

DK 541.123.012.5:548.51:666.1.038.8:541.123.3:546.33-31:546.824-31:546.284-31

Entmischung und Kristallisation in Gläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ *)Von GERHARD BAYER**), Zürich, OTTO W. FLÖRKE, Bochum, WOLFGANG HOFFMANN und HANS-JÖRG SCHEEL, Zürich
(Mitteilung aus dem Institut für Kristallographie und Petrographie der ETH, Zürich)

(Eingegangen am 11. Januar 1966)

In Gläsern des Systems $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ werden elektronenmikroskopisch Entmischung und Entmischungstentenz verfolgt. Dabei lassen sich zwei Gebiete der Nichtmischbarkeit abgrenzen. Sie stehen in eindeutigem Zusammenhang mit den bekannten Entmischungsbereichen in den binären Randsystemen $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ und $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$. Entsprechend ist TiO_2 nur in einem Gebiet des ternären Systems maßgebend für die Entmischung. Als unmittelbare Folge der Entmischung bilden sich metastabil TiO_2 -reiche Sphärolithe, an deren Grenzflächen heterogene Keimbildung für die Hauptkristallisation des Glases direkt beobachtet wird. Primär- und Hauptkristallisation wurden mit röntgenografischen Methoden, mit Elektronenbeugung und elektronenmikroskopisch untersucht. Die auftretenden Verbindungen werden kristallografisch charakterisiert. Am Aufbau der für den Kristallisationsablauf wichtigen Primärphase ist dreiwertiges Titan beteiligt, das bei hohen Temperaturen in den Glasschmelzen gebildet wird.

Das untersuchte System läßt die besondere Rolle des TiO_2 als „Keimbildner“ in Glaskeramiksystemen erkennen.**1. Einleitung und Problemstellung**

Seit etwa einem Jahrzehnt haben feinkristalline keramische Produkte, die durch Kristallisation von Gläsern erzeugt werden, große technische Bedeutung erlangt. Von besonderem Interesse ist dabei für die Forschung die Frage, wie der Kristallisationsvorgang beeinflusst werden kann¹⁾. Vor allem können einerseits durch Schwermetallzusätze, insbesondere zu fotosensitiven Gläsern (STOOKEY [1], [2], RINDONE [3]), andererseits durch Oxid-, Fluorid- oder Schwermetallsulfidzusätze zu Silicatglasschmelzen (STOOKEY [1], [4], [5], VOGEL und GERTH [6], HINZ und KUNTH [7], LUNGU und POPESCU-HAS [8], LÖCSEI [9]) beim Tempern des Glases in einem gewissen Bereich unterhalb der Liquidustemperatur durch Ausscheidungen innere Grenzflächen erzeugt werden. Heterogene Keimbildung an diesen Grenzflächen leitet dann die Hauptkristallisation in gewünschter Weise ein (OHLBERG, GOLOB und STRICKLER [10]).

Unter den Oxidzusätzen ist offenbar TiO_2 als sogenannter „Nukleator“ besonders geeignet. In zahlreichen

Arbeiten (z. B. von HILLIG [11], OHLBERG, GOLOB und STRICKLER [10], HINZ und KUNTH [7]) werden für dieses Verhalten des TiO_2 unter anderem folgende Erklärungen angeführt:

1. TiO_2 ist in Silicatglasschmelzen bei genügend hohen Temperaturen verhältnismäßig leicht löslich.
2. Mit sinkender Temperatur kann in einem gewissen Bereich des Glassystems die Grenze der Mischbarkeit überschritten werden, und es können dennoch bei genügend schnellem Abkühlen scheinbar homogene Gläser erhalten werden. Bei nachfolgender Wärmebehandlung in einem bestimmten Bereich unterhalb der Liquidustemperatur kann es infolge der hohen Viskosität zu einer feindispersen Segregation anstelle einer vollständigen Entmischung kommen.
3. An den so erzeugten inneren Grenzflächen wäre die Möglichkeit der heterogenen Keimbildung für die Kristallisation des Restglases gegeben. Die entmischten Bezirke können zunächst sowohl glasig als auch schon kristallin sein.

Schon die Frage, wann man in Gläsern von Entmischung sprechen kann, ist offenbar nicht immer eindeutig zu entscheiden (ROY [12], VOGEL [13], DIETZEL [14]). Die Autoren schließen sich dabei der Begriffsbildung von WONDRAUSCHEK [15] an. Danach soll von Entmischung nur dann gesprochen werden, wenn die Scheidung in zwei klar getrennte Gebiete beobachtet

*) Auszugsweise vorgetragen auf der Arbeitstagung Glas-Keramik der DGG und DKG am 28. bis 29. Oktober 1964 in Würzburg.

**) Mitarbeiter der Owens-Illinois Glass Co., Toledo.

¹⁾ Aus der großen Zahl einschlägiger Arbeiten können hier nur wenige zitiert werden, in denen sich weitere Zitate finden. Besonders sei auf das Sammelwerk: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus, (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1962. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 30.], hingewiesen.

werden kann oder wenn man sicher ist, daß dies nach genügend langem Warten eintritt. Statistische Überlegungen haben nämlich gezeigt, daß bereits die zufällige Verteilung der Glaskomponenten ein überraschend inhomogenes Bild ergibt. Eine gewisse statistische Breite läßt dabei durchaus noch inhomogenere Verteilungen zu. Der Übergang von solchen statistischen Verteilungen über „Ballungstendenzen“ in Richtung auf eine Entmischung hin kann in weiten Grenzen fließend sein. Zwischen einer solchen „Entmischungstendenz“ und Entmischung läßt sich keine scharfe Grenze ziehen. Von vielen anderen Verfassern (z. B. OHLBERG, GOLOB und STRICKLER [10], VOGEL und GERTH [6]) wurden unter anderem in Silicat- und Fluoridgläsern tröpfchenförmige Ausscheidungen von solcher Größe beobachtet, daß Entmischung als sicher angenommen werden kann. Daß sich in solchen Fällen die Segregation nicht über das Tröpfchenstadium hinausentwickelt, kann verschiedene Ursachen haben. Sowohl starke Kristallisationsneigung eines entmischten Teiles oder einsetzende Kristallisation an den Grenzflächen der Tröpfchen als auch die hohe Viskosität des Glases können eine Vereinigung der Tröpfchen verhindern.

In ähnlichem Sinne sind die Überlegungen von ROY [12] hinsichtlich metastabiler Flüssigentmischung und Subsolidusnukleation in Glasschmelzen zu verstehen. In Systemen mit stabilem Zwei-Flüssigkeitsgebiet sind im unmittelbar angrenzenden Bereich häufig auch „subsolidus“ zwei Flüssigkeiten metastabil möglich. Seine Hypothese ist, daß sich die Struktur derartiger Schmelzen in Richtung auf das stabile Zwei-Flüssigkeitsgebiet hin kontinuierlich ändert, z. B. über 10 bis 100 Å große SiO_2 -reiche Bezirke in einer Matrix mit angereichertem Netzwerkänderer, ohne daß sich dabei schon Grenzflächen ausbilden. Je weiter man sich von dem stabilen Zwei-Flüssigkeitsgebiet entfernt, um so kleiner werden die Inhomogenitäten, d. h. um so homogener wird das Glas (im Sinne einer statistischen Verteilung).

Zur weiteren Begriffserklärung soll noch kurz auf die Keimbildung eingegangen werden. Im allgemeinen unterscheidet man zwischen homogener und heterogener Keimbildung. Homogene Keimbildung erfolgt bei Abwesenheit von Fremdpartikeln und Grenzflächen unter dem Einfluß statistischer Schwankungen von Konzentration und Konfiguration in der unterkühlten Schmelze. Heterogene Keimbildung erfolgt an Grenzflächen zwischen Bezirken verschiedener chemischer Zusammensetzung. Beide Fälle können jedoch nicht zuverlässig unterschieden werden, weil, wie bereits gesagt, in Glassystemen der Übergang von statistischer Verteilung der Glaskomponenten über Entmischungstendenzen bis hin zur Entmischung — und damit auch der Übergang von homogener zu heterogener Keimbildung — fließend ist; dennoch sollen die beiden Begriffe im folgenden verwendet werden, um die eindeutig an Grenzflächen eingeleitete Kristallisation von der weitgehend von Grenzflächen unabhängigen Kristallisation zu unterscheiden. STOOKEY [1] weist darauf hin, daß in den meisten Glassystemen (offenbar auch unter Ausschluß der fluiden Invertgläser) nicht die zu geringe Kristallisationsgeschwindigkeit, sondern die geringe Keimbildungsgeschwindigkeit die Kristallisation hindert. Zwar nimmt mit fallender Temperatur die Aktivierungsenergie der Keimbildung endliche Werte an, dafür

steigt aber auch die Viskosität im Glas so stark, daß die Aktivierungsenergie der Selbstdiffusion sehr groß wird. Bei den üblichen Abkühlungszeiten wird also keine ausreichende Keimbildungsgeschwindigkeit erreicht, d. h. mit homogener Keimbildung ist dann kaum zu rechnen. Heterogene Keimbildung hingegen kann zu zwei verschiedenen Arten der Kristallisation führen: Keimbildung an der Glasoberfläche führt zu einer nach dem Innern fortschreitenden Oberflächenkristallisation, Keimbildung an inneren Grenzflächen — z. B. an entmischten Teilchen — führt zu einer gleichmäßigen Innenkristallisation. Ist die Zahl der Keime sehr groß, dann kann im zuletzt genannten Fall eine sehr feinkörnige Kristallisation erzielt werden.

Die für den Kristallisationsablauf in Glaskeramiksyste men mit TiO_2 als „Nukleator“ so wichtigen Deutungen, wie sie einleitend genannt wurden, sind bisher nur an Hand von Einzeluntersuchungen an ausgewählten Gläsern entwickelt worden. Dabei wurde besonders gründlich die Kristallisation in Gläsern aus den Systemen $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ und $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur untersucht, wobei in Einzelfällen elektronenmikroskopisch Entmischungserscheinungen beobachtet werden konnten (STOOKEY [1], [5], OHLBERG, GOLOB und STRICKLER [10], HINZ und BAIBURT [16], HINZ und KUNTH [17]). Der Zusammenhang zwischen beiden Phänomenen Entmischung und Kristallisation wurde indessen noch nicht systematisch verfolgt. Insbesondere wurde die häufig in Röntgenaufnahmen nur schwach erkennbare Primärkristallisation zum Teil übersehen oder nicht ausreichend beschrieben und ihr Zusammenhang mit Entmischung und heterogener Keimbildung nicht erkannt. Eine Untersuchung, die sich über ein ganzes TiO_2 -haltiges Silicatsystem erstreckt, durch die Zusammenhänge eines infolge heterogener Keimbildung typischen Kristallisationsverhaltens mit einem Gebiet der Nichtmischbarkeit offensichtlich werden könnten, stand bisher ebenfalls noch aus und soll im folgenden behandelt werden.

Als Modellsystem für derartige Untersuchungen wurde das System $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ gewählt. Einerseits ist hier weitgehend mit niedrigen Schmelztemperaturen und einem großen Gebiet der Glasbildung zu rechnen, andererseits ist auf Grund des bekannten Entmischungsverhaltens in den binären Randsystemen $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ bzw. $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (KRACEK [18], WARREN und PINCUS [19], LEVIN und BLOCK [20], HAMMEL [21]²⁾, ROY [12], DE VRIES, ROY und OSBORN [22]) auch im ternären System ein ausgedehntes Gebiet der Nichtmischbarkeit zu erwarten. Zudem liegen in den binären Systemen $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ und $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ die beiden von ROY [12] im Hinblick auf Subsolidusnukleation diskutierten Fälle vor. Auch der Vergleich einiger Natrium-Titan-Silicatgläser mit einem Glas (chemische Zusammensetzung in Mol.-%: 12,5 MgO ; 30,5 Al_2O_3 ; 11,5 TiO_2 ; 45,5 SiO_2) des für die Herstellung von Glaskeramiken praktisch verwendeten Systems $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ ergab in Vorversuchen Hinweise auf gleichartiges

²⁾ Kürzlich wurde die Phasentrennung in SiO_2 -reichen Natriumsilicatgläsern auch von TRAN THACH-LAN durch elektronenmikroskopische Untersuchungen nachgewiesen (Vortrag auf dem Symposium on Glass Formation, Phase Equilibria, Nucleation and Crystal Growth in Sheffield, Januar 1965).

Kristallisationsverhalten in gewissen Gebieten beider Systeme. Die ursprünglich bräunlich gefärbten und homogen erscheinenden Gläser zeigten bei Wärmebehandlung im Gradientenofen alle Übergänge von glasig über Blaufärbung infolge von Tyndall-Streuung bis zu graublau opakem Aussehen. Die porzellanartig weißen Endprodukte, die beim Nachtempern bei höheren Temperaturen erhalten wurden, hatten äußerst feinkristallines Gefüge. Röntgenografisch waren bereits beim Auftreten der ersten schwachen Lichtstreuung metastabile kristalline Primärphasen nachweisbar, die infolge des Kristallitgrößeneffektes diffuse Interferenzen zeigten.

Die Hauptprobleme, die in dieser Arbeit behandelt werden sollen, sind also der Nachweis von Entmischungsercheinungen im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ und deren Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung,

von Zeit und Temperatur, der Nachweis heterogener Keimbildung für die nachfolgende Hauptkristallisation und deren Abhängigkeit von Zeit und Temperatur sowie auch die Untersuchung der kristallinen Primärphasen und deren Beziehungen zur Entmischung und zur Hauptkristallisation.

2. Experimenteller Teil

2.1. Herstellung und Behandlung der Gläser

In Tabelle 1 und in Bild 1 sind alle untersuchten Gläser zusammengestellt; die Angaben in Mol-% beziehen sich auf die Einwaage. Die Versätze wurden in Platin-Rhodium-Tiegeln in einem MoSi_2 (Super-Kanthal)-Ofen an Luft geschmolzen. Es wurde bei möglichst niedriger Temperatur während etwa 12 h eingeschmolzen, dann die Temperatur erhöht, mit einem Pt-Stab mehrmals gerührt und das blanke Glas in eine kalte Stahlform ausgegossen. Zusammensetzungen, die rasch kristallisierten, wurden zwischen kalten Stahlplatten ausgepreßt und damit rasch abgeschreckt. Konnten bestimmte Gläser durch Rühren allein nicht homogen erhalten werden, so wurden sie nach dem Ausgießen zerstoßen und erneut geschmolzen.

Mit steigendem TiO_2 -Gehalt sank allgemein die Fähigkeit zur Glasbildung. Deshalb sind in Bild 1 in der titanoxidreichen Ecke keine Glaszusammensetzungen mehr eingetragen. Zum Zweistoffsystem $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ hin steigen die Schmelztemperaturen stark an, so daß auch hier keine Gläser mehr erschmolzen wurden. Schließlich war ein großer Bereich des Systems bereits durch HAMILTON und CLEEK [23] untersucht worden, so daß in diesem Gebiet nur Gläser hergestellt wurden, die für das Entmischungsproblem interessant waren.

Je nach Zusammensetzung lagen die Schmelztemperaturen zwischen 1200 und 1600 °C. Mit der Schmelztemperatur und auch mit der Zusammensetzung variierte die Farbe. Neben farblosen Gläsern wurden alle Übergänge zu Gelb und dunklem Braun erhalten. Glas 3437 war als einziges in dünnen Schichten violett gefärbt, in dicken Schichten aber schwarz.

Tabelle 1. Zusammensetzung, maximale Schmelztemperatur $T_{s(\max)}$ und Farbe der untersuchten Gläser

Glas Nr.	Zusammensetzung in Mol-% Einwaage			$T_{s(\max)}$ in °C	Farbe
	Na_2O	TiO_2	SiO_2		
2001	33,33	—	66,67	1450	farblos
2018	30	20	50	1450	gelblich
2026	50	—	50	1450	farblos
2027	19,5	—	80,5	1450	farblos
2031	18,9	2,9	78,2	1550	farblos
3015	20	40	40	1500	braun
3017	25	25	50	1450	gelblich
3022	16,67	16,67	66,67	1550	gelblich
3026	14,29	28,57	57,14	1500	braun
3028	11,11	22,22	66,67	1500	hellbraun s. a. 3081
3031	18,18	54,54	27,27	1600	braun*)
3034	8	20	72	1600	braun
3036	13,33	20	66,67	1550	braun
3042	8,33	25	66,67	1600	dunkelbraun
3052	20	60	20	1500	hellbraun*)
3056	33,33	33,33	33,33	1450	farblos
3057	12,5	12,5	75	1600	hellbraun
3064	16,67	33,33	50	1550	braun
3071	12,5	20,83	66,67	1550	hellbraun
3073	9,53	23,80	66,67	1550	braun
3076	14,28	19,05	66,67	1500	hellbraun
3081	11,11	22,22	66,67	1450	bräunlich s. a. 3028
3082	7	26,33	66,67	1500	braun
3083	20	30	50	1450	hellgelb
3084	18	32	50	1500	braun
3085	13,4	31,8	54,8	1500	braun
3086	15	35	50	1500	hellbraun
3090	17,7	25	57,3	1500	honiggelb
3091	25	35	40	1350	bernsteingelb
3092	20	46,67	33,33	1350	bräunlich*)
3093	25	41,67	33,33	1300	bernsteingelb*)
3094	30	50	20	1350	gelblich*)
3095	25	55	20	1350	bräunlich*)
3096	25	48	27	1300	bernsteingelb*)
3097	20	35	45	1400	hellgelb*)
3098	15	40	45	1400	dunkelbraun*)
3099	25	30	45	1500	braungelb
3100	10	18	72	1500	bräunlich
3101	15	13	72	1500	hellgelb
3102	10	15	75	1550	hellbraun
3104	35	45	20	1200	gelblich*)
3105	30	43	27	1400	honiggelb*)
3106	28,33	38,33	33,33	1200	hellgelb*)
3107	40	40	20	1200	honiggelb*)
3108	35	38	27	1200	gelb
3109	30	30	40	1400	gelb
3111	15	5	80	1550	farblos
3113	15	—	85	1500	farblos
3435	10	10	80	1550	schwarzbraun OI
3436	10	5	85	1550	bräunlich OI
3437	5	10	85	1550	schwarz OI
3438	5	5	90	1550	braun OI

*) kristallisiert leicht.

OI = von der Firma Owens-Illinois, Toledo, freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

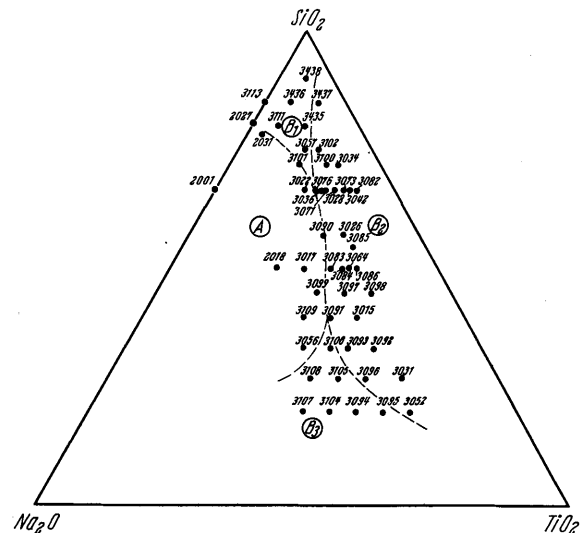


Bild 1. System $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$: Zusammensetzung der untersuchten Gläser; Bereiche (A, B₁, B₂) mit verschiedenem Kristallisationsverhalten.

An diesen Gläsern sollten durch Elektronenmikroskopie, Elektronenbeugung und röntgenografisch der Entmischungsvorgang, die Primärkristallisation beim Abkühlen und Aufheizen sowie die Hauptkristallisation in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur verfolgt werden.

- a. Zur Beobachtung des Entmischungsvorganges wurden Glasstücke in einem Temperaturbereich, in dem durch Auftreten von Tyndall-Streuung mit dem Einsetzen der Entmischung zu rechnen war, getempert. Dabei wurde sowohl die Dauer der Wärmebehandlung (bei jeweils konstanter Temperatur) als auch die Temperatur (bei jeweils konstanter Tempordauer) variiert.
- b. Die Primärkristallisation wurde einerseits durch sehr langsames Abkühlen der Glasschmelzen, andererseits durch isotherme Wärmebehandlung bei Temperaturen zwischen etwa 600 und 800 °C eingeleitet. Die Temperatur/Zeit-Bedingungen, die in den verschiedenen Gläsern zur ersten röntgenografisch nachweisbaren Kristallisation führten, wurden in einem Temperaturgradienten-Ofen ermittelt.
- c. Schließlich wurden alle Gläser bei 675 °C je 20 und 100 h und bei 750 °C und 850 °C je 1 und 100 h getempert. Dadurch sollte die Hauptkristallisation in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit ermittelt werden. Die Glasproben wurden in Stücken von etwa 5 × 5 × 10 mm Größe auf Platinblechen in einem Kanthalofen an Luft erhitzt. Nach dem Abschrecken wurden sie dann zunächst makro- und mikroskopisch auf Veränderungen geprüft.

2.2. Chemische Analysen

Die langen Schmelzzeiten machten die Kontrolle eventueller Verdampfungsverluste nötig. Deshalb wurden nach den von WEIBEL [24] beschriebenen Schnellmethoden für einige Gläser chemische Analysen durchgeführt. Si und Ti wurden kolorimetrisch, Na flammenfotometrisch bestimmt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 2. Sie zeigen, daß die Verdampfungsverluste nicht erheblich sind.

2.3. Röntgenuntersuchungen

Röntgenpulveraufnahmen wurden mit einer Nonius-Guinier-Kamera nach DE WOLFF mit Cu-Strahlung gemacht. In Proben mit Oberflächenkristallisation wurde die Oberfläche abgetrennt und zusätzlich für sich geröntgt. Für genaue Messungen von d-Werten wurden Pulverdiagramme mit einer AEG-Guinier-Kamera nach JAGODZINSKI aufgenommen. Als Eichsubstanz ist dabei den Proben Siliciumpulver beigemischt worden.

Im untersuchten Teil des Systems konnten die in Tabelle 3 zusammengefaßten kristallinen Verbindungen röntgenografisch identifiziert werden.

Vergleichende Versuche an kompakten und gepulverten Glasproben zeigten, daß unter den gleichen Temperatur/Zeit-Bedingungen nicht immer die gleichen Verbindungen kristallisierten, und daß die gepulverten Proben viel schneller kristallisierten. Einige Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Besonders auffällig ist danach, daß in gepulverten Proben Quarz bevorzugt kristallisiert und daß Narsarsukit, der in kompaktem Glas nur langsam entsteht, schnell und in großer Menge kristallisiert (auf ähnlich unterschiedliche Kristallisation

Tabelle 2. Chemische Analysen verschiedener Gläser im Vergleich zur Einwaage

Angaben in Gew.-%

Glas Nr.	Na ₂ O		TiO ₂		SiO ₂		Summe Ana-lyse
	Ein-waage	Ana-lyse	Ein-waage	Ana-lyse	Ein-waage	Ana-lyse	
3015	18,2	18,0	46,7	46,8	35,1	35,0	99,8
3017	23,7	23,2	30,5	30,0	45,8	46,3	99,5
3036	12,9	12,9	24,0	24,8	62,2	63,0	100,7
3042	7,9	7,5	30,7	30,8	61,4	61,6	99,9
3064	15,4	15,0	39,8	39,6	44,8	44,0	98,6
3071	12,0	11,8	25,9	27,0	62,1	60,5	99,3
3073	9,1	8,6	29,3	31,2	61,6	59,6	99,4
3076	13,8	13,4	23,8	24,3	62,4	62,0	99,7
3081	10,7	10,6	27,5	27,0	61,8	62,0	99,6
3082	6,6	6,4	32,2	30,0	61,2	63,1	99,5
3435	10,0	10,0	12,8	12,5	77,2	—*)	
3436	10,1	10,2	6,5	6,7	83,4	—*)	
3437	5,0	5,0	12,8	12,7	82,2	—*)	
3438	5,1	5,1	6,5	6,2	88,4	—*)	

*) Wegen des hohen SiO₂-Gehaltes wurde auf die SiO₂-Bestimmung verzichtet, weil sie mit zu großen Fehlern behaftet wäre.

Tabelle 3. Röntgenografisch identifizierte Verbindungen im untersuchten Teil des Systems Na₂O-TiO₂-SiO₂

Phase	Verbindung	Bezeichnung	
Na ₂ TiSi ₄ O ₁₁	Narsarsukit	I	
Na ₂ Ti ₃ O ₇		NT ₃	
Na ₂ TiO ₃		NT	
Na ₂ Ti ₄ O ₁₃		NT ₆	
α-Na ₂ Si ₂ O ₅		NS ₂	
TiO ₂		R	
TiO ₂		Anatas	A
SiO ₂		Quarz	Qu
SiO ₂		Cristobalit	C
SiO ₂		Tridymit	Tr
Phase II ₁	Na _x TiO ₂ -Typ	II ₁	
Phase II ₂	Na _x TiO ₂ -Typ	II ₂	
Phase V	Zusammensetzung noch unbekannt	V	
Phase IX	wahrscheinlich Na ₂ TiSiO ₅	IX	
Phase XII	Zusammensetzung noch unbekannt	XII	

Tabelle 4. Kristallisation von Na₂O-TiO₂-SiO₂-Gläsern bei gleicher Temperatur-Zeit-Behandlung (675 °C/20 h) in gepulverten und kompakten Proben

Glas Nr.	Zusammensetzung in Mol.-%			röntgenografisch identifizierte Verbindungen*)	
	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂	in gepulverten Proben (< 50 μm)	in kompakten Proben
3438	5	5	90	C(s), I(m), Qu(m)	C(m)
3436	10	5	85	C(s), Qu(ms), I(m)	C(s)
3437	5	10	85	C(s), I(mw), Qu(w), II(w)	II(m), C(m)
3111	15	5	80	C(s), I(m), Qu(mw)	C(m)
3435	10	10	80	C(ms), Qu(m), I(m)	C(m)
3057	12,5	12,5	75	I(s), C(s), Qu(ww)	I(m), C(w)
3102	10	15	75	I(s), C(m), Qu(w)	I(w), C(ww)
3101	15	13	72	I(m), C(w), Qu(w)	C(w), I(ww)
3100	10	18	72	C(s), I(m), II(w), Qu(w)	II(w)
3034	8	20	72	C(s), I(m), II(m), Qu(ww)	C(m), II(w), I(ww)

*) Bezeichnungen siehe Tabelle 3.

s = stark w = wenig
m = mittelstark ww = angedeutet

von Anatas und Rutil z. B. im Glas 3028 wird weiter unten eingegangen). Um zu vermeiden, daß die stabile Hauptkristallisation den besonders interessanten Bereich der metastabilen Erstkristallisation überdeckt, wurden alle Temperversuche an kompakten Glasstücken durchgeführt.

Ganz allgemein stellt sich das Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im untersuchten Teil des Systems folgendermaßen dar: Das System läßt sich in zwei Hauptgebiete unterschiedlicher Kristallisation einteilen (siehe Bild 1). Die Gläser im Bereich A zeigen nur Kristallisation von der Oberfläche her oder bleiben bis zum Erweichen glasig. Die durchkristallisierten Körper sind grobkristallin. In den Bereichen B zeigen die Gläser zuerst im Innern Ausscheidungen, die sich entweder durch Tyndall-Effekt oder durch milchige Trübung zu erkennen geben. Im SiO_2 -reichen Teil des Bereichs B kann daneben auch Oberflächenkristallisation auftreten.

Im Gebiet B lassen sich drei weitere Untergebiete einteilen:

B_1 : Alle Gläser zeigen starke Oberflächenkristallisation. Das Innere ist zwar getrübt und zeigt starken Tyndall-Effekt, gibt aber noch keine Röntgeninterferenzen. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich hier um eine Glas-Glas-Entmischung handelt, die nicht unmittelbar mit einer Kristallisation verbunden ist. Die durchkristallisierten Körper sind in diesem Gebiet häufig grobkristallin.

B_2 : Gleichzeitig mit dem Auftreten des Tyndall-Effekts ist auch röntgenografisch eine kristalline Primärphase nachweisbar (Phase II). Die SiO_2 -reichen Gläser zeigen auch in diesem Gebiet Oberflächenkristallisation. Die durchkristallisierten Körper haben porzellanartig dichtes Aussehen.

B_3 : Die Kristallisationstendenz ist sehr stark: Die zu Beginn im Innern auftretende Trübung ist immer schon von der röntgenografisch nachweisbaren Kristallisation verschiedener Titanate begleitet. Oberflächenkristallisation wird nicht beobachtet. Die durchkristallisierten Körper sind vielfach grobkristallin.

Tabelle 5. Primärkristallisation im System $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ beim Aufheizen der Gläser

Glas Nr.	Zusammensetzung in Mol-%			Wärmebehandlung		Bemerkungen	röntgenografisch identifizierte Verbindungen	
	Na_2O	TiO_2	SiO_2	Temp. in °C	Zeit in h			
3438	5	5	90	800	1	du, Ty	+	C(m)
3113	15	0	85	800	2	du	—	C(s)
3436	10	5	85	800	1	du, Ty	+	C(s)
3437	5	10	85	800	$\frac{2}{3}$	du, Ty, blau	—	II(m), C(ww)
3111	15	5	80	750	1	gl, Ty	+	C(w)
3435	10	10	80	800	$\frac{2}{3}$	du, Ty	+	C(m)
2031	18,9	2,9	78,2	730	2	gl	+	C(m)
3057	12,5	12,5	75	730	2	du, Ty	+	C(ww)
3102	10	15	75	675	100	du, Ty	+	C(m), II(w)
3101	15	13	72	760	1,5	gl	+	C(m), I(ww)
3100	10	18	72	675	20	du, Ty	+	II(m), C(w), I(w)
3034	8	20	72	750	1	du, Ty	+	II(m), C(m)
3022	16,67	16,67	66,67	675	100	gl	+	I(s)
3076	14,28	19,05	66,67	675	20	teilweise kristallisiert	++	II(ww), C(ww)
3036	13,33	20	66,67	675	20	gl	++	I(w), II(ww), C(ww)
3071	12,5	20,83	66,67	675	2	du, Ty	—	II(w)
3028	11,11	22,22	66,67	710	1	du, Ty, blau	—	II(w)
3073	9,53	23,8	66,67	650	2	du, Ty	—	II(m)
3042	8,33	25	66,67	670	2	du, Ty, blau	—	II(m)
3082	7,0	26,33	66,67	750	1	du, Ty	—	II(m), C(m)
3090	17,7	25	57,3	675	20	du, schl	—	I(m)
3026	14,29	28,57	57,14	650	2	du	—	II(ww)
3085	13,4	31,8	54,8	675	20	du	—	II(m), I(w)
2018	30	20	50	750	1	gl	++	V(w), IX(ww)
3017	25	25	50	675	20	gl	+	V(s)
3083	20	30	50	675	20	du, schl	—	II(m), NT ₆ (m), I(w)
3084	18	32	50	600	16	du	—	II(ww)
3064	16,67	33,33	50	625	2	du, Ty	—	II(w)
3086	15	35	50	625	$\frac{1}{2}$	du, Ty	—	II(w)
3099	25	30	45	675	20	gl	++	V(s), IX(w)
3097	20	35	45	700	$\frac{2}{3}$	du	—	II(w)
3098	15	40	45	660	2	du, Ty	—	II(m)
3109	30	30	40	750	1	gl	++	IX(s)
3091	25	35	40	640	16	opak	++	V(m), II(w)
3015	20	40	40	590	6	du, Ty	—	II(m)
3056	33,33	33,33	33,33	675	20	opak, grob	—	IX(s)
3106	28,33	38,33	33,33	625	$\frac{1}{2}$	du	—	XII(ww)
3093	25	41,67	33,33	680	$\frac{1}{2}$	opak	—	II(m), NT ₆ (?)
3092	20	46,67	33,33	580	115	du, Ty	—	II(s)
3108	35	38	27	610	1,5	opak	—	IX(m), ?
3105	30	43	27	675	20	opak	—	IX(m), XII(ww)
3096	25	48	27	575	2,5	du, Ty	—	II(w), XII(ww)
3031	18,18	54,54	27,27	650	2,5	du, Ty	—	II(m)
3107	40	40	20	610	1,5	opak	—	IX(m), ?
3104	35	45	20	610	1,5	opak	—	IX(m), ?
3094	30	50	20	625	$\frac{1}{2}$	du, Ty	—	IX(m)
3095	25	55	20	600	$\frac{1}{2}$	du	—	XII(m)
3052	20	60	20	650	2,5	du	—	II(w)

du = durchscheinend
Ty = Tyndall-Effekt
gl = glasig

— = keine Oberflächenkristallisation
? = nicht zugeordnete Interferenzen
s = stark

schl = schlierig
grob = grobkristallin
+ = Oberflächenkristallisation

m = mittelstark
w = wenig
ww = angedeutet

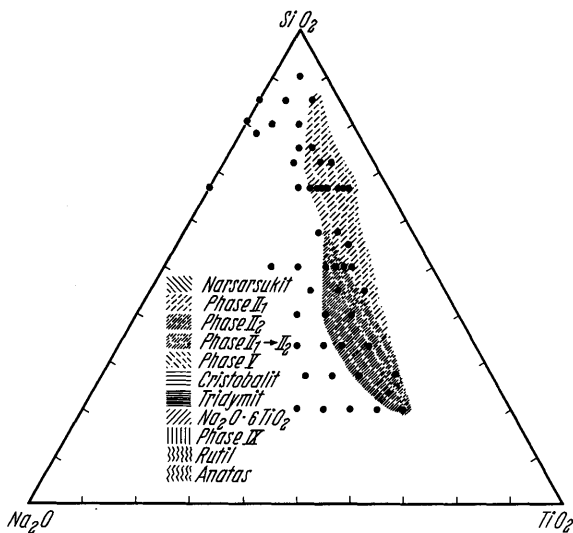


Bild 2. Primärkristallisation der Phase II im Gebiet B_2 beim Aufheizen der Gläser.

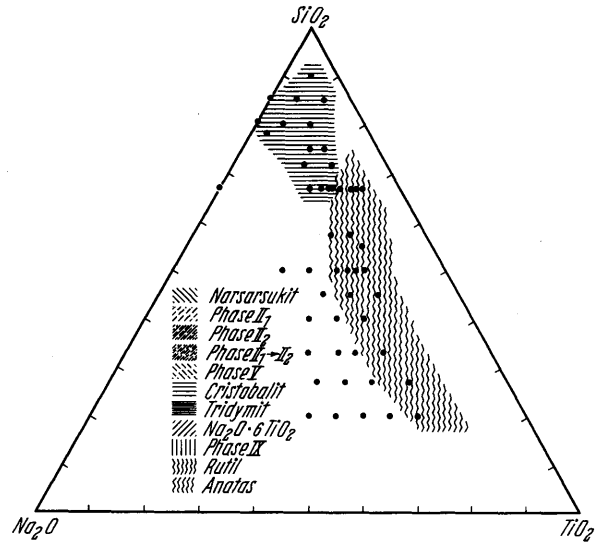


Bild 3. Primärkristallisation von Rutil und Cristobalit beim Abkühlen der Glasschmelzen.

Die Ergebnisse der röntgenografischen Untersuchungen sind in den folgenden Tabellen und Bildern zusammengestellt. Tabelle 5 zeigt die Primärkristallisation beim Aufheizen der Gläser, die in erster Linie durch das Auftreten der Phase II gekennzeichnet ist (Bild 2). Die beim Abkühlen der Schmelze zuerst ausgeschiedenen kristallinen Verbindungen — in einem großen Bereich des Systems Rutil — sind in Tabelle 6 und Bild 3 aufgeführt. Schließlich sind die Kristallisationsversuche, durch welche die Hauptkristallisation in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit verfolgt werden sollte, in Tabelle 7 und Bild 4 (S. 248—250) zusammengefaßt.

Im folgenden sollen die nach den verschiedenen Wärmebehandlungen beobachteten kristallinen Phasen diskutiert werden.

2.3.1. Phase II

Im Gebiet B_2 kristallisiert in Abhängigkeit vom Chemismus die Primärphase II in zwei deutlich verschiedenen Zusammensetzungen, die sich durch Linienverschiebung (siehe Tabelle 8, S. 250) in den Röntgenaufnahmen zu erkennen geben. In Bild 2 sind diese beiden Bereiche, die durch einen Übergangsbereich miteinander verbunden sind, im ternären Diagramm angegeben. Phase II_1 tritt bei Na_2O -ärmeren Gläsern auf, Phase II_2 bei den Na_2O -reicheren (siehe z. B. Bild 2 und Bild 4). In Tabelle 8 sind die d -Werte beider Phasen einander gegenübergestellt. Weil die Interferenzen der Phase II in den Gläsern sehr diffus sind, werden für die d -Werte nur zwei Stellen nach dem Komma angegeben.

Die Primärphase II erwies sich auf Grund der Röntgenaufnahmen als monoklin und isostrukturell sowohl mit dem neuen Mineral Freudenbergit, $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (FRENZEL [25], BAYER und HOFFMANN [26]), als auch mit der Natrium-Titanoxid-Bronze Na_xTiO_2 (ANDERSSON und WADSLEY [27]) und dem AlNbO_4 (PEDERSEN [28]). Von BAYER und HOFFMANN [26] konnten eine große Zahl von Verbindungen dieses Typs synthetisiert werden; z. B. konnten an Stelle des Eisens in Freudenbergit die 3- bzw. 2wertigen Ionen der Elemente Al, Ti, Cr, Ga, Mg, Co, Ni, Zn eingebaut werden.

Tabelle 6. Primärkristallisation im System $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ beim Abkühlen der Gläser

Glas Nr.	Zusammensetzung in Mol-%			Kristallisation		Röntgenografisch identifizierte Verbindungen ¹⁾
	Na_2O	TiO_2	SiO_2	Temp. in °C	Zeit in h	
3113	15	0	85	1340	24	C
2027	20	0	80	1100	8	C
3057	12,5	12,5	75	1250	60	C
3102	10	15	75	1300	100	C
3100	10	18	72	1300	24	C, Tr
3034	8	20	72	1350	45	R, C, Tr
2001	33,33	0	66,67	850	20	$\alpha\text{-NS}_2$
3022	16,67	16,67	66,67	1020	120	C
3076	14,28	19,05	66,67	1060	40	R, C
3036	13,33	20	66,67	1100	24	R, C, Tr
3071	12,5	20,83	66,67	1160	20	R, C, Tr
3081	11,11	22,22	66,67	1300	15	R
3073	9,53	23,8	66,67	1320 ²⁾	15	R
3042	8,33	25	66,67	1350 ²⁾	12	R
3090	17,7	25	57,3	1150	40	R
3026	14,29	28,57	57,14	1200	40	R
3085	13,4	31,8	54,8	1300	14	R
2018	30	20	50	850	24	IX
3017	25	25	50	900	60	NT_6
				-920		
3083	20	30	50	1050 ²⁾	40	R
3086	15	35	50	1300	40	R
3097	20	35	45	1130	40	R
3091	25	35	40	1060	20	NT_6
3015	20	40	40	1200 ²⁾	15	R
3056	33,33	33,33	33,33	940	15	IX
3106	28,33	38,33	33,33	1050	40	NT_6
3093	25	41,57	33,33	1110	24	NT_6
3092	20	46,67	33,33	1140 ³⁾	40	R
3108	35	38	27	930	15	NT_3
3105	30	43	27	980 ²⁾	20	NT_6
3096	25	48	27	1150 ²⁾	70	NT_6
3031	18,18	54,54	27,27	³⁾		R
3107	40	40	20	910	40	$\text{NT}, \text{NT}_3, ?$
3094	30	50	20	1050	20	NT_3, NT_6
3095	25	55	20	1200	12	NT_6
3052	20	60	20	³⁾		R

¹⁾ Bezeichnungen siehe Tabelle 3.

²⁾ ungefähre Temperatur.

³⁾ kristallisiert bereits beim Ausgießen.

Außerdem wurden von allen diesen Verbindungen in weiten Grenzen nichtstöchiometrische Zusammensetzungen hergestellt. Für die Primärphase II kommt der Einbau dreiwertigen Titans in Frage. Synthesversuche mit Si waren erfolglos. Außerdem ist der Einbau von Si^{4+}

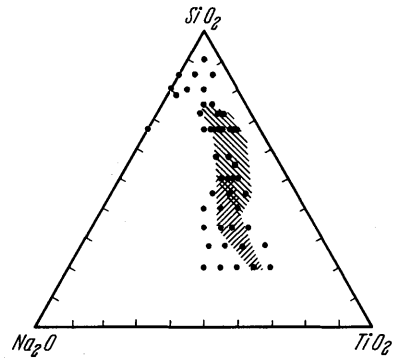
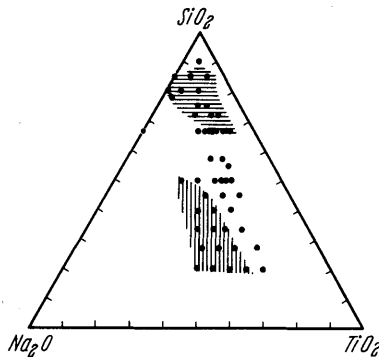
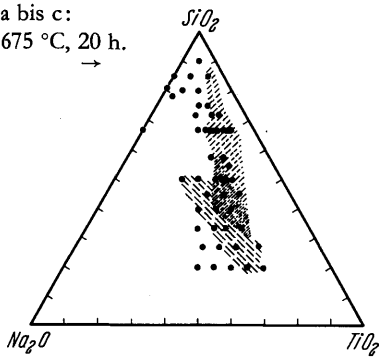
Tabelle 7. Kristallisation von Na₂O-TiO₂-SiO₂-Gläsern bei verschiedener Temperatur-Zeit-Behandlung¹⁾

Glas Nr.	Zusammensetzung in Mol-%			675 °C/20 h	675 °C/100 h	750 °C/1 h	750 °C/100 h	850 °C/1 h	850 °C/100 h
	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂						
3438	5	5	90	3)	C(s), I(m)	C(s)	C(s), I(m), Qu(w)	C(s)	Tr(s), I(ms)
3113	15	0	85	C(s)	C(s)	C(s)	Tr(s)	C(s)	Tr(s)
3436	10	5	85	C(s)	C(s)	C(s)	Tr(s), I(m), Qu(w)	C(s)	Tr(s), I(w)
3437	5	10	85	II(m), C(m)	C(s), I(m), II(m)	C(s), II(wm)	C(s), I(m), II(w)	C(s), A(m), R(w), II(ww)	C-Tr(s), I(m), A(w), R(w)
3111	15	5	80	C(s)	C(ms)	C(s)	Tr(s), I(ww)	C(s)	Tr(s)
3435	10	10	80	3)	C(s), I(w)	C(s)	C(s), I(ms)	C(s)	Tr(s), I(s)
2031	18,9	2,9	78,2	C(s)	C(s), NS ₂ (m)	C(ms)	Tr(s)	C(m)	Tr(s)
3057	12,5	12,5	75	I(s), C(s)	I(s), C(s)	C(ww)	I(s), C(m)	C(m)	I(s), Tr(m)
3102	10	15	75	C(s)	C(ww)	C(m), I(w)	C(s), I(s)	C(s), R(m)	I(s), Tr(s), R(m)
3101	15	13	78	C(m), I(m)	C(s), I(m)	C(m), I(w)	I(s), Tr(mw)	C(ms)	I(s), Tr(m)
3100	10	18	72	II(m), I(w), C(w)	I(m), C(m), II(w)	C(w)	C(s), I(m)	C(s), R(m), A(w)	I(s), Tr(m), R(ww)
3034	8	20	72	C(s), II(m), I(w)	C(s), I(m), II(w)	C(s), II(m)	I(s), C(s), II(w)	C(s), A(ms), R(w)	Tr(s), I(m), R(m)
3022	16,67	16,67	66,67	3)	I(s)	3)	I(s)	C(m)	I(s), Tr(w)
3076	14,28	19,05	66,67	II(ww)	II(m), II(w)	C(ww)	I(s), C(m)	C(m), R(m)	I(s), R(w)
3036	13,33	20	66,67	I(m), II(ww)	I(m), II(m)	3)	I(s), C(m), II(w)	C(s), R(m)	I(s), R(m), Tr(m)
3071	12,5	20,83	66,67	II(m), I(ww)	I(s), C(s), II(wm)	C(wm)	I(s), C(m), II(w)	C(s), R(m), A(w)	I(s), R(m), Tr(m)
3028	11,11	22,22	66,67	II(m), I(ww)	I(s), C(s), II(m)	II(m)	I(s), C(m), II(w)	C(s), A(s), R(ww)	T(s), I(m), R(m), A(w)
3073	9,53	23,8	66,67	C(s), II(m), I(w)	I(s), C(s), II(ms)	II(m), C(m)	I(ms), C(m), R(m), II(w)	C(s), A(s), R(m)	I(m), Tr(m), R(m)
3042	8,33	25	66,67	C(s), II(m), I(ww)	C(s), II(m), I(w)	II(m), C(m)	I(s), C(s), R(m)	C(s), R(s), A(w)	R(ms), Tr(m), I(m)
3082	7	26,33	66,67	C(s), II(m), I(w)	C(s), I(m), II(m)	II(m), C(m)	I(s), C(s), R(m)	C(s), R(s), A(w)	R(ms), Tr(m), I(ww)
3090	17,7	25	57,3	I(ww)	I(m), NT ₆ (wm), V(w)	R(w)	I(s), NT ₆ (m), R(w)	R(m), C(ww)	I(s), R(wm)
3026	14,29	28,57	57,14	II(m), I(ww)	I(m), II(m)	II(m), C(ww)	I(s), II(w), C(w), R(w)	A(m), R(m), C(w)	I(s), A(ww), R(ww), Tr(ww)
3085	13,4	31,8	54,8	II(m), I(w)	II(m), I(m)	II(m)	I(m), R(m), II(w), C(ww)	A(s), R(m)	I(s), R(s), A(m)
2018	30	20	50	V(m), NS ₂ (m), IX(m)	V(s), IX(m), NS ₂ (m)	V(w), IX(ww)	IX(ms), V(ww)	2)	2)
3017	25	25	50	V(s)	V(s)	V(s), IX(m)	IX(ms), V(ww)	2)	2)
3083	20	30	50	II(m), NT ₆ (m), I(w)	NT ₆ (m), V(w), II(w)	NT ₆ (w), II(w), R(w)	I(m), R(w)	R(m), NT ₆ (m)	I(m), R(m), IX(w)
3084	18	32	50	II(m), I(w)	II(m), I(w)	II(m)	I(s), NT ₆ (m), R(ww)	NT ₆ (m), R(w)	I(m), R(m)
3064	16,67	33,33	50	II(m), I(w)	I(m), II(m), NT ₆ (ww)	II(m)	I(s), NT ₆ (m), R(w)	R(m), A(m), NT ₆ (w)	R(s), I(m), A(mw)
3086	15	35	50	II(m), I(w)	I(m), II(m), NT ₆ (ww)	II(m)	I(s), NT ₆ (m), R(w), II(w)	A(m), R(m)	I(s), R(m), A(w)
3099	25	30	45	V(s), IX(m)	V(s), IX(m), NT ₆ (ww)	V(s), IX(m), NT ₆ (w)	V(s), IX(m), NT ₆ (w)	2)	2)
3097	20	35	45	II(w), NT ₆ (w), I(w)	V(m), NT ₆ (w), II(ww)	II(m), R(ww)	NT ₆ (m), I(mw), V(w)	R(m), NT ₆ (m)	R(m), NT ₆ (m)
3098	15	40	45	II(m), I(w)	I(m), II(w)	II(m), I(w)	I(m), NT ₆ (m), II(mw)	R(s)	R(s)
3109	30	30	40	IX(s), V(m)	IX(s), V(s)	IX(s), V(w)	IX(m)	2)	2)
3091	25	35	40	V(s), IX(m), NT ₆ (w), II(w)	V(s), IX(m), NT ₆ (w), II(w)	V(m), NT ₆ (m), IX(w)	NT ₆ (m), IX(w)	NT ₆ (s)	NT ₆ (s), IX(ww)
3015	20	40	40	II(m), I(w), NT ₆ (w)	V(m), NT ₆ (m), I(w)	II(m), NT ₆ (m)	NT ₆ (ms), I(m)	NT ₆ (ms)	NT ₆ (s), R(m), IX(w)
3056	33,33	33,33	33,33	IX(s)	IX(s)	IX(s)	IX(s)	IX(s)	IX(s)
3106	28,33	38,33	33,33	IX(s), V(m), NT ₆ (w)	IX(s), V(m), NT ₆ (w)	IX(s), NT ₆ (m)	IX(s), V(m), NT ₆ (m)	IX(s), NT ₆ (m)	IX(s), NT ₆ (m)
3093	25	41,67	33,33	V(m), IX(wm), NT ₆ (w)	V(m), IX(m), NT ₆ (s)	IX(s)	NT ₆ (m), IX(m), V(w)	NT ₆ (s)	NT ₆ (s)
3092	20	46,67	33,33	II(m)	V(m), NT ₆ (m), I(w)	NT ₆ (m), II(m)	NT ₆ (m)	NT ₆ (s)	NT ₆ (s)
3108	35	38	27	IX(s), NT(w)	IX(s)	IX(s)	IX(s), NT(mw)	IX(m), NT ₆ (w), NT(w)	IX(s), NT ₆ (w)
3105	30	43	27	IX(s), XII(m)	IX(s), XII(m)	IX(s), NT(m)	IX(s), NT ₆ (w)	IX(s), NT ₆ (m), NT ₃ (w)	IX(s), NT ₆ (m)
3096	25	48	27	IX(m), V(m), NT ₆ (w)	IX(m), V(m), NT ₆ (w)	NT ₆ (ms), IX(m)	IX(ms), NT ₆ (m), V(m)	IX(m), NT ₆ (m)	NT ₆ (s), IX(m)
3107	40	40	20	IX(s), NT(m), ?(w)	IX(s), NT(m), ?(w)	IX(m), ?(m), NT(w)	IX(s), NT(m)	IX(ms), NT(w)	IX(s), NT(m)
3104	35	45	20	IX(s), ?(m)	IX(s), ?(m)	IX(s), ?(w)	IX(s), NT(w), ?(w)	IX(s), NT ₃ (m)	IX(s), NT ₃ (m)
3094	30	50	20	IX(m)	IX(m)	IX(ms)	IX(s), NT ₆ (m), NT ₃ (w)	IX(s), NT ₃ (m)	IX(s), NT ₃ (w), NT ₆ (w)
3095	25	55	20	IX(m), V(m), NT ₆ (w), NT ₃ (w)	IX(m), V(m), NT ₆ (w), NT ₃ (w)	N ₂ T ₃ (m), IX(m), NT ₆ (w)	NT ₆ (ms), IX(m)	IX(s), NT ₆ (s)	IX(s), IX(m)

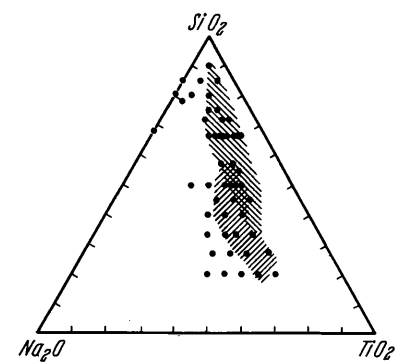
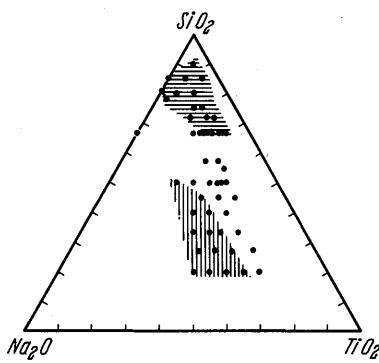
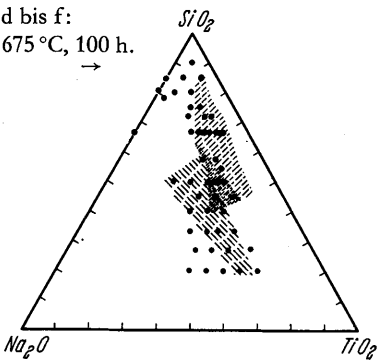
1) Bezeichnungen siehe Tabelle 3. s = stark
 2) geschmolzen m = mittelstark
 3) keine Kristallisation w = wenig
 = unbekannte Verbindung ww = angedeutet

Bild 4a bis s. Kristallisation von $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ -Gläsern bei verschiedener isothermer Temperatur-Zeit-Behandlung.

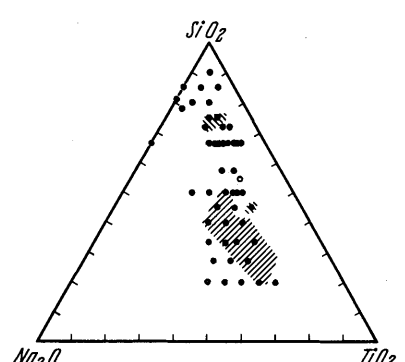
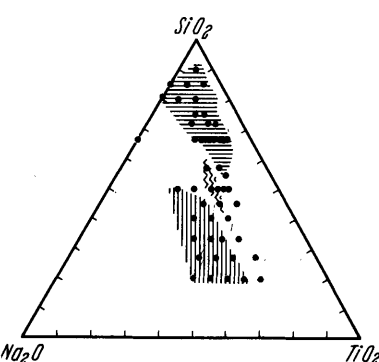
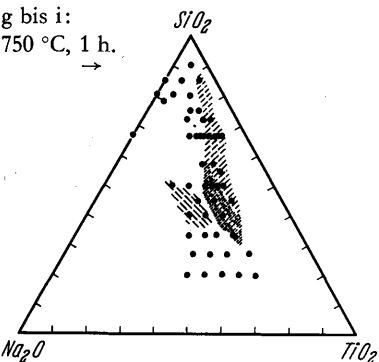
a bis c:
675 °C, 20 h.



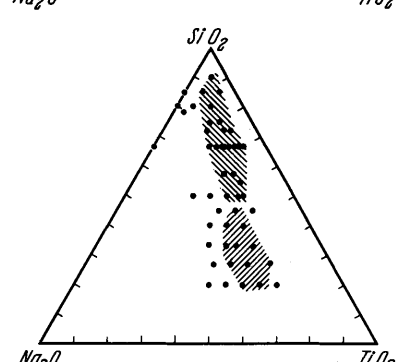
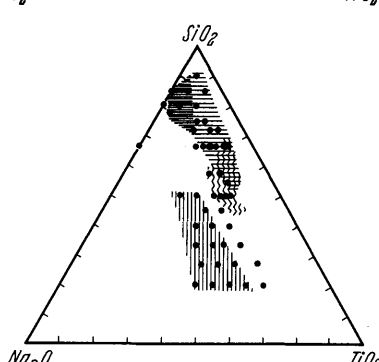
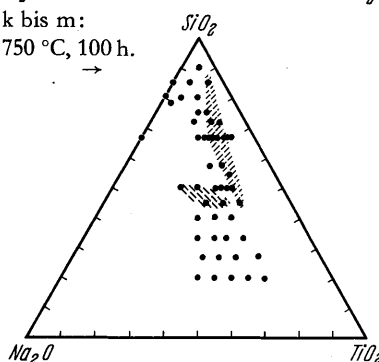
d bis f:
675 °C, 100 h.



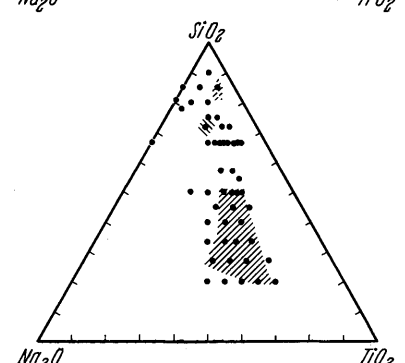
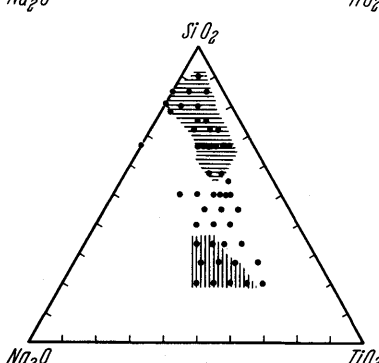
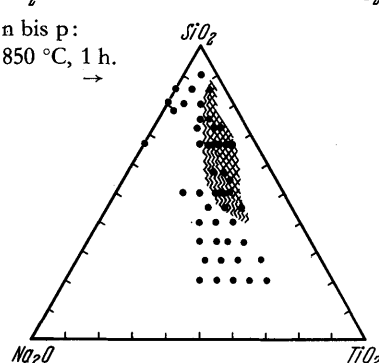
g bis i:
750 °C, 1 h.



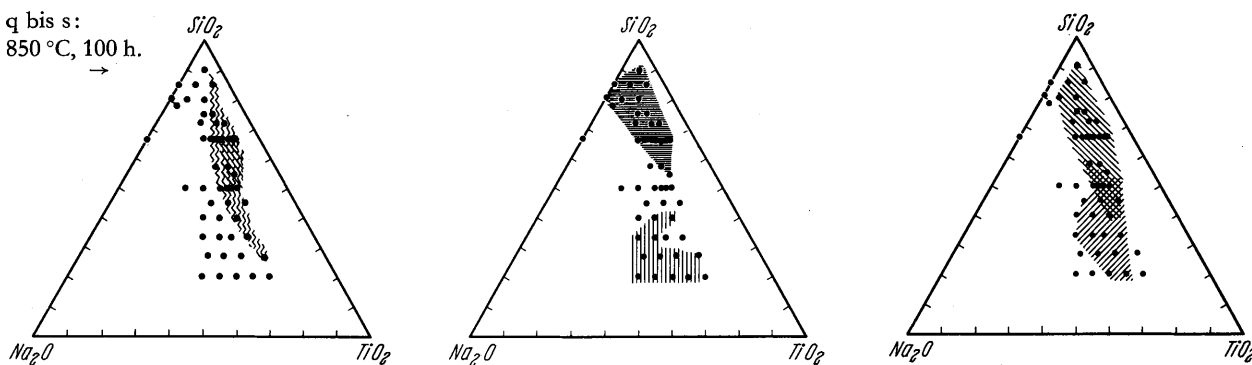
k bis m:
750 °C, 100 h.



n bis p:
850 °C, 1 h.



q bis s:
850 °C, 100 h.



an Stelle von Ti^{4+} wegen der 6er-Koordination des Titans (Strukturbestimmung von ANDERSSON und WADSLLEY [27] am Na_xTiO_2) und aus Wertigkeitsgründen äußerst unwahrscheinlich. Beim Schmelzen der Gläser in Luft wird offenbar trotz oxydierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen dreiwertiges Titan gebildet, was auch durch paramagnetische Elektronenresonanz in den abgeschreckten Gläsern nachgewiesen werden konnte. Darüber soll in einer späteren Arbeit ausführlich berichtet werden.

In Syntheseversuchen mit Suboxiden des Titans im Vakuum konnte eine lückenlose Reihe nichtstöchiometrischer Zusammensetzungen $Na_2O \cdot TiO \cdot xTiO_2$ von $x = 7$ bis $x = 11$ rein hergestellt werden. Dabei spielte es keine Rolle, ob TiO oder Ti_2O_3 verwendet wurde; die einander entsprechenden Bruttozusammensetzungen

ergaben identische Röntgendiagramme. Dies bedeutet, daß Ti^{2+} während der Reaktion zu Ti^{3+} umgesetzt wird. Die nichtstöchiometrischen Verbindungen unterscheiden sich in Röntgenaufnahmen hauptsächlich in der Gitterkonstanten b_0 (TiO_6 -Oktaederhöhe), deren Änderung die Interferenz (020) deutlich zeigt (Bild 5). Daß einige starke Interferenzen der synthetischen Verbindungen in den Röntgenaufnahmen der Phase II nur sehr diffus oder auch gar nicht zu beobachten sind, wie Bild 5 zeigt, ist auf eine beträchtliche Gestaltsanisotropie der Kriställchen in den Gläsern zurückzuführen. Durch Extrapolation der $d(020)$ -Werte der synthetischen Verbindungen kann die chemische Zusammensetzung der Primärphasen abgeschätzt werden (Bild 6). Es ergibt sich für die in Na_2O -reichen Gläsern auftretende Primärphase II_2 die verhältnismäßig gut gesicherte Zusammen-

Tabelle 8. Intensitäten (geschätzt) und d-Werte der Phasen II_1 , II_2 (röntgenografisch und durch Elektronenbeugung) und $Na_2Ti_3^{3+}Ti_6^{4+}O_{16}$ (röntgenografisch, indiziert)

Phase II_1 (röntgenografisch)		Phase II_2 (röntgenografisch)		Phase II_1 (Elektronenbeugung)		$Na_2Ti_3^{3+}Ti_6^{4+}O_{16}$ (röntgenografisch)		hkl
Intensität	d-Wert	Intensität	d-Wert	Intensität	d-Wert	Intensität	d-Wert	
ms	6,3	s	6,15			m	6,185	001
ms	5,85	s	5,83			ms	5,814	200
		s	3,71	m	3,71	m	3,728	201
st	3,58	st	3,63	st	3,60	sst	3,649	110
m	3,11					sst	3,135	202
		s	3,08			st	3,094	002
m	2,99	m	3,00	s	3,01	mst	3,024	111
s	2,92	s	2,92			m	2,990	401
						s	2,907	400
		m	2,72			m	2,729	310
m	2,69			s	2,68	m	2,711	311
						ss	2,517	402
						ss	2,474	112
						sss	2,450	202
						s	2,377	401
						sss	2,324	311
						sss	2,292	312
						s	2,258	112
ms	2,08	s	2,05			sst	2,061	003
m	2,03	m	2,03	s	2,03	sst	2,026	601
mst	1,875	m	1,92	st	1,88	sst	1,920	020
						ss	1,729	113
						sss	1,713	601
						sss	1,679	603
						s	1,637	222
						ss	1,633	022
						ss	1,617	204, 421
s	1,61					ms	1,583	711
ms	1,58	ss	1,583	s	1,57	sss	1,570	404
						sss	1,527	422, 710
						sss	1,504	313
						ss	1,483	314
						sss	1,463	602
						ss	1,432	223, 604
						sss	1,424	713
						sss	1,407	023
s	1,390	s	1,392	s	1,385	ss	1,396	204, 711, 621

sst = sehr stark
st = stark

mst = stark bis mittel
m = mittelstark

ms = mittel bis schwach
s = schwach

ss = sehr schwach
sss = äußerst schwach

setzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO} \cdot 9\text{TiO}_2$ ($\text{Na}_{1,60}\text{Ti}_{1,60}^{3+}\text{Ti}_{6,40}^{4+}\text{O}_{16}$) und für die in Na_2O -armen Gläsern auftretende Primärphase II_1 die in weiten Grenzen unbestimmte Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO} \cdot 14\text{-}15\text{TiO}_2$ ($\text{Na}_{1,06}\text{Ti}_{1,06}^{3+}\text{Ti}_{6,94}^{4+}\text{O}_{16}$ bis $\text{NaTi}_3^{3+}\text{Ti}_3^{4+}\text{O}_{16}$). Beide Phasen entsprechen demnach nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen der Na_xTiO_2 -Typverbindung $\text{Na}_2\text{Ti}_2^{3+}\text{Ti}_6^{4+}\text{O}_{16}$, deren d -Werte zum Vergleich in Tabelle 8 mit aufgenommen sind (Gitterkonstanten siehe BAYER und HOFFMANN [29]). Aus Bild 7 geht hervor, daß die chemische Zusammensetzung der Phase II im wesentlichen vom Angebot an Natrium im Glas bestimmt wird, wie es schon auf Grund des Bildes 2 zu vermuten ist. In Bild 7 sind die $d(020)$ -Werte der Primärphase und korrespondierende Gehalte an eingebautem Na_2O gegen den Na_2O -Gehalt der Gläser aufgetragen. Man erkennt, daß selbst bei starken Änderungen des TiO_2 - und SiO_2 -Gehaltes die d -Werte in einem engen Bereich zusammenfallen, daß aber mit dem Na_2O -Gehalt ein eindeutiger Übergang zwischen den beiden nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen der Phase II zwischen 15 und 20 Mol-% Na_2O im Glas festzustellen ist. Wegen der diffusen Röntgeninterferenzen sind die $d(020)$ -Werte mit einem verhältnismäßig großen Fehler behaftet.

Der größte Existenzbereich der Phase II ist bei niedrigen Temperaturen und kurzen Temperzeiten zu beobachten, das heißt, die Phase II verhält sich typisch „metastabil“. Mit steigender Temperatur und mit zunehmender Zeit geht sie zurück, beginnend bei den TiO_2 -reichen Zusammensetzungen. Bei 850°C erscheint auch die Phase II_1 nur noch im Kurzzeitversuch (1 h) im SiO_2 -reichen Glas 3437 (siehe Bild 4 und Tabelle 7). Mit steigender Temperatur wird das Existenzfeld der Phase II auch in Richtung auf das binäre System $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ abgedrängt; sie verschwindet also von den Na_2O -reicheren Zusammensetzungen her zuerst.

2.3.2. Rutil

Erst bei höheren Temperaturen (750°C) tritt Rutil auf und zwar in dem Bereich, in dem bei den Na_2O -reicheren Gläsern die Phase II zuerst verschwindet. Mit steigender Temperatur und mit der Zeit weitet sich sein

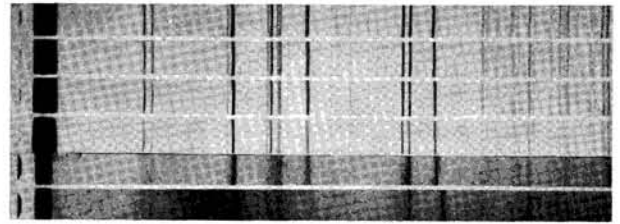


Bild 5. Guinier-Aufnahmen von synthetischen Verbindungen $\text{Na}_x\text{Ti}_x^{3+}\text{Ti}_{6-x}^{4+}\text{O}_{16}$ ($x = 2, 1,78, 1,60, 1,45$), Phase II_2 und Phase II_1 . Linienverschiebung der Interferenz $d(020)$.

Existenzgebiet in Richtung auf das binäre System $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ hin aus. Bei 850°C und nach 100 h hat Rutil die Phase II in einem großen Teil ihres ursprünglichen Existenzgebietes ersetzt. Gegenüber diesem Bereich ist das Existenzfeld des Rutils, der sich beim Abkühlen der Glasschmelzen primär ausscheidet, etwas verändert, was durch das Auftreten weiterer Verbindungen bei 850°C zu erklären ist.

2.3.3. Anatas

Bei 850°C beobachtet man nach 1 h Temperzeit auch Anatas, und zwar immer zusammen mit Rutil. Das Gebiet, in dem Anatas nach dieser Zeit auftritt, umfaßt die Na_2O -ärmeren Zusammensetzungen im Ausscheidungsgebiet des Rutils. Mit der Zeit wandelt er sich bei dieser Temperatur weiter in Rutil um. Dabei engt sich sein Existenzgebiet von allen Seiten her ein. FLÖRKE [30] untersuchte im Bereich zwischen 650 und 950°C den Einfluß verschiedener Alkali- und Erdalkalioxide auf die Umwandlung von Anatas in Rutil und stellte dabei fest, daß oberhalb 800°C die Umwandlung durch Alkalioxide beschleunigt wird und zwar um so mehr, je kleiner das Kation ist. Erdalkalioxide hatten keinen nennenswerten Einfluß. Demnach begünstigt Na_2O bei 850°C deutlich die Umwandlung von Anatas in Rutil, und es ist überraschend, daß sich während der Kristallisation der Gläser bei dieser Temperatur zuerst Anatas in großer Menge bildet. Hierbei spielt sicher die ungestörte Glasstruktur im kompakten Stück eine wichtige Rolle, wie ein Versuch an Glas 3028

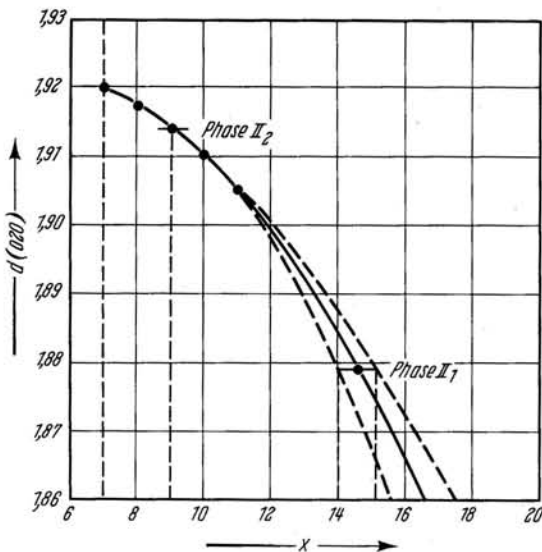


Bild 6. $d(020)$ der synthetischen Verbindungen $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{TiO} \cdot x\text{TiO}_2$ für $x = 7$ bis $x = 11$; x für Phase II_2 und Phase II_1 (extrapoliert).

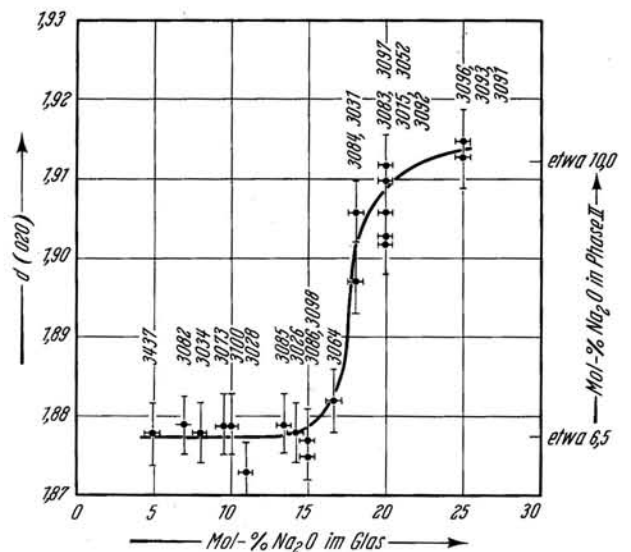


Bild 7. $d(020)$ der Phase II in Abhängigkeit vom Na_2O -Gehalt der Gläser.

zeigt. Bei 850 °C wurden gepulvertes ($< 50 \mu\text{m}$) und kompaktes Glas jeweils eine und 100 h getempert. In den kompakten Proben war danach Anatas in großer Menge neben Rutil nachweisbar, während in den gepulverten Proben nur Rutil vorlag.

2.3.4. Cristobalit und Tridymit

Cristobalit tritt bei den SiO_2 -reichen Gläsern immer als Oberflächenentglasung auf, wobei er im mikroskopischen Bild die charakteristischen Ballensprünge zeigt. Mit steigender Temperatur dehnt sich sein Existenzgebiet in Richtung auf TiO_2 -reiche Gläser aus. Durch die Anwesenheit des Na_2O wandelt sich der Cristobalit mit steigender Temperatur und mit der Zeit zunehmend in Tridymit um, beginnend bei den Zusammensetzungen mit hohen Na_2O -Gehalten. Offenbar spielt dabei auch das TiO_2 eine gewisse Rolle.

Hinsichtlich des Ordnungsgrades des Cristobalits ergibt sich ein interessantes Verhalten. Bekanntlich kann Cristobalit eindimensional fehlgeordnet sein (Stapelfehler zwischen Cristobalit- und Tridymitschichten). Das läßt sich experimentell am Auftreten der charakteristischen Fehlordnungskante in den Pulveraufnahmen verfolgen. In den Na_2O -reichen Zusammensetzungen wurde der Cristobalit immer gut geordnet gefunden. Die Fehlordnung war um so stärker, je weniger Na_2O die Gläser enthielten. Danach bildet sich also aus dem gut geordneten Cristobalit der Na_2O -reichen Gläser eher Tridymit als aus dem eindimensional fehlgeordneten in den Na_2O -ärmeren Gläsern, der bereits Strukturelemente von Tridymit enthält.

In den sehr SiO_2 -reichen Gläsern 3436 und 3438 konnte bei 750 °C nach 100 h die Bildung von Quarz neben Cristobalit und Tridymit beobachtet werden. Zahlreiche weitere Gläser zeigten in gepulverter Form, wie schon erwähnt, die Kristallisation größerer Mengen von Quarz. Nach FLÖRKE [31] und DIETZEL und FLÖRKE [32] begünstigt Na_2O in SiO_2 -Glas unterhalb 900 °C die Kristallisation von Quarz neben Cristobalit und Tridymit.

2.3.5. Narsarsukit

Im kompakten Glas bildet sich $\text{Na}_2\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$ (STEWART [33], PYATENKO und PUDOVKINA [34], PEACOR und BUERGER [35]) nur sehr langsam, während es in gepulverten Glasproben rasch kristallisiert. Sein Existenzgebiet überdeckt bei 675 °C/100 h einen großen Teil des Ausscheidungsgebietes der Primärphase II bis hin zu hohen TiO_2 -Gehalten der Gläser. Durch die Kristallisation der titanreichen Primärphase wird sich das Restglas mit SiO_2 anreichern, was dann zur Kristallisation des Narsarsukits im TiO_2 -reichen Feld führt. In diesem Bereich ist der Narsarsukit jedoch metastabil; mit steigender Temperatur engt sich sein Ausscheidungsgebiet in Richtung auf SiO_2 -reichere Zusammensetzungen ein.

2.3.6. Phase V

Mit bisher noch unbekannter Zusammensetzung bildet sich bei niedrigen Temperaturen in einem relativ großen Feld Phase V, deren d-Werte in Tabelle 9 angegeben sind. Dieses Feld hat sich aber bei 750 °C bereits erheblich verkleinert und bei 850 °C wird Phase V überhaupt nicht mehr beobachtet. Im Vergleich zu dieser starken Temperaturabhängigkeit ist die Zeitabhängigkeit kaum merklich. Im Glas 3017 wurde Phase V als

einzige kristalline Phase bei niedrigen Temperaturen beobachtet (s. Tabelle 7).

2.3.7. Phase IX

Die chemische Zusammensetzung der Phase IX ist wahrscheinlich $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$. Die Analyse des Ti und Si mit der Elektronenmikrosonde am kristallisierten Glas 3056 (Zusammensetzung $1\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{TiO}_2 \cdot 1\text{SiO}_2$) führte bisher zu keinem eindeutigen Ergebnis.

BOTVINKIN und MIRONOVA [36] beschreiben im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ zwei verschiedene Formen der Verbindung $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$, eine „prismatische“ Hochform und eine „rhombische“ Tiefform. Die optischen Daten der Hochform stimmen mit den von HAMILTON und CLEEK [23] im gleichen System für eine „stäbchenförmige“ Phase „E“ gefundenen überein. Auch die Schmelzpunkte sind mit 975 bis 970 °C praktisch gleich.

In den Gläsern, in denen nach Bild 4 (b, e, h, l, o, r) die Phase IX kristallisiert, werden für diese Verbindung stark unterschiedliche Linienaufspaltungen in den Röntgendiagrammen beobachtet. Bisher konnte dafür kein eindeutiger Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der Gläser gefunden werden. Wie jedoch eingehendere Untersuchungen am „ $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ “ aus Glas 3056 gezeigt haben, beruhen offenbar die Unterschiede in den Röntgenaufnahmen nicht wie bei Phase II auf einer Variation in der chemischen Zusammensetzung, sondern auf einem ungewöhnlichen Umwandlungsverhalten zwischen zwei polymorphen Formen dieser Verbindung. In einem Gradientenofen wurden Stücke des Glases 3056 getempert (400 bis 750 °C/2 Tage). Dabei zeigte sich, daß die Kristallisation

Tabelle 9. Intensitäten (geschätzt) und d-Werte der Phasen V und XII (röntgenografisch)

Intensität	Phase V		Phase XII		
	d-Wert	Intensität	d-Wert	Intensität	
s	6,360	ss	1,840	ss	11,05
s	5,400	ss	1,799	ss	9,56
s	5,100	ss	1,794	ss	8,42
sst	4,377	ss	1,786	sst	7,26
s	4,238	ss	1,785	m	4,74
m	4,025	ss	1,776	ms	3,53
st	3,982	s	1,763	m	3,16
s	3,527	s	1,750	ss	2,95
s	3,321	m	1,720	m	2,79
ss	3,176	ss	1,691	s	2,75
ss	3,033	s	1,680	m	2,71
ss	2,999	ss	1,643	s	2,69
ss	2,746	m	1,630	s	2,57
ms	2,698	ss	1,606	mst	2,507
ss	2,685	ss	1,591	s	2,493
sst	2,671	ss	1,586	s	2,32
ss	2,554	ms	1,567	s	2,144
s	2,551	s	1,533	s	1,897
s	2,543	s	1,500	s	1,878
s	2,523	ms	1,496	s	1,850
ss	2,368	ss	1,457	s	1,57
s	2,331	ss	1,440	s	1,522
ss	2,306	m	1,402	s	1,478
m	2,235	ss	1,384	ss	1,303
ss	2,185	ss	1,379	ss	1,297
ss	2,118	s	1,336		
s	2,078	ss	1,326		
ss	2,002	ss	1,320		
ms	1,990	ss	1,315		
ss	1,944	ss	1,276		
ss	1,879	ss	1,271		
s	1,870				
ss	1,849				

sst = sehr stark

st = stark

mst = stark bis mittel

m = mittelstark

ms = mittel bis schwach

s = schwach

ss = sehr schwach

sss = äußerst schwach

bei etwa 600 °C einsetzte. Proben aus dem Bereich von 600 bis 650 °C ergaben in den Pulveraufnahmen bei Raumtemperatur eine geringere Linienaufspaltung als Proben aus dem Bereich 700 bis 750 °C. Die Linienaufspaltung der (700 bis 750 °C)-Probe wurde deshalb mit einem Heizdiffraktometer in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur verfolgt; von etwa 750 °C an nimmt mit steigender Temperatur die Linienaufspaltung stetig ab, bis bei etwa 850 °C die Interferenzen zusammenfallen und das Diagramm mit den Gitterkonstanten $a = 9,90 \text{ \AA}$, $c = 9,02 \text{ \AA}$ eindeutig tetragonal indizierbar wird (siehe Tabelle 10). Die geringere Aufspaltung in der (600 bis 650 °C)-Probe entspricht danach einem erst bei höheren Temperaturen stabilen strukturellen Zustand. Heizdiffraktometer-Aufnahmen zeigten in diesem Fall zwischen 650 °C und Zimmertemperatur keine Änderung in der Linienaufspaltung, oberhalb 650 °C nahm die Aufspaltung zunächst zu, um dann bis zur vollständigen Koinzidenz bei 850 °C wieder abzunehmen. Nach 9 Tage langem Tempern bei 650 °C war auch in der (600 bis 650 °C)-Probe bei Raumtemperatur die maximale Linienaufspaltung erreicht. In dem Glas 3056 ist also bei 600 bis 650 °C metastabil eine der tetragonalen Hochform sehr ähnliche Struktur des „ $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ “ kristallisiert.

Durch langsames Abkühlen der Glasschmelze 3056 auf 940 °C und durch mehrstündiges Tempern bei dieser Temperatur konnten Kristalle der tetragonalen Hochform von etwa 0,3 mm Länge mit prismatischem Habitus erhalten werden, die sich beim Abkühlen in die Tiefform umwandelten. Röntgeneinkristallaufnahmen (Präzessionsaufnahmen) ergaben für die Tiefform eine orthorhombische, pseudotetragonale Zelle mit den Gitterkonstanten $a = 9,66 \text{ \AA}$, $b = 9,86 \text{ \AA}$, $c = 9,10 \text{ \AA}$. Die gemessene Dichte war etwa 3,0 g/cm³, die berechnete Dichte mit acht Molekülen $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ pro Zelle ergab 3,08 g/cm³, während das Glas eine Dichte von 2,914 g/cm³ [23] hat. Die untersuchten Kristalle waren bei Raumtemperatur immer nach (110) verzwillingt. Außer den normal scharfen Reflexen auf den Einkristallaufnahmen, auf die sich die oben angegebenen Gitterkonstanten beziehen, werden auch noch sehr schwache diffuse Reflexe in den reziproken Gitterebenen $h, k, l = n^{-1/2}$ beobachtet, die in c-Richtung sehr stark zu diffusen Gitterstäben ausgeschmiert sind; in a-Richtung sind diese Reflexe weniger und in b-Richtung am wenigsten diffus. Wegen der starken Fehlordnung, die sich in den diffusen Reflexen äußert, und wegen der Verzwillingung war eine sichere Raumgruppenbestimmung bisher noch nicht möglich.

Die d-Werte der orthorhombischen Tiefform des „ $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ “ wurden aus Guinier-Aufnahmen bestimmt und sind in Tabelle 10 angegeben. Werden die diffusen Reflexe, die in Guinier-Aufnahmen nicht in Erscheinung treten, mit berücksichtigt, dann ist die oben angegebene c-Periode zu verdoppeln.

Im Glas 3056 tritt nach Tabelle 7 bei allen Temperaturen und Zeiten „ $\text{Na}_2\text{TiSiO}_5$ “ als einzige Kristallart auf. In anderen Gläsern kristallisiert sie bei 675 und 750 °C weitgehend zeitunabhängig in einem großen Feld (siehe Bild 4). Bei 850 °C ist ihr Existenzfeld auf SiO_2 -ärmere Zusammensetzungen beschränkt.

2.3.8. $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$

Bei den in der Literatur beschriebenen Natriumtitanat-Verbindungen findet man sehr verschiedene Zuordnun-

Tabelle 10. Intensitäten, d-Werte und Indizierung der Tief-Form (bei Zimmertemperatur) und der Hoch-Form (bei 850 °C) von Phase IX

Intensität	Tief-Form (orthorhombisch)		Intensität	Hoch-Form (tetragonal)	
	d in Å	hkl		d in Å	hkl
1	4,933	020	14	4,912	200
2	4,839	200	46	4,320	201
20	4,339	021	2	3,950	211
18	4,272	201	10	3,331	202
2	3,960	121	4	3,157	212
4	3,921	211	2	2,939	311
5	3,345	022	100	2,762	222
3	3,312	202	8	2,627	321
2	3,074	310	25	2,480	213/400
100	2,751	222	2	2,343	322
6	2,603	231	4	2,311	223
2	2,492	123	6	2,255	004
2	2,488	213	3	2,169	402
7	2,464	040	3	2,033	323
4	2,415	400	2	1,976	422
4	2,275	004/411	4 d	1,91	224
1	2,200	240	6	1,786	423
1	2,165		9	1,750	440
1	2,142		12	1,671	404
5	2,024		20 d	1,48	533
1	1,847				
1	1,814				
2	1,763				
7	1,724	440			
7	1,672	044			
4	1,658	404			
5	1,470				
7	1,451				

d = diffuse Interferenz

gen von Röntgendiagrammen zu bestimmten chemischen Zusammensetzungen und umgekehrt, z. B. für die Verbindungen $\text{Na}_2\text{Ti}_5\text{O}_{11}$ und $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ (siehe PLUMLEY und ORR [37], ANDERSSON und WADSLEY [38], ASTM-Kartei Nr. 11-289 [39]). Die mit NT_6 bezeichnete Verbindung stimmt bezüglich der d-Werte und Intensitäten genau mit der von ANDERSSON und WADSLEY [38] untersuchten Verbindung $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ überein; die Zusammensetzung erscheint auf Grund der Strukturbestimmung als gesichert. Die große Zahl strukturell verwandter Verbindungen bei den Alkali-Titanaten wird durch zahlreiche Strukturbestimmungen von ANDERSSON und WADSLEY und durch die von ihnen gefundenen kristall-chemischen Beziehungen verständlich.

$\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ bildet sich sowohl bei der Primärkristallisation beim Abkühlen der Glasschmelze (siehe Tabelle 6) als auch bei den Kristallisationsversuchen bei konstanter Temperatur (siehe Tabelle 7 und Bilder 4c, f, i, m, p, s) in einem großen Bereich des untersuchten Systems.

Die Titanate Na_2TiO_3 und $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ sowie eine noch unbekannt Phase XII (d-Werte siehe Tabelle 9), die metastabil bei niedrigsten Temperaturen kristallisiert, wurden nur vereinzelt beobachtet.

Schließlich seien noch einige Beobachtungen mitgeteilt.

In Glas 2018 bildete sich bei 675 °C auch $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Bei der gleichen Temperatur trat im Glas 3105 u. a. noch eine unbekannt Phase auf, die sehr diffuse Röntgeninterferenzen zeigte. Die Gläser 3113 und 3436 zeigten neben Cristobalit zusätzlich noch schwache Interferenzen. Bei 750 °C wurden in einem Bereich, der sich mit dem Ausscheidungsgebiet der Phase IX deckt, häufig zusätzliche schwächere Reflexe registriert. Diese Einzelheiten wurden nicht weiter verfolgt, weil sie für die Zielsetzung dieser Arbeit nicht wesentlich sind.

2.4. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Für alle Gläser des Bereiches B in Bild 1 wurde bei der Wärmebehandlung zunächst Tyndall-Streuung oder Trübung festgestellt, die auf Ausscheidungen im Innern des Glases schließen lassen. Die röntgenografischen Untersuchungen, wie sie im vorhergehenden Kapitel beschrieben wurden, haben gezeigt, daß nur in den Bereichen B_2 und B_3 von vornherein im Probeninnern auch kristalline Phasen nachweisbar sind, während in B_1 zwar Oberflächenkristallisation auftritt, das getrübbte Probeninnere aber glasig ist. Die Grenzen der Bereiche B_1 und B_2 deuten auf einen Zusammenhang mit den bekannten Entmischungsgebieten in den binären Randsystemen $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ und $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ hin. Ob in diesen Gebieten tatsächlich Entmischung auftritt, ob Zusammenhänge mit der Primärkristallisation bestehen und ob mit einer Entmischung heterogene Keimbildung für die Weiterkristallisation verbunden ist, kann durch elektronenmikroskopische Untersuchungen geprüft werden. Die Gläser im Gebiet B_3 sind fluide Invertgläser, deren Kristallisation im Rahmen dieser Arbeit nicht eingehend behandelt werden soll, da das Kristallisationsverhalten durch das Auftreten verschiedener unbekannter Primärphasen bisher nicht überblickt werden kann.

Mit den Geräten Siemens-Elmiskop I und Zeiss-EM9 wurden hauptsächlich Repliken untersucht. Dafür wurden die Proben geschliffen und poliert, mit einem Gemisch aus $\frac{1}{2}$ Vol.-% HF (40%ig) + 2 Vol.-% HCl (38%ig) + 97,5 Vol.-% Äthylalkohol (96%ig) 8 min lang geätzt und anschließend mit Alkohol und aqua dest. gewaschen. Von diesen Oberflächen hergestellte Palavit³⁾-Abdrücke wurden mit Chrom beschattet und zur Verstärkung mit Kohlenstoff bedampft. Nach dem Ablösen des Palavits mit Aceton konnten die Chrom-Kohlenstoffhäutchen auf Kupfernetze präpariert werden. Für Transmissionsuntersuchungen wurde das von BAYER, HOFFMANN und STICKLER [40] beschriebene Verfahren angewendet, bei dem Dünnschnitte beidseitig mit (HF + 10 Vol.-% HCl)-Lösung dünneätzt wurden, bis sie durchstrahlbar waren.

³⁾ Hersteller: Kulzer & Co., Bad Homburg v. d. H.

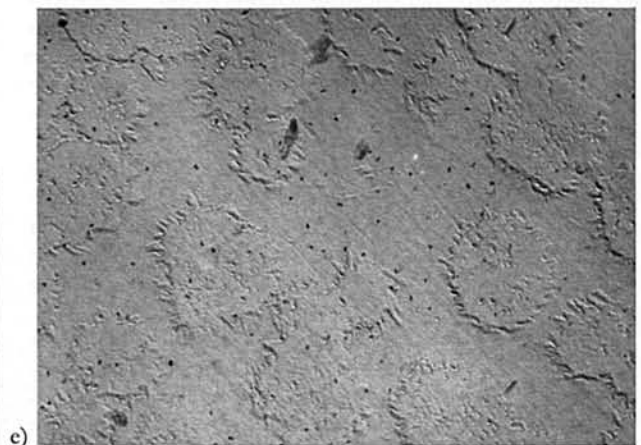
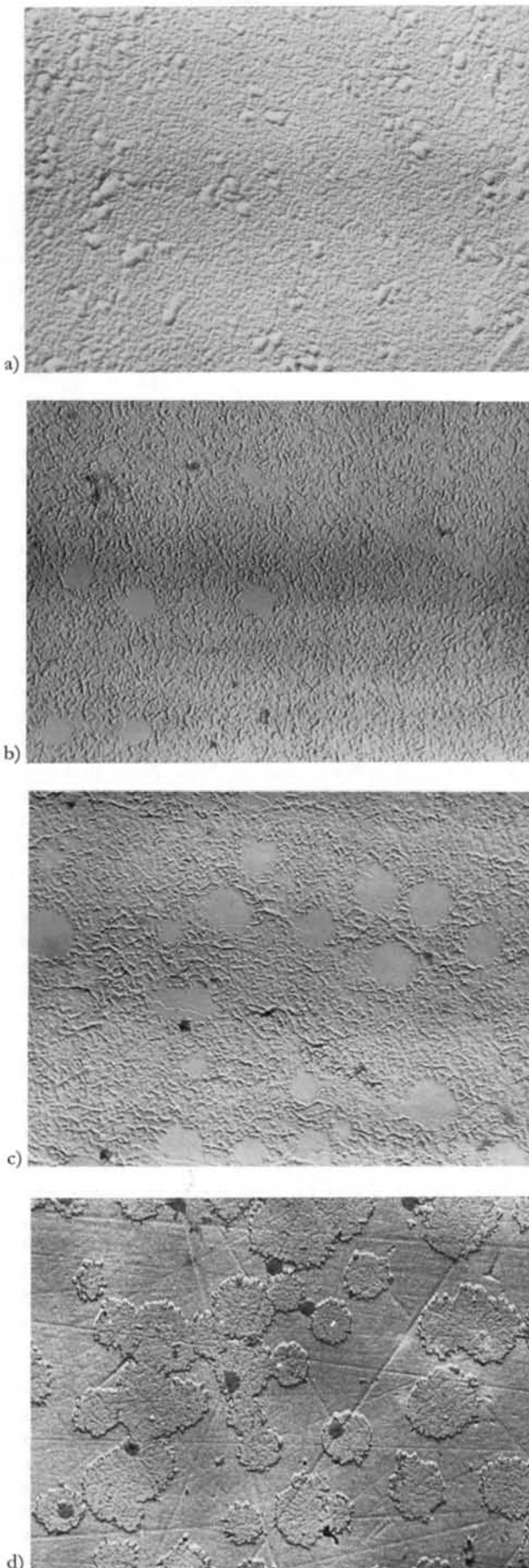


Bild 8. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Replika) von Glas 3028 ($1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Proben:

a. 660 °C, $\frac{1}{2}$ h. b. 660 °C, 2 h. c. 660 °C, 4 h. d. 660 °C, 20 h. e. 660 °C, 48 h.

Vergr. 13 500fach.

Die Gläser aus dem Bereich A (Bild 1) ergaben auch nach Wärmebehandlung bei der elektronenmikroskopischen Untersuchung keine Anzeichen von Inhomogenitäten, die auf eine Entmischungstendenz oder auf Innenkristallisation hinweisen könnten. Für die Gläser in den Bereichen B_1 und B_2 hingegen konnte auf diese Weise Entmischungstendenz und Entmischung nachgewiesen werden, wobei die Grenze zum Feld A sehr scharf ist. Am Beispiel des Glases 3081 ($1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2\cdot 6\text{SiO}_2$) aus dem Gebiet B_2 soll der Entmischungsvorgang beschrieben werden. In den Bildern 8a bis e werden Replikaufnahmen von Proben gezeigt, die bei konstanter Temperatur (660°C) verschiedene Zeiten getempert wurden. Zunächst wird das ursprünglich homogen erscheinende Glas in kleinsten Bereichen inhomogen (Bild 8a). Mit der Zeit koagulieren diese Inhomogenitäten zu größeren sphärischen Teilchen (Bilder 8b, 8c), deren Zahl und Größe zunimmt. Die chemischen Zusammensetzungen von Teilchen und Matrix streben vermutlich immer mehr einem für die gewählte Temperatur stabilen Wert zu. Die ursprünglich granulierten Struktur der Matrix läßt nämlich auf Grund der unterschiedlichen Ätzung auf inhomogene Zusammensetzung im Sinne der Entmischungstendenz schließen, wie sie einleitend diskutiert wurde. Nach längerer Zeit ist die Matrix nicht mehr granuliert, sondern zeigt wie die großen sphärischen Bereiche in sich einheitliches Ätzverhalten (Bild 8d). Nach noch längerem Tempern wird kein weiteres Größenwachstum mehr beobachtet (Bild 8e), bei der gewählten Temperatur ist der Entmischungsvorgang beendet. Mit zunehmender Temperatur wird einerseits die Entmischung beschleunigt, andererseits nimmt die Zahl der sphärischen Teilchen zu Gunsten ihrer Größe ab; nach den Bildern 9a (635°C , 20 h), 9b (660°C , 20 h) und 9c (690°C , 20 h) ist bei den gewählten Temperaturen der Entmischungsvorgang nach 20 h abgeschlossen. Man erkennt, daß sich mit steigender Temperatur die Zahl der ausgeschiedenen Teilchen verringert, während ihre Größe beträchtlich zunimmt. Bei langen Temperzeiten (Bild 8e) und auch bei höheren Temperaturen (Bild 9c) werden an den Grenzflächen der Teilchen nadelige Kristalle beobachtet, die in Hinblick auf das Auftreten der Phase II in Röntgenaufnahmen durch Elektronenmikroskopie und Elektronenbeugung untersucht wurden. Die transmissionsmikroskopischen Aufnahmen zeigen die gleichen charakteristischen Merkmale wie die entsprechenden Replikaufnahmen, was aus einer Gegenüberstellung in der früheren Arbeit (BAYER, HOFFMANN und STICKLER [40]) hervorgeht. Bei der Elektronenfeinbereichsbeugung an einer bei 685°C , 20 h getemperten Probe (siehe Bild 6a in [40]) erkennt man in der Aufnahme (siehe Bild 6c in [40]) neben Einkristallinterferenzen schwache Pulverringe. Mit Hilfe der Dunkelfeldabbildung konnte entschieden werden, daß die Pulverinterferenzen von kleinsten Relikten in der noch nicht vollständig homogenen Matrix herrühren, während die Einkristallreflexe eindeutig von den sphärischen Teilchen stammen. Nach Tabelle 8 ist das Elektronenbeugungsdiagramm der Phase II zuzuordnen. Die Lokalisierung der titanreichen Phase II weist auf eine Titananreicherung in den ausgeschiedenen Bereichen während der Entmischung hin, was durch Untersuchungen mit der Elektronenmikrosonde bestätigt werden konnte. Die Intensitätsverteilung der an der Probe (685°C , 20 h) zurückgestreuten Elektronen (Bild 10)

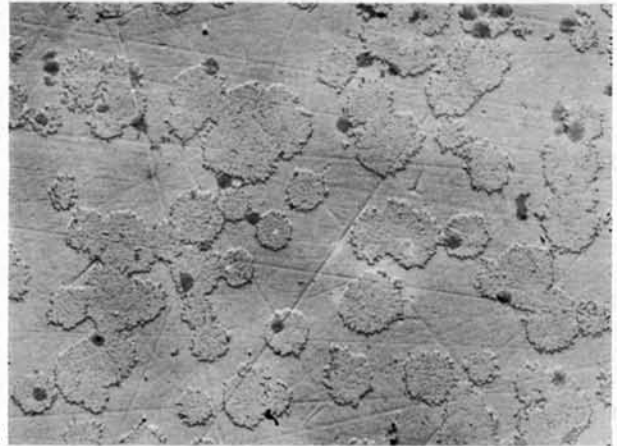
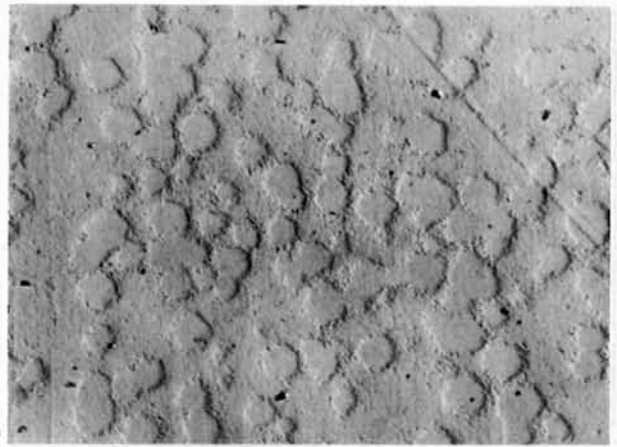


Bild 9. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Replika) von Glas 3028 ($1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2\cdot 6\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Proben.

a. 635°C , 20 h. b. 660°C , 20 h. c. 690°C , 20 h.
Vergr. 10000fach.

läßt auf eine Anreicherung des schwersten Elementes — in diesem Fall Titan — in den sphärischen Bezirken schließen. Auch die Aufzeichnung der Ti-Röntgenfluoreszenzstrahlung führte zum gleichen Resultat. Der somit beobachtete Zusammenhang zwischen der Entmischung und der Kristallisation der Phase II erstreckt sich über das ganze Gebiet B_2 .

Daß man selbst bei extrem schnellem Abschrecken der Glasschmelzen im Gebiet B_2 nur ein scheinbar homo-

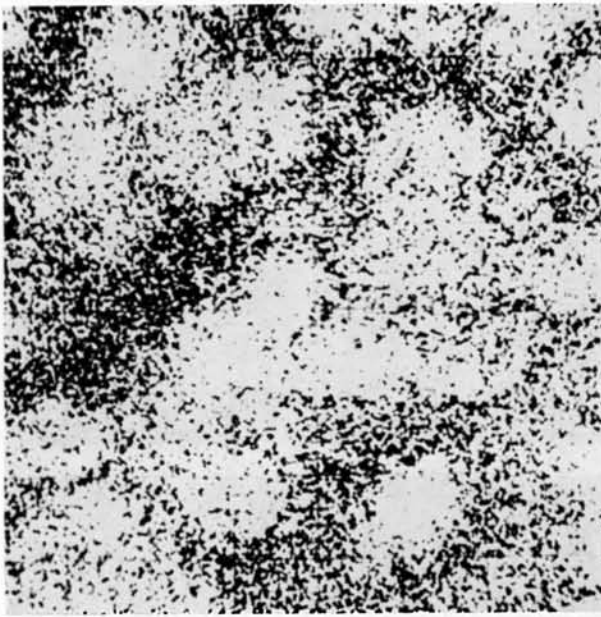


Bild 10. Back scattered electron image von Glas 3028 ($1\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{TiO}_2 \cdot 6\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Probe: 690°C , 20 h.
Vergr. 3 600fach.

genes Glas im Sinne der einleitend erwähnten statistischen Verteilung der Glaskomponenten erreichen kann, zeigen die Transmissionsaufnahmen vom Glas 3042 ($1\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 8\text{SiO}_2$) in Bild 11 a, b, c. In der Reihenfolge der Bilder nimmt die Abkühlzeit der Proben zu. In der Probe zum Bild 11a findet man außer im elektronenmikroskopischen Bild keinerlei Anzeichen von Inhomogenität, während die Proben zu Bild 11b und 11c in zunehmendem Maße Tyndall-Streuung zeigen. Schnelles Abkühlen unterbricht den Entmischungsvorgang in einem Stadium, in dem die Inhomogenitäten (einige 100 \AA Durchmesser) noch keinen Einfluß auf die typischen Glaseigenschaften haben. Bei den langsamer abgekühlten Proben vergrößern sich die ausgeschiedenen Teilchen dann bis in die Größenordnung von $1 \mu\text{m}$.

In den meisten Gläsern des Gebietes B_2 , die Entmischung und Kristallisation der Phase II zeigten, setzt nach längerer Wärmebehandlung im Innern die Kristallisation von Narsarsukit $\text{Na}_2\text{Ti}_4\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ein (siehe Bilder 4c und 4f). Am Beispiel des Glases 3081 konnte auch diese Kristallisation elektronenmikroskopisch verfolgt werden. Nach einer Wärmebehandlung bei 710°C beobachtet man nach 30 h ausgehend von den Oberflächen der bei der Entmischung erzeugten Teilchen die sphärolithische Kristallisation des Narsarsukits (Bild 12), die nach 100 h den größten Teil des Glases erfaßt hat. Röntgenografisch ist nach kurzen Temperzeiten noch kein Narsarsukit nachweisbar, erst wenn man im elektronenmikroskopischen Bild an den Grenzflächen der entmischten Bereiche die Weiterkristallisation beobachtet, ist auch Narsarsukit mit zunehmender Temperzeit immer stärker in den Röntgenaufnahmen feststellbar. Durch Erhöhung der Temperatur auf 750°C lassen sich die entmischten Teilchen soweit vergrößern, daß sie im Lichtmikroskop sichtbar werden (Bild 13). Man erkennt deutlich auch hier die von der Oberfläche der Tröpfchen aus radialstrahlig in die Glasmatrix hineinwachsenden Narsarsukitkriställchen.

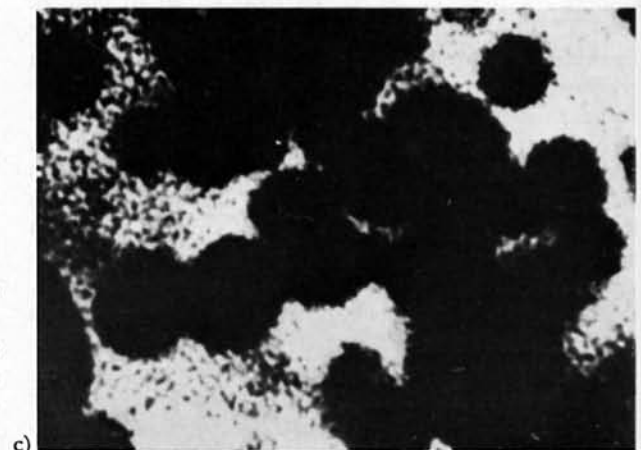
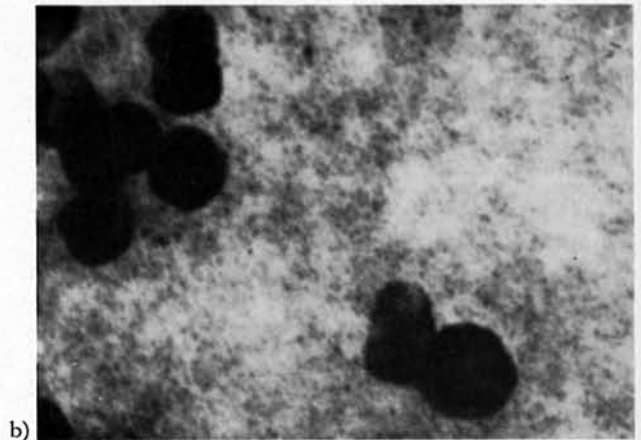
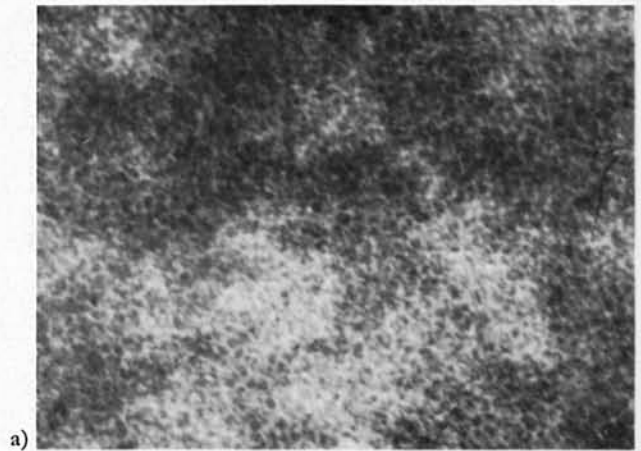


Bild 11. Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Transmission) von Glas 3042 ($1\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 8\text{SiO}_2$).

a. schnell abgekühlt.
Vergr. 41 500fach.

b. weniger schnell abgekühlt.
Vergr. 27 500fach.

c. langsam abgekühlt.
Vergr. 22 500fach.

Die Entmischung im Bereich B_1 , die ebenfalls vom Auftreten des Tyndall-Effektes begleitet ist, ohne daß dabei eine Primärphase kristallisiert, wird in Bild 14 an Hand des Glases 3438 ($5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 \cdot 90\text{SiO}_2$) nachgewiesen.

Die Kristallisation der Phase IX, die sich zum Teil auch im Bereich B_3 primär bildet, wird durch Bild 15 für

das Glas 3094 ($3\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{TiO}_2\cdot 2\text{SiO}_2$) gezeigt. Auch in diesem Fall werden sphärische Ausscheidungsbereiche beobachtet.

2.5. Lichtmikroskopische Untersuchungen

Es konnten nur sehr dünne Schiffe im durchfallenden Licht untersucht werden, weil die Kristallisation meistens dicht und feinkörnig war. Dabei ergab sich im Zusammenhang mit den in Bild 1 dargestellten verschiedenen Gebieten der Kristallisation folgendes:

Für das Gebiet A ergibt sich im Fall von Cristobalit und Tridymit regellose Kristallisation, die von der Oberfläche und von Fehlern im Glas ausgeht. Der Tridymit bildet dabei die charakteristischen dünnen Tafeln. Phase IX (z. B. im Glas 3056) bildet radialstrahlige Nadelbündel von der Oberfläche aus.

Gläser im Gebiet B_1 ergeben je nach Wärmevergangenheit unterschiedliches Kristallisationsverhalten. Abgeschreckte Gläser, direkt bei 850°C (100 h) entglast, zeigen eine von der Oberfläche ausgehende radialstrahlige Kristallisation bis zum Kern der Probe. Besonders deutlich zeigt sich diese Struktur an Gläsern, die neben Tridymit auch Narsarsukit ausbilden. Durch Vortempnern bei 700°C (20 h) kann in Folge der einsetzenden Entmischung die Oberflächenkristallisation gehemmt werden. Beim Nachtempnern bei 850°C (100 h) wird das Innere mit regellos verteilten Sphärolithen ausgefüllt, so daß es nur zur Ausbildung einer dünnen radialstrahligen Oberflächenschicht kommt. Je nach Glaszusammensetzung ist der Einfluß des Vortempnerns auf die Hauptkristallisation verschieden stark.

Im Gebiet B_2 ist der Einfluß des Vortempnerns noch viel deutlicher; die Oberflächenkristallisation kann weitgehend verhindert werden. In diesem Bereich gelingt es auch, in einzelnen Fällen die Entmischung mikroskopisch sichtbar zu machen. Besonders deutlich konnte sie in Glas 3042 nach Tempnern bei 740°C beobachtet werden, während die Entmischungsstruktur nach Tempnern bei 720°C noch nicht aufgelöst werden konnte. Es bilden sich einzelne große Tröpfchen (Bild 16a), die im durchfallenden Licht braun, im auffallenden Licht blau-weiß waren. Zwischen gekreuzten Nicols zeigt sich deutlich, daß diese Teilchen radialstrahlig kristallin sind (Bild 16b). Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit dem Nachweis der Phase II in den entmischten Bezirken. Die Tröpfchen zeigen bei sehr starker lichtmikroskopischer Vergrößerung einen charakteristischen Aufbau aus mehreren konzentrischen „Schalen“ (Bild 16c), die jeweils nach außen durch eine Lage größerer radialstrahlig angeordneter Kristallite abgeschlossen sind. Es folgt dann die nächste „Schale“, deren innerer Teil aber so feinkristallin ist, daß das Mikroskop keine Einzelkristalle mehr auflösen vermag. Den inneren Kern des Tröpfchens bildet ein etwas größerer kristalliner Sphärolith.

3. Diskussion der Ergebnisse und Zusammenfassung

Im Zusammenhang mit dem Kristallisationsverhalten von Gläsern im System $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ können zwei Gebiete unterschieden werden (Bild 1): Gebiet A, in dem Gläser vorliegen, die ausschließlich durch Oberflächenkristallisation entglasen oder bis zum Erweichen glasig bleiben; Gebiet B, in dem die Kristallisation in direktem Zusammenhang mit Entmischungserscheinungen steht.

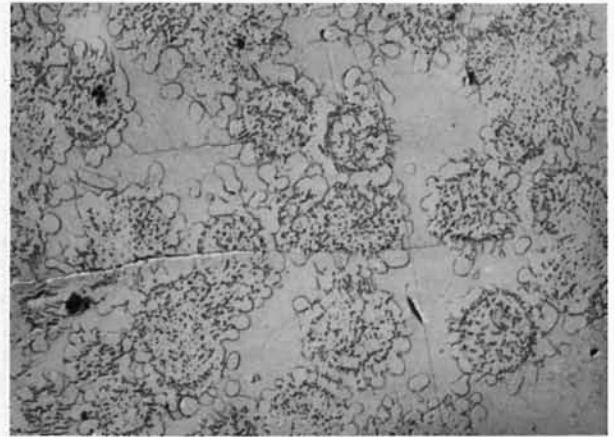


Bild 12. Elektronenmikroskopische Aufnahme (Replika) von Glas 3028 ($1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2\cdot 6\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Probe: 710°C , 30 h.
Vergr. 3 400fach.

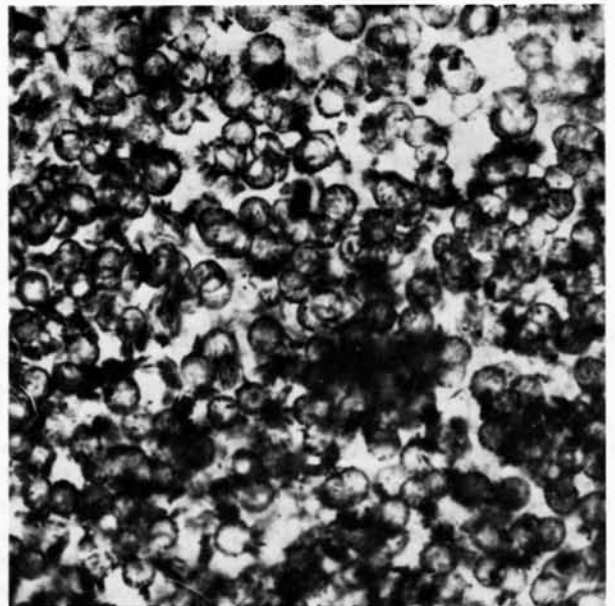


Bild 13. Lichtmikroskopische Aufnahme (Nicols parallel) von Glas 3028 ($1\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{TiO}_2\cdot 6\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Probe: 750°C , 1 h.
Vergr. 1 300fach.

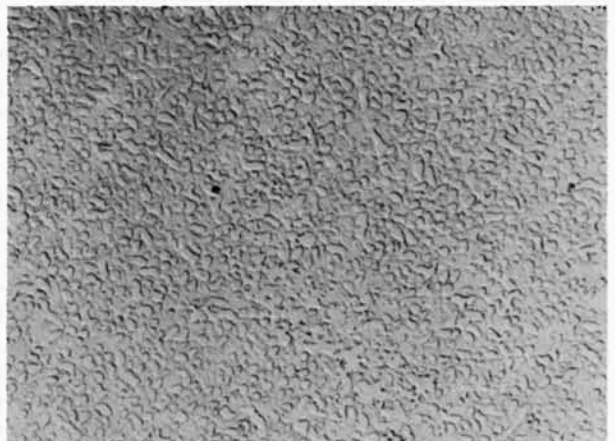


Bild 14. Elektronenmikroskopische Aufnahme (Replika) von Glas 3435 ($1\text{Na}_2\text{O}\cdot 1\text{TiO}_2\cdot 8\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Probe: 800°C , $2/3$ h.
Vergr. 10000fach.

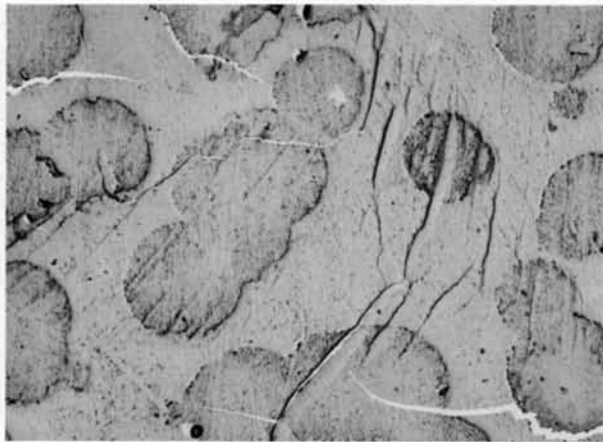


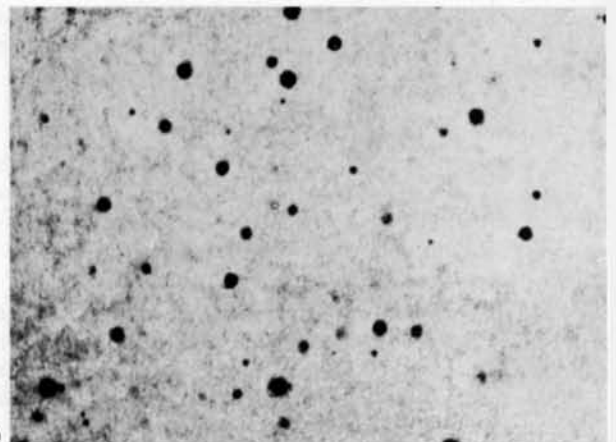
Bild 15. Elektronenmikroskopische Aufnahme (Replika) von Glas 3094 ($3\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{TiO}_2 \cdot 2\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Probe: 625°C , $1/2$ h.

Vergr. 2300fach.

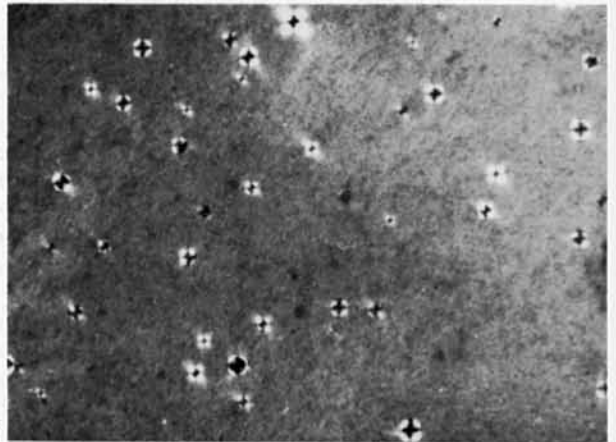
Das Gesamtgebiet B zeigt weitere Unterschiede in drei Teilgebieten. B_1 und B_2 sind eindeutig mit Entmischungsgebieten in den binären Randsystemen $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ und $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ in Beziehung zu bringen. Sie unterscheiden sich grundsätzlich in der Art der Entmischung. Während für B_1 mit einsetzender Entmischung nicht auch unmittelbar Kristallisation verbunden ist, so daß von einer Glas-in-Glas-Entmischung gesprochen werden kann, ist in B_2 mit der Entmischung von vornherein eine kristalline Primärphase vom Na_xTiO_2 -Typ nachweisbar. Auf die Kristallisation der Gläser im Bereich B_3 wird in dieser Arbeit nicht eingegangen, da durch die starke Kristallisationstendenz und die zahlreichen unbekanntenen Phasen die Untersuchungen sehr erschwert werden.

Nach den Arbeiten von HAMMEL [21] und TRAN-THACH-LAN (siehe Fußnote auf S. 243) ist in Na-Silicatgläsern im Bereich von 10 bis 20 Mol-% Na_2O eine Subsolidusentmischung (Glas in Glas) festgestellt worden, und zwar in einen SiO_2 -reichen Teil und einen Na_2O -reicheren Teil, der wahrscheinlich der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ nahekommt. HAMMEL [21] findet in diesem Bereich Anzeichen sowohl für Entmischung auf Grund einer vorangehenden Keimbildung als auch für spinodale Entmischung. Es ist sicher berechtigt, diese Ergebnisse weitgehend auf das Gebiet B_1 des ternären Systems zu übertragen (siehe Bild 14), so daß in diesem Gebiet das Titan unwesentlich an der Entmischung beteiligt ist. Die Grenze des Gebietes B_1 zum Gebiet A paßt sich sehr gut dem von TRAN-THACH-LAN gefundenen Entmischungsbereich in den Na-Silicatgläsern (10 bis 20% Na_2O) an.

Die Gläser des Gebietes B_2 zeigen auch bei starkem Abschrecken in elektronenmikroskopischen Aufnahmen bereits in feinsten Bereichen Heterogenitäten (Bild 11a), die sich bei langsamerem Abkühlen oder erst bei nachträglicher Wärmebehandlung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur vergrößern (Bilder 11b, c, 8a, b, c) bis zur Ausbildung einer Mizellenstruktur, ähnlich Erscheinungen in Borosilicatgläsern, wie sie von PORAI-KOSHITS, ZHDANOV und ANDREEV [41] beobachtet wurden. Nach GOLDSTEIN [42] findet man bei dieser Entmischungserscheinung in Borosilicatgläsern keine Anzeichen von vorangehender Keimbildung für einen der beiden entmischten Teile. Vielmehr entspricht diese



a)



b)



c)

Bild 16. Lichtmikroskopische Aufnahmen von Glas 3042 ($1\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{TiO}_2 \cdot 8\text{SiO}_2$). Wärmebehandlung der Probe: 740°C , 2 h.

a. Nicols parallel.

Vergr. 40fach.

b. Nicols gekreuzt.

Vergr. 40fach.

c. Nicols parallel.

Vergr. 650fach.

Entmischungsstruktur eher einer spinodalen Entmischung, wie sie von Legierungen bekannt ist. Diese Deutung kann auf die beobachtete Mizellenstruktur der Gläser im Bereich B_2 übertragen werden. Es ist unwahrscheinlich, daß die Entmischung in die unregelmäßig verteilten, zusammenhängenden Domänen durch Keim-

bildung eingeleitet wurde. Erst im späteren Stadium der Entmischung (Bilder 8c, d), wenn sich nach längerer Temperzeit größere sphärische Teilchen ausscheiden, ist sicherlich Keimbildung dafür entscheidend. Die Beobachtung, daß sich die sphärischen Ausscheidungen mit steigender Temperatur auf Kosten ihrer Zahl vergrößern (Bilder 9a, b, c), spricht für eine temperaturabhängige Keimauswahl. Der Nachweis der sphärolithischen Kristallisation (Bilder 6a, 6c in [40]) ist ein Zeichen für die Bildung eines Kristallkeimes, der durch diffusionsbedingten Materialtransport aus den Entmischungszellen sphärolithisch weiterwächst. Andere Arten der Primärkristallisation bei Glas-in-Glas-Entmischungen beschreiben GOLOB, OHLBERG und STRICKLER [10]. Ausgehend von den Grenzflächen kugelförmiger, glasiger Entmischungströpfchen kann Kristallisation der Matrix, in anderen Fällen des Tröpfchens einsetzen. Diese Kristallisation der Tröpfchen führt auf eine ungewöhnliche Art des Sphärolithwachstums; ausgehend von der Oberfläche wachsen zahlreiche Kristallite radial nach innen. Diese Arten der Primärkristallisation scheiden im Bereich B_2 der Na-Ti-Silicatgläser aus, da unmittelbar mit einsetzender Entmischung Kristallisation nachweisbar ist. Die Anreicherung des Titans in den Sphärolithen, wie sie mit der Elektronenmikrosonde (Bild 10) festgestellt wurde, und die chemische Zusammensetzung der kristallinen Primärphase $\text{Na}_x\text{Ti}_x^{3+}\text{Ti}_{8-x}^{4+}\text{O}_{16}$ beweisen die entscheidende Rolle des Titans bei der Entmischung im Bereich B_2 . Beim langsamen Abkühlen der Glasschmelzen im Gebiet B_2 von hohen Temperaturen wird als stabile Primärkristallisation fast immer Rutil beobachtet, während die Na_xTiO_2 -Phase typisch metastabil ist und mit der Bildung von Rutil bei höherer Temperatur verschwindet. Es konnte festgestellt werden, daß die Na_xTiO_2 -Typ-Primärphase in Abhängigkeit vom Na-Gehalt im Gebiet B_2 in zwei verschiedenen, nichtstöchiometrischen Zusammensetzungen kristallisiert (Bild 6 und 7). Für beide Zusammensetzungen erscheint die Gegenwart dreiwertigen Titans notwendig. Durch paramagnetische Elektronenresonanz konnte dreiwertiges Titan in den Gläsern festgestellt werden. Trotz oxydierender Schmelzbedingungen (Superkanthalofen, in Luft) entsteht offenbar bei hohen Temperaturen Ti^{3+} , so daß die Glaszusammensetzungen eigentlich auf das quarternäre System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ bezogen werden müßten. Wenn das dreiwertige Titan als wesentlicher Bestandteil in der primär kristallisierenden Phase enthalten ist und diese Phase in unmittelbarem Zusammenhang mit der Entmischung steht, so stellt sich die Frage, inwieweit das dreiwertige Titan auch einen Einfluß auf die Entmischung ausübt. Durch weitere Versuche muß geklärt werden, unter welchen Bedingungen Ti^{3+} bei hohen Temperaturen gebildet wird, ob sich durch gesteuerten Ti^{3+} -Gehalt die Entmischung und auch die Kristallisation wesentlich beeinflussen lassen und ob unter Umständen eine Na_xTiO_2 -Typ-Verbindung auch ohne dreiwertiges Titan entstehen kann. In diesem Zusammenhang haben Vorversuche bisher folgendes ergeben:

In einigen Gläsern, insbesondere im Glas 3437 (in Mol-%: 5 Na_2O , 10 TiO_2 , 85 SiO_2) kann die Gegenwart dreiwertigen Titans an einer blau-violetten Färbung erkannt werden. Paramagnetische Elektronenresonanz und chemische Analyse ergeben eine eindeutige Korrelation des Ti^{3+} -Gehaltes mit dieser Färbung. Die meisten Gläser (insbesondere Na_2O -ärmere) sind aber gelb bis dunkel-

braun gefärbt. Diese Färbung hängt nicht mit einer für Ti^{3+} typischen Spinresonanzabsorption (Landé-Faktor $g = 1,9$) zusammen, sondern mit einer Resonanz ($g = 2$), die mit zunehmender Braunfärbung stärker wird. Das schließt nicht aus, daß beide Resonanzen nebeneinander vorliegen können und eine entsprechende Mischfarbe anzunehmen ist. Für die Resonanz mit $g = 2$ konnte bisher noch keine Erklärung gefunden werden. Wird nun z. B. die Zusammensetzung 3084 (in Mol-%: 18 Na_2O , 32 TiO_2 , 50 SiO_2) bei 1300 °C im Sinterkorundtiegel geschmolzen (in Luft), so ist das Glas vollkomme farblos und färbt sich erst mit steigender Schmelztemperatur allmählich braun. Das farblose Glas im Platintiegel bei 1300 °C nachgeschmolzen bleibt farblos und wird mit steigender Schmelztemperatur ebenfalls allmählich braun. Auch nur im Platintiegel erschmolzenes Glas zeigt eine ganz ähnliche temperaturabhängige Verfärbung. Braungefärbtes Glas läßt sich durch erneutes Schmelzen bei niedriger Temperatur wieder weitgehend entfärben. Die Farbe des Glases hängt also in erster Linie von der Schmelztemperatur ab. Demgegenüber ist der Einfluß des Tiegelmateriale weniger deutlich. Das Glas 3015 (in Mol-%: 20 Na_2O , 40 TiO_2 , 40 SiO_2) verhielt sich ähnlich. In diesem Falle war festzustellen, daß mit der Braunfärbung die Kristallisationsneigung beträchtlich zunimmt; längere Zeit bei 1500 °C geschmolzen ließ sich das tiefbraune Glas kaum ohne zu kristallisieren abschrecken. Dieselbe Schmelzprobe anschließend bei 1200 °C getempert und nur kurzzeitig zum Ausgießen auf 1500 °C erhitzt, war ohne Schwierigkeiten als Glas (gelbbraun) zu erhalten. Diese Beobachtungen können zur Zeit noch nicht erklärt werden. Beim Tempern des farblosen und braungefärbten Glases 3084 zeigen sich auch bei niedrigen Temperaturen (660 °C, 4 h) Unterschiede in der Kristallisation. Im Gegensatz zum gefärbten bildet sich im farblosen Glas nicht die Na_xTiO_2 -Typverbindung als Primärphase. Weitere Vorversuche ergaben, daß sich in Abhängigkeit von der Atmosphäre (oxydierend, neutral, reduzierend) beim Tempern unterhalb der Kristallisationstemperatur die Färbung und das weitere Kristallisationsverhalten ändern können. An dieser Stelle soll besonders betont werden, daß sich die Ergebnisse dieser Arbeit auf verhältnismäßig hohe Schmelztemperaturen sowie Schmelzen und Kristallisieren in Luft beziehen.

In isothermen Schnitten sind für alle untersuchten Gläser die in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur auftretenden Kristallphasen röntgenografisch bestimmt worden (Bild 4). Im größten Teil des Gebietes B_2 folgt auf die Entmischung und sphärolithische Primärkristallisation der Na_xTiO_2 -Phase die Bildung von Narsarsukit, $\text{Na}_7\text{TiSi}_4\text{O}_{11}$, welche die Hauptkristallisation des Glases einleitet. Durch elektronenmikroskopische (Bild 12), lichtmikroskopische (Bild 13) und röntgenografische Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß die Narsarsukitkristallisation von zahlreichen Stellen der im Laufe der Entmischung gebildeten Sphärolithoberflächen aus radialstrahlig in die Glasmatrix hinein fortschreitet. Damit ist für die Hauptkristallisation heterogene Keimbildung nachgewiesen. Durch Temperatur und Temperzeit können Zahl und Größe der Primärausscheidungen beeinflusst werden. Dabei ändert sich die innere Oberfläche und das Gefüge der nachfolgenden Hauptkristallisation. Um ein möglichst feinkörniges Gefüge zu erhalten, sollten die Primärausscheidungen möglichst zahl-

reich und klein sein, was durch Vorwärmern bei genügend tiefen Temperaturen zu erreichen ist. Wird der Temperaturbereich feindisperser Ausscheidung durch Wärmebehandlung bei zu hohen Temperaturen übersprungen, so erhält man häufig ein radialstrahlig grobkristallines Gefüge, wie es auch in Gläsern ohne Entmischungstendenz beobachtet werden kann.

4. Schrifttum

- [1] STOOKEY, S. D.: Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Glastechn. Ber.* **32K** (1959) S. V1 bis V8.
- [2] STOOKEY, S. D.: Verfahren zur Herstellung glasig-kristalliner Formkörper. DBP-Nr. 962110, Kl. 32b, Gr. 2. Pat. ab 2. 3. 1954, ausgeg. 18. 4. 1957. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. P 31.]
- [3] RINDONE, G.: Influence of platinum nucleation on crystallization of a lithium silicate glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 41–42. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 147.]
- [4] STOOKEY, S. D.: Ceramics made by nucleation of glass—comparison of microstructure and properties with sintered ceramics. In: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1962. S. 1–4. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 30.]
- [5] STOOKEY, S. D.: Verfahren zum Herstellen kristalliner oder glasig-kristalliner Erzeugnisse und danach hergestellte Gegenstände. DAS-Nr. 1045056, 27. 11. 1958.
- [6] VOGEL, W. und GERTH, K.: Catalyzed crystallization in glass. In: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1962. S. 11–22. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 30.]
- [7] HINZ, W. und KUNTH, P. O.: Phasentrennung und Keimbildung bei der Herstellung von Vitrokeram. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 431–437.
- [8] LUNGU, S. N. und POPESCU-HAS, D.: Feinkeramische Massen, entstanden durch Kristallisation von Gläsern. (Orig. rum.) *Ind. Usoara* **5** (1958) S. 63–65. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 357.]
- [9] LÖCSEI, B. P.: Acid resistance of vitroceraamic materials on a feldspar-diopside base. In: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1962. S. 71–74. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 30.]
- [10] OHLBERG, S. M., GOLOB, H. R. und STRICKLER, D. W.: Crystal nucleation by glass in glass separation. In: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1962. S. 55–62. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 30.]
- [11] HILLIG, W. B.: A theoretical and experimental investigation of nucleation leading to uniform crystallization of glass. In: Symposium on nucleation and crystallization in glasses and melts. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1962. S. 77–89. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 30.]
- [12] ROY, R.: Metastable liquid immiscibility and subsolidus nucleation. *J. Amer. ceram. Soc.* **43** (1960) S. 670–671. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 462.]
- [13] VOGEL, W.: Neue Erkenntnisse über die Glasstruktur. *Silikattechn.* **10** (1959) S. 241–250.
- [14] DIETZEL, A.: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehung zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silicaten. *Z. Elektrochem.* **48** (1942) S. 9–23. [Ref. *Glastechn. Ber.* **20** (1942) S. 151.]
DIETZEL, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* **22** (1948) S. 41–50, 81–86, 212–224.
- [15] WONDRATSCHKEK, H.: Entmischung und Entmischungstendenz in Gläsern. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 277.
- [16] HINZ, W. und BAIBURT, L.: Vitrokeramprodukte aus dem System $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ unter Zusatz von TiO_2 . *Silikattechn.* **11** (1960) S. 455–459. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 450.]
- [17] HINZ, W. und KUNTH, P. O.: Vitrokeramprodukte mit niedrigem Wärmeausdehnungskoeffizienten. *Silikattechn.* **11** (1960) S. 506–511. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 376.]
- [18] KRACEK, F. C.: Cristobalite liquidus in alkali-oxide-silica systems and heat of fusion of cristobalite. *J. Amer. chem. Soc.* **52** (1930) S. 1436–1442. [Ref. *Glastechn. Ber.* **8** (1930) S. 409.]
LEVIN, E. M. und CLEEK, G. W.: Shape of liquid immiscibility volume in the system barium oxide-boric oxide-silica. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 175–179.
- [19] WARREN, B. E. und PINCUS, A. G.: Atomic considerations of immiscibility in glass systems. *J. Amer. ceram. Soc.* **23** (1940) S. 301–304. [Ref. *Glastechn. Ber.* **19** (1941) S. 280.]
- [20] LEVIN, E. H. und BLOCK, S.: Structural interpretation of immiscibility in oxide-systems: I, analysis and calculation of immiscibility. II, coordination principles applied to immiscibility. *J. Amer. ceram. Soc.* **40** (1957) S. 95 bis 106, 113–118. [Ref. *Glastechn. Ber.* **31** (1958) S. 277.]
III, effect of alkalis and alumina in ternary systems. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 49–54. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 204.]
- [21] HAMMEL, J. E.: Experimental evidence for spinodal decomposition in glasses of the Na_2O-SiO_2 system. (Vortragsreferat.) *Amer. ceram. Soc. Bull.* **43** (1964) S. 651.
- [22] DE VRIES, R. C., ROY, R. und OSBORN, E. F.: The system TiO_2-SiO_2 . *Trans. Brit. ceram. Soc.* **53** (1954) S. 525–540.
- [23] HAMILTON, E. H. und CLEEK, G. W.: Properties of sodium-titanium-silicate glasses. *J. Res. nat. Bur. Stand.* **61** (1958) S. 89–94. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 146.]
- [24] WEIBEL, M.: Die Schnellmethoden der Gesteinsanalyse. *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.* **41** (1961) S. 285–294.
- [25] FRENZEL, G.: Ein neues Mineral: Freudenbergit ($Na_2Fe_2Ti_7O_{18}$). *Neues Jahrb. Min. Mh.* (1961) S. 12–22.
- [26] BAYER, G. und HOFFMANN, W.: Über Verbindungen vom Na_xTiO_2 -Typ. *Z. Kristallogr.* **121** (1965) S. 9–13.
- [27] ANDERSSON, S. und WADSLEY, A. D.: $Na_xTi_4O_8$, an alkali metal titanium dioxide bronze. *Acta Cryst.* **15** (1962) S. 201–206.
- [28] PEDERSEN, B. F.: The crystal structure of aluminium niobium oxide ($AlNbO_4$). *Acta Chem. Scand.* **16** (1962) S. 421.
- [29] BAYER, G. und HOFFMANN, W.: (In Vorbereitung.)
- [30] FLÖRKE, O. W.: Über die Trübungsmittel Titandioxid und Antimon-III-Oxid. *Mitt. Ver. Dt. Emailfachl.* **6** (1958) S. 49–52.
- [31] FLÖRKE, O. W.: Der Einfluß der Alkaliionen auf die Kristallisation des SiO_2 . *Fortschr. Mineral.* **32** (1953) S. 33–35.
- [32] DIETZEL, A. und FLÖRKE, O. W.: Gleichgewichtszustände in flüssigem Glas. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 423–426.
- [33] STEWART, D. B.: Narsarsukite from Sage Creek, Sweet Grass Hills, Montana. *Amer. Min.* **44** (1959) S. 265 bis 273.
- [34] PYATENKO, Y. A. und PUDOVKINA, Z. V.: Crystal structure of narsarsukite. *Soviet Physics, Crystallography (Engl. Trans.)* **5** (1961) S. 540–548.
- [35] PEACOR, D. R. und BUERGER, M. J.: The determination, and refinement of the structure of narsarsukite, $Na_2TiOSi_4O_{10}$. *Amer. Min.* **47** (1962) S. 539–556.

- [36] BQTVINKIN, O. K. und MIRONOVA, M. L.: Investigations of the system $\text{Na}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$ in the glassy region. (Orig. russ.) *Steklo Inform. Bull. Usesoyuz. Nauk-Issledovatel. Inst. Stekla* **10** (1957) S. 14–23.
- [37] PLUMLEY, A. L. und ORR, W. C.: Replacement of potassium ions in solid potassium hexatitanate by sodium ions from a chloride flux. *J. Amer. chem. Soc.* **83** (1961) S. 1289–1291.
- [38] ANDERSSON, S. und WADSLEY, A. D.: The structures of $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and $\text{Rb}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ and the alkali metal titanates. *Acta Cryst.* **15** (1962) S. 194–201.
- [39] ASTM-Kartei Nr. 11-289.
- [40] BAYER, G., HOFFMANN, W. und STICKLER, R.: Replika- und Transmissions-Elektronenmikroskopie bei der Untersuchung von Entmischung und Kristallisation in Gläsern. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 432–435.
- [41] PORAI-KOSHITS, E. A., ZHDANOV, S. P. und ANDREEV, N. S.: Some controversial questions relating to the structure and anomalous properties of sodium borosilicate glasses. In: *The structure of glass. Bd. 2.* New York: Consultants Bureau 1960. S. 468–471. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 400.]
- [42] GOLDSTEIN, M.: Diffusion controlled phase separations and anomalous Rayleigh scattering. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **43** (1964) S. 289. (43424)