

Mit Hochdruck zu neuartigen Gläsern

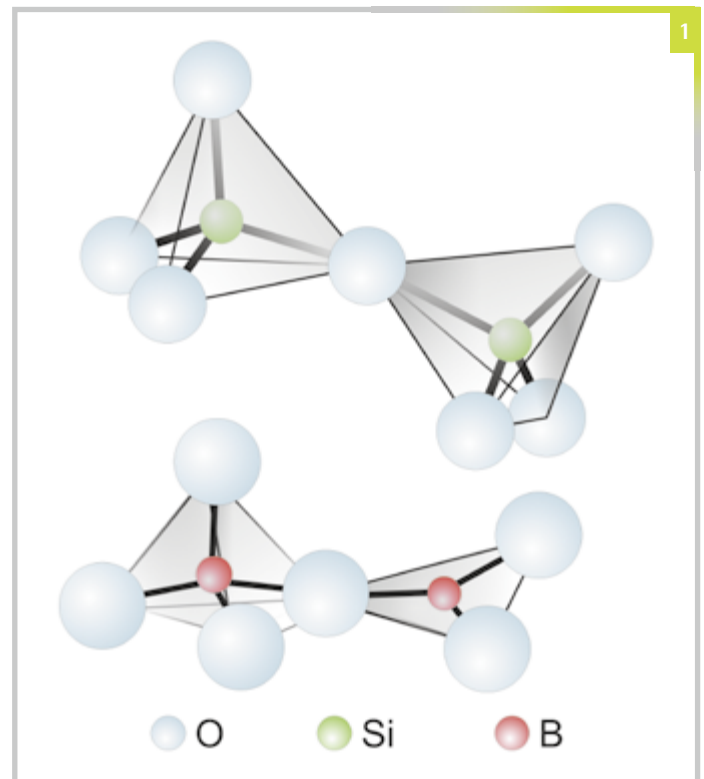
EIN ALLTÄGLICHER WERKSTOFF IM WANDEL

Gläser können bereits seit mehreren tausend Jahren hergestellt werden. Ursprünglich standen sie in Form von Perlen und anderen Kunstgegenständen nur Privilegierten zur Verfügung. Heutzutage begleiten Gläser unser Leben im Alltag als Brille, Flasche oder Fensterglas, aber auch als Hightech Werkstoff in Glasfaseroptiken oder Präzisionsspiegeln. Aktuelle Forschungsarbeiten am Institut für Mineralogie beschäftigen sich damit, wie die Eigenschaften von Gläsern durch Druckbehandlung verändert werden können.

Abbildung 1
Bausteine von Oxidgläsern –
oben: Siliziumtetraeder; unten:
tetraedrisch und trigonal von
Sauerstoff umgebenes Bor

Glas ist ein vielfältig verwendeter Werkstoff, der uns überall im täglichen Leben begleitet. In prähistorischen Zeiten waren es natürlich entstandene Gläser wie Obsidiane, die von unseren Vorfahren zu Werkzeugen und Schmuckstücken verarbeitet wurden. Heutzutage gibt es synthetische Gläser sowohl als Massenprodukte (Fensterglas, Flaschen) als auch als Hightech Materialien für verschiedenste Anwendungen. Die Basiszusammensetzung besteht zwar weiterhin überwiegend aus den Grundstoffen Quarz, Soda und Kalk, daneben gibt es aber eine Vielzahl von Spezialgläsern mit sehr variablen Zusammensetzungen.

Die Herstellung von Gläsern erfolgt zumeist durch schnelles Abkühlen von Schmelzen. Die erforderliche Abkühlungsrate, um die Bildung von Kristallen zu vermeiden, ist insbesondere vom Fließvermögen der Schmelzen abhängig. Je dünnflüssiger eine Schmelze ist, umso schneller muss man abkühlen um ein Glas zu erzeugen. Die Struktur von Gläsern ähnelt der von Kristallen, wobei die atomare Packung von Gläsern weniger dicht ist und die Bausteine nicht periodisch angeordnet sind. Charakteristisch für oxidische Gläser sind Netzwerke aus Tetraedern mit Silizium, Aluminium, Bor oder anderen hochgeladenen Atomen



men im Zentrum und Sauerstoff an den Eckpunkten (Abbildung 1).

Trotz ihrer langen Geschichte sind Gläser immer noch Gegenstand aktueller Forschung. In einem Schwerpunktprogramm der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) wird untersucht, wie die mechanischen Eigenschaften von Gläsern verbessert werden können. Eine Voraussetzung dafür ist, die Bindungen und Kräfte zwischen den atomaren

Bausteinen zu verstehen. Diese bestimmen unter anderem die Festigkeit eines Glases sowie die Entstehung und das Wachstum von Rissen bei mechanischer Belastung, zum Beispiel durch Steinschlag. Eine Schlüsselrolle spielt die Fähigkeit des Glases, Spannungen im Bereich von Störungen abzubauen. Das kann durch lokalen Umbau des Netzwerkes erfolgen, aber auch durch Reaktion mit Wasser aus der Atmosphäre.

Wasserhaltige Gläser

In einem Kooperationsprojekt mit der Technischen Universität Clausthal und der Bundesanstalt für Materialforschung in Berlin erforscht die Arbeitsgruppe um Harald Behrens am Institut für Mineralogie in Hannover, wie sich in die Struktur eingebauten Wasser auf die mechanischen Eigenschaften von Gläsern auswirkt. Hierbei sind Erfahrungen aus dem Bereich der Geo-

Mit Hilfe von Hochdruck/Hochtemperatur-Apparaturen können im Labormaßstab Schmelzen bei Drücken von mehreren Kilobar erzeugt und zu Gläsern abgeschreckt werden. Ursprünglich wurden diese Techniken entwickelt, um Vorgänge in Magmenkammern zu studieren. Die Hochdruck-Hochtemperatur-Behandlung ermöglicht es aber auch, technisch interessante Gläser mit ungewöhnlichen Zusammensetzungen herzu-

des Glases mit einer hohen Mobilität. Durch Untersuchungen mittels Infrarot-, Raman- und Kernresonanzspektroskopie konnte gezeigt werden, dass das gelöste Wasser in unterschiedlichen Formen im Glas vorliegt. Bei niedrigen Wassergehalten sind Hydroxylgruppen dominierend, die durch Reaktion des gelösten Wassers mit Sauerstoff des Glasnetzwerkes entstehen. Mit zunehmendem Wassergehalt steigt der Anteil an freien Was-



2

Abbildung 2
Eruption des Stromboli-Vulkans
in Italien

Foto: Evgeniya Dupliy, Institut für
Mineralogie

wissenschaften von großem Nutzen. In Magmen, die sich in großen Kammern wenige Kilometer unterhalb von Vulkanen befinden, können auf Grund des hohen Druckes mehrere Gewichtsprozent Wasser gelöst sein. Beim Aufstieg an die Erdoberfläche wird ein großer Teil des gelösten Wassers zusammen mit anderen flüchtigen Komponenten durch Druckentlastung freigesetzt, was letztlich die Ursache für die vulkanischen Eruptionen ist (Abbildung 2).

stellen. Ein Vorteil ist insbesondere, dass neben Wasser auch andere flüchtige Substanzen wie Kohlendioxid und Edelgase unter Druck in großen Mengen gelöst werden können (Abbildung 3). Vor allem der Einbau von Wasser führt zu einer starken Änderung der Glaseigenschaften. Die Glasübergangstemperatur (Temperatur, bei der sich das Glas verfestigt) sinkt dramatisch um teilweise mehrere Hundert Grad und es entstehen neue Bausteine im Inneren



3

Abbildung 3
Synthetisches Glas mit 10 Gewichtsprozent gelöstem Wasser.
Das Glasstück ist 10 mm hoch.
Foto: Dawid Murawski, Institut für
Mineralogie

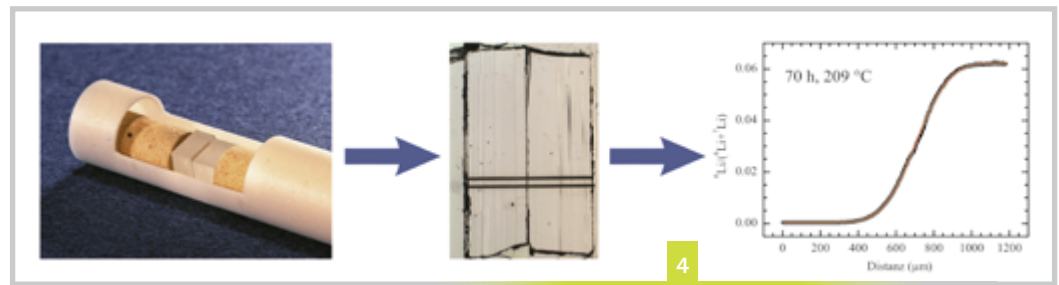


Abbildung 4
 Vom Experiment über die Analyse zur Bestimmung von Beweglichkeiten von Lithiumisotopen
 Foto: Dawid Murawski, Institut für Mineralogie

sermolekülen, die bei Gehalten von mehreren Gewichtsprozent überwiegen. In offenen Netzwerkstrukturen können die Wassermoleküle zwischen verschiedenen Hohlräumen hin und her springen und dort wiederum temporär mit Netzwerksauerstoff reagieren. Dadurch wird das ansonsten starre Netzwerk lokal flexibel gemacht.

schem und praktischem Interesse sind Bor-haltige Gläser durch ihre hohe Beständigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien und schnellem Temperaturwechsel. So eignen sie sich hervorragend für Laborgeräte aber auch für Auflaufformen in der Küche.

Die Forschergruppe »molife« (Mobilität von Lithiumionen

in Festkörpern; www.for1277.molife.uni-hannover.de) untersucht unter anderem, wie sich diese Glasverdichtung auf die Mobilität von Lithiumionen auswirkt. Lithium-haltige Gläser sind als schnelle Ionenleiter von Interesse für die Entwicklung von Feststoffbatterien. Die Beweglichkeit des Lithiums wird bestimmt durch Wegsamkeiten im Glas und

Abbildung 5
 Stempeldruckapparatur
 Foto: Dawid Murawski, Institut für Mineralogie

Natürlich sind solche Hochdrucksynthesen von Glas viel zu aufwändig und zu teuer für eine industrielle Produktion. So darf zum Beispiel die Herstellung einer Bierflasche nur wenige Cent kosten. Die Untersuchungen liefern aber wichtige Informationen über Vorgänge bei der Glaskorrosion und über die mechanische Belastbarkeit von Gläsern. Dadurch können neue Strategien entwickelt werden, um die Bruchfestigkeit und Beständigkeit gegenüber Flüssigkeiten zu verbessern.

Kompaktierte Gläser

Ein anderer Effekt der Druckbehandlung ist eine Verdichtung der Gläser. Schon bei relativ niedrigen Temperaturen im Bereich des Glasübergangs können die Materialien plastisch verformt und kompaktiert werden. Bei Silikatgläsern ist die Dichtezunahme mit etwa 1 Prozent bei einem Druck von 5 Kilobar nur gering. Bor-haltige Gläser zeigen bei gleichen Bedingungen eine viel stärkere Kompaktion mit einer Volumenabnahme um bis zu 7 Prozent. Von techni-





Prof. Harald Behrens

Jahrgang 1958, arbeitet als Wissenschaftler am Institut für Mineralogie der Leibniz Universität Hannover an der Schnittstelle zwischen Geowissenschaften und Materialwissenschaften. Sein besonderes Interesse liegt bei den Eigenschaften von Schmelzen und Gläser, aber auch auf dem Gebiet von Transport und chemischen Reaktionen in Festkörpern. Kontakt: h.behrens@mineralogie.uni-hannover.de



Dr. Anna-Maria Welsch

Jahrgang 1977, ist Leiterin eines Projektes in der Forschergruppe FOR1277 »Mobilität von Lithium in Festkörpern«. Sie arbeitet über Lithiumionen in glasigen und kristallinen Stoffen, um ein besseres Verständnis von Vorgängen in Festkörperelektrolyten und Elektrodenmaterialien für Batterien zu erhalten. Kontakt: a.m.welsch@mineralogie.uni-hannover.de



M.Sc.Geow. Ute Bauer

Jahrgang 1985, arbeitet als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mineralogie. In ihrer Doktorarbeit im Rahmen des DFG Schwerpunktprogrammes SPP1594 »Topological engineering of ultra strong glasses« untersucht sie den Einfluss von gelösten Stoffen auf die Festigkeit von Gläsern. Kontakt: u.bauer@mineralogie.uni-hannover.de

durch lokale Bindungskräfte. Beides kann durch Kompaktion des Glases gezielt verändert werden. Spektroskopische Untersuchungen zeigen, wie sich die innere Struktur des Glases dem Druck anpasst. Im Fall der Boratgläser nimmt der Anteil von 4-fach koordiniertem Bor gegenüber 3-fach koordiniertem Bor (Abbildung 1) mit dem Druck zu. Weiterhin induziert der Druck eine effektivere Packung des Netzwerkes durch Verdrehen der Baueinheiten gegeneinander.

Informationen über die Auswirkung auf die Lithiumbeweglichkeit werden durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit und durch Diffusionsexperimente erhalten. Bei den Diffusionsversuchen werden zwei Glasblöcke mit gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlichen Lithiumisotopen (Atommassen von 6 und 7 a.u. (atomare Einheiten – »atomic units«)), gegeneinander gedrückt und bei Temperaturen zwischen 200 und 500 °C für einige Minuten bis Stunden erhitzt (Abbildung 4). Nach dem Abkühlen werden die Proben senkrecht zur Kontaktfläche aufgesägt und Konzentrationsprofile der Lithiumisotope mittels Laserablation und anschließender Analyse mit Massenspektrometrie aufgenommen. Die Auswertung der Profile ermöglicht die Bestimmung der Beweglichkeiten von beiden Isotopen. Auf Grund der kleineren Masse wäre eine wesentlich höhere Mobilität für das leichtere Lithiumisotop zu erwarten. Die Messungen an

den Oxidgläsern haben überraschenderweise jedoch nur relativ geringe Unterschiede aufgezeigt.

Eine spannende Frage ist auch, wie sich Grenzflächen im Inneren von Gläsern auf den Ladungstransport auswirken. Dies ist wichtig, wenn Glaspulver als Ausgangsmaterialien für Festkörperelektrolyte verwendet werden sollen oder wenn es zur Rissbildung im Inneren von Glaskörpern kommt. Um derartige Phänomene zu studieren, haben die Forscher am Institut für Mineralogie eine neue Stempel-druckapparat entwickelt (Abbildung 5). Mit diesem Gerät ist es möglich, beim Kompaktieren von Glaspulvern gleichzeitig die Volumenabnahme und die elektrische Leitfähigkeit der Probe zu messen. So kann man studieren, wie sich Poren im Inneren des Glaskörpers auf den Ladungstransport auswirken. Beim Erhitzen unterhalb des Glasübergangs wird das Pulver nur mechanisch verdichtet.

Oberhalb des Glasübergangs entsteht dagegen ein quasi verschweißter Festkörper mit einem komplexen Gefüge aus Glaskörnern und Hohlräumen. Messungen an Lithiumaluminosilikatgläsern zeigen eindeutig zwei Beiträge zur Gesamtleitfähigkeit. Der größere Beitrag wird der Lithiumbewegung im Inneren der Glaskörner zu geordnet. Der zusätzliche Beitrag wird vermutlich durch Sprünge von Lithiumionen entlang von Korngrenzen verursacht. Spannende neue Erkenntnisse sind zu erwarten, wenn diese Techniken auf exotische glasartige Systeme mit Phosphat-, Borat und Niobatgerüsten angewendet werden.