffes

d – Schichtdicke des Glases in cm

ϵ - Extinktionskoeffizient in g/100cm⁻¹

2.3. Bestimmung der Glaseigenschaften

Die Eigenschaften der Gläser hängen von der chemischen Zusammensetzung ab. Der Einfluss von Eisenionen wurde meistens bei kleinen Eisengehalten unter 1.0 Ma.% untersucht, da sie einen signifikanten Einfluss auf die Transmissionseigenschaften haben. Bei höheren Eisengehalten ist auch ein größerer Einfluss auf andere Eigenschaften, die in dem folgenden Abschnitt charakterisiert werden, zu erwarten.

Die Auswahl der Eigenschaften, die in die Untersuchungen einbezogen wurden, sollten Aussagen zum Einfluss des Eisens sowohl auf die Werkstoffeigenschaften als auch auf die Schmelz- und Verarbeitungseigenschaften ermöglichen.

Zur Charakterisierung der Werkstoffe wurden Strukturuntersuchungen zur Einbindung des Eisens und Messungen der Wärmedehnung, der Mikrohärtigkeit und der Dichte durchgeführt. Die Schmelz- und Verarbeitungseigenschaften lassen sich gut durch die Viskosität, die Kristallisation und die elektrische Leitfähigkeit beschreiben.

2.3.1. Viskosität

Die Viskosität ist für die Herstellung und Verarbeitung von Gläsern eine wesentliche Eigenschaft und hängt eng mit der Natur und Struktur der Glasschmelze zusammen. Sie zeigt eine starke Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung und der Temperatur des Glases.

Die dynamische Viskosität η wird definiert als die Kraft, die benötigt wird, um die parallelen Außenflächen eines Parallelepipeds aus dem zu untersuchenden Stoff von 1m^2 Fläche und 1m Abstand mit 1m/s parallel gegeneinander zu verschieben. Ihre Einheit ist $\text{Pa} \cdot \text{s}$.

Das Glas durchläuft beim Erhitzen oder Abkühlen verschiedene Grade der Zähigkeit. Die Viskositäts-, Temperatur-Funktion ist eine der wichtigsten Eigenschaften einer Glasschmelze. Sie wird seit langem mit Hilfe von Viskositätsfixpunkten charakterisiert. Dabei stellt ein Viskositätsfixpunkt einen Temperaturwert (in °C) dar, dem über eine Messvorschrift ein bestimmter Viskositätswert zugeordnet wird. In der Tabelle 2.6 sind einige der gebräuchlichsten Viskositätsfixpunkte zusammengestellt [62]. Für Ver-

gleichszwecke (kommerzielle Gläser, Schlacken, Salzschnmelzen, Metalle, Polymere etc.), für die Betriebskontrolle, zur Orientierung, zur Bestimmung des Einflusses bestimmter Versatzkomponenten usw. genügt es in der Regel, nach Kurzverfahren bestimmte Näherungswerte zu kennen. Wichtig ist dabei vor allem, dass diese konventionell ermittelten Werte ausreichend reproduzierbar sind.

Tabelle 2.6: Zusammenstellung gebräuchlicher Viskositätspunkte.

$\log \eta$	Bezeichnung	Messvorschrift
3	Einsinkpunkt	Einsinken eines Stabes in die Schmelze PtRh20-Stab, $\Phi=0.5\text{mm}$, $m=0.902\text{g}$, sinkt $l=20\text{mm}$ in 60s ein.
6.6	Littletonpunkt	Verlängerung eines Glasfadens unter Eigenlast Glasfaden, $\Phi=0.55\text{--}0.77\text{mm}$, $l=235\text{mm}$, längt sich unter Eingewicht mit $v=1\text{mm/min}$
10.3	dilatometrischer Erweichungspunkt	Dilatometerkurve einer mit 5K/min aufgeheizten Probe durchläuft ein Maximum
12.0	annealing point	ein eingefrorener Spannungszustand relaxiert nach 15 min auf 10 % des Anfangswertes
12.3	Transformationstemperatur	Dilatometerkurve einer mit 5K/min aufgeheizten Probe ändert die Steigung (Wendepunkt)
13.5	strain point	ein eingefrorener Spannungszustand relaxiert nach 15 h auf 10 % des Anfangswertes

Mit dem Transformations-, Littleton-, und Einsinkpunkt hat man nun drei genügend weit auseinanderliegende Werte, die es gestatten, den gesamten Viskositäts-, Temperatur-Verlauf von Gläsern nach der Vogel- Fulchter- Tamman- Gleichung mit einer Genauigkeit von 5 bis 10% im Mittel zu berechnen [63].

In dieser Arbeit wurden wegen starker Kristallisationsneigung der untersuchten Gläser nur zwei Fixpunkte bestimmt: Transformations- und Einsinkpunkt.

Dilatometrische Bestimmung der Transformationstemperatur

Die Transformationstemperaturbestimmung ist eigentlich keine Viskositätsmessung, sondern beruht darauf, dass viele Eigenschaften des Glases bei T_g eine Änderung in ihrer Temperaturabhängigkeit zeigen. Die Bestimmung der Transformationstemperatur ist in DIN 52 324 [64] festgelegt. In der Literatur findet man Angaben, die zwischen den Werten von $\log \eta_{T_g}=12$ (frühere Literatur) und $\log \eta_{T_g}=12,3$ liegen.

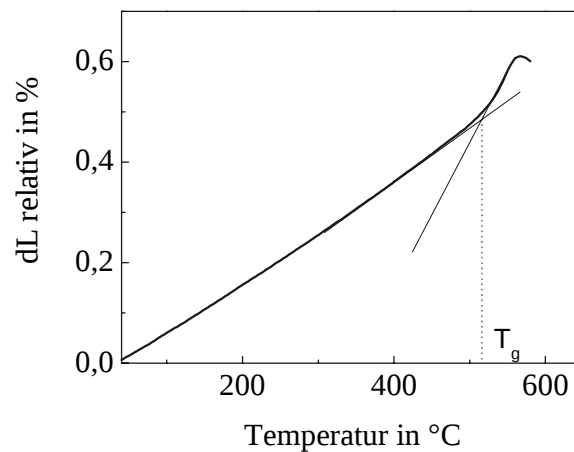


Bild 2.5: Graphische Transformationstemperaturbestimmung nach der Tangentenkonstruktion.

Die Transformationstemperatur steht in engem Zusammenhang mit der Kühlung, d.h., die Proben müssen vor der Messung gut gekühlt werden. Dazu werden sie bis auf 30 K oberhalb T_g erhitzt und dann bis 150 K unterhalb T_g mit 2 K/min abgekühlt. Anschließend kann schneller abgekühlt werden. Während der Messung soll die Aufheizgeschwindigkeit 5 K/min betragen. Bild 2.5 zeigt eine Messkurve und die Art ihrer Auswertung. Der Messfehler der Methode wird im wesentlichen durch die Tangentenkonstruktion und dem daraus folgenden Temperaturablesfehler bestimmt. Dieser beträgt manchmal bis 20K.

Um derartig große subjektive Fehler zu vermeiden und die Glaubwürdigkeit des Messergebnisses zu erhöhen, kann man durch numerische Differenzierung die Aussage ob-

jektivieren. Die zweite Ableitung der Kurve besitzt bei T_g ein eindeutiges Maximum (Bild 2.6). Das Maximum entspricht damit der Transformationstemperatur.

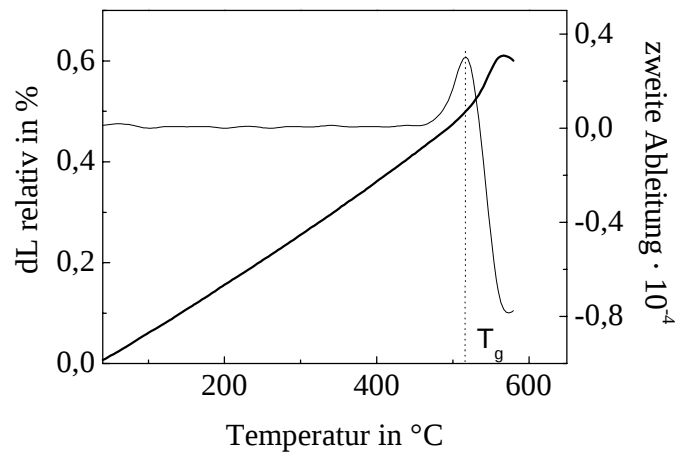


Bild 2.6: Bestimmung des Transformationspunktes nach der zweiten Ableitungsmethode.

Einsinkpunktbestimmung

Der Einsinkpunkt ($\log \eta=3$; η in Pa's) wurde nach der Methode der Einsinkgeschwindigkeit von Pt-Rh-Stäbchen in Glasschmelzen bestimmt.

Hierbei lässt man einen Stab in die Glasschmelze sinken und misst die Einsinkgeschwindigkeit. Die Viskosität ergibt sich dann nach:

$$\eta = C \frac{m \cdot t}{l^2} \text{ (Pa} \cdot \text{s)} \quad (2.3)$$

mit m = Masse des Einsinkstabes, t = Einsinkdauer, l = Einsinktiefe und C = Konstante. Nach der Norm DIN 52 312 [65] wird ein Platin/ Rhodium-Stäbchen (80%Pt-20%Rh) mit halbkugelförmigen Enden, einem Durchmesser von 0,05 mm und der Masse $m = 0,902$ g vorgeschlagen. Beträgt bei einer Einsinktiefe von 20 mm die Einsinkdauer 60 s,

dann ergibt sich $\log \eta = 3$. Die dazu gehörende Temperatur wird auch als Einsinktemperatur bezeichnet. Die Genauigkeit der Messung beträgt ± 10 K.

2.3.2. Wärmeausdehnung

Die Abhängigkeit des Dehnungsverhaltens fester Körper von der Temperatur ist eine wichtige Materialeigenschaft, sie ist für den Einsatz von Werkstoffen oft von entscheidender Bedeutung. Zur Bestimmung des spezifischen Ausdehnungskoeffizienten sind verschiedene statische und dynamische Methoden entwickelt worden. Einige Verfahren haben in Kombination mit anderen thermischen Methoden oder als selbständige Prüfmethoden besondere Bedeutung erlangt [66]. Die Bestimmung erfolgte an einem Dilatometer der Firma Linseis. Der thermische Längenausdehnungskoeffizient α wurde nach DIN 52 328-A [67] ermittelt.

2.3.3. Mikrohärt

Härte ist der Widerstand eines Stoffes, den dieser dem Eindringen eines anderen (härteren) Stoffes in seine Oberfläche entgegensetzt. Die Möglichkeit der bleibenden Deformation von sprödem Glas durch Härteeindrücke bei Raumtemperatur wird mit Viskosität, Plastizität und/oder Verdichtung in Verbindung gebracht.

Die Werkstoffkenngröße Härte wird bei Gläsern vom Zusammenwirken mehrerer Faktoren bestimmt. Außer der Festigkeit, dem elastischen und dem plastischen Verhalten, die von der strukturellen Festigkeit der Bindungen im Glasnetzwerk und damit von der chemischen Zusammensetzung abhängen, spielen das Vorhandensein von Inhomogenitäten und die Wärmevergangenheit eine wesentliche Rolle. Die mechanischen Eigenschaften von Oberflächen, Schichten oder kleinen Volumenbereichen werden häufig mit dem Mikroindruckverfahren charakterisiert.

In dieser Arbeit wurde als Messverfahren die Eindruckhärte geprüft. Eine Diamantpyramide (in Form nach Vickers) wird unter definierter Belastung (500 mN) gegen die

Glasoberfläche gedrückt. Wegen des sprödelastischen Verhaltens von Glas werden nur geringe Kräfte (<2N) angewendet. Mit Hilfe eines speziellen Mikroskopes wird die Größe des Eindrucks in der Glasoberfläche gemessen.

2.3.4. Dichte

Die Dichte des Glases hängt hauptsächlich von der chemischen Zusammensetzung ab. Sie hat keine große praktische Bedeutung aber man bestimmt oft diesen Wert, um Hinweise auf die Änderung der Eigenschaften zu erhalten. Dichte definiert man als die Masse (m), die in der Volumeneinheit enthalten ist[68].

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \left(\frac{g}{cm^3} \right) \quad (2.4)$$

Die Dichte (Reindichte) der Gläser liegt zwischen 2,2 bis 8,3 kg/dm³. Die meisten Massengläser haben bei Raumtemperatur eine Dichte von etwa 2,5 kg/dm³. Sie wird häufig gemessen um die Konstanz der Glaszusammensetzung zu prüfen. Schon Abweichungen in der 3. Dezimale weisen auf Veränderungen in der Zusammensetzung hin.

Bessere Aussagen zum Einfluss einzelner Ionen auf die Dichte lassen sich gewinnen, wenn der Einfluss auf das Molvolumen bestimmt wird. Dabei bezieht man auf das Molvolumen, das gerade ein Mol Sauerstoffionen enthält. Es kann nach folgender Gleichung (5.3) berechnet werden [8].

$$V_1 = \frac{\overline{M}}{\rho} \cdot \frac{1}{\sum x_i \cdot n_i} \quad (cm^3) \quad (2.5)$$

$\overline{M} = \sum x_i M_i$ - mittleres Molgewicht des Glases

M_i - Molgewicht der Komponente i

x_i - Molenbruch der Komponente i

n_i - Zahl der Sauerstoffe im Oxid R_mO_n

Die Dichtemessung wurde mit Hilfe einer Hydrostatischen Waage (Auftriebsmethode) bestimmt, bei der das Glasstück zunächst an der Luft und dann im Wasser gewogen wird.

2.3.5. Anfang der Kristallisation

Kristallisation ist der Übergang einer Schmelze in den energieärmsten, d. h. kristallinen Zustand. Der teilweise Übergang einer metastabilen, zähflüssigen, zur glasigen Erstarrung neigenden Schmelze in den kristallinen Zustand wird als *Entglasung* bezeichnet.

Die Kristallisation kann nach Abkühlung der Schmelze unter der Liquidustemperatur T_{Liqu} einsetzen. Die Liquidustemperatur ist die Temperatur bei der die kristallisierende Phase die Kristallisationsgeschwindigkeit Null aufweist. Oberhalb T_{Liqu} lösen sich Kristalle in der Schmelze auf, unterhalb wachsen sie.

Die Kristallisation ist nach *TAMMANN* durch zwei Vorgänge charakterisiert, den Keimbildungs- sowie den Kristallwachstumsprozess [69].

Wird eine homogene Glasschmelze abgekühlt, so unterbleibt das Kristallwachstum solange keine Kristalle bzw. wachstumsfähige Keime vorhanden sind. Eine Schmelze neigt umso stärker zur Kristallisation, je größerer das Keimwachstum (KW) ist und je mehr sich die Kurven für KW und KB (Keimbildung) überlappen (Bild 2.7).

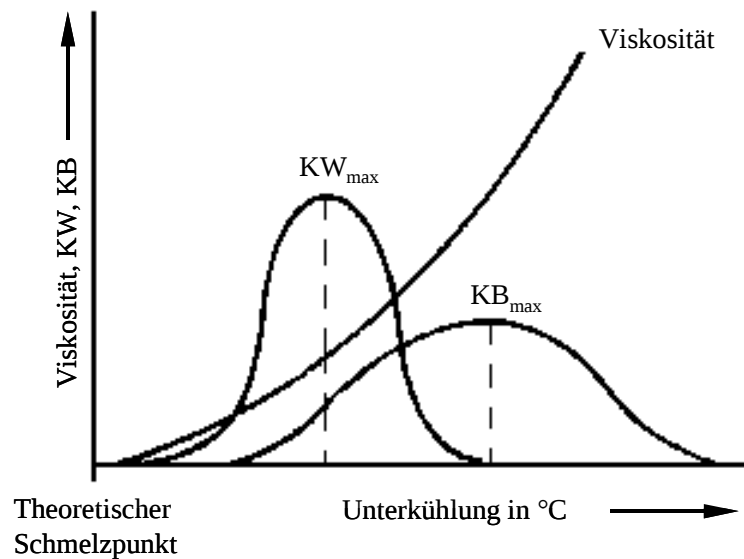


Bild 2.7: Abhängigkeit der Keimbildung, des Keimwachstums und der Viskosität einer Schmelze, die leicht glasig erstarrt, vor der Unterkühlung. KB - Keimbildung, KW – Keimwachstum [68].

Bestimmung der Liquidustemperatur

Die Bestimmung der T_{Liqu} kann im Gradientenofen erfolgen. Ein Gradientenofen ist ein horizontal angeordneter Rohrofen, in dem man mittels einer unterschiedlich dichten Heizwicklung ein Temperaturgefälle über der Länge schaffen kann. Als Probenhalter dienen Platinrinnen. Die Genauigkeit der Untersuchung wird mit einer Toleranz von ± 5 °C eingeschätzt. Mit der Gradientenmethode wurde das Verhalten der Glasprobe in einem Temperaturbereich untersucht.

Die in den entglasten Proben enthaltenen Kristalle wurden mittels Röntgendiffraktometrie (Pulver – Diffraktometer, Typ: PW3710-SERIE) und anhand ihrer Erscheinungsform mittels Rasterelektronenmikroskopie identifiziert.

Pulverdiffraktometrie

Die Röntgen-Pulverdiffraktometrie ist eine der wichtigsten Methoden zur Analyse von Festkörpern, die nicht als Einkristalle, sondern als kristalline, partiell kristalline und/oder amorphe Pulver anfallen (Bild 2.8).

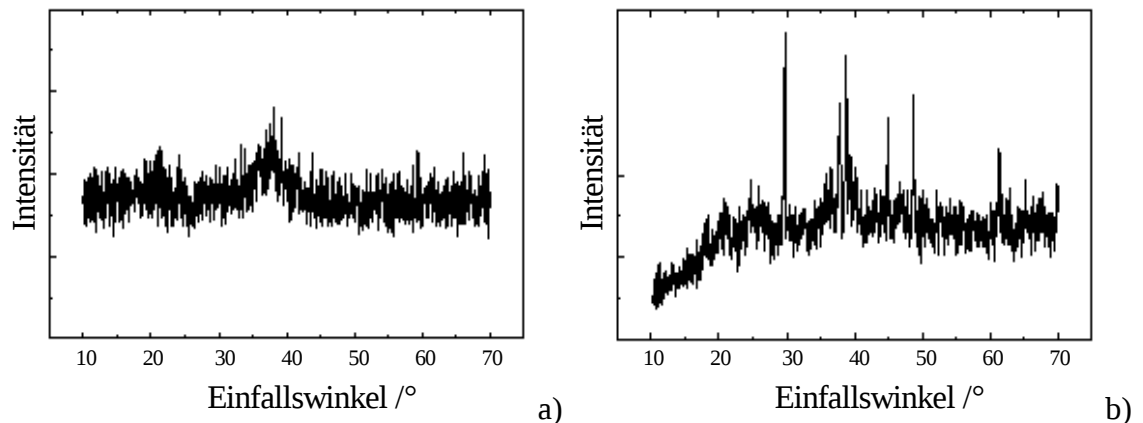


Bild 2.8: Diffraktogramm: a) Amorpher Zustand „Spinning melt“ Probe; b) Kristalliner Zustand nach Temperaturbehandlung [70].

Das Hauptanwendungsgebiet der Pulverdiffraktometrie liegt in der Materialcharakterisierung von kristallinen Pulvern oder Polykristallen. Dies umfasst die qualitative und quantitative Phasenanalyse, die Ermittlung von Gitterparametern und Strukturdaten sowie die Bestimmung von Kristallitgrößen, Gefüge- und Realstruktureigenschaften. Die Analyse mit Hilfe des röntgenographischen Beugungsverfahrens liefert ein Abbild der Kristallstruktur. Dieses Abbild ist gewissermaßen der 'Fingerabdruck' des Minerals.

Rasterelektronenmikroskopie

Mit der Rasterelektronenmikroskopie wird die Struktur von Oberflächen untersucht. Durch den Einsatz der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDX) und der wellenlängendispersiven Röntgenanalyse (WDX) können orts aufgelöste chemische Analysen (quantitativ und qualitativ) durchgeführt werden.

2.3.6. Elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen

Die Gläser sind in der Regel bei Normaltemperatur gute Isolatoren. Mit steigender Temperatur nimmt die Leitfähigkeit zu, so dass die Glasschmelzen als Heizleiter zur direkten elektrischen Erwärmung genutzt werden können. Spezielle Gläser können auch Elektronen-Halbleitereigenschaften und andere Ionen- Halbleitereigenschaften besitzen. Allgemein liegt Ionenleitung vor, d.h., der Ladungstransport ist stets mit einem Masse-transport verbunden. Wegen der Ionenstruktur ist in den Gläsern die Ladungsträgerdichte hoch. Die Beweglichkeit jedoch ist aufgrund der Bindungsverhältnisse und der Ionen- nengrößen gering.

$$\mu_i = \frac{q \cdot D}{k \cdot T} \quad (2.6)$$

q - Ladung
 D - Diffusionskoeffizient
 k - Boltzmannkonstante
 T - Temperatur

Die Ionen mit der größten Beweglichkeit in den Silikatgläsern sind die Alkaliionen. Mit steigendem Alkaligehalt nimmt die Leitfähigkeit zu. Die Beweglichkeit der Alkaliionen hängt aber auch von der Grundglaszusammensetzung ab, so erhöht z.B. Al_2O_3 im Glas die Alkalidiffusion, während Erdalkalien diese verringern. Erdalkalien sind in der Glasstruktur deutlich weniger beweglich und tragen selbst nur wenig zum Ladungstransport bei, in noch geringerem Maße Si^{4+} oder Al^{3+} .

Mit steigender Temperatur nimmt der spezifische elektrische Widerstand ab.

$$\log \rho = A + \frac{B}{T} \quad (\rho \text{ in } \Omega) \quad (2.7)$$

A, B - Konstanten
 T - Temperatur

Die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgte mit einer Strom-Spannungsmessung bei 1000 Hz mit Pt- Elektroden. Zur Eichung der Messzelle diente eine n/10 KCl- Lösung. Die Messung wurde in einem Temperaturbereich zwischen 1100-1450 °C vorgenommen.

3. Redoxsituation und die Eisenposition in der Struktur

3.1. Bestimmung der Eisenkonzentration und der Redoxverhältnisse

3.1.1. Chemische Bestimmung der Eisenionenkonzentrationen und Redoxverhältnisse

Der Gesamteisengehalt und der Fe^{2+} -Gehalt wird fotometrisch bestimmt [71]. Dazu wird die Glasprobe analysenfein gemahlen $< 63 \mu\text{m}$ und bei 105°C getrocknet. Danach erfolgt die Zugabe von Orthophenanthrolinhydrochloridmonohydrat als Komplexbildner für das Fe^{2+} -Ion. Die Probe wird mit einem $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gemisch bei Raumtemperatur aufgeschlossen. Zur Stabilisierung der Redoxsituation gegenüber UV-Licht wird eine Nitrilotriessigsäure (NTA) -Lösung zugegeben und anschließend die überschüssigen Fluoridionen mit Borsäure komplexiert. In dieser Lösung wird zuerst, nach Zugabe von Ammoniumacetat bei einem pH-Wert von 3,5 – 4,5 und einer Wellenlänge von 510nm die Fe^{2+} - Konzentration fotometrisch gemessen. Zur Bestimmung des Gesamteisengehaltes wird derselben Lösung eine Spatelspitze Ascorbinsäure zur Reduktion des noch vorhandenen Fe^{3+} zu Fe^{2+} zugesetzt und nach 10 min der Gesamteisengehalt bei 510 nm gemessen. Die Konzentrationen der Redoxspezies werden in Ma.% Fe_2O_3 angegeben. Die Ergebnisse wurden in der Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 präsentiert.

3.1.2. Bestimmung der Redoxverhältnisse in Gläsern mittels Mössbauer-Spektroskopie

Die Messungen wurden im Institut für Angewandte Physik der TU Bergakademie Freiberg unter Federführung von Dr. rer. nat. C. Pietzsch durchgeführt.

Zur Messung wurden die Glasproben fein ($< 25 \mu\text{m}$) gemahlen.

Messbedingungen:

- Zeit: 88 Stunden
- Atmosphäre: Luft, Raumtemperatur
- Mössbauer-Quelle: ^{57}Co -Pt-Quelle

Die Spektren für alle Gläser wurden mit einer maximalen Geschwindigkeit von $v_{\text{max}} = 6 \text{ mm/s}$ aufgenommen.

Die Fe^{3+} - und Fe^{2+} - Anteile des Gesamtespektrums wurden mit je einem Dublett unter Verwendung von Rechenprogrammen ausgewertet.

Charakteristische Mössbauerspektren für die oxidierend- und reduzierend geschmolzenen Gläser zeigen Bild 3.1 und Bild 3.3. Aus der Fläche des Dubletts wurde die Ionenmenge Fe^{2+} und Fe^{3+} bei Kenntnis des Gesamteisengehaltes in Ma. % berechnet.

Die Konzentrationen der Redoxspezies werden in Masse % Fe_2O_3 angegeben.

Die Ergebnisse aus der Mössbauer-Spektroskopie und der Nasschemie wurden für die Alkali- Erdalkali- Silikatgläser zusammen in der Tabelle 3.1 und für die Alumosilikatgläsern in der Tabelle 3.2 dargestellt.

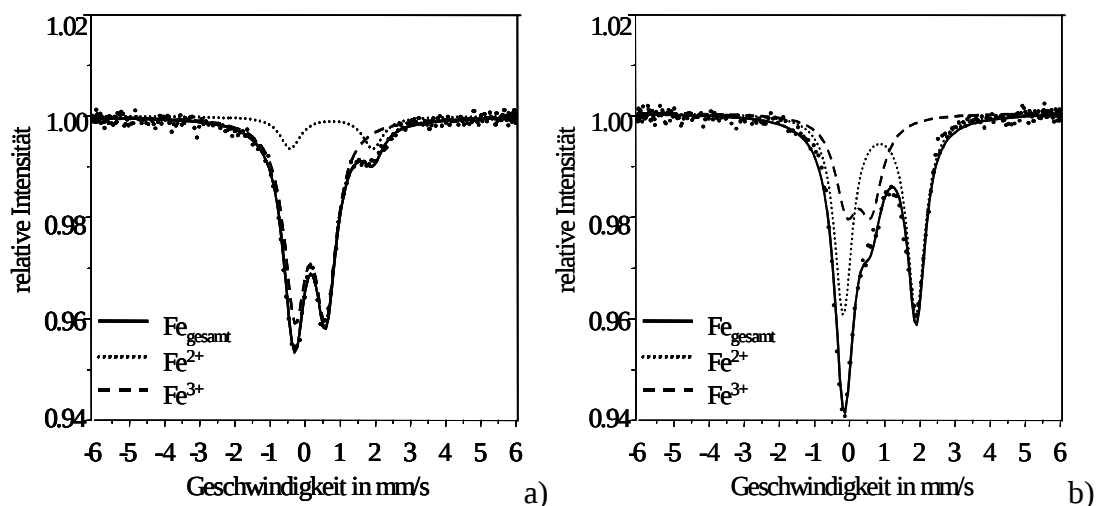


Bild 3.1: Mössbauerspektren der eisenhaltigen AES-Gläser: a) oxidierende Schmelze; b) reduzierende Schmelze.

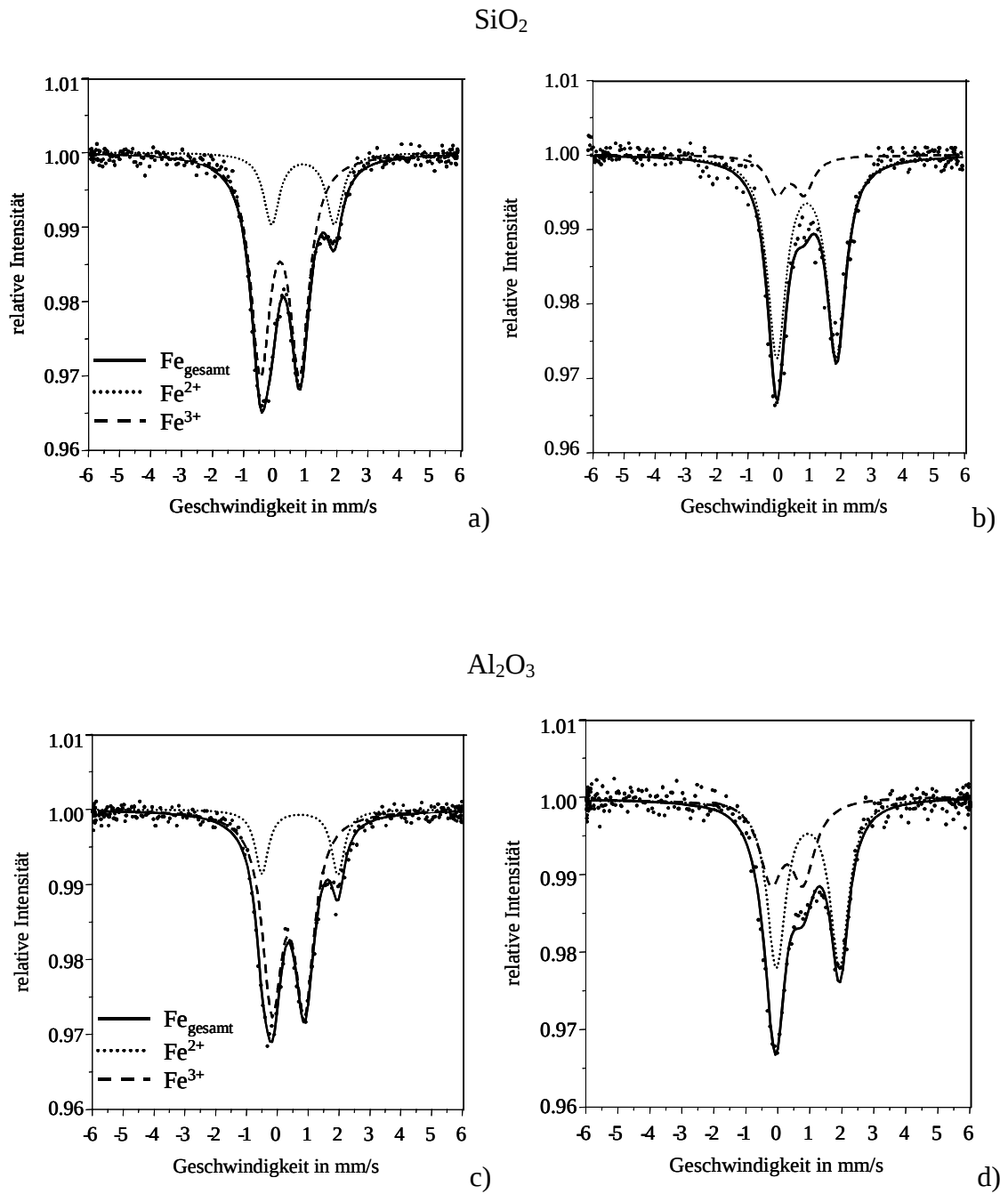


Bild 3.2: Mössbauerspektren von Alumosilikatgläsern. Austausch Fe_2O_3 gegen SiO_2 : a) oxidierend, b) reduzierend und gegen Al_2O_3 : arme Gläser: c) oxidierend, d) reduzierend.

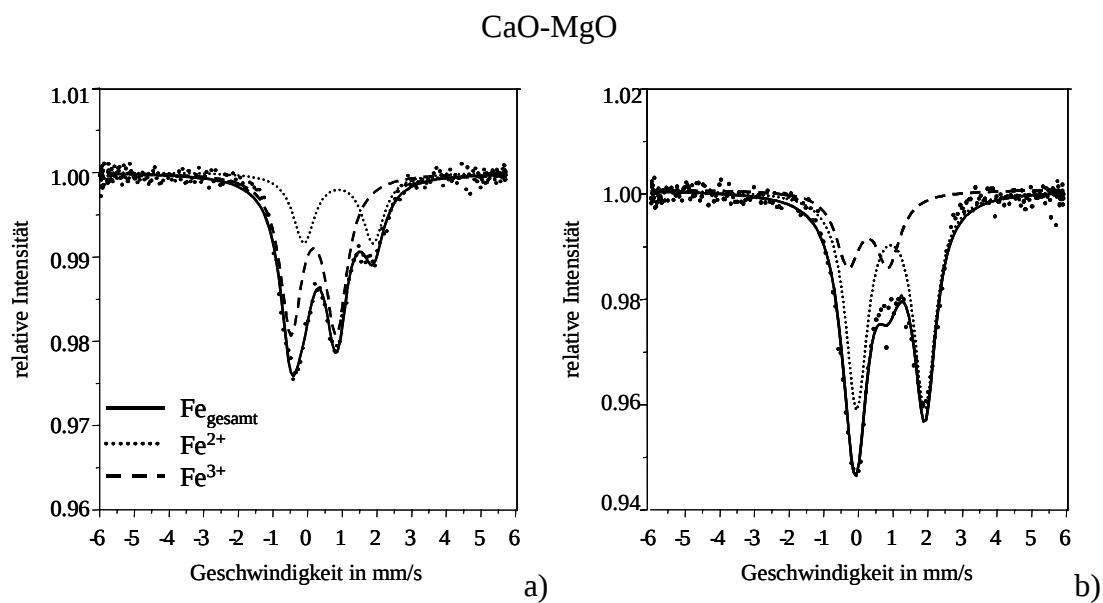


Bild 3.3: Mössbauerspektren von Alumosilikatgläsern. Austausch Fe_2O_3 gegen CaO-MgO: a) oxidierend, b) reduzierend

Tabelle 3.1: Vergleich der chemisch-analytisch und mittels Mössbauer- Spektroskopie erhaltenen Werte von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in % bei AES- Gläsern.

Probe	analytisch				Mössbauer
	Fe^{2+}	$\text{Fe}_{\text{gesamt}}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{gesamt}}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
0/AES	0,04	0,15	0,27	0,32	
2	0,25	2,03	0,12	0,14	
5	0,58	4,09	0,14	0,14	0,15
9	1,18	8,71	0,14	0,16	0,18
2R	1,37	1,99	0,69	2,23	2,69
5R	3,00	4,91	0,61	1,56	1,7
9R	5,68	8,68	0,65	1,86	1,86

Tabelle 3.2: Vergleich der chemisch-analytisch und mittels Mössbauer-Effekt erhaltenen Werte von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in % bei Alumosilikatgläsern.

Probe	analytisch				Mössbauer
	Fe^{2+}	$\text{Fe}_{\text{gesamt}}$	$\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}_{\text{gesamt}}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$
0/AlS	0,015	0,05	0,30	0,43	
2\CaMg	0,63	1,84	0,34	0,52	
5\CaMg	1,60	4,91	0,33	0,48	0,42
9\CaMg	3,23	8,83	0,37	0,58	0,44
2\Al	0,54	1,98	0,27	0,38	
5\Al	1,31	4,96	0,26	0,36	0,34
9\Al	2,20	8,47	0,26	0,35	0,23
2\Si	0,54	1,97	0,27	0,38	
5\Si	1,39	4,48	0,31	0,45	0,43
9\Si	2,31	8,35	0,28	0,38	0,28
5R\Si	3,48	4,5	0,77	3,41	3,50
9R\Si	5,94	8,37	0,71	2,43	2,60
9R\Al	5,29	8,14	0,65	1,87	1,70
9R\CaMg	6,14	8,53	0,72	2,55	2,73

Eine genaue Bestimmung der Ursachen für die unterschiedlichen Fe^{2+} - Gehalte in den einzelnen Gläsern kann nicht vorgenommen werden. Da in jedem Fall die Schmelzbedingungen, sowohl reduzierende als auch oxidierende, vergleichbar waren, kann davon ausgegangen werden, dass zwar die hohen Schmelztemperaturen zur Verschiebung des Fe – Redox - Gleichgewichtes beitragen, dessen Lage aber noch durch andere Faktoren, wie die Glaszusammensetzung und insbesondere die Konzentration an Netzwerkwandlerrionen, beeinflusst wird.

Die Mössbauermethode zeigt eine gute Übereinstimmung mit den chemischen Analysenwerten der Gläser, was man an dem Bild 3.4 deutlich sehen kann.

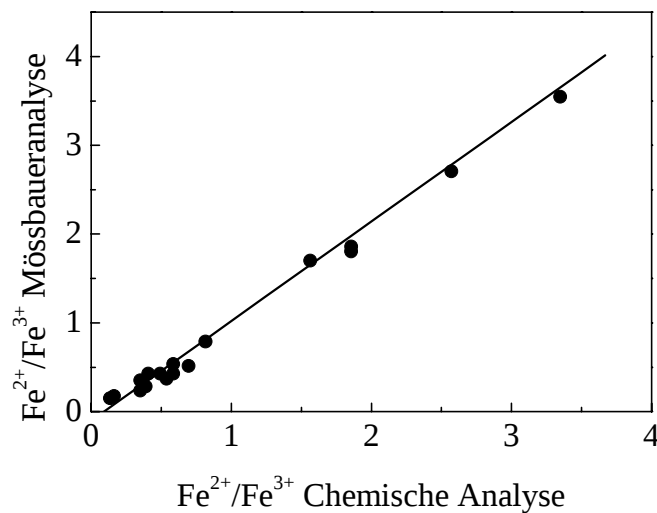


Bild 3.4: Vergleich der Wertigkeitsverhältnisse $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bestimmt durch chemische- und Mössbauer-Analyse.

Aus den Untersuchungen konnte entnommen werden, dass die Bestimmung der Redoxverhältnisse bei kleinem Eisengehalt mit der Mössbauer-Spektroskopie fehlerbehaftet ist, im Gegensatz zur chemisch-analytischen Bestimmung, die bei kleinem Eisengehalt gut reproduzierbar ist.

Bei den AES- Gläsern mit 2, 5 und 9 Ma.% Zugabe an Fe_2O_3 , zeigt sich ein Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{gesamt}}$, von 0,12-0,13 bei oxidierenden und von 0,61 bis 0,69 bei reduzierenden Bedingungen. Bei Alumosilikatgläsern variiert es von 0,26-0,37 bei oxidierenden

und von 0,65 bis 0,8 bei reduzierenden Bedingungen. Die Fe^{2+} -Konzentration zeigt ein konstantes Verhältnis zum Gesamteisengehalt, was auf einen Ausgleich mit der umgebenden Schmelzatmosphäre hinweist. Wie die Tabelle 3.1 und Tabelle 3.2 zeigen, haben die oxidierend geschmolzenen AIS- Gläser ein größeres Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ als die oxidierend geschmolzenen AES- Gläser. Die erhöhte Reduktion in diesem Glassystem wurde durch einen niedrigen Alkaligehalt d.h., eine begrenzte Sauerstoffmenge verursacht. Das Eisen passt sich in ionogener Form dem Sauerstoffangebot der Glasmatrix an. Bei Ortmann [72] liegt ohne Reduktionsmittel der Schwefel als Sulfat- Ion vor und seine Stabilität ist stark vom Gehalt an abschirmenden Alkaliionen abhängig.

3.2. Bestimmung der Koordination des Eisens mittels Mössbauer-Spektroskopie

Nach der Bestimmung der Wertigkeitszustände der Eisenionen in den Gläsern gestattet es die Mössbauer-Spektroskopie auch Aussagen zur Molekülsymmetrie und damit zum Einbau von Eisen in die Glasstruktur zu treffen, indem die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung ausgewertet werden.

In der Tabelle 3.3 und Tabelle 3.4 wurden die jeweiligen Mössbauerparameter zusammengestellt. Die Werte für die Isomerieverschiebung und die Quadrupolaufspaltung erlauben die eindeutige Zuordnung der Liniendoublets im Glas zu oktaedrisch und tetraedrisch koordiniertem Fe^{2+} und Fe^{3+} .

Die Isomerieverschiebung steht im direkten Zusammenhang mit der s-Elektronendichte am Kernort. Jedoch, ist die Isomerieverschiebung nicht allein vom Wertigkeitszustand sondern auch in geringem Masse von dem Anteil an Bindungstypen abhängig. Es wird angenommen, dass bei der tetraedrischen Koordination des Eisens ein höher kovalenter Bindungsanteil vorliegt als bei oktaedrischer Koordination [73].

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass fast alle Werte der Isomerieverschiebung der Fe^{3+} -Zustände in oxidierend geschmolzenen Gläsern innerhalb des Fehlers als konstant zu betrachten sind. Die Werte der Isomerieverschiebung der Fe^{2+} -Zustände liegen ganz in der Nähe des Fehlerbereichs.

Im Gegensatz zur Isomerieverschiebung zeigen die Werte der Quadrupolaufspaltung der einzelnen Fe- Zustände eine Veränderung mit steigenden Eisengehalten in den Gläsern. In reduzierend geschmolzenen Gläsern sind die Isomerieverschiebungswerte der Fe^{3+} und Fe^{2+} wegen der Koordinationsänderung gestiegen, dagegen sind die Werte der Quadrupolaufspaltung gesunken.

Nach der Reduktion zeigt sich eine Erhöhung der Symmetrie der Fe^{3+} und Fe^{2+} -Ionen durch das Absinken des Wertes der Quadrupolaufspaltung.

Im Fall von Alkali- Erdalkali- Silikatgläsern für die Fe^{3+} Ionen in der Vierer - Koordination entsteht ein Dublett bei einer Isomerieverschiebung von 0,27 bis 0,29 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 0,84 bis 0,86 mm/s. In der Sechser - Koordination liegt die Isomerieverschiebung zwischen 0,38 und 0,39 mm/s und die Quadrupolaufspaltung zwischen 0,67 und 0,76 mm/s. Für die Fe^{2+} Ionen in der Vierer - Koordination erscheint ein Dublett bei der Isomerieverschiebung von 0,85 bis 0,89 mm/s mit einer Aufspaltung von 2,03 bis 2,29 mm/s, in der Sechser - Koordination bei der Isomerieverschiebung zwischen 0,97 und 1,00 mm/s und einer Aufspaltung von 2,03 - 2,05 mm/s.

Als weiteres wurde das Alumosilikatsystem gemessen. Hier liegt in oxidierend geschmolzenen Gläsern für die Fe^{3+} Ionen in der tetraedrischen Koordination die Isomerieverschiebung bei 0,29 bis 0,30 mm/s und die Quadrupolaufspaltung bei 1,21-1,39 mm/s. Eine Ausnahme gibt es für die Probe 5/Si, wo die Isomerieverschiebung 0,18 mm/s beträgt.

Für die oktaedrische Koordination liegt die Isomerieverschiebung zwischen 0,37 – 0,52 mm/s und die Aufspaltung zwischen 0,88 – 1,26 mm/s.

Das Dublett von Fe^{2+} -Ionen in der Sechser - Koordination entsteht bei der Isomerieverschiebung von 1,00 bis 1,09 mm/s bei einer Quadrupolaufspaltung von 1,92 bis 2,05 mm/s.

Da Fe^{3+} -Ionen in oxidierten Gläsern Netzbildner-Funktionen übernehmen und somit stabil in das Glasnetzwerk eingebaut werden, ist davon abzuleiten, dass hier eine Änderung in der Glasstruktur erfolgt.

In reduzierten Gläsern hat die Veränderung in der Molekülsymmetrie bestätigt, dass auch die Größe des Kations eine Rolle beim Einbau der Eisenionen in die Glasstruktur spielt.

Die allgemein recht hohen Linienbreiten der Spektren weisen auf eine breite Verteilung der lokalen Symmetrie der Eisenionen hin und sind typisch für Spektren von Gläsern. Gläser mit 5 Ma.% Eisen zeigen ein stärker verbreitetes Liniendublett für Fe^{3+} im Vergleich zu 9 Ma.% Eisengehalt. Der gleiche Effekt ist sowohl an AES- Gläsern als auch an ALS- Gläsern zu beobachten.

Tabelle 3.3: Isomerieverschiebung - δ , Quadrupolaufspaltung - ΔE , Linienbreite- Γ und Koordinationszahl - KZ bei Alkali- Erdalkalisilikatgläsern

Probe	Fe^{2+}				Fe^{3+}			
	δ ($\pm 0,02$ mm/s)	ΔE ($\pm 0,03$ mm/s)	Γ ($\pm 0,01$ mm/s)	KZ	δ ($\pm 0,02$ mm/s)	ΔE ($\pm 0,03$ mm/s)	Γ ($\pm 0,01$ mm/s)	KZ
5	0,85	2,13	0,51	4	0,27	0,84	0,94	4
9	0,89	2,29	0,68	4	0,29	0,86	0,71	4
2R	1,00	2,03	0,57	6	0,23	0,15	0,70	4
5R	0,99	2,05	0,54	6	0,39	0,75	0,84	6
9R	0,97	2,04	0,60	6	0,39	0,67	0,77	6

Tabelle 3.4: Isomerieverschiebung- δ , Quadrupolaufspaltung- ΔE , Linienbreite- Γ und Koordinationszahl- KZ bei Alumosilikatgläsern

Probe	Fe^{2+}				Fe^{3+}			
	δ ($\pm 0,02$ mm/s)	ΔE ($\pm 0,03$ mm/s)	Γ ($\pm 0,01$ mm/s)	KZ	δ ($\pm 0,02$ mm/s)	ΔE ($\pm 0,03$ mm/s)	Γ ($\pm 0,01$ mm/s)	KZ
5\CaMg	1,04	1,95	0,78	6	0,31	1,30	0,91	4
9\CaMg	1,02	2,00	0,76	6	0,30	1,39	0,76	4
5\Al	1,00	1,97	0,74	6	0,29	1,21	0,80	4
9\Al	1,05	2,05	0,51	6	0,29	1,25	0,77	4
5\Si	1,07	2,02	0,69	6	0,18	1,25	0,82	4
9\Si	1,03	2,05	0,61	6	0,30	1,26	0,75	4
9R\CaMg	1,07	1,97	0,76	6	0,41	1,16	0,84	6
9R\Al	1,01	1,96	0,69	6	0,37	1,00	0,89	6
5R\Si	1,09	1,97	0,69	6	0,52	1,26	0,65	6
9R\Si	1,05	1,92	0,72	6	0,49	0,88	0,72	6

3.3. Optische Messungen

Im Bild 3.5 werden Absorptionsspektren der Proben mit unterschiedlichen Fe^{2+} Konzentrationen präsentiert.

Die unter reduzierenden Bedingungen erschmolzenen AES- Gläser weisen intensive Absorptionsbande auf, die mit steigendem Eisengehalt noch intensiver werden; d.h., diese Bande resultieren aus den Fe^{2+} -Ionen. Bei den oxidierend erschmolzenen Gläsern tritt eine beachtliche Intensitätsverminderung dieser Bande ein.

Aus der unterschiedlichen Absorption der Proben sieht man, dass die Absorptionsmaxima reduzierend geschmolzener Gläser gegenüber oxidierend geschmolzenen zu längeren Wellenlängen verschoben sind. Das deutet darauf hin, dass die Lokalisierung, d.h., die Umgebung des Fe^{2+} sich ändert.

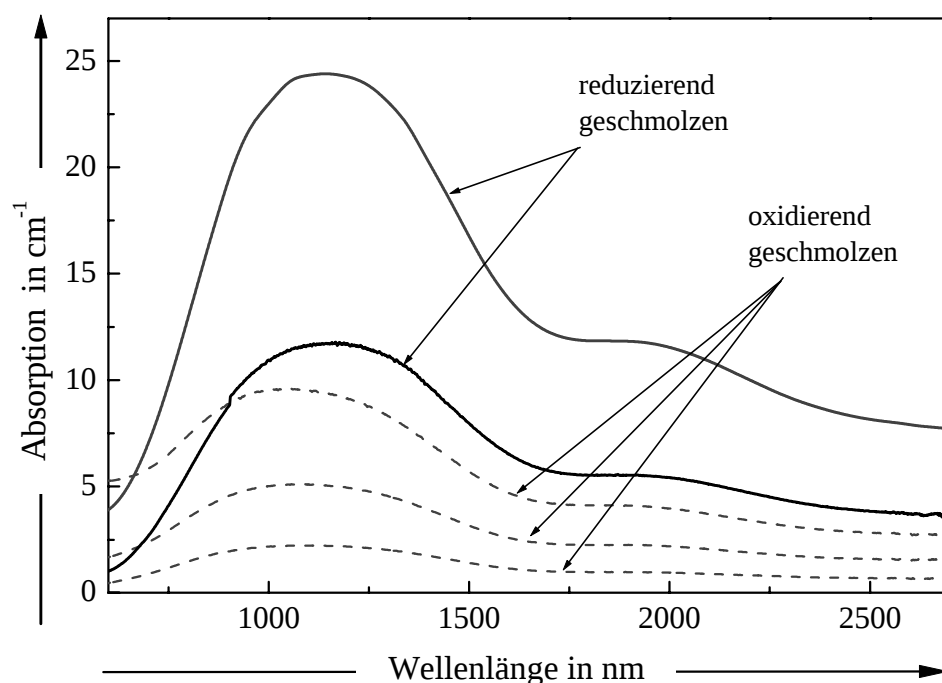


Bild 3.5: Absorptionsspektren der AES-Gläser mit unterschiedlichem Fe^{2+} - Gehalt.

Deutlicher wird das, wenn man die log A- Methode verwendet. Die logarithmierten Absorptionskurven wurden auf 1 normiert. Der Logarithmus der Spektren zeigt auf klare Weise den Unterschied zwischen beiden Schmelztypen (Bild 3.6).

Die Spektren mit gleichem Redoxzustand überlappen sich unabhängig von der Konzentration der Fe^{2+} Ionen. Die Verschiebung der Spektren der reduzierend gegenüber den oxidierend geschmolzenen Gläsern zeigt die Änderung der Extinktionskoeffizienten. Der Extinktionskoeffizient hängt sehr stark von der Struktur ab. Das bedeutet, dass die Umgebung der Fe^{2+} Ionen in der Struktur in beiden Fällen unterschiedlich ist.

Das ist auch Bestätigung und Beweis für die andere Lokalisierung der Fe^{2+} in der Struktur, d.h., für einen Koordinationswechsel.

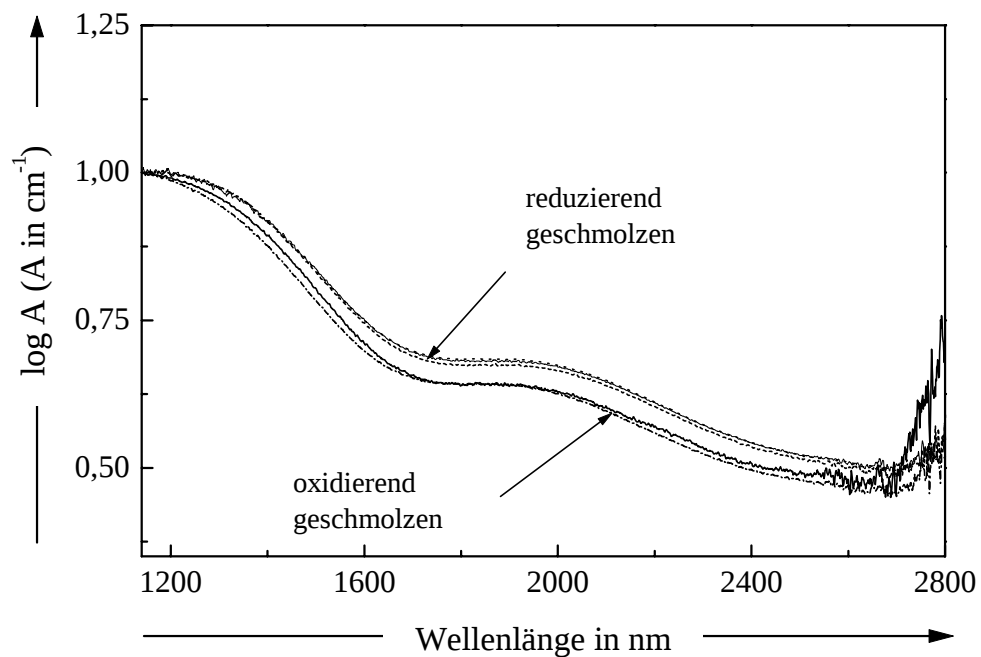


Bild 3.6: Logarithmus der Absorption pro Zentimeter der Probendicke für AES- Gläser mit unterschiedlicher Eisenzugabe. Maximum der Absorption (1110 nm) normiert auf 1.

Bei den Alumosilikatgläsern, wie das Bild 3.7 zeigt, haben die Absorptionsspektren im Vergleich zu Alkali-Erdalkali-Silikatgläsern einen ganz anderen Verlauf.

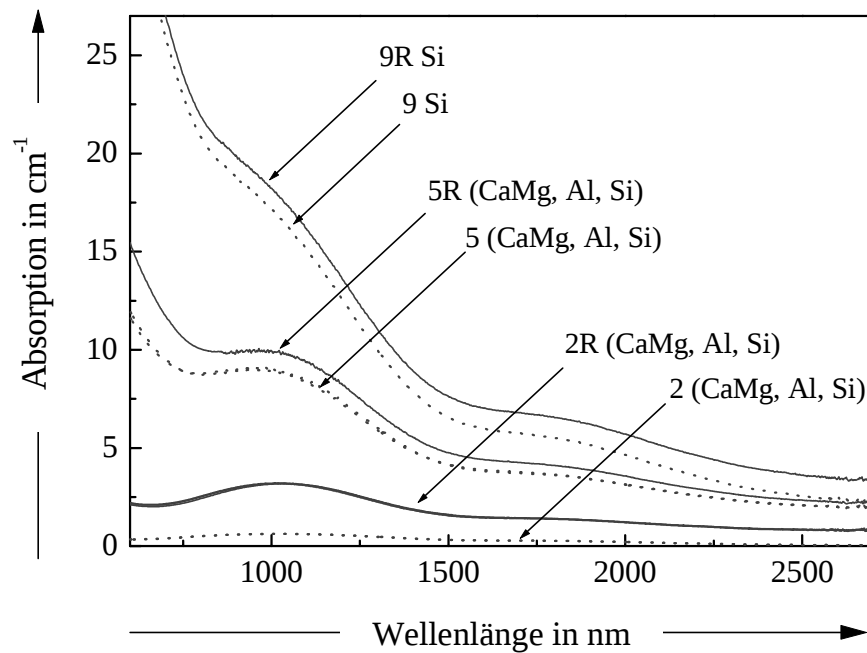


Bild 3.7: Absorptionsspektren der ALS- Gläser mit unterschiedlichem Fe^{2+} - Gehalt.

Die logarithmierten Absorptionskurven, auf 1 normiert, überlappen sich und zwischen den Kurven ist eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach der Reduktion nicht zu beobachten (Bild 3.8).

Eine Änderung der Extinktionskoeffizienten ergibt sich auch nicht, was darauf hin deutet, dass die Fe^{2+} -Koordination sich nicht verändert, weil die Umgebung der Eisenionen ähnlich d.h., stabil ist.

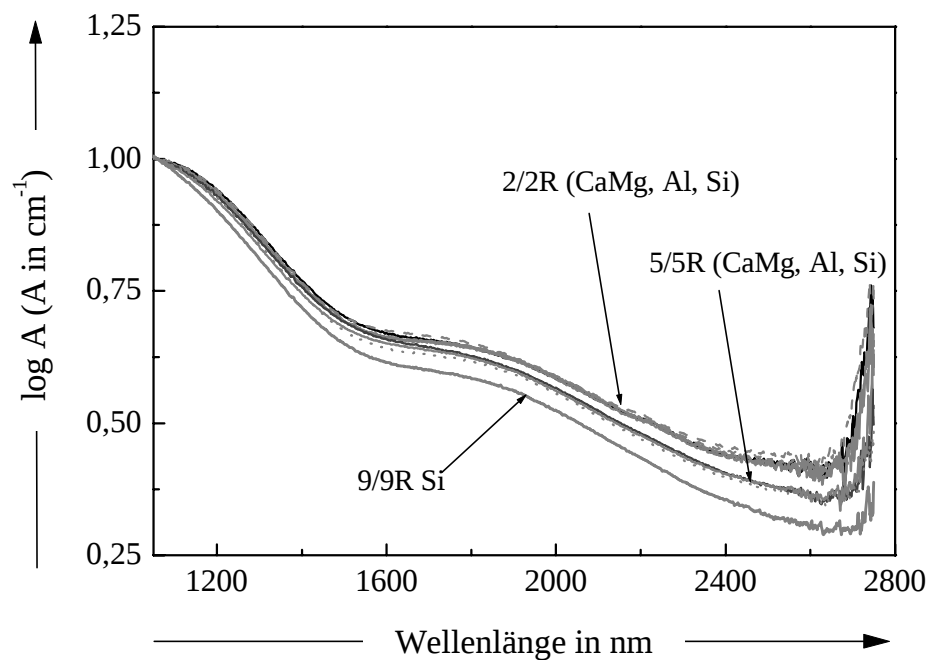


Bild 3.8: Logarithmus der Absorption pro Zentimeter der Probendicke, der ALS- Gläser mit unterschiedlicher Eisenzugabe. Beim Maximum der Absorption normiert auf 1.

Die Spektrenaufspaltung findet erst bei höheren Wellenlängen (ca. 1400 nm) statt. Die Spektren der Gläser mit gleichem Eisengehalt trennen sich von denen, die einen anderen Eisengehalt besitzen. Gläser mit ähnlichem Eisenmasseanteil bleiben ungetrennt. Das signalisiert, dass die Struktur der Gläser sich von einander unterscheidet, d.h., das Eisen ist unterschiedlich in die Glasstruktur eingebaut.

3.4. Zum Einbau von Eisen in die Glasstruktur

Als Ergebnis der Mössbaueruntersuchungen wurde festgestellt, dass im Alkali-Erdalkalisilikatglassystem bei hoher Eisenkonzentration für Fe^{2+} Ionen in oxidierend geschmolzenen Gläsern eine tetraedrische Koordination vorliegt. Reduzierende Bedingungen begünstigen die oktaedrische Sauerstoffkoordination, was andeutet, dass sich die Position der Eisenionen in der Glasstruktur ändert.

Fe^{3+} wird in oxidierend geschmolzenen AES- Gläsern der hier gewählten Zusammensetzungen in Viererkoordination eingebaut. Jedoch auch in reduzierend geschmolzenen Gläsern, die nur kleine Mengen an Eisen (2 Ma.%) enthalten, haben die Fe^{3+} Ionen tetraedrische Koordination. Mit steigendem Eisengehalt und dem Absenken des Sauerstoffgehaltes bei der Reduktion tritt die tetraedrische Koordination nicht auf. In diesem Fall sind die Fe^{3+} Ionen in den AES- Gläsern (5R, 9R) 6-fach koordiniert.

Das Eisen mit einer relativ schwachen Bindungsenergie (Tabelle 1.2) zum Sauerstoff passt sich in seiner Koordination in ionogener Form dem Sauerstoffangebot der Matrix an. Bei Sauerstoffmangel kann das Bindungsbestreben nur im Wettbewerb mit den anderen Ionen kompensiert werden, wobei durch die geringe Bindungsenergie nur eine lose Kopplung in oktaedrischer Koordination möglich ist. Dabei ist das Fe^{3+} bevorzugt und kann abhängig vom Sauerstoffangebot eher in die tetraedrische Koordination überwechseln (2R/ AES).

Das Sauerstoffangebot lässt damit schon beim Einbau von Fe^{2+} strukturelle Unterschiede erkennen, womit zu erwarten ist, dass die gesamte Glasstruktur dadurch beeinflusst wird. Tatsächlich lassen die spektroskopischen Untersuchungen für oxidierte und reduzierte Alkali-Erdalkali-Silikatgläser durch die dargestellte Log A Methode deutliche Veränderungen des Extinktionskoeffizienten erkennen, die sich auf diese strukturellen Veränderungen zurückführen lassen.

Das Alumosilikatglassystem bietet andere Bedingungen für den Einbau der Fe^{2+} - Ionen. In diesem Glassystem haben die oxidierend geschmolzenen Gläser im Vergleich zum AES- Glassystem ein höheres $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}_{\text{gesamt}}$ Verhältnis. Das bedeutet, dass diese Gläser durch einen niedrigeren Alkaligehalt eine wesentlich kleinere Sauerstoffmenge zur Verfügung haben, die für die höhere Wertigkeit der Eisenionen ausreichen könnte. Die an

Sauerstoff arme Glasstruktur kann nicht mehr für alle Eisenionen die Netzworkebildnerposition anbieten.

Die Mössbauer-Spektroskopie weist unabhängig von der Redoxsituation 6 - Koordination der Fe^{2+} Ionen aus, was auch die spektroskopischen Untersuchungen bestätigen.

Das 6-fach koordinierende Fe^{2+} Ion verlässt das Netzwerk und lagert sich als großes Kation in die Hohlräume des Netzwerkes ein. Diese Eisenposition in der Glasstruktur kann man folgenderweise erklären. Ersetzt man formal ein Si^{4+} durch ein netzwerkbildendes, tetraedrisch koordiniertes Eisenion, so benötigt man zum Ladungsausgleich z.B. 1 Na^+ oder $\frac{1}{2} \text{Ca}^{2+}$. Reichen die Na^+ oder Ca^{2+} - Ionen nicht aus, so müssen überzählige Fe-Ionen in Netzworkewandlerposition, also 6-Koordination eingebaut werden [56].

Fe^{3+} wird in AIS- Gläsern nur in oxidierenden Schmelzen zum überwiegenden Teil Viererkoordination behalten. In diesem alkaliarmen Glassystem können die Ionen neben SiO_2 als Netzworkebildner vorkommen. Die Reduktion, ähnlich wie beim AES- System, ändert die KZ von 4 zu 6. Die nichtausreichende Sauerstoffmenge führt schließlich zur netzworkewandelnden Funktion der Fe^{3+} -Ionen.

Der unterschiedliche Einbau der Eisenionen in die Glasstruktur und sein Redoxzustand sollten auch einen Einfluss auf die Eigenschaften der Gläser haben. Jedoch welchen und in welchem Glassystem er bedeutsamer ist, wird in weiteren Kapiteln durch die Eigenschaftsanalyse der Gläser untersucht.

4. Eigenschaften hocheisenhaltiger Gläser

Für die Anwendung des Werkstoffes Glas sind seine physikalischen und chemischen Eigenschaften von großer Bedeutung. Von ihnen hängt es ab, für welche Zwecke Glas verwendet werden kann. Die Eigenschaften eines Glases leiten sich von seiner chemischen Zusammensetzung (Stoffbestandteile) und der strukturellen Anordnung der Stoffteilchen ab. Damit ist auch die Möglichkeit gegeben, durch Veränderung der chemischen Zusammensetzung oder Beeinflussung der Struktur die Eigenschaften gezielt so zu verändern, dass ein Glas mit möglichst günstigen Eigenschaften für den jeweiligen Verwendungszweck hergestellt und eingesetzt werden kann.

4.1. Veränderung der Viskosität

In dieser Arbeit wurde die Viskosität durch die Zwei-Punkte-Methode [74] bestimmt. Wegen der starken Kristallisationsneigung einiger Gläser der untersuchten Systeme bei der Herstellung der Glasfäden bzw. die Kristallisation der Fäden während der Messung selbst, musste auf die Bestimmung des allgemein verwendeten dritten Fixpunktes, dem Littletonpunkt bei $\eta = 10^{6,6}$ Pa s verzichtet werden. Somit werden als Viskositäts-Fix-Punkte die Transformationstemperatur $\eta = 10^{12,3}$ Pa s und der modifizierte Einsinkpunkt η um 10^3 Pa s zur Beschreibung der Viskositäts – Temperatur – Funktion verwendet.

Alkali- Erdalkali- Silikatglassystem

Die Transformationstemperatur (T_g) und der Einsinkpunkt wurden für die Proben nach den Methoden bestimmt, die in Kapitel 2.3.1 beschrieben sind .

Im Alkali- Erdalkali-Silikatglassystem nimmt mit steigendem Eisengehalt die Viskosität ab. Die Veränderung des Redoxzustandes hat einen merklichen Einfluss auf die Viskositätsänderung im unteren Temperaturbereich (Bild 4.1). T_g sinkt von 540°C auf 528°C für oxidierende Gläser und von 529°C auf 512°C für stark reduzierende Gläser.

Unter oxidierenden Bedingungen wird diese Viskositätsniedrigung durch den Ersatz von SiO_2 und CaO durch Fe_2O_3 verursacht. Eisen besitzt eine schwächere Bindungsenergie zum Sauerstoff als Si oder Ca (siehe Tabelle 1.1). Im Bereich der reduzierenden Bedingungen wirkt zusätzlich die steigende Fe^{2+} -Konzentration im Glas. Wie schon im Kapitel 3.2 und 3.3 festgestellt wurde, ändert sich nach der Reduktion die Koordinationszahl Fe^{2+} von 4 zu 6. Das bedeutet, dass sich mit steigendem Gehalt an Fe^{2+} die Ionenmenge vergrößert, die die Glasstruktur als Netzwerkwandler auflockern.

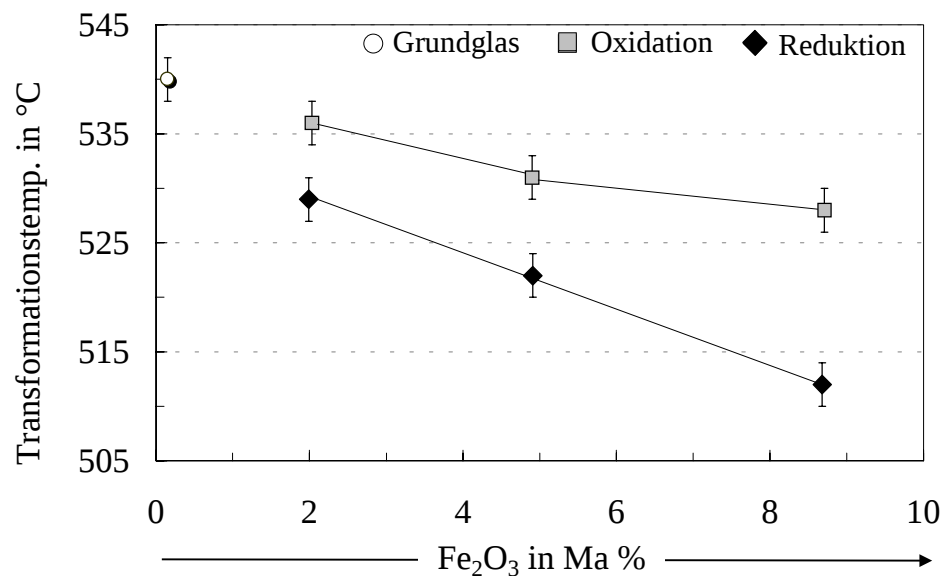


Bild 4.1: Transformationstemperatur der AES- Gläser in Abhängigkeit vom Fe - Gehalt und den Redoxbedingungen.

Bei hohen Temperaturen (Bereich des Einsinkpunktes) ist die Absenkung der Viskosität mit steigendem Eisengehalt stärker als im Tg- Bereich (Bild 4.2). Die Temperaturdifferenz beträgt hier bis zu 50 K, jedoch sind zwischen oxidierend und reduzierend geschmolzenen Proben nur geringere Unterschiede zu beobachten, die mit steigender Eisenzugabe noch abnehmen.

In diesem Fall ist der Messfehlerbereich der Viskositätsmessung größer als die Viskositätsänderung.

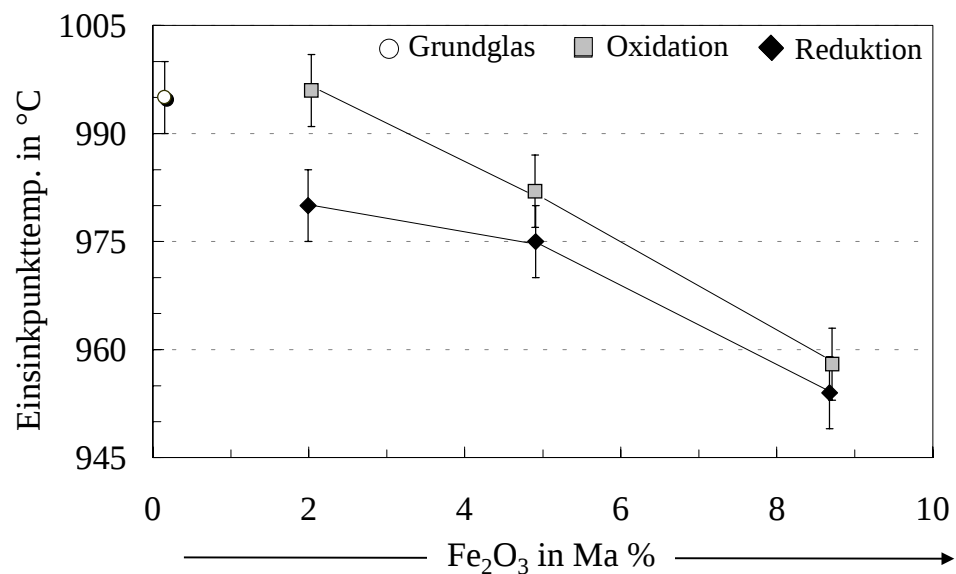


Bild 4.2: Einsinktemperatur der AES- Gläser in Abhängigkeit vom Fe - Gehalt und den Redoxbedingungen.

Diese Messungen wurden in Luftatmosphäre durchgeführt, daher besteht die Gefahr, dass sich das Redoxverhältnis des Eisens während der Messung verändert. Bei relativ hoher Temperatur und niedriger Viskosität findet Sauerstoffdiffusion statt. Thermogravimetrische Untersuchungen haben gezeigt [75,], dass in dem Temperaturbereich, in dem die Viskositätsmessungen durchgeführt wurden, Veränderungen im Redoxverhältnis möglich sind. Nach Hülsenberg [76] besteht bei Fe³⁺-haltigen Schmelzen mit steigender Temperatur die Tendenz, in den zweiwertigen Zustand überzugehen und Sauerstoff abzugeben. Die Schmelzen haben also das Bestreben Sauerstoff auszutauschen und ein Redoxgleichgewicht mit der Umgebung herzustellen. Im reduzierend geschmolzenen Glas besteht ein Sauerstoffdefizit und die Schmelze hat das Bestreben Sauerstoff aufzunehmen und damit Fe²⁺-Ionen zu oxidieren. Wegen der niedrigen Diffusionskoeffizienten für Sauerstoff in der Schmelze (quasi-starres Netzwerkgerüst) [77] hängt die Veränderung aber auch vom Verhältnis Oberfläche zu Volumen, der Intensität der Konvektion und von der Behandlungszeit ab.

Um zu prüfen, ob sich die Redoxverhältnisse während der Messzeit verändern, wurde für die Probe 9R/AES, die den größten Gehalt an Fe²⁺-Ionen besitzt, nach der Messung noch einmal das Redoxverhältnis bestimmt. Das Fe²⁺/Fe_{gesamt} Verhältnis hat sich von

0,65 bis 0,57 geändert. Das deutet, dass Sauerstoff ins Glas diffundiert ist, jedoch sind die Veränderungen nicht so gravierend, sodass es vertretbar ist, die Messung des Einsinkpunktes in Luftatmosphäre durchzuführen.

Alumosilikatglassystem

Alumosilikatglas (ALS) bietet ganz andere Bedingungen für den Eisenioneneinbau in der Glasstruktur und das findet seinen Widerhall in den Eigenschaften.

Durch die Mössbaueruntersuchungen wurde festgestellt, dass in den oxidierend erschmolzenen Gläsern Fe^{2+} in sechser und Fe^{3+} in vierer Koordination überwiegt. Im Gegensatz zu den Alkali- Erdalkali- Silikatgläsern, wo nach der Reduktion Fe^{3+} - als auch Fe^{2+} -Ionen ihre Koordinationszahl von 4 zu 6 ändern, erfolgt im ALS- System die Änderung der Koordination nur bei den Fe^{3+} Ionen. In diesem alkaliarmen Glassystem bleiben die Fe^{2+} -Ionen sowohl vor der Reduktion, als auch nach der Reduktion in oktaedrischer Koordination.

In diesem ALS - Glassystem ist der Einfluss der einzelnen Oxide auf die Eigenschaften noch wenig bekannt, deshalb wurde in dieser Glasserie das Eisen auf Kosten der einzelnen Oxide bzw. Gruppen eingebracht und dadurch der Einfluss des Eisens auf die Viskosität und andere Eigenschaften ermittelt.

In dem Bild 4.3 sieht man eindeutig, dass im Bereich $\log \eta = 12,3$ bei allen Schmelzen das Eisen die Transformationstemperatur erniedrigt

Die stärkste Erniedrigung der Viskosität wird mit dem SiO_2 / Eisen Austausch erreicht.

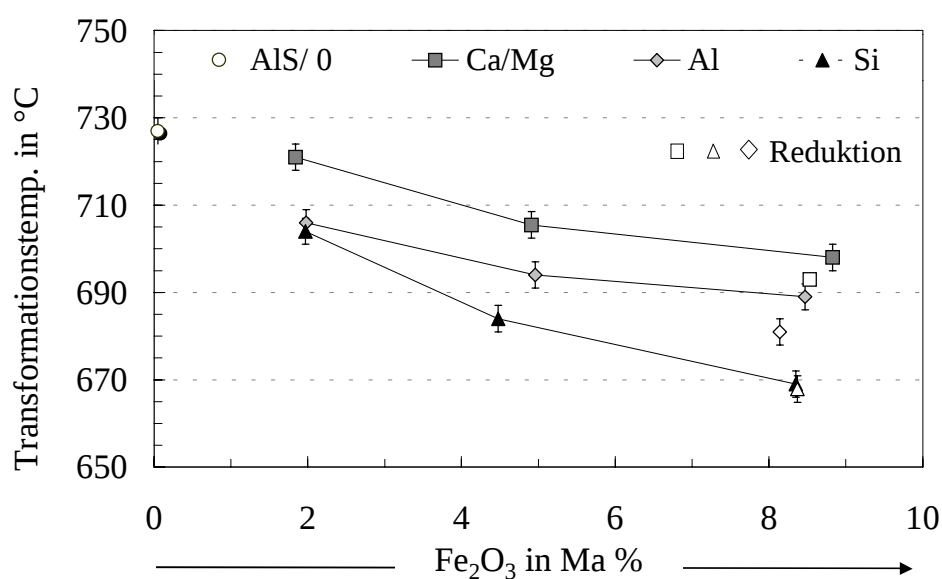


Bild 4.3: Transformationstemperatur der Aluminosilikatgläser (ALS) in Abhängigkeit vom Eisengehalt.

Im Gebiet höherer Temperatur im Bereich des Einsinkpunktes ($\log \eta$ 2,7-3,5) ändert sich die Viskosität nicht für alle Proben identisch. Leider kommt es in diesem Temperaturbereich bei einigen Schmelzen bereits zu starker Kristallisation, es bildete sich eine harte Kristallhaut an der Oberfläche der Gläser, die es nicht zulässt, den Einsinkpunkt zu bestimmen.

Für das Grundglas und für die Proben mit 2 Ma.% des Eisens könnte die Messung noch erfolgreich beendet werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.1 aufgezeigt.

Tabelle 4.1: Einsinkpunkttemperatur der Gläser aus dem ALS-System; des Grundglases und der Proben mit 2 Ma% Fe₂O₃.

Proben	0/ALS	2/CaMg	2/Al	2/Si
Temperatur in °C	1130	1110	1100	1090

Für die Proben mit 5 und 9 Ma.% Fe_2O_3 wurde die Untersuchung bei der Viskosität von 10^2 Pas (siehe Tabelle 4.2) durchgeführt.

Tabelle 4.2: Temperatur der Viskosität 10^2 Pas der Gläser aus dem ALS-System (Bestimmung nach der Einsinkpunktmethode).

Proben	Temperatur in °C bei der Viskosität 10^2 Pas			
	CaO/MgO	Al_2O_3	SiO_2	
0	1280	-	-	-
2	-	1260	1238	1236
5	-	1277	1215	1209
9	-	1306	1190	1160

Bei dieser Messung konnte man beobachten, dass die Viskosität sich nicht gleichartig für alle Gläser geändert hat. Bei steigender Eisenzugabe wird in diesem Temperaturbereich die Viskosität beim Austausch von SiO_2 und Al_2O_3 erniedrigt, während sie beim Austausch gegen Erdalkalioxide mit steigendem Eisengehalt ansteigt. Daraus folgt, dass die Eisenionen in hohen Temperaturen weniger starke Flussmittel sind als Erdalkalitionen.

Im Vergleich zu dem Alkali-Erdkalisilikatsystem erkennt man klar, dass hocheisenhaltige Alumosilikatgläser, die „kurzen“ Gläser sind, was eindeutig das Bild 4.4 zeigt. Sie weisen steilere Viskositäts- Temperatur- Kurven auf.

Zur Abschätzung des Viskositäts-Temperaturverlaufs wurde die zwei- Punkt- Methode (Transformations- und Einsinktemperatur) ausgenutzt. Die Littletontemperatur, die üblicherweise für die Beschreibung des Viskositäts-Temperaturverhaltens einbezogen wird, konnte wegen der starken Kristallisationsneigung der Gläser nicht bestimmt werden.

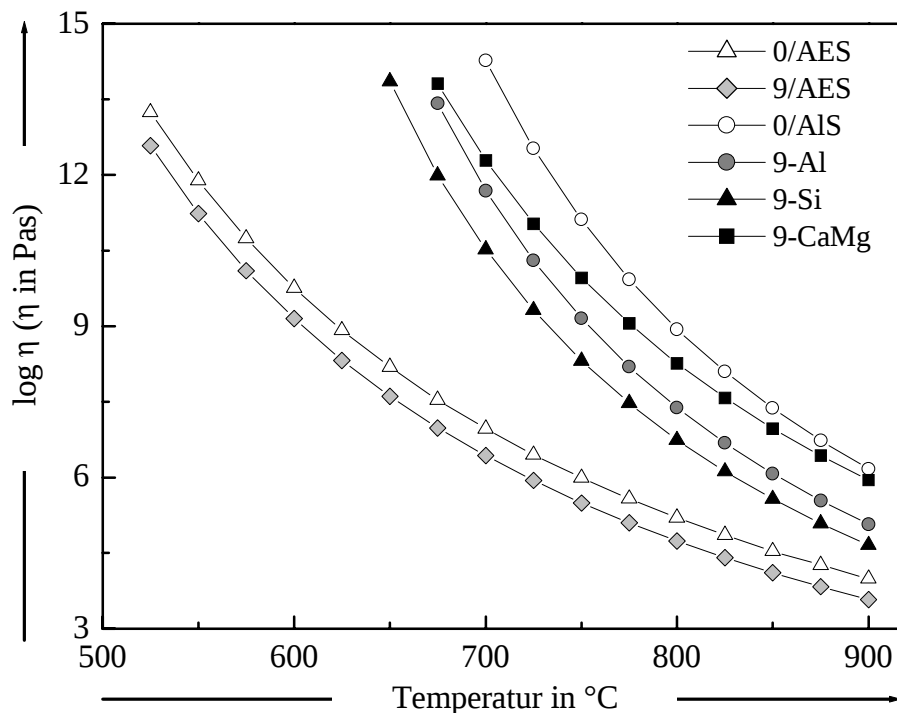


Bild 4.4: Viskositäts- Temperaturverlauf (anhand der Zwei-Punkt-Methode: Transformations- und Einsinkpunkttemperatur der AES- und AIS-Gläser mit 9 Ma.% Fe_2O_3).

Alle Alkalioxide und Erdalkalioxide, eingeführt in eine reine SiO_2 -Schmelze, erniedrigen stark die Viskosität. Normalerweise wird bei der Einführung von CaO bei hohen Temperaturen die Viskosität erniedrigt, bei tiefen Temperaturen dagegen erhöht. Bei tiefen Temperaturen macht sich die Bindefestigkeit deutlich bemerkbar. Da sie bei den Erdalkalioxiden mit MgO ansteigt, beobachtet man auch einen Anstieg in der Viskosität. Ganz allgemein ist mit steigender Temperatur eine Tendenz zu geringeren Koordinationszahlen vorhanden, beim Mg^{2+} -Ion also zur Koordinationszahl 4. Jedoch ist der Einfluss von MgO besonders stark von der Zusammensetzung abhängig. Die Einführung von Al_2O_3 erhöht die Viskosität bei allen Temperaturen. Diese Wirkung des Al_2O_3 ist nur so lange möglich, wie genügend Alkaliionen zum Valenzausgleich des Al^{3+} -Ions in der $[\text{AlO}_4]$ -Gruppe vorhanden sind. Wenn der Al_2O_3 -Gehalt höher wird, dann gehen die zusätzlichen Al^{3+} -Ionen in die 6er-Koordination über [78].

Die untersuchten ALS - Gläser erhalten viel Kalzium- Magnesium- und Aluminiumoxid und gleichzeitig sehr wenig Alkalioxid, deswegen kann man vermuten, dass wegen der nicht ausreichenden Menge an polarisierbarem Sauerstoff sowohl Mg^{2+} als auch Al^{3+} bei tiefen Temperaturen überwiegend in 6er- Koordination in der Glasstruktur vorkommen.

Im Bereich der Transformationstemperatur hat die Änderung der Viskosität die gleiche Tendenz wie bei Alkali- Erdalkalisilikatgläsern, mit steigendem Eisengehalt nimmt die Tg- Temperatur ab, jedoch nach der Reduktion ist der Unterschied nicht so groß wie bei AES- Proben.

Die stärkste Viskositätsabnahme ist in den aluminium-, dann in silizium- und am wenigsten in den erdalkaliarmen Gläsern zu sehen. Fe_2O_3 ist eine oxidierende Rohstoffkomponente und seine Zugabe oxidiert die Schmelze. Mehr Sauerstoff in der Schmelze ermöglicht anderen Ionen wie z.B. Mg^{2+} und Al^{3+} sein Koordinationsbestreben zu erfüllen, indem die Struktur der Schmelze weiter aufgelockert wird. Das beinhaltet für das Fe_2O_3 mehr Netzwerkandler- Charakter.

Bei höheren Temperaturen bleibt diese Wirkung vom Eisen nur für aluminium- und siliziumarme Proben gültig. Für alle Elemente, die mehr als eine KZ besitzen können, wird mit steigender Temperatur die geringere Koordinationszahl begünstigt, es steht mehr Sauerstoff durch thermische Freisetzung zur Verfügung, was zu einer Erhöhung der Viskosität führt. Mit steigender Temperatur wird der Anteil an Al in KZ 6 geringer. Nach Hunold und Brückner [79] liegt das Al bei $\eta \leq 10^2$ Pas nur in KZ 4 vor.

Die Einführung von Fe_2O_3 wirkt also wie eine Verringerung der Anteile an Silizium- und Aluminiumionen, die in KZ 4 vorwiegen, was einer Erniedrigung der Viskosität entspricht.

Fe^{3+} und Fe^{2+} Ionen könnten auch bei hohen Temperaturen die Koordinationszahl 4 erreichen. Das bedeutet aber mehr Netzbildner- Charakter, so dass keine so starke Beeinflussung der Viskosität eintritt.

Beim Austausch von Erdalkalioxiden zeigt sich im höheren Temperaturbereich schon bei 5 Ma.% Fe_2O_3 eine Steigerung der Zähigkeit. Ein Anstieg der Temperatur am Einsinkpunkt entspricht einer Viskositätserhöhung bei konstanter Temperatur. In diesem Fall macht sich die Tendenz zur Erniedrigung der Koordinationszahl bemerkbar. Ein Er-

satz von CaO und MgO durch Fe_2O_3 führt dann zu einer Trennstellenüberbrückung, die Struktur wird daher verfestigt, und die Viskosität steigt.

Man kann aber wohl sagen, dass die Einführung von Fe_2O_3 in die Glasstruktur unter Konstanthaltung der Verhältnisse der übrigen Ionen zueinander in der Summe mehr Trennstellen zu Folge hat, was sich in einer Erniedrigung der Viskosität bei allen Temperaturen bemerkbar macht.

4.2. Wärmeausdehnungskoeffizient in Abhängigkeit vom Grundglas

Ausdehnungskoeffizientenkurven von AES- Gläsern zeigt Bild 4.5. Es wird deutlich, dass der Anstieg der Kurven mit der Temperatur zunimmt, d.h., dass der Ausdehnungskoeffizient mit steigender Temperatur zunimmt. Die Zunahme des Eisengehaltes verursacht die Abnahme des Koeffizienten.

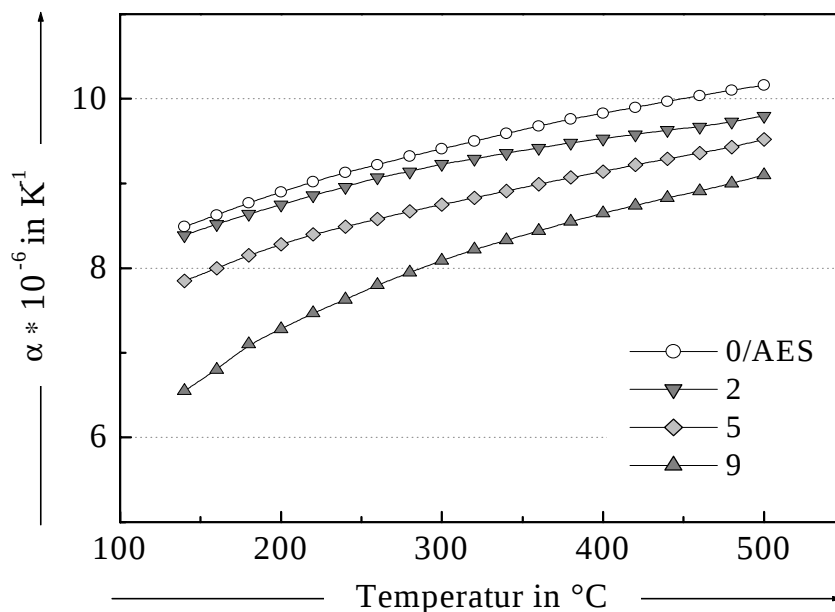


Bild 4.5: Ausdehnungskoeffizient der AES-Gläser mit unterschiedlichem Eisengehalt.

Bei reduzierend geschmolzenen Gläsern verursacht die Vergrößerung der Fe^{2+} -Ionenmenge in der Glasstruktur einen Anstieg der Wärmedehnung. Je mehr Fe^{2+} -Ionen (steigender gesamter Eisengehalt) um so größer ist die Änderung der Ausdehnung (Bild 4.6, Bild 4.7 und Bild 4.8).

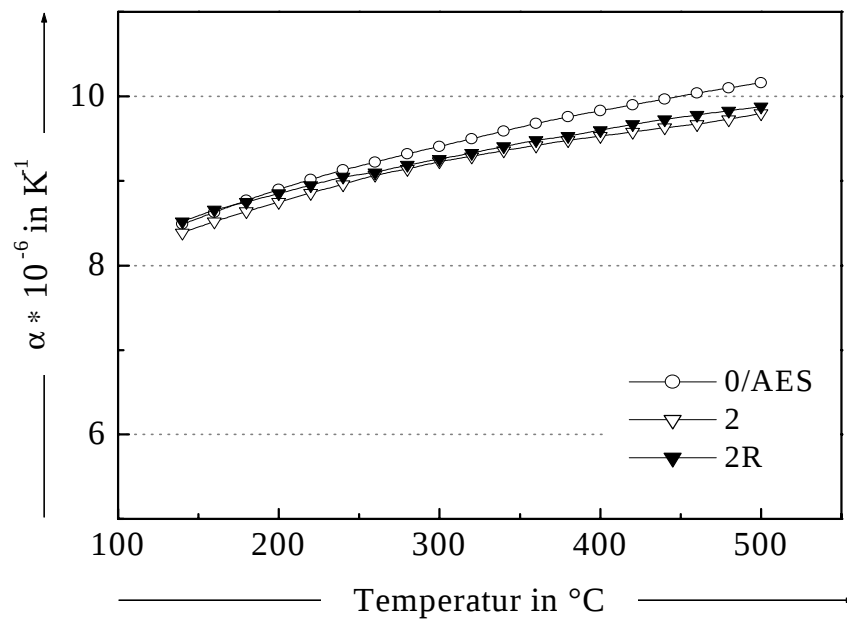


Bild 4.6: Ausdehnungskoeffizient der AES-Gläser : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzenes (R) Glas mit 2 Ma.% Fe_2O_3 .

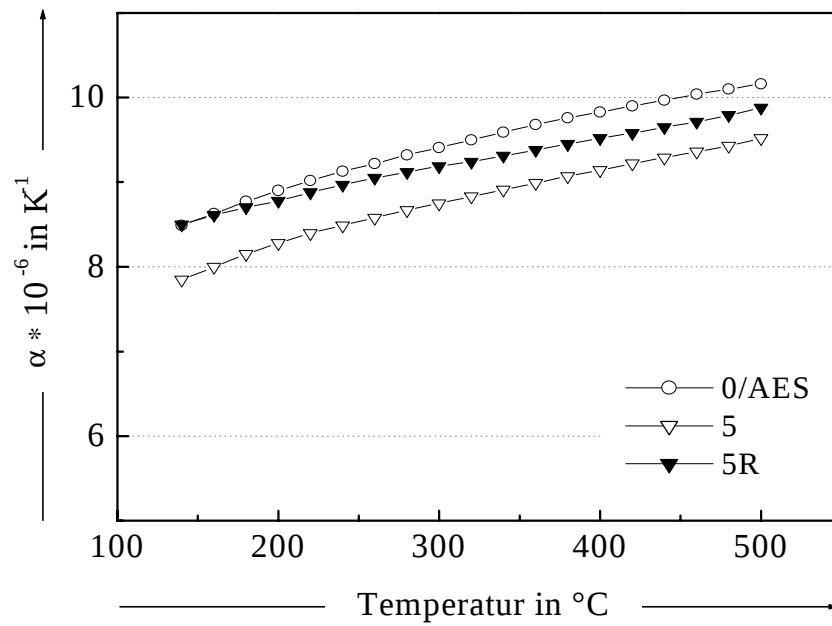


Bild 4.7: Ausdehnungskoeffizient der AES-Gläser : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzenes (R) Glas mit 5 Ma.% Fe_2O_3 .

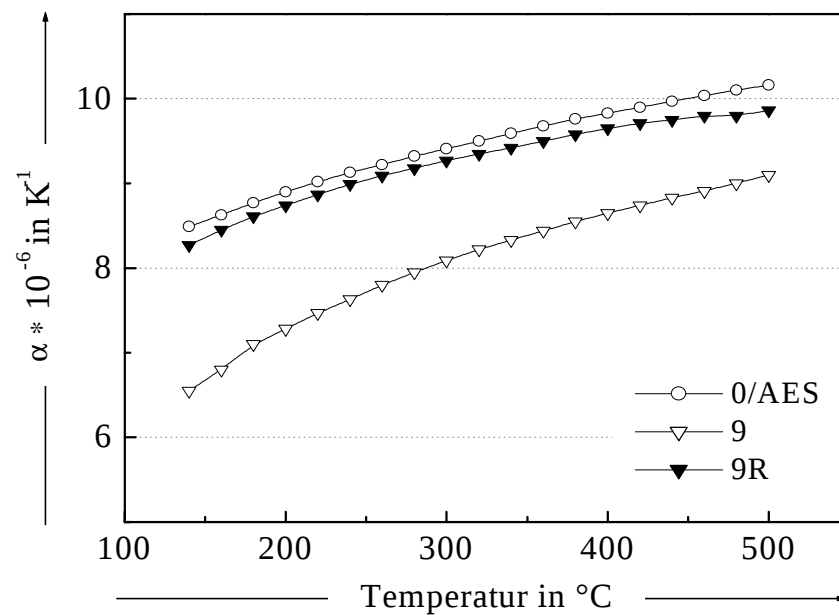


Bild 4.8: Ausdehnungskoeffizient der AES-Gläser : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzenes (R) Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 .

Diese Messung hat gezeigt, dass bei AES- Gläsern in Abhängigkeit von der Zugabe von Fe_2O_3 , der Ausdehnungskoeffizient (von 40 bis 400°C) von $9,83 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (Grundglas) auf $9,15 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3) verringert wird, unter reduzierenden Bedingungen dagegen, der ursprüngliche Wert wieder erreicht wird ($9,41 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$).

Durch die Einführung der Eisenoxide vergrößert sich in der Struktur der AES- Gläser die Menge an Netzwerkbildnern. Deshalb wird die Struktur verfestigt und damit der Ausdehnungskoeffizient verringert.

Die reduzierenden Bedingungen führen zu einem Koordinationswechsel der Eisenionen von 4 zu 6 und damit durch eine ansteigende Anzahl an Trennstellen zur Auflockerung des Glasnetzwerkes. Dadurch tritt eine Vergrößerung der Ausdehnung ein.

In AIS- Gläsern ist der Einfluss von Fe_2O_3 auf die Längenausdehnung in Abhängigkeit vom ausgetauschten Oxid unterschiedlich.

Bild 4.9 zeigt den Austausch von Al_2O_3 durch Fe_2O_3 . Die Wärmedehnung steigt mit zunehmendem Fe_2O_3 -Gehalt leicht an. Die α -Werte im Temperaturbereich 40-400°C variieren zwischen $5,10$ und $5,24 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Im Vergleich dazu besitzt das Grundglas α $4,78 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Bei reduzierenden Schmelzbedingungen vergrößert sich die Ausdehnung noch, aber die Änderung ist hier nicht so bedeutsam wie im AES- Glas.

Eine ähnliche Wirkung ist auch beim Austausch mit SiO_2 zu beobachten (siehe Bild 4.10). Mit steigendem Eisengehalt nimmt die Ausdehnung zu. Jedoch ist in diesem Fall der Unterschied geringer.

Die Ausdehnungskoeffizientwerte im Temperaturbereich 40-400°C im Vergleich zu dem Grundglas ändern sich von $4,96$ bis $5,05 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$.

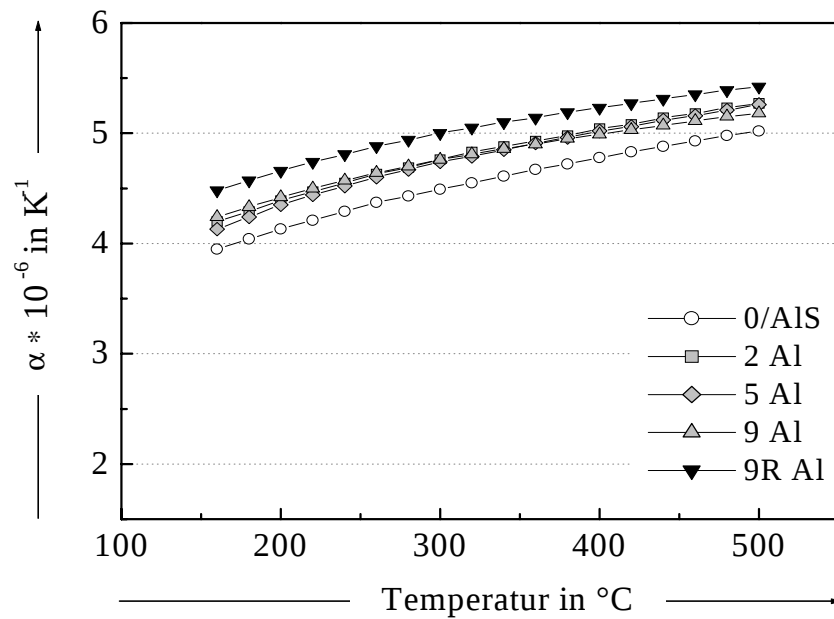


Bild 4.9: Ausdehnungskoeffizient der AlS-Gläser. Austausch von Al_2O_3 durch Fe_2O_3 : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzen (R) mit Eisengehalt 0 - 9 Ma.%.

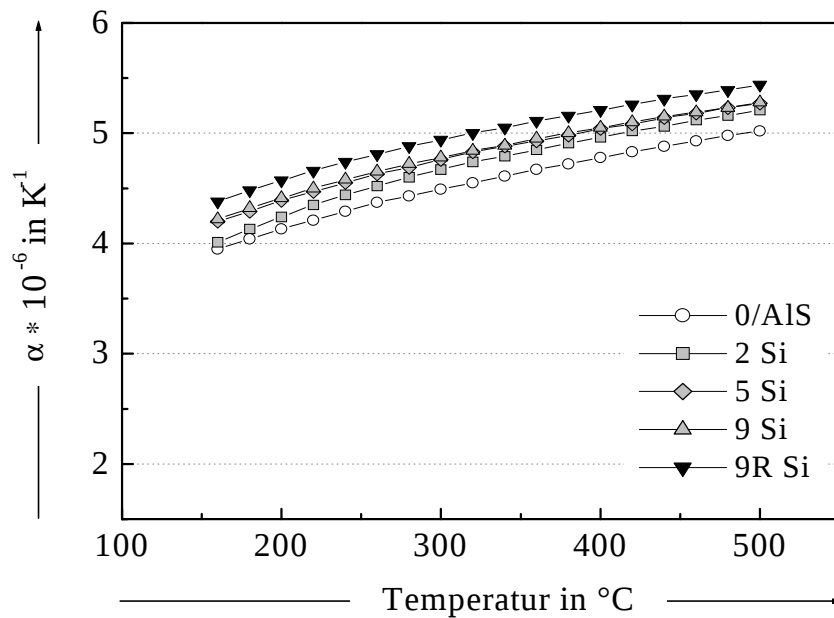


Bild 4.10: Ausdehnungskoeffizient der AlS-Gläser. Austausch von SiO_2 durch Fe_2O_3 : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzen (R) mit Eisengehalt 0 - 9 Ma.%.

Die im Bild 4.11 dargestellten Kurven des Ausdehnungskoeffizienten beim Austausch der Erdalkalioxide durch Fe_2O_3 zeigen eine Abnahme der α -Werte mit steigendem Eisengehalt.

Die Ausdehnungskoeffizientwerte im Temperaturbereich 40-400°C im Vergleich zu dem Grundglas ändern sich von 3,98 bis $4,72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die Reduktion zeigt hier geringen Einfluss.

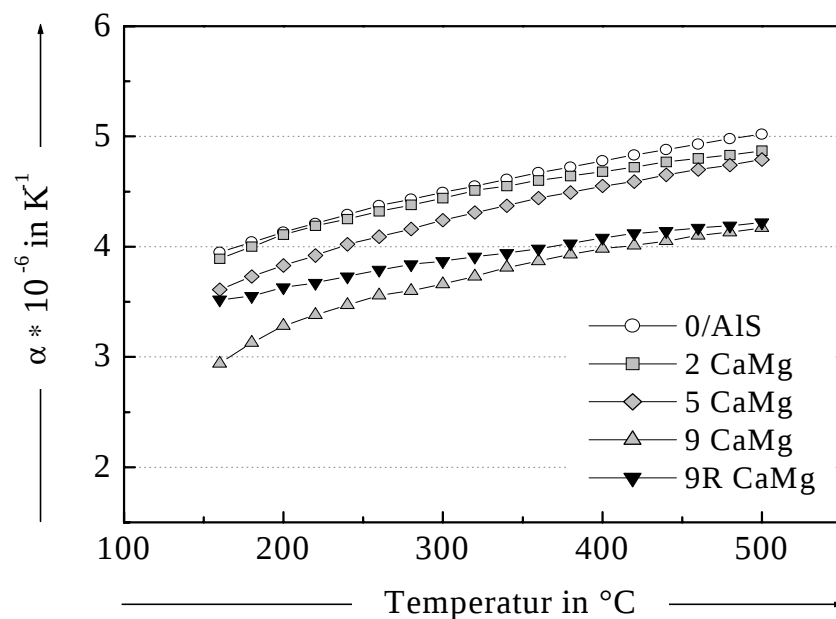


Bild 4.11: Ausdehnungskoeffizient der AlS-Gläser. Austausch von CaO/MgO durch Fe_2O_3 : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzen (R) mit Eisengehalt 0-9 Ma. %.

Die Ausdehnungskoeffizienten der beiden Glassysteme wurden im Bild 4.12 dargestellt. Die Ausdehnungskoeffizienten der AlS- Gläser sind erwartungsgemäß viel kleiner als die der AES- Gläser. Die Ursache liegt im deutlich niedrigen Alkaligehalt begründet. Alkalien, vor allem Na_2O erhöhen den Ausdehnungskoeffizienten der Gläser viel stärker als die anderen Hauptbestandteile technischer Gläser, deswegen verursacht eine Zugabe von Eisen zum Grundglas stets eine Abnahme der Wärmeausdehnung.

Im ASE- Glassystem besitzen die oxidierend geschmolzenen Gläser eine geringere Wärmedehnung. Das lässt sich mit dem Einbau von Fe^{3+} in der Netzwurkbildnerposition erklären.

Nach der Reduktion erfolgt der Einbau in 6-er Koordination, was einer Erhöhung der Ausdehnung zur Folge hat.

Bei ALS- Gläsern lässt sich beobachten, dass beim Austausch von Fe_2O_3 gegen SiO_2 und Al_2O_3 die Wärmeausdehnung vergrößert wird. Während beim Austausch der Erdalkali-oxide eine erhebliche Verringerung festgestellt werden kann. In reduzierend geschmolzenen Proben sieht man einen nur geringen Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten, was auch erwartet wurde, weil durch Reduktion das Eisen seine Koordinationszahl behält.

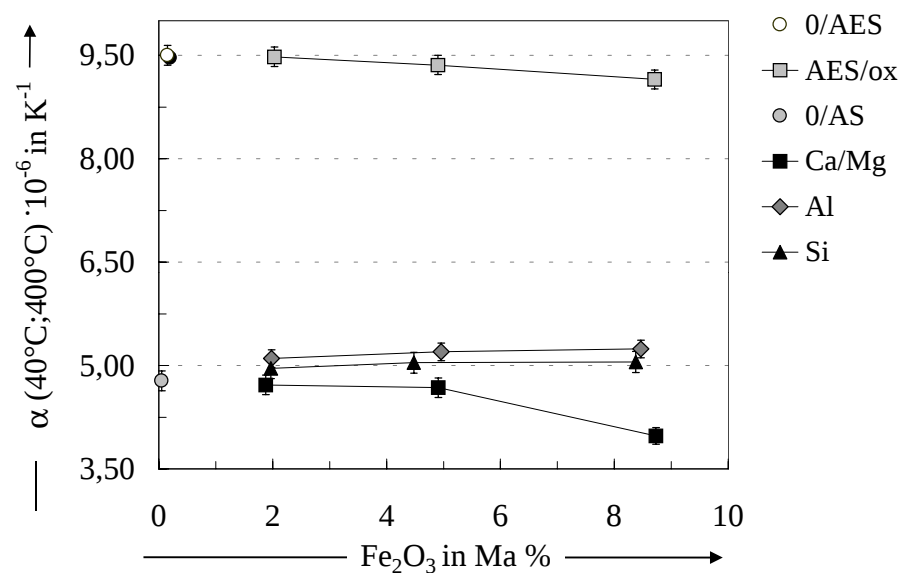


Bild 4.12: Ausdehnungskoeffizient der AES- und ALS- Gläser in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration.

Tabelle 4.3: Längenausdehnungskoeffizienten der AES- Gläser: $\alpha \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$

Glas	α (40-100°C)		α (40-200°C)		α (40-300°C)		α (40-400°C)	
	Oxid.	Red.	Oxid.	Red.	Oxid.	Red.	Oxid.	Red.
0	8,02		8,90		9,41		9,83	
2	7,76	8,40	8,64	8,95	9,14	9,26	9,48	9,60
5	7,99	8,11	8,7	8,78	9,04	9,19	9,36	9,52
9	7,19	7,78	8,22	8,64	8,70	9,04	9,15	9,41

Tabelle 4.4: Längenausdehnungskoeffizienten der ALS- Gläser : $\alpha \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$

Glas	α (40-100°C)	α (40-200°C)	α (40-300°C)	α (40-400°C)
0	3,44	4,13	4,49	4,78
2-CaMg	3,55	4,23	4,53	4,72
5-CaMg	3,27	4,11	4,44	4,68
9-CaMg	1,87	3,28	3,66	3,98
9R-CaMg	3,22	3,63	3,87	4,08
2-Al	3,72	4,47	4,83	5,10
5-Al	3,80	4,65	4,96	5,20
9-Al	3,52	4,52	4,94	5,24
9R-Al	4,05	4,77	5,10	5,35
2-Si	3,20	4,24	4,67	4,96
5-Si	3,69	4,39	4,76	5,04
9-Si	3,62	4,41	4,78	5,05
9R-Si	3,78	4,57	4,94	5,25

4.3. Mikroeindruckvorgänge in Gläsern.

Die Gläser wurden entsprechend vorbereitet, d.h., in Scheiben geschnitten und die Prüf-
fläche der Proben poliert. Die Messung wurde für alle Gläser bei Raumtemperatur und
mit gleicher Belastungsart bis 500 mN durchgeführt. Die Belastung sowie die Entlas-
tung erfolgte 19 Sekunden. Der Vertrauensbereich der Messung beträgt 95%.

Bild 4.13 zeigt Eindringkurven der Alkali- Erdalkali- Silikatgläser mit unterschiedli-
chem Eisengehalt. An der Vergrößerung der Eindringkurvenspitze ist zu bemerken, dass
sich mit steigendem Eisengehalt im Glas die Eindringtiefe vermindert. Durch die Alka-
liverringerung in der Glasstruktur und die wachsende Vernetzung der Struktur dieser
Gläser mit steigendem Fe_2O_3 – Gehalt, tritt eine Zunahme der Härte ein.

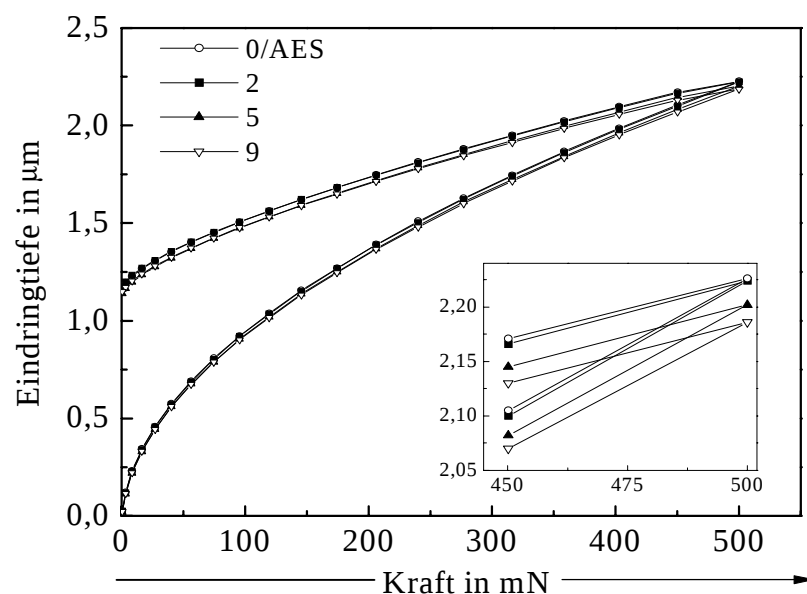


Bild 4.13: Eindringkurven der AES-Gläsern mit unterschiedlichem Eisengehalt.

Reduziert man solche Gläser, dann wird der Strukturzustand geändert, der einer lockeren, offeneren Struktur entspricht, so dass die Härte abnimmt, wie es auch Bild 4.14 zeigt.

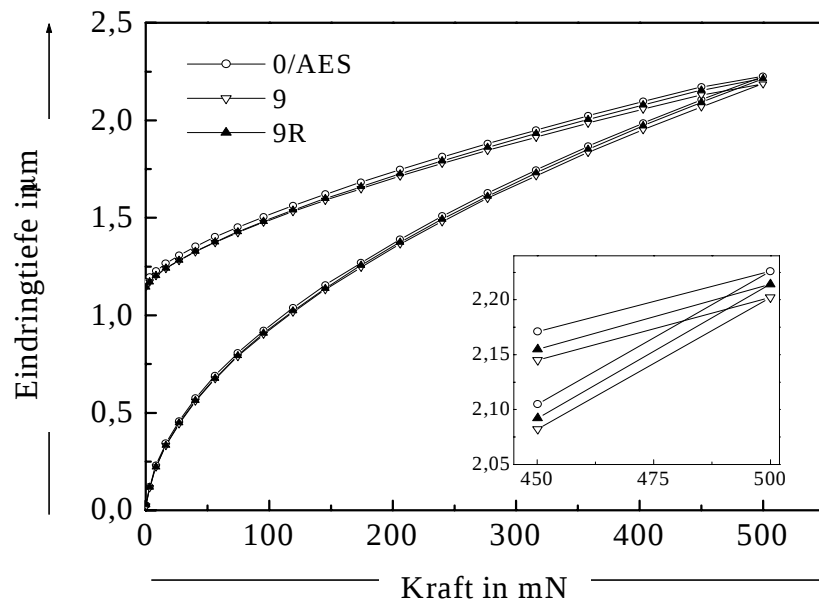


Bild 4.14: Eindrückkurven für oxidierendes und reduzierendes AES-Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 im Vergleich zu Grundglas.

In Bild 4.15 wurden die Eindrückkurven der Alumosilikatgläser, des Grundglases und der Gläser mit 9 Ma.% Fe_2O_3 dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass durch die Eiseneinführung bei allen Gläsern die Eindringtiefe sich vergrößert d.h., die Mikrohärten nehmen ab, aber nicht für alle Gläser gleich.

Den kleinsten Unterschied sieht man beim Austausch der Erdalkalien (9/CaMg). Daraus kann man folgern, dass Fe_2O_3 vergleichbar wie Erdalkalioxide die Mikrohärte beeinflusst.

Obwohl in diesen oxidierend geschmolzenen Gläsern die Fe^{3+} -Ionen eine Netzwerkbildnerrolle spielen, ist diese Vernetzung nicht ausreichend, um die Mikrohärte der Gläser zu verbessern.

Der Austausch von SiO_2 oder Al_2O_3 in der Glasstruktur hat einen deutlicheren Einfluss in Form der Abnahme der Mikrohärte.

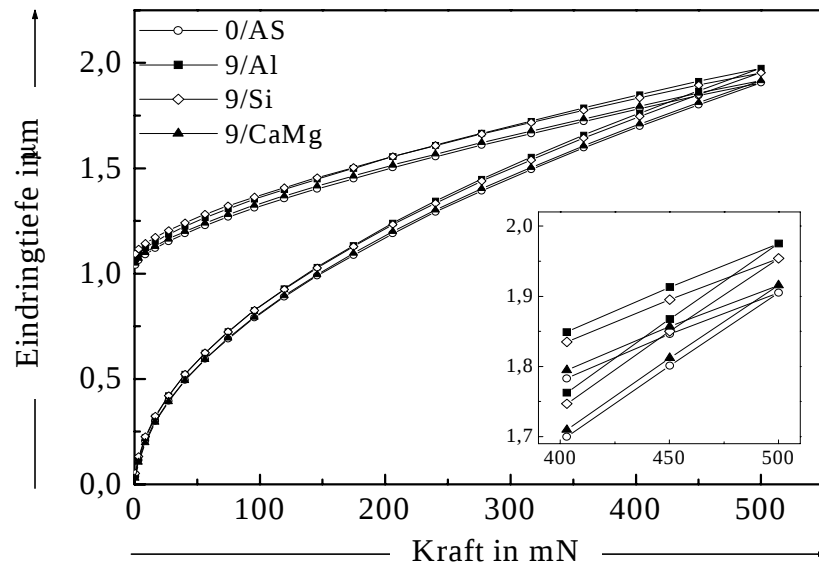


Bild 4.15: Eindringkurven der AIS-Gläsern: Grundglas 0/AIS ohne Eisenzugabe Glas und Gläser mit 9 Ma.% Eisen.

Ähnlich wie bei AES- Gläsern, erniedrigt sich in allen Fällen die Mikrohärte nach der Reduktion durch den Anstieg der Fe^{2+} - Ionen und die Koordinationsänderung des Fe^{3+} . Die Darstellung der Eindringkurven der oxidierenden und reduzierenden Gläser mit 9 Ma.% Fe_2O_3 im Vergleich zum Grundglas präsentieren die Bilder 4.16, 4.17, 4.18. Bild 4.16, Bild 4.17 und Bild 4.18

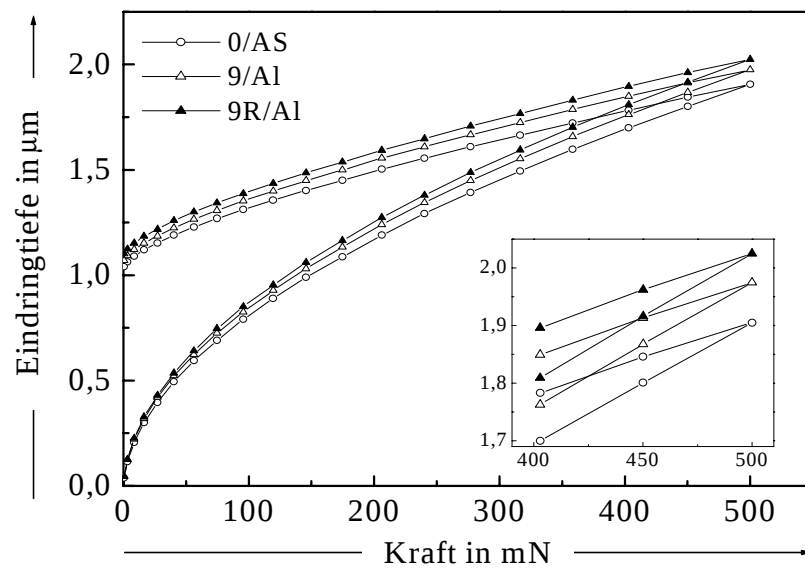


Bild 4.16: Eindringkurven für oxidierend und reduzierend (R) geschmolzenes AlS-Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 (Austausch mit Al_2O_3) im Vergleich zu Grundglas.

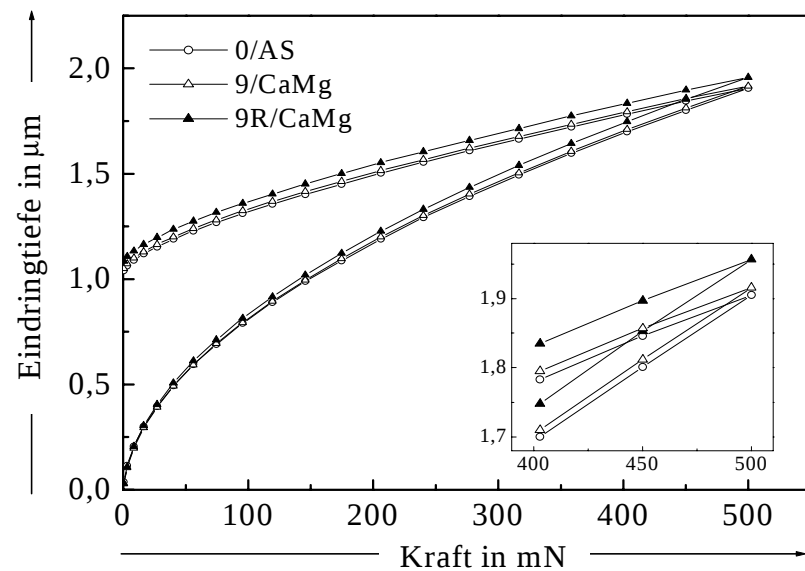


Bild 4.17: Eindringkurven für oxidierend und reduzierend (R) geschmolzenes AlS-Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 (Austausch mit CaO/MgO) im Vergleich zu Grundglas.

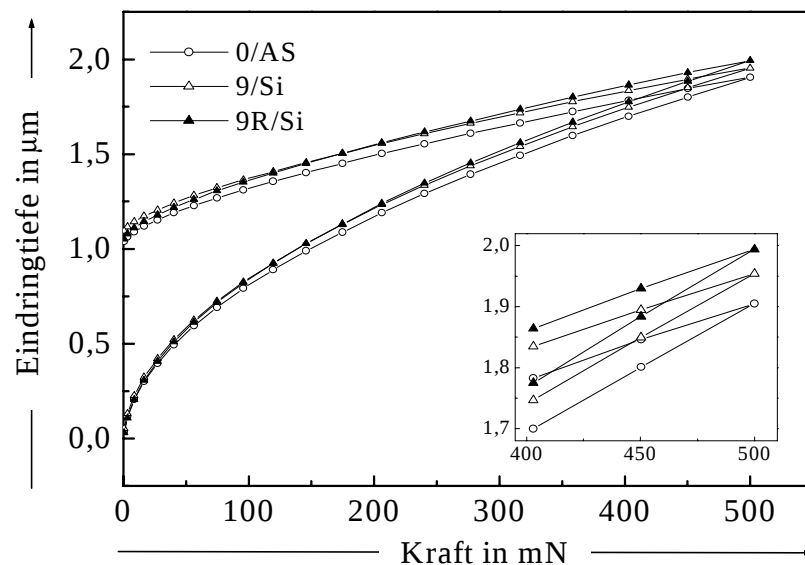


Bild 4.18: Eindrückkurven für oxidierend und reduzierend (R) geschmolzenes AIS-Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 (Austausch mit SiO_2) im Vergleich zu Grundglas.

Nach der von Douglas [80] gegebenen Deutung der Mikrohärtte kann man in Analogie zur Viskosität voraussagen, dass die Alkalien die Härte erniedrigen werden. Da Eisen auch die Viskosität erniedrigt, könnte man vermuten, dass auch die Mikrohärtte kleiner wird. Jedoch diese Theorie bestätigt sich nur bei Alumosilikat- und bei reduzierend geschmolzenen AES- Gläsern.

Der Vergleich beider Glassysteme wurde im Bild 4.19 dargestellt. Es lässt sich ableiten, dass mit steigender Eisenzugabe im AES- System eine Zunahme und im AIS- System umgekehrt eine Abnahme der Mikrohärtte erfolgt.

Im AES- System mit der Eisenzugabe ist eine Erhöhung der Härte zu sehen. Dies liegt an der Art der Ersatzoxide und der Koordination der Fe^{3+} und Fe^{2+} . Durch die wachsende Vernetzung der Struktur der AES- Gläser mit steigendem Fe^{3+} und Fe^{2+} in tetraedrische Koordination muss eine Zunahme der Härte eintreten.

In AIS- Gläsern nehmen die Mikrohärten mit steigendem Eisenanteil ab, obwohl in diesen Gläsern Fe^{3+} in Netzbildnerposition vorliegt. Eine Erklärung dafür ist in der Bindungsenergie zu suchen, bei Fe-O ist sie deutlich schwächer als bei Ca-O, Al-O und Si-O.

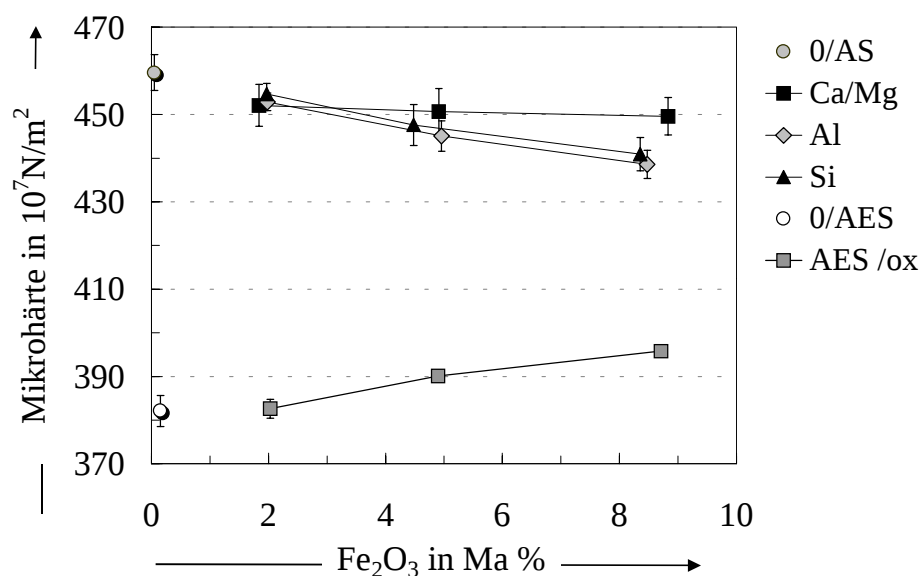


Bild 4.19: Mikrohärte der AES- und AIS- Gläser in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration.

4.4. Dichte.

Auf Grund von Dichtemessungen lassen sich Aussagen über die Dichte der Sauerstoffpackung, aber auch über den Einbau der Kationen im Glas sowie über andere strukturelle Zusammenhänge machen.

Es wurden drei bis vier Messungen an den einzelnen Proben durchgeführt und anschließend aus den erhaltenen Werten der Dichte der Mittelwert gebildet.

Die bestimmten Werte wurden in den Tabelle 4.5 und Tabelle 4.6 aufgeführt.

Tabelle 4.5: Dichte der reduzierend und oxidierend geschmolzenen AES- Gläser ($\pm 0,001$; ρ in g/cm³).

Probe	Oxidation	Reduktion
0	2,505	
2	2,516	2,520
5	2,556	2,561
9	2,602	2,613

Tabelle 4.6: Dichte der reduzierend und oxidierend geschmolzenen ALS- Gläser ($\pm 0,001$; ρ in g/cm^3).

Proben	Grund	CaO/MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
0	2,579	-	-	-
2	-	2,586	2,620	2,628
5	-	2,611	2,649	2,659
9	-	2,622	2,688	2,726
9R	-	2,627	2,691	2,734

Mit einer Eiseneinführung ins Glas ist eine Erhöhung der Dichte zu beobachten. Dies ist sehr eng mit der relativen Atommasse, dem Ionenradius und der Feldstärke verbunden. Das Fe Atom besitzt das Atomgewicht 55.85, Si 28.09, Ca 40.08, Mg 24.30, Na 22.99, Al 26.98 und O 15.99. Außerdem bringt die Eisenzugabe in das Glasnetz die Netzwerk-bildnerionen ein, die wegen der Wertigkeit 3 und 2 große Feldstärken besitzen. Dadurch wird insgesamt eine kontrahierende Wirkung eintreten, was sich in einer erhöhten Dichte bemerkbar macht.

Bei AES- Gläsern ist die Änderung der Dichte nicht so groß wie bei ALS- Gläsern. Der Ersatz von CaO/MgO, Al₂O₃ und SiO₂ durch Fe₂O₃ vergrößert in allen Fällen die Dichte.

Beim Reduktionsprozess in beiden Glassystemen wird aus der Struktur der Sauerstoff frei, außerdem ermöglicht die Änderung der Koordinationszahl der Eisenionen einen neuen Platz in den Holräumen zu finden. Dadurch wird die gesamte Raumerfüllung größer (Strukturverdichtung), d.h., es ist mit einem Anstieg der Dichte zu rechnen, wie es auch wirklich beobachtet wird.

4.5. Kristallisation.

Alkali-Erdalkali-Silikatgläser

Gradientenmethode zur Bestimmung der Liquidustemperatur

Die zu untersuchenden Glasproben wurden als Glasstäbe auf eine Pt- Rinne gelegt, die als Probenhalter dient. Dann wurde die beladene Platinrinne soweit in den Ofen geschoben, dass ihr vorderes Ende in der heißesten Zone des Ofenraumes lag. Nach einer Verweilzeit von 4 Stunden wird die Probe aus dem Ofen gezogen, abgeschreckt und danach unter einem Lichtmikroskop betrachtet.

Nach den ersten Versuchen zeigte es sich, dass die Maximaltemperatur und damit auch alle anderen ermittelten Temperaturen um bis zu 10 K schwanken können.

Deshalb war es nötig, während jeder Einzelmessung den Temperaturgradienten (Temperatur in Abhängigkeit von der Entfernung von der Stelle mit Temperaturmaximum) mit vier (in einem Korundrohr, horizontal beweglichen) PtRh - Pt Thermoelementen zu ermitteln. Das Temperaturintervall, dem die Proben ausgesetzt waren, betrug für AES-Gläser etwa 1100°C bis 800°C und für die ALS- Gläser 1370°C bis 1100°C und erstreckte sich über 12 cm.

Es wurde die Entglasung der Glasproben lediglich auf der Oberfläche betrachtet.

In der Tabelle 4.7 wurden die bestimmten Liquidustemperaturen der Proben aus dem AES- System dargestellt. Für das Grundglas und Glas mit 2 und 5 Ma. % Fe_2O_3 wird der Anfang der Kristallisation fast bei gleichen Temperaturen beobachtet. Der Unterschied liegt im Fehlerbereich.

Erst bei einer Eisenzugabe (9 Ma. %) wird der Anfang der Kristallisation in den höheren Temperaturbereich verschoben.

In reduzierenden Schmelzen steigt insgesamt mit der Zunahme der Konzentration von Fe^{2+} - Ionen und der Viskositätserniedrigung die Kristallisationstemperatur an.

Die Ursache für den Anstieg der Liquidustemperatur könnten unterschiedliche Kristallphasen, bzw. die Wirkung von Fe_2O_3 als Keimbildner sein.

Tabelle 4.7: Liquidustemperatur (T_{Lq}) und Maximum der Kristallisation (T_{max}) in °C der reduzierend (R) und oxidierend geschmolzenen AES- Gläser.

Probe	Oxidation		Reduktion	
	T_{Lq}	T_{max}	T_{Lq}	T_{max}
0	950	-	-	-
2	947	~800*	960	~800
5	960	~850	970	~850
9	1000	~880	1008	~880

* die Temperaturen mit dem (~) Vorzeichen bezeichnet die Approximation der maximalen Kristallisation.

Röntgendiffraktometrie

Kleine Stücke der nachfolgend aufgeführten Gläser wurden jeweils mit einer Aufheizstufe von 10K/min erwärmt und bei der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit über einen Zeitraum von jeweils 4 Stunden getempert, wobei die Proben auf einer AuPt-Schale lagen. Die Temperaturbehandlung erfolgte in einem Muffelofen an Luft.

Nach der Temperaturbehandlung der Gläser konnten mittels Röntgendiffraktometrie kristalline Phasen identifiziert werden.

Die Kristallphasen der AES- Gläser haben sich vorzugsweise auf der Oberfläche gebildet. Aus den Röntgendiffraktogrammen in dem Bild 4.20 sieht man nur einzelne Kristallpeaks auf einem Buckel, der für die Gläser charakteristisch ist.

Als auskristallisierte Phasen wurden Devitrit ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$), Wollastonit ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) und Cristobalit (SiO_2) nachgewiesen. Es wurden keine eisenhaltigen Kristallphasen gefunden.

Als Erklärung für die Erhöhung der Liquidustemperatur bei Proben 9 und 9R könnte dienen, dass bei den höheren Eisengehalten vorzugsweise Devitrit und bei den geringen Eisengehalten vorzugsweise Wollastonit als Entglasungskristall gebildet wird. Das gleiche gilt für die reduzierend geschmolzenen AES- Gläser.

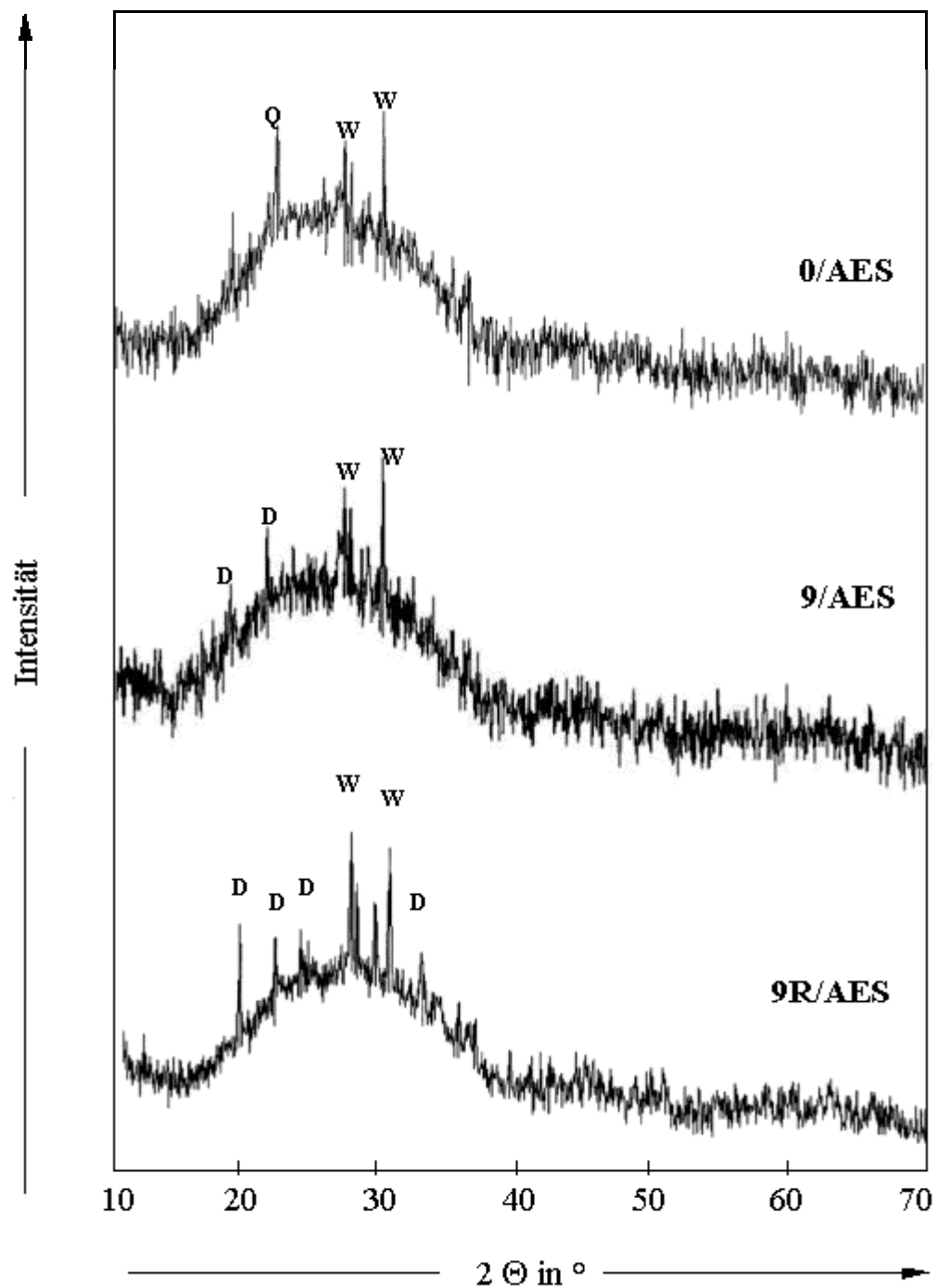


Bild 4.20: Röntgendiffraktogramme der Proben 0/AES, 9AES und 9R/AES und die Zuordnung der kristallinen Phasen: D-Devitrit; W-Wollastonit; Q- Cristobalit.

Es lässt sich feststellen, dass in der Probe 0/AES winzige Cristobalitkristalle beobachtet wurden. Cristobalit in AES- Gläsern wird meistens nur gefunden, wenn die Quarzlösung unvollständig war. Diese Kristalle wurden in anderen eisenhaltigen Gläsern nicht angetroffen. Das gestattet den Schluss, dass die Restquarzlösung, die eine der bestimmenden technologischen Größen ist, viel besser in der Anwesenheit der Eisenionen verläuft (In dem System FeO-SiO_2 können sich zwei Eutektika bei 33% und bei 36% FeO mit der zugehörigen Temperatur von nur 1065°C bilden. Die Liquidustemperatur erniedrigt sich weiter in der Nähe der Zusammensetzung von $5\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot 8\text{SiO}_2$ sogar bis auf 825°C [81]). Cristobalit in AES- Gläsern wird meist nur gefunden, wenn die Restquarzlösung unvollständig war.

Auch die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (siehe Bild 4.21 bis Bild 4.23) zeigen die in der Röntgendiffraktometrie identifizierten Kristalle der AES- Gläser.

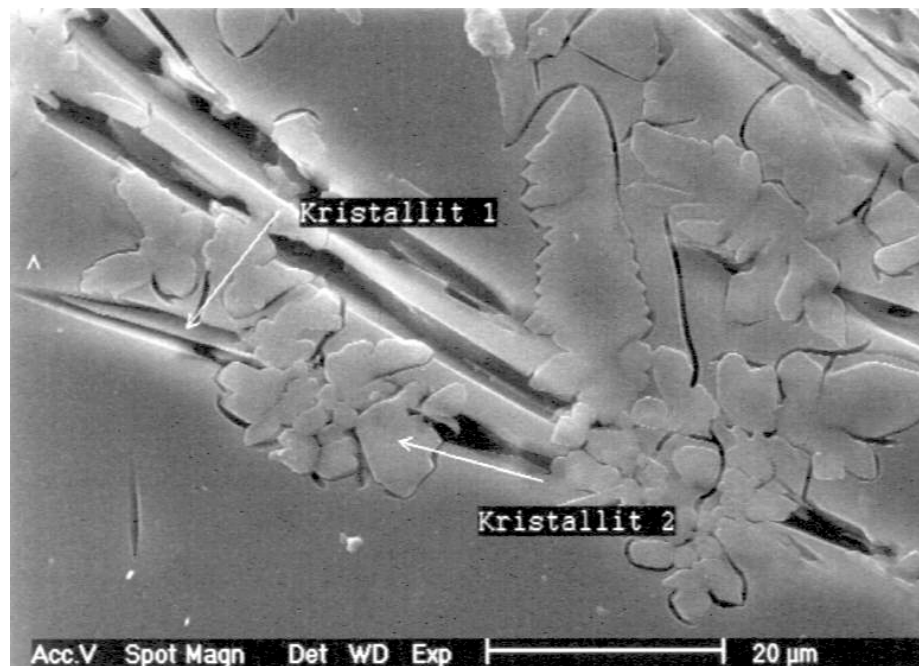


Bild 4.21: Kristallit 1 - Wollastonitnadeln; Kristallit 2 – Cristobalit.

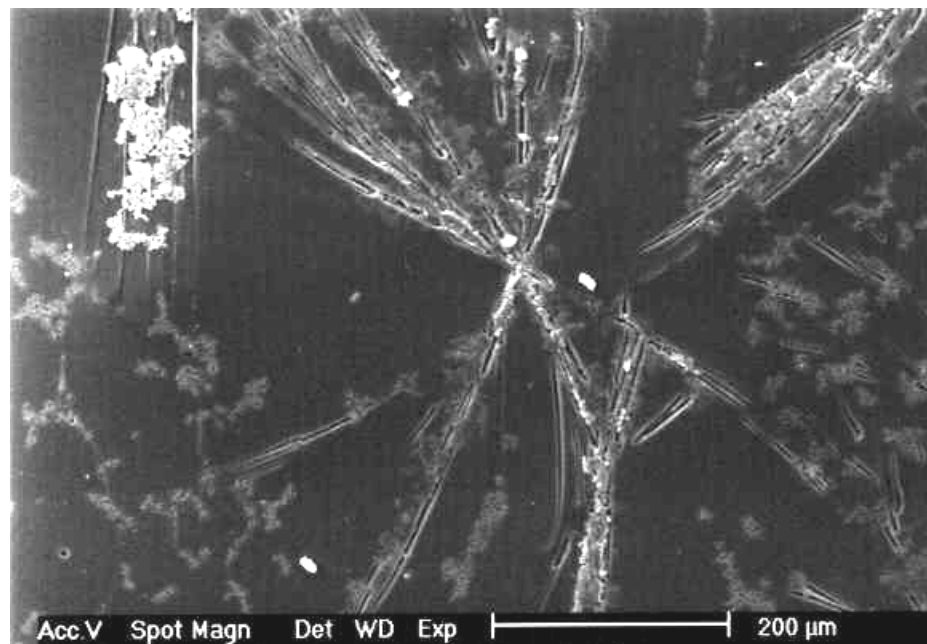


Bild 4.22: REM-Aufnahme der Devitritkristalle.

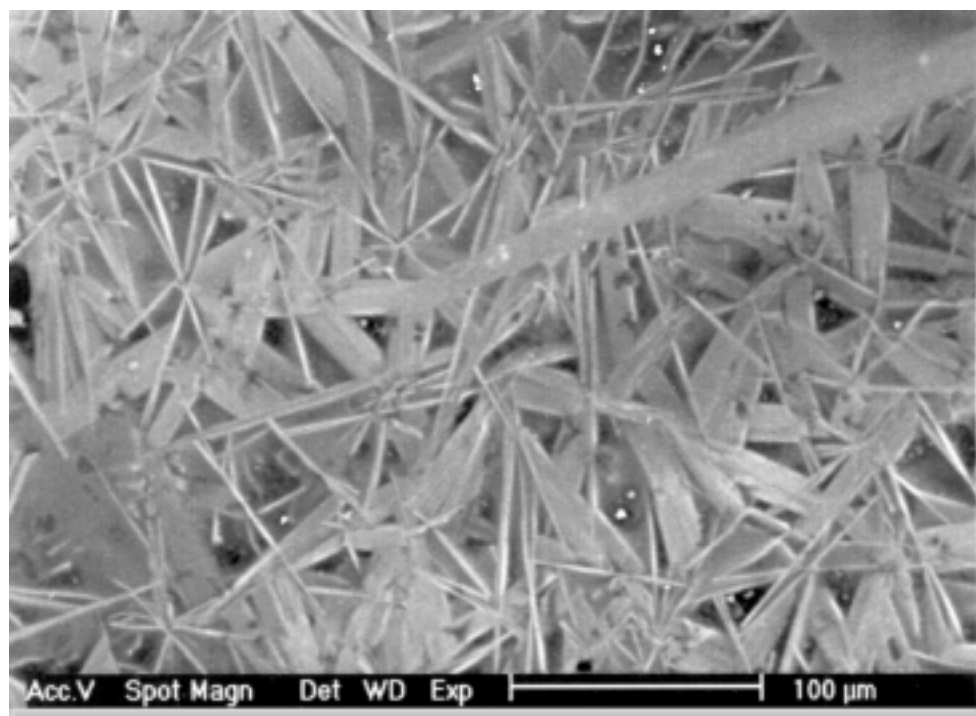


Bild 4.23: REM-Aufnahme der Wollastonitkristalle.

Alumosilikatgläser

In dem ALS- System zeigen die Ergebnisse in der Tabelle 4.8, dass sich die Liquidustemperatur nicht für alle Proben mit steigendem Eisengehalt ändert.

Wie schon früher in AES- Gläsern gezeigt wurde, hängt der Anfang der Kristallisation gewissermaßen von den unterschiedlichen Kristallphasen ab.

In den Gläsern, wo auf Kosten der Erdalkaliionen die Eisenionenmenge steigt, erhöht sich die Liquidustemperatur. Ähnliche Änderung dieser Temperatur wird bei Gläsern mit dem Ersatz SiO_2 durch Fe_2O_3 gesehen. SiO_2 –arme Gläser zeigen mit steigender Eisenzugabe auch eine wachsende Liquidustemperatur.

Tabelle 4.8: Liquidustemperatur (T_{Lq}) und Maximum der Kristallisation (T_{max}) in °C der reduzierend (R) und oxidierend geschmolzenen ALS- Gläser.

Proben	Grund		CaO/MgO		Al_2O_3		SiO_2	
	T_{Lq}	T_{max}	T_{Lq}	T_{max}	T_{Lq}	T_{max}	T_{Lq}	T_{max}
0	1247	~1110*	-	-	-	-	-	-
2	-	-	1260	~1130	1219	~1090	1285	~1160
5	-	-	1278	~1140	1196	~1080	1290	~1170
9	-	-	1295	~1150	1184	~1070	1300	~1180
9R	-	-	1340	~	1197	~	1338	~

* die Temperaturen mit dem (~) Vorzeichen bezeichnet die Approximation der maximalen Kristallisation.

Wie schon früher in AES- Gläsern gezeigt wurde, bewirkt die Anwesenheit von Eisen die Kristallisation bei höheren Temperaturen. Es ist auch bekannt, dass CaO generell die Kristallisationsneigung erhöht und MgO die obere Temperatur der Kristallisation erniedrigt. Das bedeutet, dass die Verminderung der Erdalkaliionen in der Schmelze erstens die Viskosität erhöht und zweitens die Kristallisation bewirkt. Das alles ergibt insgesamt den Effekt, dass die Liquidustemperatur bei höheren Temperaturen liegt.

Die Anwesenheit des Al_2O_3 vermindert die Kristallisationsneigung, d.h., es erhöht die Temperatur des Maximums der Kristallisationsgeschwindigkeit.

Das Aluminiumoxid erhöht die Schmelztemperatur und, jeder Ersatz Al_2O_3 durch Fe_2O_3 in der Glasstruktur, erniedrigt stark die Viskosität. So günstige Bedingungen erleichtern die Beweglichkeit der Ionen, was infolgedessen die Liquidustemperatur in Richtung niedriger Temperaturen verschieben wird.

Reduzierende Bedingungen in ALS- Gläsern haben eine ähnliche Wirkung wie bei AES- Gläsern, allerdings ist diesmal der Unterschied viel größer. Die Ursache für die Erhöhung der Liquidustemperatur kann man in zwei Aspekten erklären: erstens, die steigende Fe^{2+} -Menge in der Schmelze erniedrigt die Viskosität und sichert die bessere Beweglichkeit der Ionen, was die Keimbildung weiter begünstigt und zweitens, verursachen reduzierende Bedingungen die Kristallisation anderer Kristallphasen, die in diesem Temperaturbereich ihre Liquidustemperatur haben.

Welche Phasen bevorzugt gebildet werden, ist abhängig von der Zusammensetzung des Glases, der Kristallisationswärme (welche Kristalle haben die größte) und bei heterogener Keimbildung, welche Keimschmelze benetzt den Fremdkeim am besten. Welche Form ausgebildet wird, das hängt davon ab, an welcher Kristallfläche, die Energiefreisetzung am größten ist und ob blockierende „fremde“ Ionen den Transport der Spezies, die für den Kristallaufbau nötig sind, behindern.

In den oxidierend geschmolzenen Gläsern wurde Diopsid ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$), Anorthit ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) und Magnetit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$) nachgewiesen. In reduzierend erschmolzenen Gläsern dagegen ist Magnetit kaum nachweisbar, aber dafür findet man Forsterit ($(\text{Fe}, \text{Mg})\text{SiO}_4$). Offensichtlich genügt die Fe^{2+} Menge nicht, um Magnetit zu bilden. Außerdem wurden auch Cordieritkristalle ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_8$) gefunden.

Die ALS-Glasproben waren nach 4 Stunden Behandlung durchkristallisiert. Das Bild 4.24 zeigt die dazugehörigen Röntgendiffraktogramme.

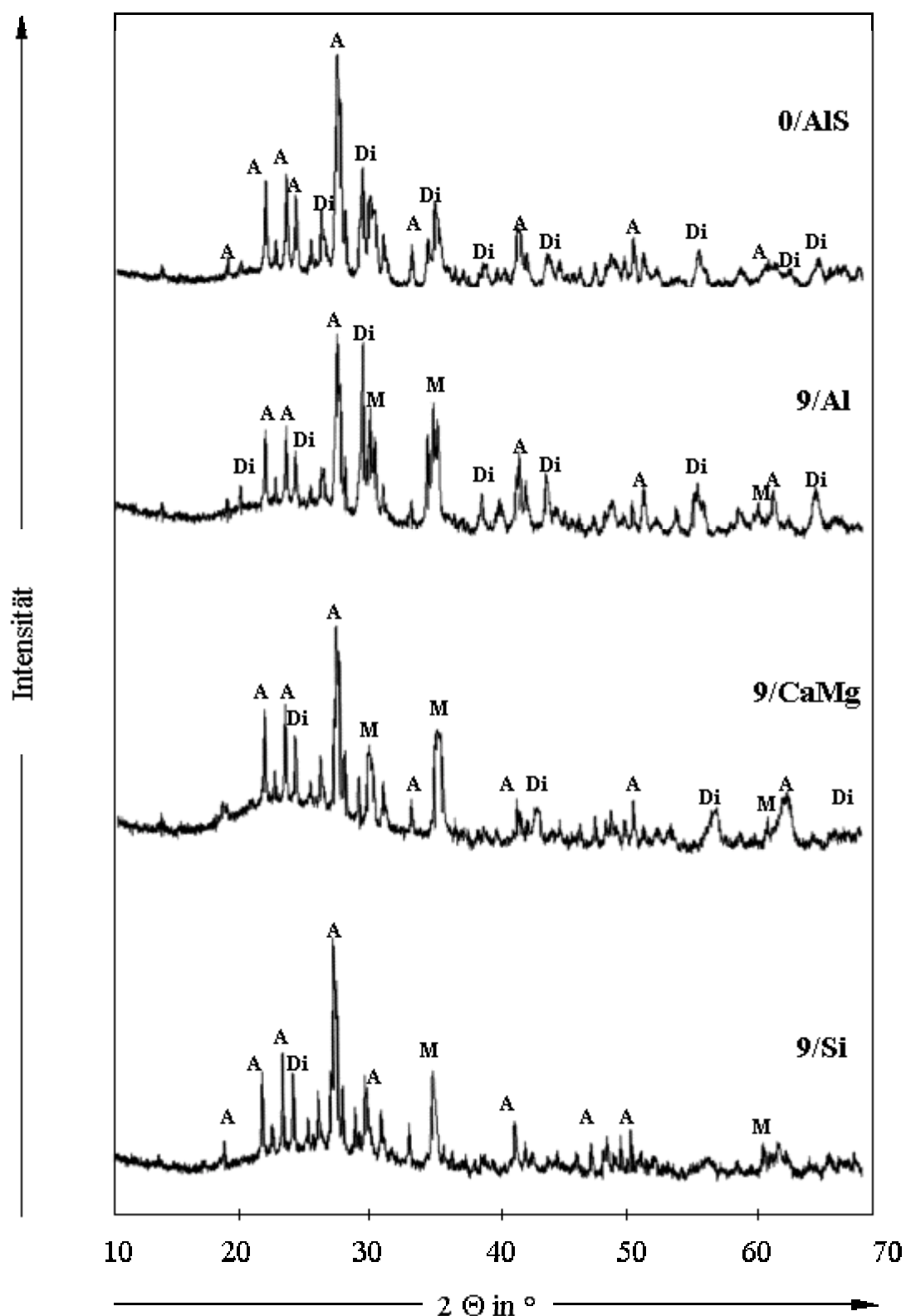


Bild 4.24: Röntgendiffraktogramme der Proben 0/AlS, 9/Al, 9/CaMg, 9/Si und die Zuordnung der kristallinen Phasen: Di-Diopsid; A-Anorthit; M- Magnetit.

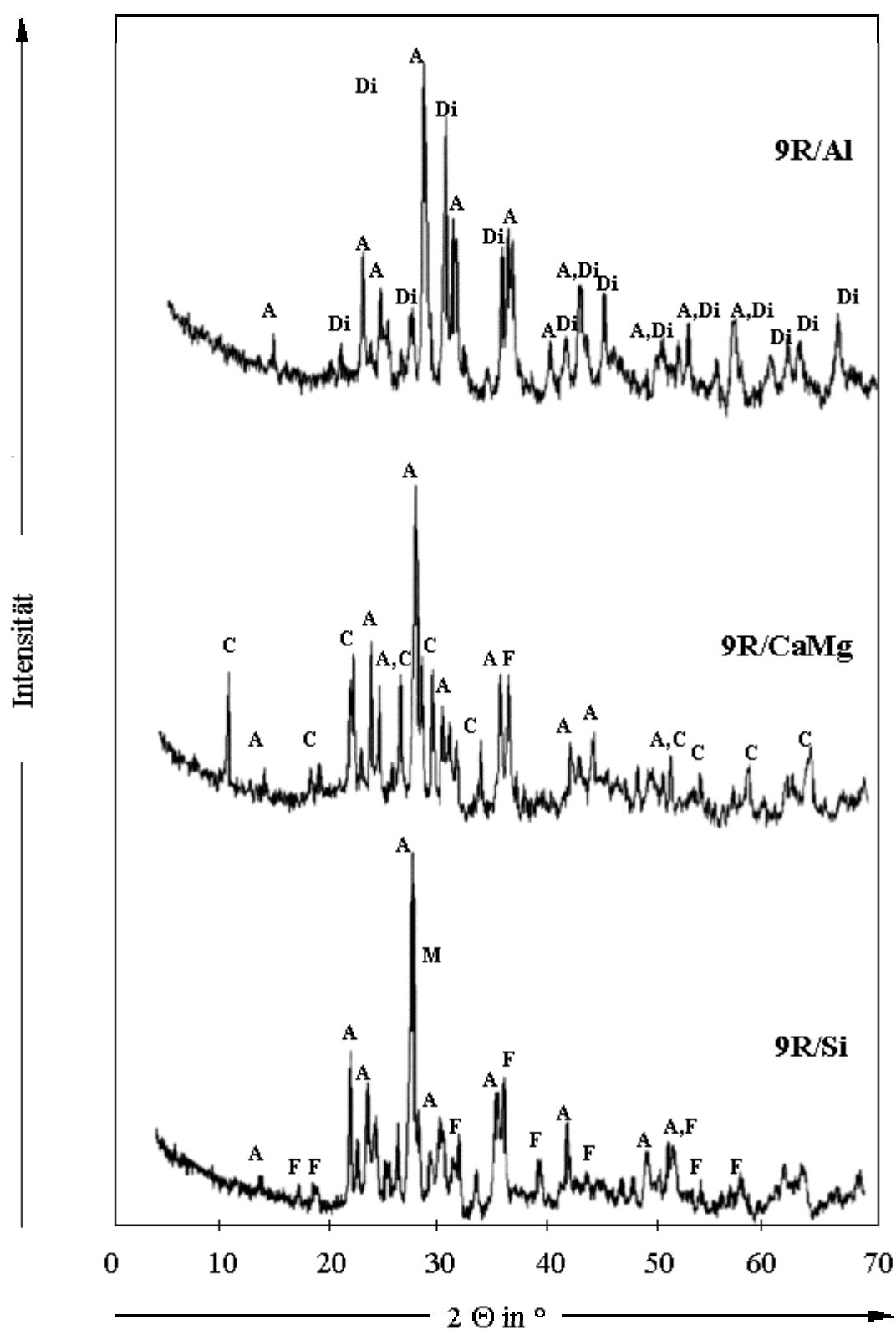


Bild 4.25: Röntgendiffraktogramme der Proben 9R/Al, 9R/CaMg, 9R/Si und die Zuordnung der kristallinen Phasen: Di-Diopsid; A-Anorthit; C- Cordierit; F-Forsterit.

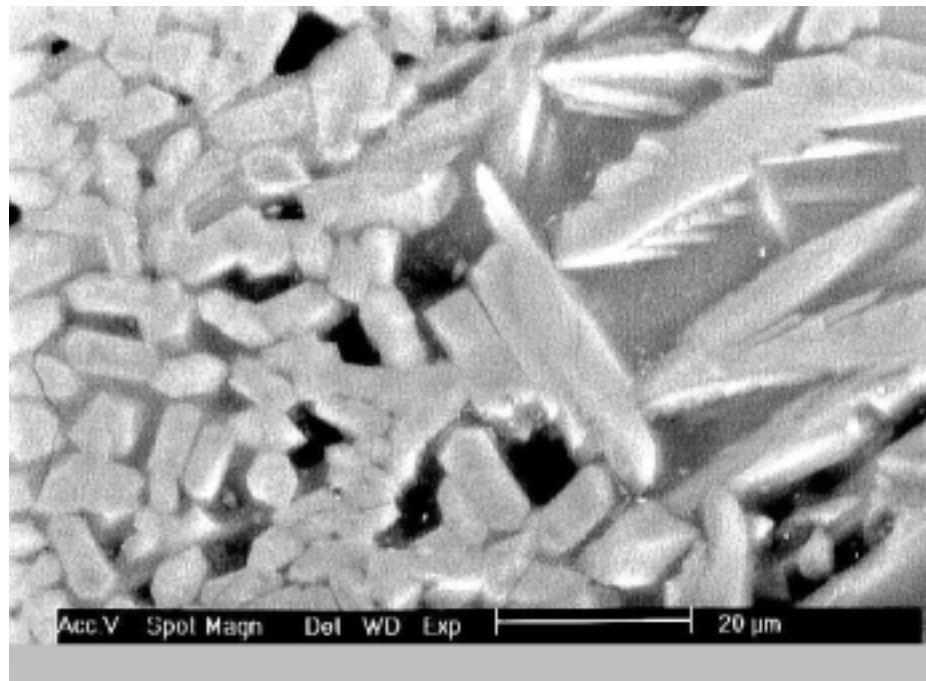


Bild 4.26: Diopsidkristalle.

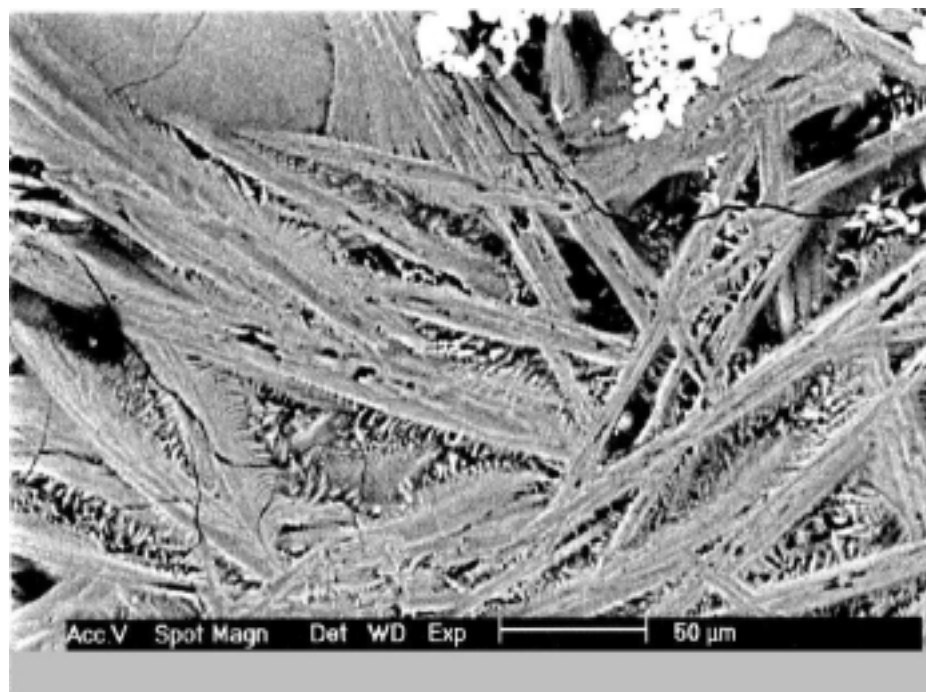


Bild 4.27: Anorthitkristalle. Magnetit - helle Punkte in dem oberen Teil des Bildes.

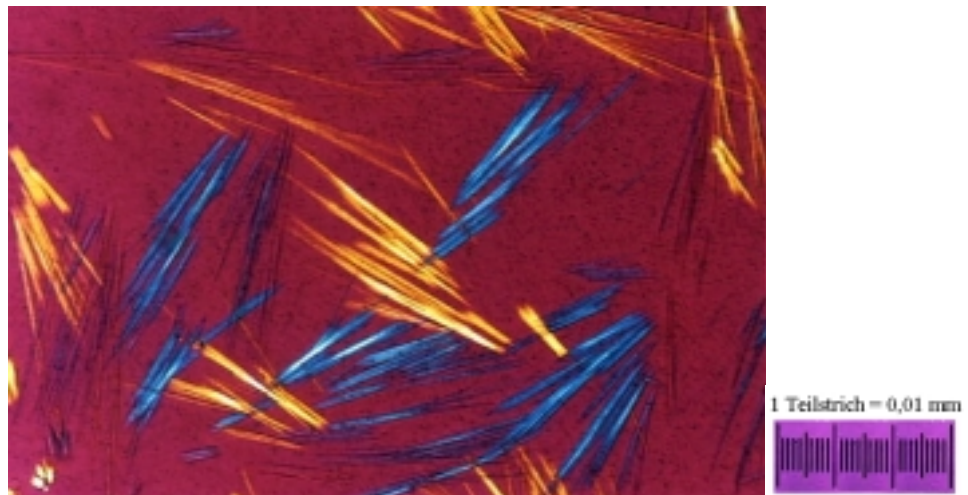


Bild 4.29: Wollastonitkristalline (in polarisiertem Licht)

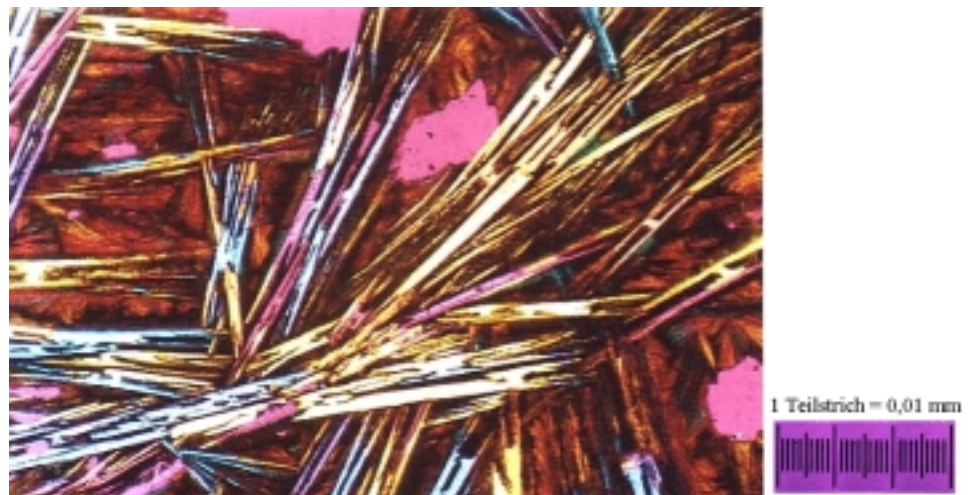


Bild 4.30: Diopsidkristalline (in polarisiertem Licht)

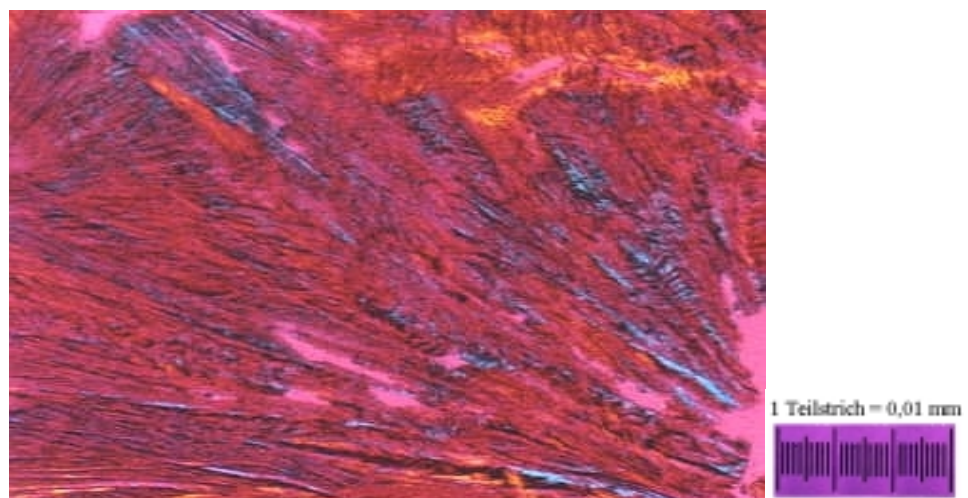


Bild 4.31: Anorthitkristalline (in polarisiertem Licht)

4.6. Elektrische Leitfähigkeit der Schmelze

Um die elektrischen Eigenschaften zu prüfen, wurden für diese Messung ausgewählt: die Grundgläser sowie die Gläser mit 9 Ma.% Fe_2O_3 .

Aus dem AES- System: 0/AES, 9, 9R

Aus dem ALS- System: 0/ALS, 9-CaMg, 9-Si, 9-Al.

Alkali-Erdalkali-Silikatgläser

Der Ladungstransport in Glasschmelzen erfolgt durch Ionen, d.h., er ist stets mit Stofftransport verbunden. In den Schmelzen liegen die Komponenten als Ionen vor und somit ist die Ladungsträgerkonzentration sehr hoch. Allerdings sind auch in den Schmelzen die Strukturelemente nicht vollständig zerstört, so dass nicht alle Ionen wirksam am Ladungstransport teilnehmen können. Die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen wird somit durch die Konzentration der Ladungsträger, die eine ausreichende Beweglichkeit besitzen, bestimmt.

In AES- Gläsern sind es nahezu ausschließlich die Alkaliionen, die den Ladungstransport übernehmen, da sie nur einfach positiv geladen und auf Grund ihrer Ionengröße und Einbindung ausreichend beweglich sind. Somit hängt die Leitfähigkeit in den untersuchten AES- Gläsern vor allem von der Na_2O - Konzentration ab. Um den Einfluss von Eisen auf die Leitfähigkeit zu untersuchen, war es erforderlich den Na_2O - Gehalt in den Schmelzen konstant zu halten. Man könnte erwarten, dass Na^+ am Einbau von Fe- Oxid in die Schmelze beteiligt ist. Das könnte sich auf deren Beweglichkeit auswirken. Die Messungen des spezifischen Widerstandes (Bild 4.31) zeigen jedoch, dass sowohl bei oxidierend und reduzierend geschmolzenen Gläsern gleiche Ergebnisse erhalten werden. Auch die Verringerung der Viskosität, die bei höheren Eisengehalten auftritt, führt noch nicht zu einer solchen Erhöhung der Ionenbeweglichkeit, dass sie sich in den Messergebnissen widerspiegelt [82].

Im Temperaturbereich unter T_g ist bei Gläsern mit Eisenoxidgehalten über 9 % bei Anwesenheit weiterer polyvalenter Elemente, z.B. Mn, Elektronenleitung möglich, die auf Elektronenübergänge bei einem bestimmten Verhältnis von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ zurückzuführen ist. Das erfordert jedoch, dass die Glasstruktur ausreichend aufgelockert ist, um schnelle

Koordinationswechsel zu ermöglichen und gleichzeitig so stabil ist, dass die Ionen keinen Platzwechsel vornehmen können. Im Bereich der Schmelze ist das nicht mehr gegeben, sodass dann nur Ionenleitung auftritt.

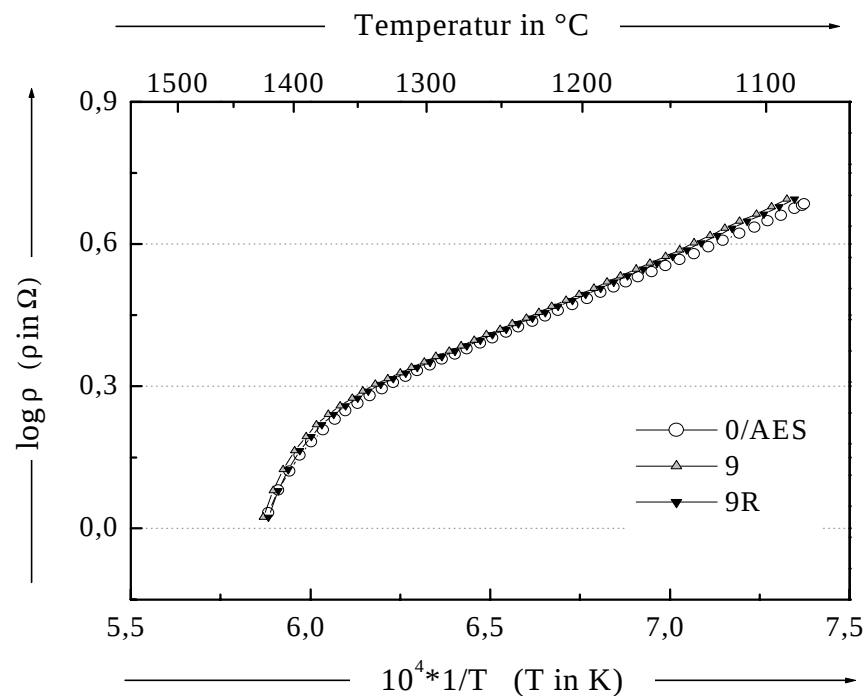


Bild 4.31: Elektrischer Widerstand ρ der AES- Gläser mit 0 und 9 Ma.% Fe_2O_3 oxidierend und reduzierend geschmolzen.

Alumosilikatgläser

Die Alumosilikatgläser besitzen eine viel kleinere Leitfähigkeit als die Alkali-Erdalkali-Silikatgläser, verursacht durch Alkaliabwesenheit und hohem CaO -, MgO - und Al_2O_3 -Gehalt. CaO verfestigt die Struktur bei tiefen Temperaturen und führt deshalb zu einem starken Anstieg des elektrischen Widerstandes. Einen geringeren Einfluss hat auch das Mg^{2+} -Ion es beruht darauf, dass das Mg^{2+} -Ion eine Neigung zur Netzwerkposition hat. Die Anwesenheit von Al_2O_3 lässt auch den elektrischen Widerstand ansteigen.

In diesem ALS- System, wie das Bild 4.32 zeigt, steigt mit der Temperaturabnahme der Widerstand der Schmelze wie im AES- System. Bei hohen Temperaturen ca. 1450°C ist der Widerstand für alle Proben außer 9/Al identisch, aber mit der Abnahme der Temperatur ändert er sich und nicht für alle Proben gleich.

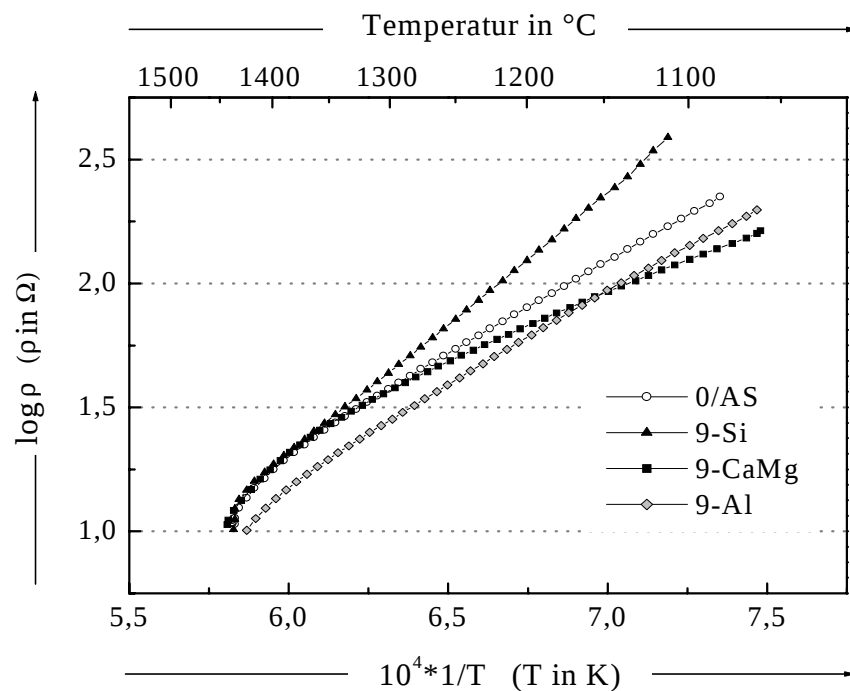


Bild 4.32: Elektrischer Widerstand ρ ALS- Gläser mit 0 und 9 Ma % Fe_2O_3 .

Die aluminiumarmen Gläser im Vergleich zu dem Grundglas besitzen in allen Temperaturen einen niedrigeren Widerstand. Das Aluminiumoxid ist ein guter Isolator und seine Verminderung im Glas verursacht eine Erniedrigung des Widerstandes. Gegen 1300°C fängt in den Gläsern die Kristallisation an, das lässt sich als eine Widerstandsänderung beobachten. Die wachsenden Keime verschiedener Kristallphasen verhindern die Ionenwanderung, was zu einer Leitfähigkeitsstörung führt.

5. Modellierung von gewählten Eigenschaften der hocheisenhaltigen Glasschmelzen

Schwankungen in der chemischen Zusammensetzung der Abfallrohstoffe verursachen viele Schwierigkeiten bei der Stabilisierung der Eigenschaften von Endprodukten. Frühere Untersuchungen in dem System $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO/MgO} - \text{R}_2\text{O}$ haben ergeben, dass es eine Reihe von Zusammensetzungen gibt, die ähnliche Eigenschaften z.B. Viskosität und Ausdehnungskoeffizient aufweisen [80].

Wenn man die Zusammensetzung der Gläser und die Eigenschaften der einzelnen Oxide in Erwägung zieht, kann anhand der Simulationsmethoden näherungsweise die Beschaffenheit der Schmelze bestimmt werden.

Die Aufgabe der Modellbildung ist sehr unterschiedlich. Im gegebenen Zusammenhang interessiert nur das folgende Teilgebiet. Zwischen den Einflussgrößen und der Antwortgröße besteht ein funktionaler Zusammenhang, der unter anderem mit mathematisch-statistischen Methoden quantitativ ausgedrückt werden kann. Man erhält dann ein statistisches Modell, das in einem begrenzten Gebiet je nach Qualität der Anpassung die Zusammenhänge zwischen Einfluss- und Zielgrößen in mehr oder weniger guter Näherung widerspiegelt. Als statistisches Modell für Einfluss-, Wirkungs- Beziehungen bedient man sich häufig des *Regressionsmodells*.

Das Regressionsmodell zur Beschreibung eines funktionalen Zusammenhanges zwischen x und y fordert:

- die Antwortgröße y ist eine normalverteilte Zufallsgröße mit gleicher Varianz im gesamten Versuchsbereich.
- die Einflussgrößen x sind nicht korreliert und keine Zufallsgrößen.
- zwischen Einflussgrößen und Zielgrößen besteht ein linearer Zusammenhang [81].

Diese Idealbedingungen sind in der Praxis nicht exakt einzuhalten.

5.1. Die kanonische Form der Mischungspolynome

Die Anpassung einer Wirkungsfläche an Mischungsdaten geschieht im Prinzip in der gleichen Weise wie bei der Anpassung von Flächen an Daten bei z.B. zentral zusammengesetzten Plänen. Es gilt hier jedoch die Tatsache zu beachten, dass die Mischungsdaten der Restriktion unterliegen, dass die Summe aller Komponenten stets konstant sein muss.

Es wird der einfache Fall zweier Faktoren A und B betrachtet. Es soll das folgende einfache lineare Modell angepasst werden:

$$y = b_0 + b_A \cdot x_A + b_B \cdot x_B \quad (5.1)$$

Hier steht y für die Werte der abhängigen Variable, b_A und b_B für die Regressionskoeffizienten und x_A bzw. x_B für die Werte der Faktoren.

Unter der Voraussetzung, dass sich x_A und x_B zu 1 summieren müssen, könnte man b_0 mit $1=(x_A + x_B)$ multiplizieren:

$$y = (b_0 \cdot x_A + b_0 \cdot x_B) + b_A \cdot x_A + b_B \cdot x_B \quad (5.2)$$

oder:

$$y = b'_A \cdot x_A + b'_B \cdot x_B \quad (5.3)$$

wobei $b'_A = b_0 + b_A$ und $b'_B = b_0 + b_B$ gilt. Die Schätzung dieses Modells reduziert sich folglich auf die Schätzung eines Regressionsmodells durch den Ursprung (ohne Konstante).

Die quadratischen und kubischen Modelle können in ähnlicher Weise vereinfacht werden (wie für das einfache lineare Modell oben angedeutet), was zu vier Standardmodellen führt, die gewöhnlich an die Mischungsdaten angepasst werden [82, 83].

Es folgen die Formeln dieser Modelle für den Fall dreier Variablen.

Lineares Modell:

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 \quad (5.4)$$

Quadratisches Modell:

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.5)$$

Spezielles (reduziertes) kubisches Modell:

$$y = b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (5.6)$$

Volles kubisches Modell:

$$\begin{aligned} y = & b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_3 + b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 + \\ & d_{12} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot (x_1 - x_2) + d_{13} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot (x_1 - x_3) + d_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 \cdot (x_2 - x_3) + \\ & b_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \end{aligned} \quad (5.7)$$

(Die d_{ij} 's sind gleichzeitig die Parameter der Modelle.)

Die Analyse von Mischungsversuchen läuft im wesentlichen auf eine multiple Regression durch den Ursprung (Konstante gleich Null) hinaus. Wie bereits weiter oben erklärt, kann die Mischungsbedingung, dass sich die Komponenten zu einer Konstanten addieren, durch die Anpassung von Regressionsmodellen ohne Konstante realisiert werden.

Die speziellen Modelle, die in diesem Zusammenhang betrachtet werden, sind bereits weiter oben beschrieben worden. Man passt also Wirkungsflächen zunehmender Komplexität an, indem man mit einem linearen Modell beginnt, dann das quadratische Modell, das spezielle kubische Modell und das vollständige kubische Modell anpasst. Im folgenden wird eine Tabelle mit der Anzahl der Terme bzw. Parameter für jedes Modell und eine ausgewählte Anzahl von Komponenten gezeigt [82]:

Tabelle 5.1 Modell (Grad des Polynoms)

Anzahl Komp.	Linear	Quadr.	Speziell. Kubisch.	Vollst. Kubisch.
2	2	3	-	-
3	3	6	7	10
4	4	10	14	20
5	5	15	25	35
6	6	21	41	56
7	7	28	63	84
8	8	36	92	120

Das Modul Versuchsplanung (Berechnungsprogramm [84]) berechnet sowohl die Koeffizienten als auch die entsprechenden Standardfehler und Konfidenzintervalle.

Aus dem Modul Versuchsplanung kann man berechnen, welches der Modelle eine hinreichend gute Anpassung an die beobachteten Daten liefert.

5.2. Berechnung der ausgewählten Eigenschaften der AES- und ALS-Gläser.

Alkali-Erdalkali-Silikatgläser

Das Modul Versuchsplanung hat für das AES- Glassystem als entsprechendes Modell ein lineares Modell berechnet. Der simultane Test für alle Parameter des Modelles ist statistisch signifikant.

Autoren Mühlbauer, Ledererowa u.a. [85, 86] gehen davon aus, dass die Abhängigkeit der Glaseigenschaften von der Konzentration der einzelnen Oxide durch eine Gerade angenähert werden kann, wenn der Bereich der Konzentration klein genug ist und die Wechselwirkung der Oxide untereinander gering ist. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die für Behältergläser bzw. Flachgläser üblichen Zusammensetzungen angenommen werden können. Bei der Berechnung von Glaseigenschaften ist eine Extrapolation in Bereichen, die nicht untersucht werden, zu vermeiden. Auf Grund dieses Be-

rechnungsschemas, wurde in Anlehnung an die chemische Zusammensetzung der Gläser eine lineare Regression für gewählte Eigenschaften bestimmt.

Die lineare Regression wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Um eine bessere Anpassung an die beobachteten Daten zu bekommen, wurde die chemische Zusammensetzung in Mol % zu dieser Berechnung eingesetzt.

Die chemische Zusammensetzung des Glases in Mol % (a_i) muss so zu Gleichungen (5.11-5.16) angepasst werden, dass die Summe der Oxide 100% (ohne SO_3) beträgt.

Zur Berechnung der Eigenschaften wird SiO_2 nicht berücksichtigt, weil es ein Netzwerkbildner ist.

[Mol %]		X [-1;1]	
B ₁ - Al_2O_3	(0,05-3)	$x_1 = (a - 1,525)/1,475$	(5.8)
B ₂ - CaO	(8-12)	$x_2 = (a - 10)/2$	(5.9)
B ₃ - MgO	(0,5-4,5)	$x_3 = (a - 2,5)/2$	(5.10)
B ₄ - R_2O	(12,5-17,5)	$x_4 = (a - 15)/2,5$	(5.11)
B ₅ - Fe_2O_3	(0,01-4)	$x_5 = (a - 2,005)/1,995$	(5.12)
B ₆ - FeO	(0,01-6)	$x_6 = (a - 3,005)/2,995$	(5.13)

Mit Hilfe der Regressionsgleichung wurden für alle Gläser die folgenden Eigenschaften berechnet:

- Transformationstemperatur ($\log \eta = 12,3$; η in Pas)
- Einsinktemperatur ($\log \eta = 3$; η in Pas)
- Liquidustemperatur
- Ausdehnungskoeffizient (α 40°C-400°C)

Um dieses Modell real zu testen wurden zur Berechnung zusätzliche Gläser (20) aus diesem Glassystem genommen, deren Zusammensetzungen im eingegebenen Bereich liegen. Für die Gläser wurden auch die oben ausgewählten Eigenschaften bestimmt [87, 88].

Die Differenz zu den gemessenen Werten wurde berechnet und in der Tabellen dargestellt (Tabelle 5.3 bis Tabelle 5.6).

Es zeigt sich, dass das ausgewählte Modell die Transformationstemperatur bis 85,6 %, die Einsinktemperatur bis 88,7 % und die Liquidustemperatur bis 75,0 % der ursprünglichen Varianz durch die Regressionsgerade erklären kann. Nur der Ausdehnungskoeffizient, kann lediglich bis 56,4 % erklärt werden (Tabelle 5.2).

Die schlechte Korrelation des Ausdehnungskoeffizienten kann verschiedene Gründe haben. Vielleicht sollte, zur Verbesserung dieser Ergebnisse, bei der Berechnung die Menge von Versuchsgläsern wesentlich vergrößert werden. Die Ursache könnte auch schon in der Messung liegen, jedoch weitere Berechnungen für die α -Werte aus der gleichen Messmethode der AIS- Gläser zeigen, dass die Anpassung bis 93,5 % möglich ist. Es kann auch vermutet werden, dass diese nicht ausreichende Schätzung nicht mehr durch eine Gerade angenähert werden kann, wegen größerer Wechselwirkungen der Ionen in der Glasstruktur untereinander. Diese AES- Gläser besitzen spezifische Struktur, die neben hohem Alkaligehalt auch hohe Eisenkonzentration enthält. Das bedeutet, dass die polyvalenten Eisenionen, abhängig vom Sauerstoffangebot, verschiedene Positionen in der Glasstruktur haben könnten, was auch im Kapitel 3 bestätigt wurde.

Größere Variabilität in der Struktur wird eine geringere Festlegung der Eigenschaften zur Folge haben.

Tabelle 5.2: Koeffizienten ausgewählter Eigenschaften für AES- Gläser.

	Transformationstemp.	Einsinktemp.	Liquidustemp.	Ausdehnung.
B0	521,65	971,06	1053,85	9,35
B1	-9,79	23,62	2,19	0,14
B2	-10,88	5,86	-28,72	-0,04
B3	13,94	-19,07	56,62	0,07
B4	-14,37	-15,79	-25,74	0,84
B5	-8,12	-20,54	28,29	-0,05
B6	-20,09	-23,87	16,93	0,17
R ² - Bestimmtheitsmaß	0,856	0,887	0,750	0,564

Die R-Quadrat-Werte können als der Anteil an Variabilität um den Mittelwert der abhängigen Variable interpretiert werden, die durch das betreffende Modell erklärt wird. (Hinweis: Für Regressionsmodelle ohne Konstante berechnen einige Regressionsprogramme nur den R-Quadrat-Wert für den Anteil an der durch das Modell erklärten Varianz um den Ursprung (den Nullpunkt)) [89, 90].

Der Wert für R-Quadrat ist ein Maß dafür, wie gut das Modell den Daten angepasst ist (z.B. zeigt ein R-Quadrat nahe 1,0 an, dass nahezu die gesamte Variabilität durch die im Modell enthaltenen Variablen erklärt wird).

Tabelle 5.3: Schätzungswerte der Transformationstemperatur (T_g) in °C

Proben	Tg- gemessene	Tg- berechnete	Differenz
0/AES	540	537	3
2	536	535	0
5	531	531	0
9	528	525	3
2R	525	531	-6
5R	522	523	0
9R	512	510	2
1	558	557	1
2	550	555	-5
3	562	556	6
4	564	560	4
5	565	556	9
6	542	546	-4
7	551	549	2
8	554	554	0
9	560	558	2
10	551	550	1
11	542	546	-4
12	545	543	2
13	546	547	-1
14	548	553	-5
15	531	538	-7
16	548	542	6
17	545	544	1
18	546	549	-3
19	550	547	3
20	555	563	-8

Tabelle 5.4: Schätzungswerte der Einsinktemperatur (T_E) in °C

Proben	T_E - gemessene	T_E - berechnete	Differenz
0/AES	1004	999	5
2	996	991	5
5	982	980	2
9	958	964	-6
2R	985	989	-9
5R	977	974	3
9R	954	954	0
1	1011	1007	4
2	1009	1016	-6
3	1008	1014	-6
4	1004	1011	-7
5	1016	1011	5
6	994	1001	-7
7	1000	1003	-4
8	1009	1006	3
9	1011	1009	2
10	1015	1015	0
11	1011	997	14
12	1018	1018	1
13	1012	1014	-2
14	1027	1019	8
15	972	977	-5
16	981	981	-1
17	989	984	5
18	995	990	4
19	1002	1007	-5
20	1010	1013	-3

Tabelle 5.5: Schätzungswerte der Liquidustemperatur (T_{Lq}) in °C

Proben	T_{Lq} - gemessene	T_{Lq} - berechnete	Differenz
0/AES	980	942	8
2	945	955	-8
5	960	974	-14
9	1000	1002	-2
2R	970	955	5
5R	1008	976	-6
9R	1023	1004	4
1	1000	987	13
2	1012	995	17
3	1000	1002	-2
4	1013	1021	-8
5	1025	1020	5
6	966	988	-22
7	979	997	-18
8	1007	1012	-5
9	1023	1027	-4
10	1038	1011	27
11	1007	1004	3
12	1016	1021	-5
13	1017	1030	-13
14	1043	1028	15
15	1040	1036	4
16	1015	1015	0
17	1050	1021	29
18	1033	1030	3
19	1037	1038	-1
20	1038	1041	-3

Tabelle 5.6: Schätzungswerte der Ausdehnungskoeffizienten in $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$

Proben	α (40-400°C) gemessene	α - berechnete	Differenz
0/AES	9,50	9,50	0,00
2	9,48	9,44	0,04
5	9,36	9,36	0,00
9	9,15	9,26	-0,11
2R	9,60	9,48	0,12
5R	9,52	9,44	0,08
9R	9,41	9,40	0,01
1	8,85	8,86	-0,01
2	9,13	8,81	0,32
3	8,84	8,79	0,05
4	8,90	8,81	0,09
5	8,93	8,89	0,04
6	8,94	9,11	-0,17
7	8,85	9,07	-0,22
8	8,91	8,98	-0,07
9	8,71	8,89	-0,18
10	8,53	8,91	-0,38
11	8,70	8,88	-0,18
12	9,33	9,00	0,33
13	8,62	9,04	-0,42
14	9,28	9,18	0,10
15	8,98	8,85	0,13
16	9,35	9,26	0,09
17	9,43	9,23	0,20
18	9,14	9,20	-0,06
19	9,12	9,13	-0,01
20	8,90	8,68	0,22

Alumosilikatgläser

Ist der zugrunde liegende Zusammenhang nicht linear bzw. nicht durch eine lineare Funktion darstellbar oder ist ein lineares Polynom nur eine ungenügende Näherung, dann benötigt man ein nichtlineares Modell.

ALS- Gläser sind in der Nähe der Eutektika $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-RO}$, d.h., die Eigenschaften können sich bei der Änderung der Zusammensetzung in gleicher Weise ändern. Das bedeutet, dass z.B. bei einer Erhöhung oder Verringerung der Al_2O_3 - Gehalte die Schmelztemperatur steigt. Infolgedessen, zeigen die ALS- Gläser keine lineare Abhängigkeit der Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung [91]. Die Hinzufügung der quadratischen Modellterme ($b_{12} \cdot x_1 \cdot x_2$, $b_{13} \cdot x_1 \cdot x_3$, $b_{23} \cdot x_2 \cdot x_3 \dots$) verbessert die Anpassung des Modells signifikant. Die Hinzufügung der kubischen Terme bringt die Anpassung zu dem Korrelationskoeffizient gleich 1, was bedeutet, dass diese Anpassung für alle Messergebnisse 100% ist. Jedoch kann das kubische Modell nicht für die Schätzung der Glaseigenschaften verwendet werden, weil für die neuen Glaszusammensetzungen, die nicht in diesem Modell enthalten sind, die berechneten Werte unglaublich sind. Man kann daraus schließen, dass das quadratische Modell bereits die adäquate Anpassung an die Daten liefert.

Auch in diesem Fall wurde zusätzlich zur Berechnung eine Reihe (36) von Gläsern aus dem ALS- System genommen, um eine bessere Regression zu bekommen [92].

Die chemische Zusammensetzungen der Gläsern, die in dieser Arbeit beschrieben wurde und die der zusätzlichen Gläser liegen auf einem Feld, in dem die Oxidanteile in Masseprozenten in folgenden Bereichen liegen:

$X_1 - \text{SiO}_2$	(45 - 61)
$X_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	(8 - 25)
$X_3 - \text{CaO}$	(5 - 23,5)
$X_4 - \text{MgO}$	(1,5 - 14)
$X_5 - \text{FeO}$	(0,015 - 6,5)
$X_6 - \text{Fe}_2\text{O}_3$	(0,04 - 8,5)
$X_7 - \text{R}_2\text{O}$	(1,5 - 6,5)

wobei:

$$X = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 = 100 \quad (5.14)$$

Der Redoxzustand, wie schon in dem Kapitel 4 gezeigt wurde, hat keinen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften der ALS- Gläser. Jedoch bei der Liquidustemperatur hat der Redoxzustand für die Kristallphasenbildung eine bedeutsame Rolle. In diesem Zusammenhang wurde die Berücksichtigung des Redoxzustandes bei den Berechnungen nötig.

Es wurden folgende Eigenschaften ausgewählt:

- Transformationstemperatur ($\log \eta = 12,3$; η in Pas)
- Ausdehnungskoeffizient (α 40°C-400°C)
- Dichte
- Liquidustemperatur

Die Differenz zu den gemessenen Werten wurde berechnet und in der Tabelle dargestellt (Tabelle 5.8 bis Tabelle 5.9). Die ermittelten Konstanten zeigt Tabelle 5.7.

Es lässt sich bemerken, dass das quadratische Modell sehr gut die Eigenschaften beschreibt. Das ausgewählte Modell kann die Transformationstemperatur bis 97,7%, Ausdehnungskoeffizient bis 93,5% und die Dichte bis 98,6% der ursprünglichen Varianz durch die Regression erklären.

Nur die Liquidustemperatur kann bei 73,8% nicht befriedigen, das könnte auf die unterschiedliche Phasenbildung zurückzuführen sein. Somit wird gezeigt, dass die Eigenschaften der Alumosilikatgläser gut berechnet werden können, und die dem Modell zugrunde liegenden Messwerte ausreichen.

Die Korrelation zwischen gemessenen und berechneten Werten ist für die ALS- Gläsern im Vergleich zu dem AES- Glassystem wesentlich besser.

Warum ist die Anpassung für die beiden Glasgruppen so unterschiedlich?

Die Gläser aus beiden Glassystemen wurden unter gleichen Bedingungen gemessen und für alle Proben wurden die gleichen Untersuchungen durchgeführt. Das bedeutet, dass die Messfehler keinen signifikanten Einfluss auf die Endergebnisse haben können. Jedoch, wenn die Glasstrukturen beider Systeme verglichen werden, lässt sich beobachten, dass die ALS- Glasstruktur stabiler ist. In alkaliarmen Gläsern gibt das Sauerstoffdefizit den polyvalenten Ionen keine große Möglichkeit seine Wertigkeit oder Koordinationszahl zu ändern. Die Redoxsituation hat keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur der Alumosilikatgläser, deshalb kann das Berechnungsmodell den Daten gut angepasst werden.

Tabelle 5.7: Koeffizienten ausgewählter Eigenschaften für ALS- Gläser.

	Transformationstemp.	Ausdehnung.	Dichte	Liquidustemp.
B1	6,8480	-0,0316	0,0225	-1,8819
B2	17,7156	0,0941	0,0046	65,5938
B3	5,3458	-0,3635	0,0280	-32,5847
B4	-6,4155	0,0973	0,0126	87,7396
B5	76,8015	-2,5114	0,1931	-635,3800
B6	2,3559	0,7153	-0,0557	-160,3240
B7	17,3189	-2,4365	-0,4254	-281,5470
B8	-0,0597	-0,0008	0,0002	-0,2669
B9	0,0459	0,0081	0,0000	0,9105
B10	0,1844	0,0074	0,0002	-0,1088
B11	-0,5535	0,0372	-0,0017	7,0560
B12	-0,0757	-0,0025	0,0006	1,5424
B13	-0,2789	0,0184	0,0051	4,2270
B14	-0,2328	-0,0002	0,0004	-0,4592
B15	-0,1359	0,0041	0,0002	-1,2655
B16	-1,2195	0,0352	-0,0018	6,3183
B17	-0,1822	-0,0112	0,0014	1,3472
B18	-0,0866	0,0320	0,0058	-1,2069
B19	0,2704	0,0024	0,0009	-1,1057
B20	-0,5182	0,0661	-0,0015	1,9405
B21	-0,0265	-0,0299	0,0021	4,0720
B22	-0,0765	0,0790	0,0044	5,2941
B23	-0,6812	-0,0170	-0,0038	6,8395
B24	0,4804	-0,0452	0,0024	-1,2674
B25	-0,2687	-0,0250	0,0043	-1,2368
B26	1,0857	-0,1044	0,0024	17,7389
B27	-4,8758	-0,0449	0,0071	17,2543
B28	0,4393	0,1680	0,0049	4,4208
R ² - Bestimmtheitsmaß	0,977	0,935	0,986	0,738

Tabelle 5.8: Schätzungswerte der Transformationstemperatur (T_g) in °C

Proben	Tg- gemessene	Tg- berechnete	Differenz
0\AlS	727	721	6
2\CaMg	721	722	-1
5\CaMg	705	708	-3
9\CaMg	698	696	2
2\Al	704	704	0
5\Al	684	683	1
9\Al	669	670	-1
2\Si	706	714	-8
5\Si	694	696	-2
9\Si	689	682	7
9R\CaMg	693	690	3
9R\Al	667	668	-1
9R\Si	681	685	-4
1	696	696	-1
2	672	672	0
3	695	692	3
4	697	695	2
5	682	683	-1
6	716	713	2
7	687	690	-4
8	695	692	3
9	677	682	-5
10	684	683	0
11	660	658	2
12	667	664	3
13	693	693	0
14	666	664	1
15	668	674	-6
16	662	662	-1
17	663	661	2
18	681	676	5
19	684	681	3
20	632	636	-4
21	635	634	0
22	655	657	-2
23	644	644	1
24	662	663	-1
25	682	675	7
26	651	648	3
27	695	698	-2
28	678	680	-2
29	667	667	-1
30	683	683	1
31	674	676	-3
32	677	678	-2
33	655	658	-3
34	680	682	-3
35	658	656	2
36	663	663	0

Tabelle 5.9: Schätzungswerte der Ausdehnungskoeffizienten in $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ (K}^{-1}\text{)}$

Proben	α (40-400°C) gemessene	α - berechnete	Differenz
0\AlS	4,78	4,78	0,00
2\CaMg	4,72	4,71	0,01
5\CaMg	4,68	4,67	0,01
9\CaMg	4,14	4,14	0,00
2\Al	5,2	4,90	0,30
5\Al	5,1	5,35	-0,25
9\Al	5,24	5,24	0,00
2\Si	5,04	4,96	0,08
5\Si	5,02	5,21	-0,19
9\Si	4,99	5,18	-0,19
9R\CaMg	4,08	4,07	0,01
9R\Al	5,35	5,27	0,08
9R\Si	5,35	5,39	-0,04
1	7,02	6,92	0,10
2	7,89	8,06	-0,17
3	5,67	5,64	0,03
4	6,22	5,78	0,44
5	6,82	6,72	0,10
6	7,36	7,37	-0,01
7	4,83	4,80	0,03
8	6,19	6,74	-0,55
9	8,98	8,33	0,65
10	7,72	8,14	-0,42
11	6,12	6,17	-0,05
12	6,61	6,56	0,05
13	6,14	6,32	-0,18
14	6,32	6,32	0,00
15	4,57	5,42	-0,85
16	7,07	6,96	0,11
17	8,09	8,08	0,01
18	6,51	6,04	0,47
19	6,61	6,10	0,51
20	5,18	5,20	-0,02
21	6,53	6,37	0,16
22	6,31	6,39	-0,08
23	7,95	8,09	-0,14
24	7,15	6,64	0,51
25	5,91	5,55	0,36
26	7,42	7,53	-0,11
27	5,54	6,00	-0,46
28	5,95	5,98	-0,03
29	7,32	7,59	-0,27
30	6,13	6,11	0,02
31	6,91	6,87	0,04
32	7,19	6,88	0,31
33	6,63	6,57	0,06
34	6,21	6,21	0,00
35	6,86	6,64	0,22
36	5,91	6,51	-0,60

Tabelle 5.10: Schätzungswerte der Dichte in g/cm³

Proben	gemessene	berechnete	Differenz
0\AlS	2,579	2,601	-0,022
2\CaMg	2,586	2,589	-0,003
5\CaMg	2,611	2,606	0,005
9\CaMg	2,622	2,633	-0,011
2\Al	2,620	2,614	0,006
5\Al	2,649	2,645	0,004
9\Al	2,688	2,683	0,005
2\Si	2,628	2,613	0,015
5\Si	2,652	2,645	0,007
9\Si	2,726	2,713	0,013
9R\CaMg	2,627	2,625	0,002
9R\Al	2,691	2,693	-0,002
9R\Si	2,659	2,662	-0,003
1	2,737	2,740	-0,002
2	2,841	2,840	0,001
3	2,671	2,671	0,000
4	2,782	2,774	0,008
5	2,690	2,685	0,005
6	2,846	2,844	0,003
7	2,714	2,719	-0,006
8	2,757	2,759	-0,002
9	2,851	2,850	0,001
10	2,857	2,861	-0,004
11	2,716	2,715	0,001
12	2,845	2,840	0,005
13	2,684	2,680	0,003
14	2,801	2,790	0,011
15	2,661	2,648	0,013
16	2,653	2,667	-0,015
17	2,844	2,841	0,003
18	2,689	2,665	0,023
19	2,646	2,667	-0,021
20	2,716	2,710	0,006
21	2,712	2,714	-0,002
22	2,765	2,769	-0,003
23	2,906	2,903	0,003
24	2,831	2,833	-0,002
25	2,648	2,662	-0,014
26	2,781	2,783	-0,002
27	2,708	2,705	0,004
28	2,703	2,704	0,000
29	2,827	2,831	-0,005
30	2,701	2,721	-0,020
31	2,781	2,787	-0,006
32	2,717	2,702	0,015
33	2,783	2,786	-0,003
34	2,749	2,770	-0,021
35	2,763	2,756	0,007
36	2,737	2,740	-0,002

Tabelle 5.11: Schätzungswerte der Liquidustemperatur (T_{Lq}) in °C

Proben	T_{Lq} - gemessene	T_{Lq} - berechnete	Differenz
0\AlS	1247	1270	-23
2\CaMg	1260	1267	-7
5\CaMg	1278	1272	6
9\CaMg	1295	1318	-23
2\Al	1219	1225	-6
5\Al	1196	1204	-8
9\Al	1184	1198	-14
2\Si	1285	1255	30
5\Si	1290	1254	36
9\Si	1300	1274	26
9R\CaMg	1340	1332	8
9R\Al	1197	1199	-2
9R\Si	1338	1349	-11
1	1232	1234	-2
2	1270	1247	23
3	1158	1209	-51
4	1295	1313	-18
5	1260	1243	17
6	1270	1264	6
7	1178	1172	6
8	1257	1237	20
9	1263	1242	21
10	1175	1230	-55
11	1257	1235	22
12	1203	1207	-4
13	1230	1206	24
14	1260	1278	-18
15	1260	1232	28
16	1230	1257	-27
17	1202	1206	-4
18	1236	1244	-8
19	1264	1249	15
20	1173	1222	-49
21	1263	1259	4
22	1227	1236	-9
23	1212	1206	6
24	1257	1229	28
25	1320	1292	28
26	1245	1247	-2
27	1220	1209	11
28	1270	1265	5
29	1236	1245	-9
30	1249	1244	5
31	1232	1222	10
32	1232	1252	-20
33	1236	1252	-16
34	1232	1234	-2
35	1270	1247	23
36	1158	1209	-51

Zusammenfassung

Es wurde der Einfluss von höheren Eisengehalten auf die Struktur und Eigenschaften von zwei Typen der Silikatgläser untersucht. Einem Alkali- Erdalkali-Silikatglas (AES) 73 SiO₂; 10 CaO; 17 Na₂O Masse % wurde bis zu 9Ma.% Fe₂O₃ zugesetzt. Beim zweiten Typ, einem Alumosilikatglas (ALS) 62 SiO₂; 18,5 Al₂O₃; 19,5 RO Masse % wurden die Hauptkomponenten teilweise gegen Fe₂O₃ ausgetauscht, der Na₂O Gehalt von 4 % konstant gehalten. Die Gläser wurden unter oxidierenden und reduzierenden Bedingungen geschmolzen.

Zur Bestimmung der Wertigkeit und zur Beschreibung des Einbaues des Eisens in die Glasstruktur wurden chemische Methoden, die Mössbauer-Spektroskopie, die VIS-NIR-Spektroskopie, die Kernresonanzspektroskopie (NMR) und die Elektronenspinresonanz (ESR) eingesetzt.

Es zeigt sich, dass NMR und ESR nur für Gläser mit kleiner Eisenkonzentration (< 1 %) geeignet sind.

Mit Hilfe der Mössbaueruntersuchung wurde festgestellt, dass im AES- Glassystem bei dieser Eisenkonzentration sowohl für Fe²⁺ als auch Fe³⁺ in oxidierend geschmolzenen Gläsern eine tetraedrische Koordination vorliegt.

Reduzierende Bedingungen begünstigen fast bei allen Konzentrationen die oktaedrische Sauerstoffkoordination beider Ionen. Das bedeutet, dass sich die Position der Eisenionen in der Glasstruktur ändert, was bei diesen AES- Gläsern auch durch die Veränderung der Extinktionskoeffizienten zu erkennen ist, die sich auf diese strukturellen Veränderungen zurückführen lassen und mit Hilfe der Log A Methode deutlich werden.

Das Alumosilikatglassystem bietet andere Bedingungen für den Einbau der Fe²⁺ - Ionen. Die Mössbauer-Spektroskopie weist unabhängig von der Redoxsituation 6 - Koordination des Fe²⁺ aus.

Fe³⁺ wird in oxidierenden Schmelzen zum vorwiegenden Teil in Viererkoordinationszahl eingebaut. Die Reduktion ändert die KZ von 4 zu 6, was schließlich zur netzwerk-wandelnden Funktion des Fe³⁺ führt.

In diesem Glassystem haben die oxidierend geschmolzenen Gläser im Vergleich zum AES- Glassystem ein höheres Fe²⁺/Fe_{gesamt} Verhältnis. Das bedeutet, dass diese Gläser durch einen niedrigeren Alkaligehalt eine wesentlich kleinere Sauerstoffmenge zur Verfügung haben, die für die höhere Wertigkeit der Eisenionen ausreichen könnte.

Zur Bewertung des Einflusses von Eisen auf die Glaseigenschaften wurde eine Reihe ausgewählt, die für die Herstellung der Gläser und deren Einsatz von Bedeutung sind, bzw. Hinweise auf Strukturänderungen erwarten lassen.

Untersucht wurde die Viskosität in zwei Bereichen Transformations- und Einsinkpunkttemperatur, die Wärmedehnung, die Mikrohärtigkeit, die Dichte, die Kristallisation und die elektrische Leitfähigkeit der Schmelzen.

Im AES- Glassystem zeigt sich eindeutig, dass der Eisengehalt einen viel stärkeren Einfluss auf die Eigenschaften besitzt als der Redoxzustand. Der Eisenzusatz erniedrigt die Viskosität bei allen Temperaturen. Im unteren Temperaturbereich (Transformations- temperatur) der Viskosität ist noch ein Unterschied zwischen reduzierenden und oxidierenden Bedingungen zu beobachten, bei hohen Temperaturen (Einsinktemperatur) nicht mehr.

Durch die Einführung der Eisenoxide unter oxidierenden Bedingungen vergrößert sich in der Struktur der AES- Gläser die Menge an Netzbildnern. Deshalb wird die Struktur verfestigt und damit der Ausdehnungskoeffizient verringert. Die reduzierenden Bedingungen führen durch eine ansteigende Anzahl an Trennstellen zur Auflockerung des Glasnetzwerkes. Dadurch tritt eine Vergrößerung der Ausdehnung ein.

Durch die Alkaliverringerung in der Glasstruktur und die wachsende Vernetzung der Struktur dieser Gläser mit steigendem Fe_2O_3 – Gehalt tritt eine Zunahme der Härte ein. Reduziert man solche Gläser, dann wird der Strukturzustand geändert, der einer lockeren, offeneren Struktur entspricht, so dass die Härte abnimmt.

Die Dichte oxidierend geschmolzener Gläser wurde mit der Eisenzugabe erhöht. Eisenionen haben eine größere relative Masse als Na^+ -, Ca^{2+} - und Si^{4+} - Ionen und eine größere Feldstärke als Na^+ - und Ca^{2+} - Ionen. Beim Reduktionsprozess wird, durch die Freisetzung von Sauerstoff und die Änderung der Koordinationszahl der Eisenionen, die in den Hohlräumen einen neuen Platz finden, ein Anstieg der Dichte beobachtet.

Als Erklärung für die Erhöhung der Liquidustemperatur bei Proben mit hohem Fe_2O_3 - Gehalt könnte dienen, dass bei den höheren Eisengehalten vorzugsweise Devitrit und bei den geringen Eisengehalten vorzugsweise Wollastonit als Entglasungskristall gebildet wird. Das gleiche gilt für die reduzierend geschmolzenen AES- Gläser.

Die elektrische Leitfähigkeit der AES- Glasschmelzen bei hohen Temperaturen (1100°C - 1450°C) lässt keinen Unterschied zwischen den Schmelzen mit und ohne Eisen erkennen. Beide Eisenionen streben kleine Koordinationszahlen an, verändern aber die Beweglichkeit der Ladungsträger, der Na-Ionen nicht.

Im Alumosilikatglassystem ist der Einfluss der einzelnen Oxide auf die Eigenschaften noch wenig bekannt, deshalb wurde in dieser Glasserie das Eisen auf Kosten der einzelnen Oxide bzw. Gruppen eingebracht. In diesem Glassystem hat global die Redoxsituation, wegen der begrenzten Änderungen der Wertigkeit sowie der Koordinationszahl keinen großen Einfluss auf die Eigenschaften.

Die stärkste Erniedrigung der Transformationstemperatur wurde mit dem $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ Austausch erreicht. Die Viskosität bei höheren Temperaturen sinkt ebenfalls.

Mit dem Ersatz von SiO_2 und Al_2O_3 durch Fe_2O_3 vergrößert sich die Wärmeausdehnung, während sie sich beim Austausch mit den Erdalkalien verkleinert. In reduzierend geschmolzenen Proben sieht man einen geringen Anstieg der Ausdehnung, was wegen der Änderung der Koordinationszahl des Fe^{3+} von 4 nach 6 und der Erhöhung des Fe^{2+} Anteils erwartet wurde.

Mit der Zunahme der Eisenionen wurde in allen Gläsern (oxidierend und reduzierend geschmolzenen) eine Abnahme der Mikrohärtigkeit beobachtet, obwohl in oxidierend geschmolzenen Gläsern Fe^{3+} in Netzwerkposition vorliegt. Es zeigt sich, dass die Mikrohärtigkeit viel stärker von den Oxiden SiO_2 , Al_2O_3 , CaO oder MgO bestimmt wird, als von den Eisenoxiden. Das könnte auf die Bindungsenergie zurückzuführen sein.

Die Dichte der AIS- Gläser vergrößert sich mit steigendem Fe-Gehalt in allen Fällen. Der Anstieg wurde durch die hohe relative Atommasse und den großen Ionenradius der Netzwerkwandlereisenionen verursacht. Nach dem Reduktionsprozess steigt die Dichte genau wie bei AES- Gläsern noch an.

Beim Ersatz von CaO/MgO oder SiO_2 durch Fe_2O_3 wurde die Liquidustemperatur zu höheren Temperaturen verschoben. Dagegen wird sie beim Ersatz von Al_2O_3 herabgesetzt. Die reduzierenden Bedingungen in AIS- Gläsern verursachen analog wie bei AES- Gläsern die Bildung anderer Kristallphasen, die andere Liquidustemperaturen haben können.

Ein signifikanter Einfluss der Eisenionen auf die elektrische Leitfähigkeit der Schmelze wurde auch in diesem ALS- Glassystem ähnlich wie beim Alkali-Erdalkali- Silikatsystem nicht beobachtet.

Aus den Messergebnissen, wurde mit Hilfe des Berechnungsprogrammes eine Simulation der Eigenschaften aus der Glaszusammensetzung entwickelt. Dazu wurde hinsichtlich der Abhängigkeit der einzelnen Oxiden und ihrer Eigenschaften, eine lineare Regression für ein Alkali- Erdalkali-Silikatsystem und ein unvollständiges Polynom 2. Grades für ein Alumosilikatsystem getestet. Die Übereinstimmung von gemessenen und berechneten Werten zeigt, dass die ausgewählten Modelle in der Praxis verwertbar sind.

Literatur

- [1] Jatzwauk, C.: Inertisieren/Verglasen von Reststoffen; Freiburger Forschungshefte, A 838 Maschinenbau, (1996), S. 201-228.
- [2] Mergler, R. A.: Vom Schadstoff zum Wertstoff, Entsorgungs-Technik **11/12** (1994), S. 12-15.
- [3] Köcher, P., Kley, G.: Möglichkeiten der thermischen Behandlung und Verwertung von schadstoffbelasteten festen Rückständen aus industriellen Prozessen. Fachausschus VI "Umweltschutz", DGG (1992), Würzburg, S.87-94.
- [4] Gehlhoff, G., Thomas, M.: Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Zeitschrift für technische Physik **6** (1925), S. 544-554.
- [5] Zachariasen, W. H.: Die Struktur des Gläser. Glastechnische Berichte **11** (1933), S.120-123.
- [6] Scholze, H.: Glas-Natur, Struktur und Eigenschaften. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (1988) S. 102-103.
- [7] Shannon, R. D., Previtt, C. T.: Acta Crystallographica B25 (1969), S.925.
- [8] Andresen-Kraft, C.: Physikalische Untersuchungen an FeO - und Fe₂O₃-haltigen Natronsilikatgläsern. Glastechnische Berichte **9** (1931), S. 577-597.
- [9] Bishay, A.: Colors and magnetic of iron in glasses of various types and their implications concerning structure: I. High alkali silicate glasses., J. Amer. Ceram. Soc. **42** (1959) 403-407. [Ref. Glastechnische Berichte **33** (1960), S.309.]
- [10] Bamford, C. R.: A study of the magnetic properties of iron in relation to its colouring action in glass. Part I. Iron in sodium borate glasses melted under oxidizing conditions. Part II. Iron in sodium borate glasses melted under reducing conditions. Part III . Iron in sodium silicate glasses, and the sulphur-amber coloration. Part IV Iron in sodium phosphate glasses. Physics Chem. Glasses1 (1960) S. 159-164, 165-169;2 (1961)S. 163-168; 3 (1962)S. 54-57 [Ref. Glastechnische Berichte **36** (1963)S. 136].
- [11] Navarro, J. M. F., Brückner, R.: Zum strukturellen Einbau des Eisens in oxidische Gläser. Glastechnische Berichte **49** (1976) Nr.4, S. 82-94.
- [12] Wang, Z. u.M.: In situ structural investigation of iron-containing silicate liquids and glasses. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. **59** (1995) Nr.8, S.1571-1577.

-
- [13] Levy, R. A., Lupis, C.H.P., Flinn, P.A.: Mössbauer analysis of the valence and coordination of iron cations in $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO}$ glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. **17** (1976) Nr.4, S.94-103.
- [14] Hannoyer, B.; Lenglet, M., Dürr, J., Cortes, R.: Spectroscopic evidence of octahedral iron (III) in soda-lime silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band **151**, (1992), Heft 3, S. 209-216.
- [15] Eissa, N. A., El-Meliigy, W. M., u.M.: Mössbauer effect, electron spin resonance, and electrical conductivity studies of the effect of iron on the magnetic and electrical properties of sodium silicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. **34** (1993) Nr.1, S.31-34.
- [16] Alberto, H. V., Gil, J. M., Ayres DeCampos, N., Mysen, B. O.: Redox equilibria of iron in Ti-bearing calcium silicate quenched glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band **151** (1992) Heft 1-2, S. 39-50.
- [17] Jianrong Qiu, Osaka, A., Miura, Y., Nanba, T., Takada, T.: Application of Mössbauer spectroscopy to iron ions in lithium tellurite glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. **33** (1992) Nr.1, S.12-15.
- [18] Mekki, A., Holland, D., McConville, C. F., Salim, M.: An XPS study of iron sodium silicate glass surfaces. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band **208** (1996) Heft 3, S. 267-276.
- [19] Park, J. W., Chen, H.: The coordination of Fe^{3+} in sodium disilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. **23** (1982) Nr.3, S. 107-109.
- [20] Tomandl, G.: Mössbauer Effect in Glasses. *Glass: Science and Technology*, Vol. **4B** (1990), S.273-313.
- [21] Frischat, G. H., Tomandl, G.: Mössbaueruntersuchungen von Wertigkeitsverhältnis und Koordination des Eisens in Silikatgläsern. *Glastechnische Berichte* **42** (1969) Heft 5, S. 182-185.
- [22] Doenitz, F. D., Russ, Ch., Vogel, W.: Mössbauermessungen an eisenhaltigen Gläsern und Glaskeramiken des systems $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Silikattechnik* **34** (1983) Heft 5, S. 155-156.
- [23] Rüssel, Ch.: Iron oxide-doped alkali-lime-silica glasses. Part 1. EPR investigations. *Glastechnische Berichte*, Band **66** (1993) Heft 3, S. 68-76.
- [24] Rüssel, Ch.: Iron oxide-doped alkali-lime-silica glasses. Part 2. Voltammetric studies. *Glastechnische Berichte*, Band **66** (1993) Heft 4, S. 93-99.

-
- [25] Schreiber, H. D., Kochanowski, B. K., Schreiber, CH. W., Morgan, A. B., Coolbaugh, T. M., Dunlap, T. G.: Compositional dependence of redox equilibria in sodium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band **177** (1994) Heft Complete, S.340-346.
- [26] Burkhard, D. J. M.: Iron-bearing silicate glasses at ambient conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band **275** (2000) Heft 3, S.175-188.
- [27] Burkhard, D. J. M.: 57-Fe Mössbauer spectroscopy and magnetic susceptibility of iron alkali silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, Band **38** (1997) Heft 6, S. 317-322.
- [28] Iwamoto, N., Tsunawaki, Y., Nakagowa, H., Yoshimura, T. and Wakabayashi, N.: Investigation of calcium-iron-silicate glasses by the Mössbauer method. *Journal of Non-Crystalline Solids* **29** (1978), S. 347-356.
- [29] Iwamoto, N., Tsunawaki, Y., Nakagowa, H., Miyago, M., Yoshimura, T. and Wakabayashi, N.: Study of calcium-iron-silicate glasses by Mössbauer spectroscopy. *Journal de Physique*, **40** (1979), S. C2-151.
- [30] Cole, H.: The magnetic susceptibility and constitution of coloured glasses, Part 1. Theoretical considerations and experimental method, Part 2. Glasses containing iron oxide. *J. Soc. Glass Technol.* **35** (1951), S. 5-24, 25-40.
- [31] de Jong, J.: The influence of different elements on the colour and magnetic susceptibility of glass. Part 1. Iron, *J. Soc. Glass Technol.*, **38** (1954), S. 57-83.
- [32] Gosselin, J. P., Shimony, U., Grodzins, L., Cooper, A., R.: Mössbauer studies on iron in sodium trisilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. **8** (1967) Nr.2, S. 56-61.
- [33] Kurkjian, C. R., Sigety, A. E.: Coordination of Fe^{3+} in glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **9** (1968), S. 73-83.
- [34] Kurkjian, C. R.: Mössbauer spectroscopy in inorganic glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **3** (1970), S. 157-194.
- [35] Taragin, M. F., Eisenstein, J. C.: Mössbauereffect in some complex borosilicate glasses. *J. Non-Crystalline Solids* **3** (1969), S. 311-316.
- [36] Ballard, C. P., Pye, L. D.: Glass formation in the iron-soda-silica system. *J. Am. Ceram. Soc.*, Band **59** (1976) Heft 5/6, S. 266-267.
- [37] Grave, E.: Mössbauer Spectroscopic study of some complex $\text{M}_2\text{O-MO-M}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses. *Journal de Physique* **41** (1980), S.C1-269-270.

-
- [38] Nolet, D. A.: Optical absorption and Mössbauer spectra of Fe, Ti silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, Band **37** (1980) Heft 1, S. 99-110.
- [39] Nasrallah, M. M., Arif, S.K., Bishay, A. M.; Conductivity, Mössbauer and electron spin resonance of iron in silicate glass. *Mater. Res. Bull.*, Band **19** (1984) Heft 3, S. 269-277.
- [40] Zhang, Z.: Structural study of undensified and densified silicate glasses containing iron by Mössbauer and infrared spectroscopy: Implication for bond deformation in silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, Vol. **34** (1993) Nr.3 S.95-103.
- [41] Schels, T., Camara, B., Dannheim, H.: ESR studies of iron-containing lithium, sodium and potassium silicate glasses before and after irradiation with gamma- and X-rays. *Glastechnische Berichte*, Band **65** (1992) Heft 6, S. 162-168.
- [42] Dyar, M. D.: A review of Mössbauer data on inorganic glasses: the effects of composition on iron valency and coordination. *American Mineralogist*, Vol. **70** (1985), S. 304-316.
- [43] Hessenkemper, H., Brückner, R.: Load- dependent flow behaviour of silicate glass melts. *Glastechnische Berichte* **61** (1988) Nr. 11, S312-320.
- [44] Sipson, W., Myer, D. D.: The redox number concept and its use by the glass technologist. *J. Soc. Glass Technol.* **19** (1978), S. 82-85.
- [45] Marting, W. H., Davids, R. W.: Controlling redox conditions in glass melting. *Glass Industry* **59** (1978), S. 13-16; 24-30.
- [46] Nölle, G.: *Technik der Glasherstellung*. Stuttgart (1997).
- [47] Rüssel, C., Kohl, R., Schaeffer, H., A.: Interaction between oxygen activity of Fe₂O₃ doped soda-lime-silica glass melts and Physically dissolved oxygen. *Glastechnische Berichte* **61** (1988) Nr. 8, S.209-213.
- [48] Griscom, D. L.: Electron spin resonance in glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **40** (1980), S.211-272.
- [49] Peterson, G.E., Kurkjian, C. R., Carnevale, A.: Random structure models and spin resonance in glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **15** (1974), S. 52-58
- [50] Peterson, G.E., Kurkjian, C. R., Carnevale, A.: Random structure models and spin resonance in glass. *Physics and Chemistry of Glasses* **17** (1976), S.88-93.
- [51] Bray, P. J.: Nuclear magnetic resonance studies of glass structure. *J. Non- Cryst. Solids* **73** (1985), S. 19-45.

-
- [52] Müller-Warmuth, W., Eckert, H.: Nuclear magnetic resonance and Mössbauer spectroscopy of glasses. *Phys. Rep.* **88** (1982), S.91-149.
- [53] Johnson, J., Johnson, C., Holland, D., u.M.: Transition metal ions in ternary sodium silicate glasses: a Mössbauer und neutron study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, Band 246 Heft 1/2, (1999) S. 104-114.
- [54] Haxel, C.: Zur Anwendung der Mössbauer - Spektroskopie auf ausgewählte Mineralien und deren Genese. *Heidelberger*, (1987), S. 13-32.
- [55] Tomandl, G.: Mössbauereffekt an Gläsern. *Fachausschuss DGG*, Nr. **70** (1974), S. 252 -280.
- [56] Gütlich, P., Link, R., Trautwein, A.: Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry. *Inorganic Chemistry, Concepts*, 3, Springer, Berlin Heidelberg New York, (1978), S. 280.
- [57] Gütlich, P.: Physikalische Methoden in der Chemie: Spektroskopie. *Chemie in unserer Zeit* 4, Verlag Chemie. Darmstadt (1970), S.133-144.
- [58] Barb, D.: Grundlagen und Anwendung der Mössbauer-Spektroskopie. *Akademie-Verlag*. Berlin (1980).
- [59] Talsky, G.: *Derivative Spectrophotometry*. VCH, Weinheim, (1994)
- [60] Suwannathada, P.: Aspekte der Messung und Regelung der Wasser- und Redoxsituation von Schmelzen. *Dissertation*, TU Bergakademie Freiberg, (1999).
- [61] Schmidt, W.: *Optische Spektroskopie*. VCH, Weinheim, (1994).
- [62] Reinhard, C.: Thermodynamische Deutung von Viskositätsfixpunkten. Vortrag im FA I der DGG in Würzburg. (1997).
- [63] Dietzel, A., Brückner, R.: Ein Fixpunkt der Zähigkeit im Verarbeitungsbereich der Gläser. Schnellbestimmung des Viskositäts-, Temperatur- Verlaufes. *Glastechnische Berichte* **3** (1957), S. 73-79.
- [64] DIN 52 324. Bestimmung der Transformationstemperatur. Feb. (1984).
- [65] DIN 52 312 ,Teil 1 bis 5. Prüfung von Glas; Messung der Viskosität. (Februar 1975 bis Mai 1986.)
- [66] DIN 52 312 ,Teil 1 bis 5. Prüfung von Glas; Messung der Viskosität. (Februar 1975 bis Mai 1986.)
- [67] DIN 52 328-A.: Bestimmung des mittleren thermischen Längenausdehnungskoeffizienten. März, (1985).
- [68] Illig, H. J.: *ABC Glas*. Leipzig, (1991).

-
- [69] Vogel, W.: Glaschemie. Leipzig, (1979).
- [70] <http://www.physik.uni-halle.de/Fachgruppen/Kristall/equipment/powder.htm>
- [71] Hahn, B.: Empfindliche und schnelle Methode zur Bestimmung von Fe (II) und Gesamtseisen in Natron- Kalk- Silikat- Gläsern. Fridrich-Alexander Universität Erlangen- Nürnberg (1995).
- [72] Ortmann, L.: Zum Einfluss von Sauerstoff und Schwefel auf polyvalente Elemente in AES- Gemenge und AES- Scherbenschmelzen. Dissertation TU Bergakademie Freiberg (1999)
- [73] Wegener, H.: Der Mössbauereffekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie. Mannheim, Bibliograph. Inst. Hochschultaschenbücher 2/2a (1965)
- [74] Mills, J., Brückner, R.: Schnellverfahren zur Bestimmung des Viskositäts-Temperaturverlaufes von Glasschmelzen, insbesondere von Silicatglasschmelzen. Glastechnische Berichte **49** (1976) Nr. 6, S. 131-134.
- [75] Leister, M., Ehrt, D.: Redoxverhalten von Eisen- und Vanadiumionen in Silicat-schmelzen bis 2000°C. Kurzreferate **72**. Glastechnische Tagung, Münster (1998), S. 257-260.
- [76] Hülsenberg, D.: Glastechnologien für Recyclingaufgaben. Sächsische Akademie der Wissenschaften zu Leipzig. Stuttgart/Leipzig, (1998), S. 41-46.
- [77] Engelke H., Schaeffer, H., A.: Chemische Diffusion in Oxidgläsern. Glastechnische Berichte **53** (1980), S. 45-57.
- [78] Gehlhoff, G., Thomas, M.: Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Zeitschrift für technische Physik, **7** (1926), S. 105-126, 260-278.
- [79] Hunold, K., Brückner, R: Physikalische Eigenschaften und struktureller Feinbau von Natrium- Alumosilikatgläsern und –schmelzen. Glastechnische Berichte, **53** (1980), S.149-161.
- [80] Douglas, R., W.: Some comments on indentation tests on glass. J. Soc. Glass Technol. **42** (1958), S.145-157.
- [81] Jebesen-Marwel, H., Brückner, R.: Glastechnische Fabrikationsfehler. Berlin/Heidelberg (1980) S. 380.
- [82] Höhne, D.: Glastechnologie. Vorlesung TU-Bergakademie Freiberg
- [83] Nölle, G. Höhne, H., Dusdorf, W.: Entwicklung von Lotgläsern für Nitridkeramik. Schlussbericht BMFT- Verbundprojekt 03M20684 (1992).

-
- [84] Scheffler, E.: Einführung in die Praxis der statistischen Versuchsplanung. (1974) Leipzig, S. 32-34.
 - [85] Cornell, J. A. How to run mixture experiments for product quality. Milwaukee, Wisconsin: ASQC. (1990).
 - [86] Cornell, J. A. Experiments with mixtures: designs, models, and the analysis of mix-ture data (2nd ed.). New York: Wiley (1990).
 - [87] Berechnungsprogramm: STATISTICA AXAP, SN:AXAP112B379505D60 (Version 6.0), TU in Częstochowa, Polen.
 - [88] Mühlbauer, M.: Fizikalni vlasnosti sklowiny na zakladie chemickeho slozeni. Sklar a keramik Nr. 30 (1980) S. 217-225.
 - [89] Ledererova, V.Smrecek, A.: Faktory pro vypocet vlasnosti sodnovapenych sklovin. Nr. 36 (1986) S. 305–308.
 - [90] Zawada, A.: Scherben und Reststoffverwertung in der Glasindustrie. Forschungsbericht. TU-Bergakademie Freiberg, Institut für Silikattechnik (2000)
 - [91] Zawada, A., Bieniarz, P., Hessenkemper, H.: Die Veränderung der Viskosität in hocheisenhaltigen Glasschmelzen. Kurzreferate 74.DGG Tagung (2000) S. 254-257.
 - [92] Kvålseth, T. O.: Cautionary note about R2. The American Statistician, 39, (1985) S. 279-285
 - [93] Okunade, A. A., Chang, C. F., & Evans, R. D.: Comparative analysis of regression output summary statistics in common statistical packages. The American Statistician 47, (1993) S. 298-303.
 - [94] Zawada, A., Höhne, H., Hessenkemper, H., Bieniarz, P.: Spezielle Probleme von Reststoffschmelzen. Freiburger Forschungshefte 52.BHT (2001) S. 73-74.
 - [95] Hessenkemper, H., Zawada, A., Bieniarz, P.: Reststoffverwertung als Dachdeckungsmaterial. Zwischenbericht, TU-Bergakademie Freiberg, Institut für Silikattechnik (2002)

Bildverzeichnis

Bild 1.1: Phasendiagramm des Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [1]	4
Bild 2.1: Übergangsenergie E_0 ist definitionsgemäß gleich der Energiedifferenz zwischen dem angeregtem Zustand und dem Grundzustand.	19
Bild 2.2: Experimenteller Aufbau zur rückstoßfreien Kernresonanzabsorption.	20
Bild.2.3: Quadrupolaufspaltung (Δ). Energieniveauschema für einen Kern (I-Grundzustand $= 1/2$; I-angeregter Zustand $= 3/2$) in Gegenwart eines elektrischen Feldgradienten [56].	23
Bild 2.4: Magnetische Aufspaltung. Energieniveauschema für einen Kern (I-Grundzustand $= 1/2$; I-angeregter Zustand $= 3/2$) in Gegenwart eines magnetischen Feldes [57].	24
Bild 2.5: Graphische Transformationstemperaturbestimmung nach der Tangentenkonstruktion.	29
Bild 2.6: Bestimmung des Transformationspunktes nach der zweiten Ableitungsmethode.	30
Bild 2.7: Abhängigkeit der Keimbildung, des Keimwachstums und der Viskosität einer Schmelze, die leicht glasig erstarrt, vor der Unterkühlung. KB - Keimbildung, KW – Keimwachstum [68].	34
Bild 2.8: Diffraktogramm: a) Amorpher Zustand „Spinning melt“ Probe; b) Kristalliner Zustand nach Temperaturbehandlung [70].	35
Bild 3.1: Mössbauerspektren der eisenhaltigen AES- Gläser: a) oxidierende Schmelze; b) reduzierende Schmelze.	38
Bild 3.2: Mössbauerspektren von Alumosilikatgläsern. Austausch Fe_2O_3 gegen SiO_2 : a) oxidierend, b) reduzierend und gegen Al_2O_3 - arme Gläser: c) oxidierend, d) reduzierend.	39
Bild 3.3: Mössbauerspektren von Alumosilikatgläsern. Austausch Fe_2O_3 gegen CaO-MgO : a) oxidierend, b) reduzierend.	40
Bild 3.4: Vergleich der Wertigkeitsverhältnisse $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bestimmt durch chemische- und Mössbauer-Analyse.	42
Bild 3.5: Absorptionsspektren der AES- Gläser mit unterschiedlichem Fe^{2+} -Gehalt.	47
Bild 3.6: Logarithmus der Absorption pro Zentimeter der Probendicke für AES-Gläser mit unterschiedlicher Eisenzugabe. Maximum der Absorption (1110 nm) normiert auf 1.	48
Bild 3.7: Absorptionsspektren der AIS- Gläser mit unterschiedlichem Fe^{2+} -Gehalt.	49
Bild 3.8: Logarithmus der Absorption pro Zentimeter der Probendicke, der AIS-Gläser mit unterschiedlicher Eisenzugabe. Beim Maximum der Absorption normiert auf 1.	50
Bild 4.1: Transformationstemperatur der AES- Gläser in Abhängigkeit vom Fe - Gehalt und den Redoxbedingungen.	54
Bild 4.2: Einsinktemperatur der AES- Gläser in Abhängigkeit vom Fe - Gehalt und den Redoxbedingungen.	55
Bild 4.3: Transformationstemperatur der Alumosilikatgläser (AIS) in Abhängigkeit vom Eisengehalt.	57

Bild 4.4: Viskositäts- Temperaturverlauf (anhand der Zwei-Punkt-Methode: Transformations- und Einsinkpunkttemperatur der AES- und ALS- Gläser mit 9 Ma.% Fe_2O_3	59
Bild 4.5: Ausdehnungskoeffizient der AES- Gläser mit unterschiedlichem Eisengehalt.	61
Bild 4.6: Ausdehnungskoeffizient der AES- Gläser : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzenes (R) Glas mit 2 Ma.% Fe_2O_3	62
Bild 4.7: Ausdehnungskoeffizient der AES- Gläser : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzenes (R) Glas mit 5 Ma.% Fe_2O_3	63
Bild 4.8: Ausdehnungskoeffizient der AES- Gläser : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzenes (R) Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3	63
Bild 4.9: Ausdehnungskoeffizient der ALS- Gläser. Austausch von Al_2O_3 durch Fe_2O_3 : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzen (R) mit Eisengehalt 0 - 9 Ma.%.	65
Bild 4.10: Ausdehnungskoeffizient der ALS- Gläser. Austausch von SiO_2 durch Fe_2O_3 : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzen (R) mit Eisengehalt 0 - 9 Ma.%.	65
Bild 4.11: Ausdehnungskoeffizient der ALS- Gläser. Austausch von CaO/MgO durch Fe_2O_3 : Grundglas-0, oxidierend und reduzierend geschmolzen (R) mit Eisengehalt 0-9 Ma.%.	66
Bild 4.12: Ausdehnungskoeffizient der AES- und ALS- Gläser in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration.....	67
Bild 4.13: Eindringkurven der AES- Gläsern mit unterschiedlichem Eisengehalt.	69
Bild 4.14: Eindringkurven für oxidierendes und reduzierendes AES- Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 im Vergleich zu Grundglas.	70
Bild 4.15: Eindringkurven der ALS- Gläsern: Grundglas 0/ALS ohne Eisenzugabe Glas und Gläser mit 9 Ma.% Eisen.	71
Bild 4.16: Eindringkurven für oxidierend und reduzierend (R) geschmolzenes ALS- Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 (Austausch mit Al_2O_3) im Vergleich zu Grundglas.	72
Bild 4.17: Eindringkurven für oxidierend und reduzierend (R) geschmolzenes ALS- Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 (Austausch mit CaO/MgO) im Vergleich zu Grundglas.	72
Bild 4.18: Eindringkurven für oxidierend und reduzierend (R) geschmolzenes ALS-Glas mit 9 Ma.% Fe_2O_3 (Austausch mit SiO_2) im Vergleich zu Grundglas.	73
Bild 4.19: Mikrohärte der AES- und ALS- Gläser in Abhängigkeit von der Eisenkonzentration.....	74
Bild 4.20: Röntgendiffraktogramme der Proben 0/AES, 9AES und 9R/AES und die Zuordnung der kristallinen Phasen: D-Devitrit; W-Wollastonit; Q- Cristobalit.....	78
Bild 4.21: Kristallit 1 - Wollastonitnadeln; Kristallit 2 – Cristobalit.	79
Bild 4.22: REM-Aufnahme der Devitritkristalle.....	80
Bild 4.23: REM-Aufnahme der Wollastonitkristalle.....	80
Bild 4.24: Röntgendiffraktogramme der Proben 0/ALS, 9/Al, 9/CaMg , 9/Si und die Zuordnung der kristallinen Phasen: Di-Diopsid; A-Anorthit; M- Magnetit.	83
Bild 4.25: Röntgendiffraktogramme der Proben 9R/Al, 9R/CaMg, 9R/Si und die Zuordnung der kristallinen Phasen: Di-Diopsid; A-Anorthit; C- Cordierit; F-Forsterit.	84

Bild 4.26: Diopsidkristalle.	85
Bild 4.27: Anorthitkristalle. Magnetit - helle Punkte in dem oberen Teil des Bildes.	85
Bild 4.28: Wollastonitkristalline (in polarisiertem Licht)	86
Bild 4.29: Diopsidkristalline (in polarisiertem Licht)	86
Bild 4.30: Anorthitkristalline (in polarisiertem Licht)	86
Bild 4.31: Elektrischer Widerstand r der AES- Gläser mit 0 und 9 Ma % Fe_2O_3 oxidierend und reduzierend geschmolzen.....	88
Bild 4.32: Elektrischer Widerstand r ALS- Gläser mit 0 und 9 Ma % Fe_2O_3	89

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Ionenradius, Feldstärke und Bindungsenergie zum Sauerstoff einiger Elemente [6, 7]	8
Tabelle 1.2: Typische Bereiche von Isomerieverschiebung (I.S.) relativ zu dem Fe in Gläsern als Funktion der Koordinationszahl (KZ)	11
Tabelle 2.1: Theoretische Glaszusammensetzungen der Alkali-Erdalkalisilikatgläser in Ma.%	16
Tabelle 2.2: Theoretische Glaszusammensetzungen der Alumosilikatgläser in Ma.%..	16
Tabelle 2.3: Zusammensetzungen der untersuchten eisenhaltigen Alkali-Erdalkalisilikatgläser (AES), Syntheseangaben in Ma.%.	17
Tabelle 2.4: Zusammensetzungen der untersuchten eisenhaltigen Alumosilikatgläser (ALS), Syntheseangaben in Ma.%.	17
Tabelle 2.5: Elektronenkonfigurationen des Eisens im high-spin Zustand.	21
Tabelle 2.6: Zusammenstellung gebräuchlicher Viskositätspunkte.....	28
Tabelle 3.1: Vergleich der chemisch-analytisch und mittels Mössbauer-Spektroskopie erhaltenen Werte von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in % bei AES- Gläsern.....	41
Tabelle 3.2: Vergleich der chemisch-analytisch und mittels Mössbauer-Effekt erhaltenen Werte von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in % bei Alumosilikatgläsern.	41
Tabelle 3.3: Isomerieverschiebung - δ , Quadrupolaufspaltung- ΔE , Linienbreite- Γ und Koordinationszahl - KZ bei Alkali- Erdalkalisilikatgläsern.....	46
Tabelle 3.4: Isomerieverschiebung- δ , Quadrupolaufspaltung- ΔE , Linienbreite- Γ und Koordinationszahl- KZ bei Alumosilikatgläsern.....	46
Tabelle 4.1: Einsinkpunktttemperatur der Gläser aus dem ALS-System; des Grundglases und der Proben mit 2 Ma.% Fe_2O_3	57
Tabelle 4.2: Temperatur der Viskosität 10^2 Pas der Gläser aus dem ALS-System (Bestimmung nach der Einsinkpunktmethode).	58
Tabelle 4.3: Längenausdehnungskoeffizienten der AES- Gläser: $\alpha \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$	68
Tabelle 4.4: Längenausdehnungskoeffizienten der ALS- Gläser : $\alpha \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$	68
Tabelle 4.5: Dichte der reduzierend und oxidierend geschmolzenen AES- Gläser (0,001; ρ in g/cm^3).....	74
Tabelle 4.6: Dichte der reduzierend und oxidierend geschmolzenen ALS- Gläser (0,001; ρ in g/cm^3).....	75
Tabelle 4.7: Liquidustemperatur (T_{Lq}) und Maximum der Kristallisation (T_{max}) in °C der reduzierend (R) und oxidierend geschmolzenen AES- Gläser.....	77
Tabelle 4.8: Liquidustemperatur (T_{Lq}) und Maximum der Kristallisation (T_{max}) in °C der reduzierend (R) und oxidierend geschmolzenen ALS- Gläser.	81
Tabelle 5.1 Modell (Grad des Polynoms).....	93
Tabelle 5.2: Koeffizienten ausgewählter Eigenschaften für AES- Gläser.	96
Tabelle 5.3: Schätzungswerte der Transformationstemperatur (T_g) in °C	97
Tabelle 5.4: Schätzungswerte der Einsinktemperatur (T_E) in °C	98
Tabelle 5.5: Schätzungswerte der Liquidustemperatur (T_{Lq}) in °C	99
Tabelle 5.6: Schätzungswerte der Ausdehnungskoeffizienten in $\alpha \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$	100
Tabelle 5.7: Koeffizienten ausgewählter Eigenschaften für ALS- Gläser.	103
Tabelle 5.8: Schätzungswerte der Transformationstemperatur in °C	104
Tabelle 5.9: Schätzungswerte der Ausdehnungskoeffizienten in $\alpha \cdot 10^{-6} (\text{K}^{-1})$	105
Tabelle 5.10: Schätzungswerte der Dichte in g/cm^3	106
Tabelle 5.11: Schätzungswerte der Liquidustemperatur in °C	107