

## GLAS – EEN VOORTDURENDE UITDAGING AAN DE CHEMIE

Research and Development Laboratory  
Technical Staffs Division  
Corning Glass Works  
Corning, New York 14830  
U.S.A.

*Dit algemene overzicht van de moderne glaschemie werd op verzoek van de redactie van Angewandte Chemie ten bate van een lezerspubliek van technici en wetenschapsmensen geschreven. Het behandelt de eindeloze verscheidenheid van samenstellingen, fasescheidingen, secundaire processen, oppervlaktereacties en structuren van silicaatglazen, die uitermate reactieve stoffen blijken te zijn. Het onderzoek op dit gebied zal dan ook nooit afgesloten zijn en zal in de komende jaren steeds nieuwe theoretische resultaten en praktische toepassingen blijven opleveren. Alle voor deze bijdrage gebruikte bronnen bestaan uit vroegere publicaties en voordrachten, maar er zijn eveneens scripties en andere gepubliceerde stukken van specialisten van Corning in verwerkt.*

### INLEIDING

#### De opbouw van de glasindustrie

Op het gebied van de materiaalwetenschappen worden glas en keramiek voor gelijksoortige stoffen gehouden: hun eigenschappen en toepassingen stemmen immers veelal overeen. Het kenmerk waardoor deze materialen zich echter principieel onderscheiden bestaat uit de processen waardoor ze worden gevormd. Keramische producten worden gewoonlijk door verdichting van poeders verkregen, terwijl glazen artikelen worden gefabriceerd door een volledig gesmolten silicaatsmelt af te koelen.

Volgens dit inzicht kan een hele industrietak op grond van de typische fabricagemethoden worden behandeld en komen wij tot een logische indeling: de glasindustrie kan in vier hoofdgroepen worden ingedeeld, die elk weliswaar op het smelten van minerale grondstoffen berusten, maar die tevens elk door hun eigen fabricageprocédés en producten worden gekenmerkt: de vlakglasindustrie, de vezelglasindustrie, de holglasindustrie en de industrie van technische of speciale glassoorten. Als vijfde groep is er dan nog de fabricage van artistiek glas, die menselijk gezien een onmisbare plaats in onze samenleving heeft, maar economisch van minder belang is.

In de Verenigde Staten worden jaarlijks ongeveer 11 miljard kilo glasproducten ter waarde van drie miljard dollar afgeleverd. Holglas maakt ongeveer de helft van de omzet uit, technisch en speciaal glas ongeveer een kwart, terwijl de rest ongeveer gelijk over vezelglas en vlakglas is verdeeld.<sup>1</sup>

#### De economie van de industrie

Hoewel nagenoeg alle chemische elementen in de glasindustrie worden gebruikt, bestaat ongeveer 95 procent van het in de Verenigde Staten vervaardigde glas uit de oxyden van silicium, calcium en natrium in de vorm van 'soda-kalk-glas.' Gelukkig is er geen schaarste aan deze grondstoffen, en mits de energievoorziening ook in de toekomst gewaarborgd blijft, zal glas zijn positie als een der meest economische materialen voor de architect, de ontwikkelingsingenieur en de consument handhaven.

De overige 5 procent van het glas omvatten honderden speciale glassoorten, bij de ontwikkeling waarvan vooral de volgende aspecten op de voorgrond traden: optische eigenschappen, bestendigheid tegen zeer sterke temperatuurswisselingen, elektrisch isolatievermogen, gemakkelijke verwerkbaarheid en duurzaamheid. Grondstoffen voor zulke samenstellingen zijn overvloedig voorhanden, hoewel economische en politieke omstandigheden de kosten zowel als de beschikbaarheid in toenemende mate beïnvloeden. Zo hebben tekorten aan soda, dat door het Solvay-procédé wordt verkregen, de holglasindustrie voor ernstige problemen gesteld naarmate de vraag toenam, maar intussen is er in Wyoming een voor drie eeuwen voldoende voorraad trona aangeboord, een natuurlijk afzettingsgesteente dat naast kalium en borium hoofdzakelijk natrium bevat.

#### Samenstelling en eigenschappen van glas

##### De glasstructuur

Glas dient als een toestand van de materie te worden beschouwd en heeft in geen enkel opzicht een unieke of uitzonderlijke samenstelling. Het lijkt op een vloeistof in de zin dat de samenstelling bijna oneindig kan worden gevarieerd en dat de atoomstructuur geen ordening op lange afstand vertoont.

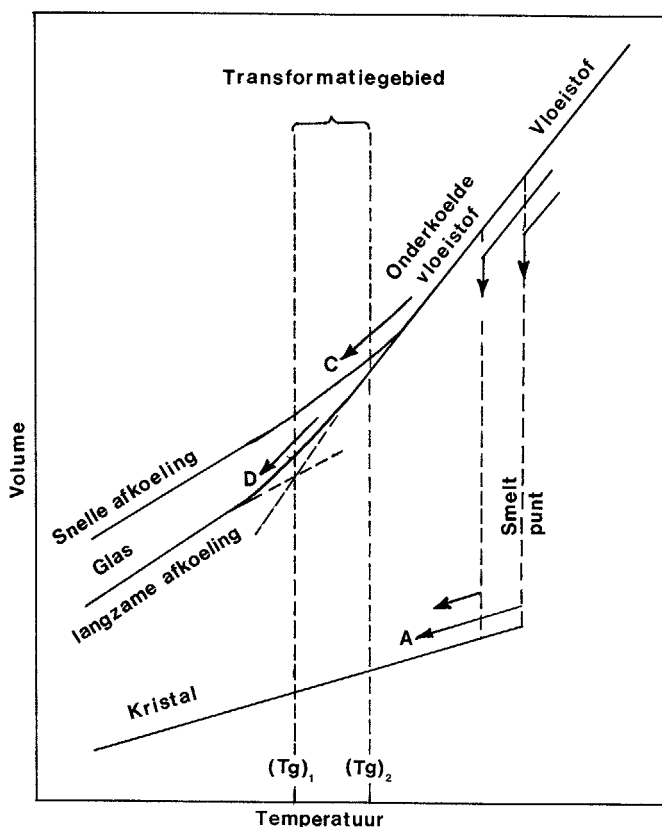
Er bestaat echter een verschil met een afkoelende of onderkoelde vloeistof: bij een bepaald punt, het transformatiepunt genoemd, wijkt de kromme van het volume als functie van de temperatuur van de rechte lijn af die een onderkoelde vloeistof zou volgen. De transformatietemperatuur is afhankelijk van de snelheid waarmee de vloeistof wordt afgekoeld; het interval van de transformatietemperaturen voor een bepaalde samenstelling wordt het transformatiegebied genoemd.

De structurele veranderingen die bij de transformatie optreden kunnen niet worden beschreven, aangezien de structuur van glas bij kamertemperatuur niet nauwkeurig vaststaat. De verschillen in gedrag met dat van een onderkoelde vloeistof en dat van een samenstelling die bij afkoeling kristalliseert en bij verhitting smelt zijn in figuur 1 grafisch weergegeven.

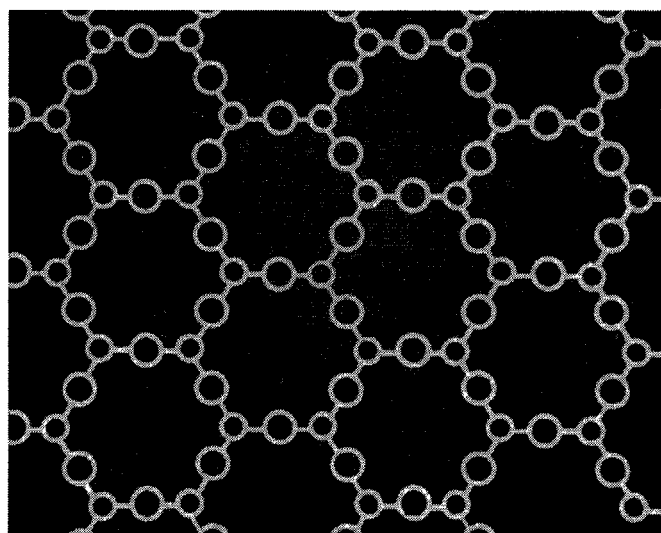
Volgens de gebruikelijkste voorstelling bestaat glas uit een statistisch netwerk van siliciumatomen, die elke door vier tetraëdisch gerangschikte zuurstofatomen worden omringd. Deze grondeenheid, de  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -tetraëder, deelt elk van haar zuurstofatomen met een ander siliciumatoom, dat zich in het middelpunt van een aangrenzende  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -tetraëder bevindt, maar de contacthoek tussen de afzonderlijke tetraëders heeft in glasstructuren geen vaste waarde.

Er bestaat dus wel een ordening op korte afstand, namelijk in het gebied van 1,6 Å van een Si-O-paar, maar op een afstand van 17 Å bestaat er geen enkele regelmatige schikking meer: de structuur is die van de vloeibare toestand. De tweedimensionale tekening (figuur 2a) toont de onregelmatigheid van de structuur in vergelijking met de regelmatige structuur van kristallijn kiezelzuur, zoals bijvoorbeeld het mineraal kwarts (figuur 2b).

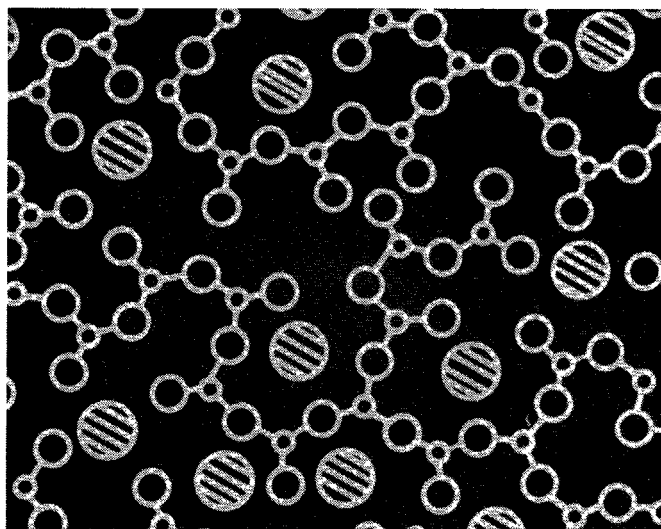
Silicium is een netwerkvormer omdat het in combinatie met zuurstof het vermogen bezit, gedurende de afkoeling tot een vaste stof een statistisch netwerk in stand te houden.  $\text{B}_2\text{O}_3$  en  $\text{P}_2\text{O}_5$  vertonen een overeenkomstig gedrag. De Si-O-binding is hoofdzakelijk covalent en sterk genoeg om het netwerk zelfs bij hoge temperatuur starheid te verlenen. Zo is gesmolten  $\text{SiO}_2$  zelfs bij 1800 °C buitengewoon viskeus, dus ver boven het bij 1713 °C liggende smeltpunt van de oorspronkelijke kwarts fase (cristobaliet). De netwerkvormende atomen B, Si, Ge, Al en andere behoren tot een groep waarvoor de energie van de binding tussen element en zuurstof van 80 tot 120 kcal/mol bedraagt. De



Figuur 1. – Volume als functie van temperatuur voor glazen, kristallen en onderkoelde vloeistoffen.



Figuur 2a. – Schematische tweedimensionale voorstelling van een niet-kristallijne structuur met netwerkwijzigende kationen.



Figuur 2b. – Schematische tweedimensionale voorstelling van een kristallijne SiO<sub>2</sub>-aatomstructuur.

netwerk-wijzigende ionen – waaronder Mg, Ca, Li, K, Na, Cd en Cs – zijn ionisch aan zuurstof gebonden; hun bindingsenergie ligt tussen 10 en 60 kcal/mol.

Aangezien de netwerkwijzigers minder vast gebonden zijn, kunnen ze betrekkelijk gemakkelijk door de structuur diffunderen. Dit geldt in het bijzonder voor de eenwaardige kationen. Deze migrerende ionen onderbreken het doorlopende Si-O-Si-netwerk; doordat zij het aantal bindingen beperken, brengen zij bij iedere temperatuur een aanzienlijke vermindering in de viscositeit van de smelt of het glas teweeg. Tweewaardige ionen fungeren als een brug tussen twee zuurstofionen; ook zij breken de vaste netwerkstructuur open, maar ze zijn minder beweeglijk en beïnvloeden het vloeien van de smelt minder dan de eenwaardige kationen. De splitsende of scheurende werking van de eenwaardige en tweewaardige kationen blijkt uit Fig. 2a.

Behalve de netwerkvormers en – wijzigers is er nog een tussengroep van elementen met bindingsenergieën van 60 tot 80 kcal/mol. Typische voorbeelden zijn de ionen van Ti, Zr, Pb, Al en Zr. Deze kunnen gewoonlijk niet zelf een glas vormen, maar ze worden als netwerkvormers en/of als netwerkwijzigers in een glas ingebouwd.

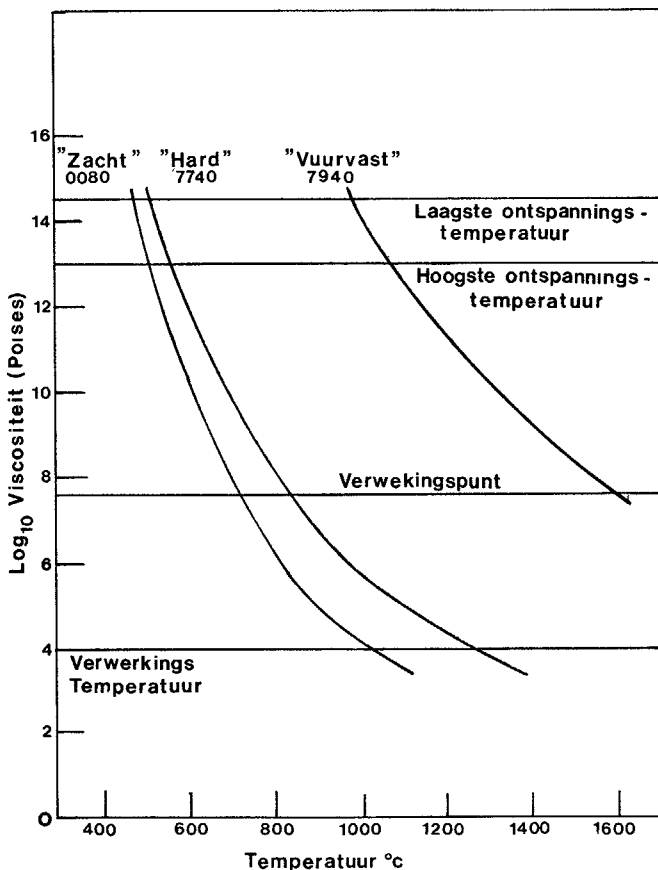
Het gehalte aan deze drie typen ionen – waarbij de meeste elementen uit het periodieke stelsel kunnen worden toegepast – kan men kwantitatief nagenoeg onbeperkt variëren om gewenste combinaties van eigenschappen te verkrijgen. De enige voorwaarde hierbij is dat netwerk-vormende ionen in voldoende hoeveelheid aanwezig moeten zijn om kristallisatie te verhinderen. Deze grondglazen dienen dan als moedersubstantie van de kleurende oxyden, waarbij kleine hoeveelheden voldoende zijn om krachtige, transparante kleuren te verkrijgen.

Voorbeelden van deze kleurmiddelen zijn: UO<sub>2</sub>, CdS voor geel; Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> voor groen; CoO, FeO voor blauw; NiO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> voor violet; Cr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-NiO voor grijs; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> voor zwart; CdSe, colloïdaal Au of Cu voor rood.

### Homogene glazen

Homogene glazen bestaan uit één enkele fase. Ze variëren sterk in samenstelling, maar behoren steeds tot één van de drie groepen 'vuurvaste' glazen,<sup>2</sup> 'harde' glazen en 'zachte' glazen. Bij de eerste twee groepen zijn de smelt-, verwerkings- en gebruikstemperaturen hoger dan bij de glazen van het derde type. Deze indeling berust eerder op het viscositeits-temperatuur-gedrag (zie figuur 3) dan hardheid in mechanische zin.

De 'vuurvaste' glazen omvatten twee hoofdgroepen: enerzijds de glazen met hoog SiO<sub>2</sub> gehalte, anderzijds de aluminaat- en aluminosilicaatglazen. Tot de 'harde' glazen behoren de boorsilicaten. De 'zachte' glazen bestaan uit drie groepen: soda-kalk-, lood- en de meeste niet-silicaatglazen. Hierbij dient te worden



Figuur 3. – Viscositeit-temperatuur-krommen voor (a) 'vuurvaste' glazen, (b) 'harde' glazen, (c) 'zachte' glazen. Samenstelling (a) 99,9%  $\text{SiO}_2$ ; (b) 80,3%  $\text{SiO}_2$ , 2,3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 13,3%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 4,0%  $\text{Na}_2\text{O}$ ; (c) 73,6%  $\text{SiO}_2$ , 1,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 16,2%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0,4%  $\text{K}_2\text{O}$ , 3,4%  $\text{MgO}$ , 4,8%  $\text{CaO}$ , 0,2%  $\text{SO}_3$ .

opgemerkt dat glassoorten in het algemeen naar toepassingsgebieden worden ingedeeld, en niet naar chemische typen, want er bestaat geen absolute overeenstemming tussen de samenstelling en de gebruiksmogelijkheden van een glas.

In tabel 1 is de kenmerkende samenstelling van een aantal veelvuldig gebruikte commerciële en industriële glassoorten aangegeven.

'Vuurvaste' glazen kunnen ook worden gedefinieerd als glazen die een koeltemperatuur boven 700 °C hebben. De koeltemperatuur is die temperatuur waarbij de viscositeit ca.  $10^{13}$  poises bedraagt, dat is de temperatuur waarbij de inwendige spanningen na 15 minuten in hoofdzaak vereffend zijn (hier wordt steeds de hoge ontspanningstemperatuur bedoeld; zie figuur 3). Zo kan bijvoorbeeld het harde glas volgens de Corning-code 7740, een natriumboorsilicaat (figuur 3) niet als 'vuurvast' glas worden beschouwd of gebruikt, aangezien zijn koeltemperatuur bij 565 °C ligt.

Een voorbeeld van een zacht glas is het soda-kalkglas volgens de Corning-code 0080, dat een koeltemperatuur van 510 °C heeft (figuur 3c). Tot de 'vuurvaste' glazen behoren kwartsglas, gesinterd glas, glazen met een hoog percentage  $\text{SiO}_2$ , aluminosilicaaten aluminaatglazen (figuur 3a).

Kwartsglas<sup>3</sup>, het meest hittebestendige commerciële glas, heeft een koeltemperatuur van 1020 tot 1200 °C, afhankelijk van de toegepaste grondstof en fabricagemethode. De belangrijkste variabele hierbij is het gehalte aan  $\text{OH}^-$ . Als dit beneden de 10 ppm ligt, is de koeltemperatuur 1200 °C, maar als het  $\text{OH}^-$  gehalte tot 1000 ppm stijgt, daalt de koeltemperatuur met 150 °C.

Bij de hoge gebruikstemperaturen waarvoor kwartsglas in het bijzonder geschikt is, vertoont dit glas een neiging tot ontglazing (kristallisatie), vooral bij ongeveer 1600 °C, hoewel er in het hele gebied van 1000 tot 1723 °C cristobalietgroei optreedt. Bij aanwezigheid van  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}$  gaat het om slechts 1/4%, neemt de ontglazingssnelheid 20 tot 30 maal toe, terwijl de temperatuur waarbij de kristalgroei (ontglazing) maximaal is van 1600 tot 1400 °C daalt.

Wegens zijn buitengewoon hoge viscositeit is kwartsglas zeer moeilijk te smelten en te vormen, want het materiaal heeft in het verwerkingsgebied de neiging te versralen en te verdampen.

Als men aan het kwartsglas 7,5 gew.-%  $\text{TiO}_2$  toevoegt,<sup>4</sup> daalt de uitzettingscoëfficiënt van  $5,3 \times 10^{-7}$  cm/cm/°C tot praktisch nul. De koeltemperatuur blijft ca. 1000 °C, terwijl dit voor kwartsglas 1084 °C bedraagt.

Gesinterd glas volgens de Corning-code 7900 bevat 96%  $\text{SiO}_2$ ; in het volgende hoofdstuk wordt het als een derivaat van ontmengd glas beschreven. De eigenschappen zijn vergelijkbaar met die van kwartsglas, hoewel de koeltemperatuur is verlaagd door het verminderde aantal Si-O-tetraëders, waarvan de plaats nu gedeeltelijk is ingenomen door B-O-driehoeken. Als het  $\text{OH}^-$  gehalte zeer voorzichtig wordt verlaagd, wordt zowel de koeltemperatuur als de doorlaatbaarheid voor infrarood verhoogd. De  $\text{OH}^-$  absorptieband bij 2,8  $\mu\text{m}$  kan de optische doorlaatbaarheid van silicaatglazen tot minder dan 10% van de hoeveelheid invallend licht verminderen.

Na een stikstofbehandeling, bijvoorbeeld na verhitting in ammonia van het overgebleven poreuze  $\text{SiO}_2$ -netwerk, zal het uiteindelijke glas driewaardige stikstof in de structuur bevatten. De koeltemperatuur stijgt daardoor tot 1214 °C. Door 0,1 tot 0,2%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in kwartsglas in te bouwen, kan de koeltemperatuur met maximaal ongeveer 100 °C worden verhoogd.

De aluminosilicaatglazen,<sup>5</sup> waarvan het glas volgens de Corning-code 1723 als een typisch voorbeeld kan worden beschouwd, hebben hoge koeltemperaturen, maar zijn veel gemakkelijker te vervaardigen dan de glassoorten met een hoog  $\text{SiO}_2$  gehalte. Zij bevatten ongeveer 15 tot 20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en 55 tot 60%  $\text{SiO}_2$ . Wegens hun betrekkelijk lage of afwezige alkali-gehalte hebben deze glazen een lage uitzetting, hoge elektrische weerstand, een steile viscositeitskromme (dat wil zeggen een betrekkelijk grote verandering in viscositeit bij een geringe verandering van temperatuur), en een lage doorlaatbaarheid voor gassen.

Zulke glazen worden, hoofdzakelijk als economisch vervangingsmiddel voor glazen met een hoog  $\text{SiO}_2$  gehalte, in ontlaadings- en halogeenlampen toegepast. Andere toepassingen van dit glas zijn: verbrandings- en gloeibuisen voor chemische analyses, vensters voor de ruimtevaart, IR-doorlatende onderdelen van apparaten.

De groep der boorsilicaatglazen (type 'hard' glas) verbindt de uitstekende eigenschappen van kwartsglas met het relatief gemakkelijk te fabriceren soda-kalkglas en loodglas. Tegen de inwerking van chemicaliën zijn ze veel beter bestand dan soda-kalkglas of loodglas; bovendien hebben ze hoge koeltemperaturen en een voortreffelijke weerstand tegen temperatuurswisselingen.

De glasindustrie houdt zich overwegend bezig met de vervaardiging van 'zachte' glassoorten, waartoe de soda-kalk, lood- en de meeste niet-silicaatglazen behoren. Zo vormen bijvoorbeeld de soda-kalkglazen wegens hun geringe kosten, het gemak waarmee ze worden gesmolten en gevormd en hun hoge duurzaamheid het leeuwendeel van het geproduceerde tonnage.

Loodglas wordt veelal voor elektrische toepassingen gebruikt wegens zijn hoge elektrische weerstand en het gemak waarmee het kan worden bewerkt. Hoogwaardige loodglassamenstellingen past men wegens hun hoge lichtbreking voor 'mooi' glaswerk (kristal) toe, en wegens hun stralingsabsorptie voor stralingsbeschermingsramen.

De niet-silicaatglazen bevatten  $\text{GeO}_2$  of zwavel als hoofdbe-

standdeel. Lindemann-glas bestaat uit materialen van gering atoomgewicht, hoofdzakelijk  $B_2O_3$ , en vindt toepassing als röntgenstralen-doorlatend medium. Boraatglazen met zeldzame aarden hebben gewoonlijk een bijzonder lage dispersie bij een hoge brekingsindex en worden voor optische instrumenten gebruikt, evenals fosfaatglazen, die zich zowel door lage dispersie als door lage brekingsindices kenmerken. Germanaat- en arseentrisulfideglazen zijn infrarood-doorlatend. De merkwaardigste eigenschap van de chalcogenideglazen is van elektronische aard: deze glazen zijn halfgeleidende en niet zo zeer ionisch geleidende stoffen.

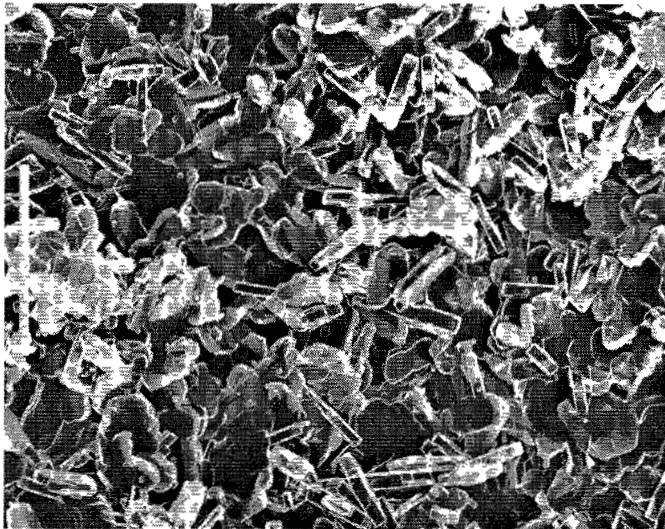
Onderzoekingen uit de jongste tijd hebben aangetoond dat de amorfe toestand in zeer ongewone systemen kan worden verkregen: in nitrieten, acetaten, formiaten en thiocyanaten. Hoewel men voornamelijk geen praktisch bruikbare materialen heeft ontdekt, zijn deze systemen nuttig in het fundamentele onderzoek van de glasstructuur

### Heterogene glazen

In de recente geschiedenis van het glasonderzoek dient de nadruk op het belang van ontmenging (fasenscheiding) te worden gelegd. Deze nieuwe stoffen – waarvan er vele door chemische behandelingen of door wijzigingen in de verdeling van de verschillende chemische bestanddelen in het glas worden verkregen – mogen met recht 'heterogene glazen' worden genoemd.

Men dient zich voor ogen te houden dat de heterogeniteit op één of meer verschillende vlakken aanwezig kan zijn: atomaire, het submicroscopische, het microscopische of zelfs het macroscopische. Al deze soorten of groepen zullen hieronder worden behandeld volgens een indeling die, het zij toegegeven, eerder praktisch is dan strikt wetenschappelijk verantwoord.

Het reeds ter sprake gebrachte ontmengde boorsilicaatglas is een voorbeeld van ontmenging beneden het oplossingsvermogen van de optische microscoop; het glas is een vloeistof-vloeistof-systeem (zie figuur 4).



Figuur 4. – Elektronenmicroscopische opname van de ontmenging in een natriumboorsilicaatglas.

De na het uitloggen van het mengsel uiteindelijk overblijvende fase, die voor 96% uit  $SiO_2$  bestaat, kan door naverhitting in een verdichte structuur worden veranderd. In deze toestand laat de structuur zich niet van die van een glazen artikel van dezelfde samenstelling onderscheiden dat op de conventionele manier is

gesmolten en gevormd. De eerdere toestand – het stadium met de open structuur – is echter op zichzelf van belang.

Het poreuze residu van het uitloogprocédé, het zogenaamde 'dorstige glas' (Corning-code 7930), heeft een gemiddelde poriediameter van 40 Å, een oppervlakte van  $2 \cdot 10^6$  cm<sup>2</sup>/g, een totaal porienvolume van 35% en een waterabsorptievermogen van 25%. De porositeit is ononderbroken; de stromingsconstante van het water bedraagt  $6,5 \cdot 10^{-4}$  ml cm<sup>-2</sup> atm<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. Terwijl dit ultrafijne filter alleen van experimenteel belang in schei- en natuurkundige onderzoekingen is, heeft men intussen nieuwe materialen met grotere poriën ontwikkeld, die hieronder in het hoofdstuk 'Oppervlakte-actieve glazen' worden besproken. De diameters van de poriën worden vergroot door warmtebehandeling, waarna de skeletstructuur met zwakke NaOH- of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-oplossingen wordt uitgelooft, en kunnen waarden van 2000 Å bereiken.

Het naverhitten van het 96-SiO<sub>2</sub>-skelet heeft 35% inkrimping van het volume van dit glas tot gevolg, ofwel ongeveer 14% van de lineaire afmetingen. De eigenschappen van zo'n glas zijn vergelijkbaar met die van kwartsglas.

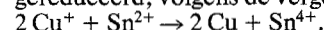
GLASTYPE	CORNING-Code No	WARMTE-UITZETTING (0-300 °C) [K <sup>-1</sup> ]	VERWERKINGS-PUNT [°C]	KOELPUNT [°C]
Gesinterd glas*	7913	7,5 · 10 <sup>-7</sup>	1530	1020
Boorsilicaat	7740	32,5	821	560
Kwartsglas	7940	5,5	1580	1084

\* Samenstelling 96,6% SiO<sub>2</sub>, 0,3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

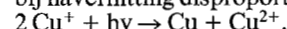
Aangezien de amorfe toestand beneden de liquidustemperatuur geen thermodynamisch stabiele fase is, kan het geen verrassing wekken dat ontmenging in vaste fasen optreedt. Wel verrassend echter zijn de veelvormigheid van de fasen, de veelzijdigheid van de ontmengingsmechanismen en de complexe aard van de scheidings- of ontmengingsprocessen. Dank zij de overheersende invloed van de hoge viscositeit van het glas op de reactiekinetiek laten de processen zich bestuderen: hogetemperatuur-evenwichtstoestanden kunnen worden 'bevroren' door het glas snel tot de vaste toestand af te koelen, zodat verwachte reacties geheel uitblijven ofwel het verloop daarvan naar wens plaats heeft door de thermische voorgeschiedenis van het glas te beïnvloeden.

Voorbeelden van de afscheiding van kristallen in glas zijn al verscheidene eeuwen bekend.<sup>6</sup> Eén type – dat van de opaalglazen – is eenvoudig het resultaat van de afscheiding van kristallen als de glastemperatuur tot beneden de liquidustemperatuur afkoelt. Gewoonlijk slaan er dan fluoriden of fosfaten van natrium en calcium neer. Het tweede type – dat van goud – of koperrobbijglazen – berust op een veel complexere reactie: deze glazen zijn oorspronkelijk helder en kleurloos; de kleur verschijnt pas bij het naverhitten, als de metalen kristalletjes zich colloïdaal afscheiden.

Dit mechanisme is bijzonder gevoelig voor oxydatie-reductie-reacties waaraan koper in zijn verschillende waardigheidstoestanden deelneemt. Meerwaardige ionen zoals die van tin, selenium, arseen en antimoon hebben bij lage temperaturen het vermogen Cu<sup>+</sup>-ionen te reduceren. Eenwaardig koper ontstaat door het glas in een nauwkeurig ingestelde neutrale atmosfeer te smelten; bij naverhitting onder de 1400°C wordt het koper (Cu<sup>+</sup>) bij de laagste temperatuur waarbij diffusie nog kan plaatsvinden tot het onoplosbare metaal in de vorm van colloïdale kristallen gereduceerd, volgens de vergelijking:



In tegenstelling tot het warmtegevoelige proces kan Cu<sup>+</sup> bij kamertemperatuur ultraviolet licht absorberen als de concentratie van het reductiemiddel wordt verlaagd, en kan het vervolgens bij naverhitting disproportioneren:

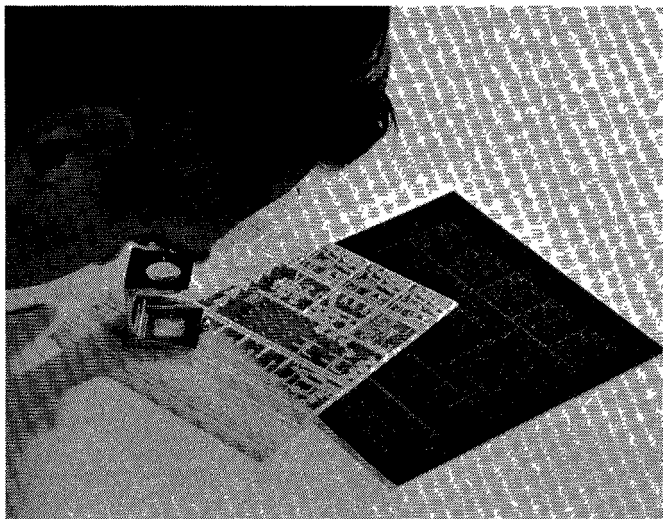


Volgens dit lichtgevoelige proces wordt in de praktijk bij kamertemperatuur een latent beeld gevormd, uit fotoelektronen bestaande die door  $Cu^+$ -ionen zijn ingevangen; de reactie wordt door middel van naverhitten voltooid. Bij opgeloste kleurloze goudionen is een sensibilisator benodigd om ultraviolet licht te absorberen, dat de elektronentransfer bewerkstelligt om de goudionen tot goudatomen te reduceren. Ceriumoxyde is zo'n sensibilisator;  $Ce^{3+}$  geeft elektronen af die in het vaste glas worden ingevangen.

Hoewel de lichtgevoelige glazen commercieel onbelangrijk zijn, is het principe van de lichtgevoelige afscheiding van metaalkristallen als kiemen voor de daarop volgende kristallisatie van oxyde- of silicaatfasen van groot technisch belang. Bij de eerste ontwikkeling van deze aard werd gebruik gemaakt van de groei van lithiiummetasilicaat-kristallen op kiemen van koper, zilver of goud. Om als kiem voor lithiiumsilicaat werkzaam te kunnen zijn, moet het kleinste zilver- of gouddeeltje een doorsnee van 80 Å hebben. Ook bariumsilicaat is een ontmengbare fase.

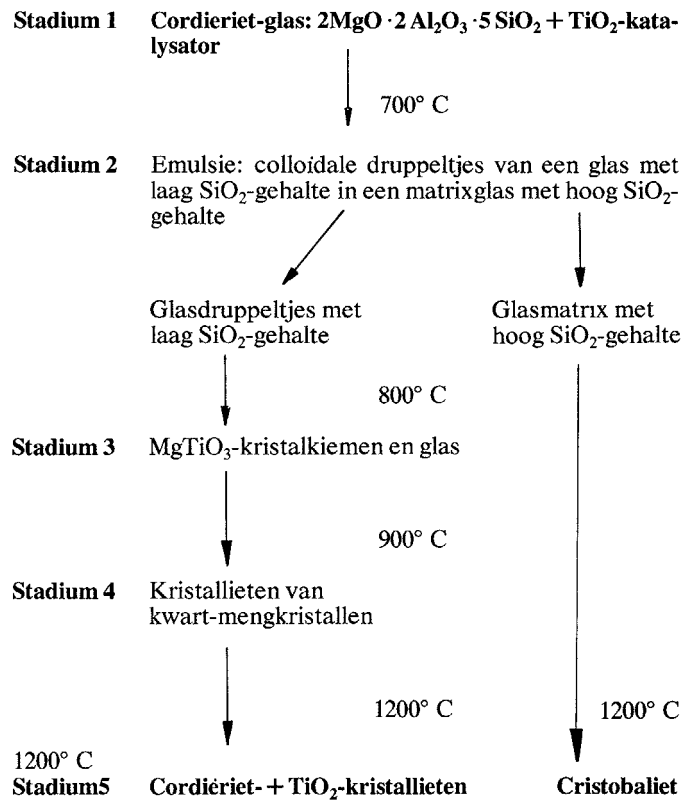
Opalescentglazen die natriumfluoride bevatten vertonen een soortgelijke ontmenging na twee keer verhitten, welke behandeling door een afkoelingscyclus dient te worden onderbroken. Aangezien de silicaatkristallen beter in minerale zuren oplosbaar zijn dan de glasgebieden waardoor ze worden omringd, is het mogelijk geworden, ingewikkelde ontwerpen of patronen fotografisch te ontwikkelen, waarna ze chemisch in het glas – of zelfs door het hele glas heen – worden geëst.

Deze chemisch bewerkbare materialen met hun eindeloze verscheidenheid van gecompliceerde vormen hebben technische en commerciële betekenis verkregen. Figuur 5 toont onderdelen van een fluidisch schakelement. Het bovenste plaatje illustreert de gekristalliseerde gedeelten van het glas, het onderste het overgebleven materiaal nadat de kristallijne delen door het etsproces zijn verwijderd.



Figuur 5. – Gecomplieerde producten van glas, onder de inwerking van licht door middel van faseafschieding vervaardigd en vervolgens selectief geëst (zie tekst).

Het principe van kiemvorming onder de inwerking van licht gevolgd door afscheiding van silicaatmineralen kan in het algemeen bij processen worden toegepast die op warmtegevoeligheid berusten. Dit gebied van de glaskeramik<sup>7</sup> heeft reeds tot vele praktische toepassingen geleid, en over de hele wereld worden thans onderzoeken uitgevoerd om nieuwe materialen te ontdekken of te ontwikkelen. Van een aantal stoffen is bekend dat ze zich gemakkelijk in deeltjes van colloïdale grootte in het glas afscheiden: fluoriden, fosfaten,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  en andere. De kiemvormer die alom nagenoeg algemeen wordt toegepast is  $TiO_2$ , daar dit bijzonder doeltreffend is in de glassystemen  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  en  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Chemisch gezien gaat het het om complexe systemen, zoals uit het onderstaande schema blijkt:



Schema 1. – Processen bij het verhitten van een cordierietglas.

Voor glaskeramische systemen geldt algemeen dat het neerslaan van mengkristallen van  $\beta$ -spodumeen, cordieriet en kwarts ultralage waarden van de warmteuitzetting tot gevolg heeft; muliet en celsiaan geven meer vuurvaste materialen; mica levert een keramische stof die met stalen gereedschappen kan worden bewerkt. De voordelen van zulke materialen, die zich kenmerken door een structuur van fijnkorrelige, statistisch georiënteerde kristallen met een klein residue van glasfase, maar geen lege ruimten, micro-scheurtjes of andere porositeit bevatten, zijn:

1. Flexibiliteit en gemak van vormgeving, daar alle normale technieken voor het vormen van glas kunnen worden toegepast.
2. De mogelijkheid het doorzichtige glazen voorwerp vóór de kristallisatie op fouten te controleren.
3. Gelijkmatige en reproduceerbare eigenschappen in de uiterst fijnkorrelige kristallijne materialen, zoals uniforme thermische uitzetting.
4. Afwezigheid van porositeit.
5. De mogelijkheid van versterking door chemisch harden.
6. Economische massaproductie door de toepassing van de in de glasindustrie gebruikelijke methoden en technieken.

Wanneer een silicaatsmelt zover is afgekoeld dat zich op microscopische schaal onmengbare vloeistoffen vormen, zijn de voorwaarden voor verdere kristallisatie aanwezig. Dit kiemvormingsproces is gemakkelijk waar te nemen in het systeem  $Al_2O_3-SiO_2$ , namelijk in het gebied van samenstellingen van  $SiO_2$  tot mullite,  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Het  $Al_2O_3$ -rijke glas kristalliseert snel wanneer de emulsie wordt verhit, maar het  $SiO_2$ -glas kristalliseert uiteindelijk tot cristobaliet.

Structurele onverenigbaarheid is waarschijnlijk de reden voor de scheiding in twee vloeistoffen. Bij hoge temperatuur is de vloeistof uit gedeeltelijk verknoopte  $[SiO_4]^{4-}$ - en  $[AlO_4]^{4-}$ -tetraëders opgebouwd, terwijl de smelt bij het afkoelen in de richting van een rangschikking met gedeelde hoeken polymeriseert, zodat er tetraëders aanwezig zijn die aan de hoeken zijn verbonden, hetgeen de binding van een zuurstofatoom aan drie



tetraëders in plaats van aan de gebruikelijke twee vereist. Zo'n rangschikking heeft blijkbaar slechts een beperkte tolerantie en een beperkt stabiliteitsbereik.

Complexere aluminumsilicaatglazen vermijden deze anomalie, omdat de interstitieel ingebouwde alkali- en aardalkalimetaalionen de lading van het driewaardige aluminium compenseren, zodat bij alle temperaturen een normale verbinding tussen de tetraëders wordt bereikt. Hier is de toevoeging van een verder element nodig, zoals titanium, dat noch de structuur kan veranderen noch de plaats van het silicium in de structuur kan innemen.

Minder dan 10 mol-% TiO<sub>2</sub> bewerkstelligen de afscheiding van nog een glasfase. Wanneer het glas opnieuw wordt verhit, vormen zich uit de TiO<sub>2</sub>-rijke fase titanaten, die dan als doeltreffende heterogene kiemen voor de daarop volgende kristallisatie van de aluminosilicaat-component gaan dienen. De kiemvormers voor de commercieel belangrijke aluminosilicaatglazen zijn hieronder vermeld:

SYSTEEM	KIEMVORMER	PRIMAIRE KRISTALLIJNE KIEM
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (metastabiel)
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Li <sub>2</sub> O	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> (metastabiel)
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LiTaO <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> (metastabiel)
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MgO	WO <sub>3</sub>	MgWO <sub>4</sub>

De amorfe fase ontmengt zich in deeltjes van minder dan 1000 Å diameter, waardoor een enorme oppervlakte ontstaat, waarop de primaire kristallijne kiemen zich kunnen vormen. Daar de hoofdkristallen eveneens klein zijn, worden plaatselijke spanningen – veroorzaakt door verschillen in warmteuitzetting tussen de fasen, door anisotrope uitzetting van kristallen en door verdichting gedurende het kristalliseren – tot een minimum teruggebracht. De kristallisatie vindt voor een aanzienlijk gedeelte plaats bij viscositeiten van 10<sup>10</sup> tot 10<sup>14</sup> poises, net boven de koeltemperatuur zodat de gedurende het kristalliseren in het glas optredende vervorming of spanning eveneens gering blijft.

De jongste familie der glaskeramieken berust op de kristallisatie van mica-achtige bladsilicaatstructuren.<sup>8</sup> De fluorhoudende aluminosilicaten (mica) laten zich wegens de zwakke binding tussen de lagen gemakkelijk splijten. Breukuitbreiding van laag tot laag is bijzonder moeilijk, zodat de breuk de kristalbegrenzingsen volgt. Bij het verpoederen valt het materiaal uiteen in afzonderlijke kristallen of kleine groepjes kristallen met ingesloten glas. Deze materialen kunnen met metaalbewerkingsgereedschappen worden bewerkt en zijn minder gevoelig voor oppervlaktebeschadigingen en hebben meer weerstand tegen brosse breuk dan de meeste keramische materialen.

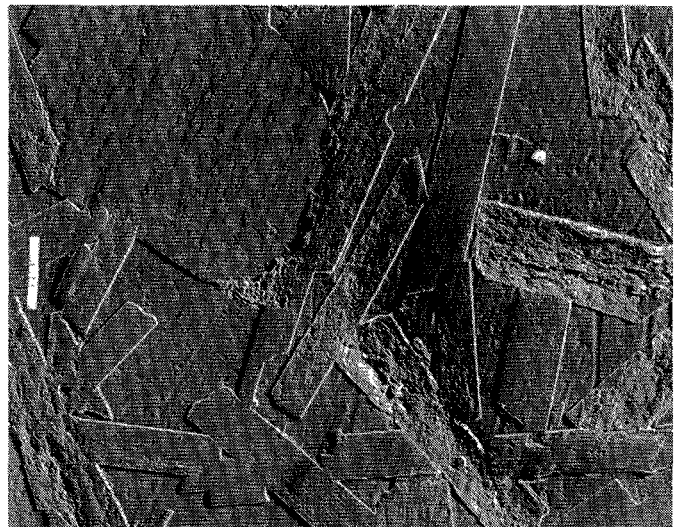
Glaskeramieken waarvan het volume voor meer dan 2/3 uit mica bestaat kunnen onafhankelijk van morfologie van de micakristallen normaal worden bewerkt, maar als het mica slechts de helft van het volume uitmaakt kan het materiaal alleen worden bewerkt als de verhouding van de kristalafmetingen groot genoeg is om voldoende contact tussen de in elkaar grijpende kristallen te waarborgen. De twee verschillende microstructuren die typisch zijn voor glaskeramieken met synthetisch mica blijken duidelijk uit figuur 6.

De verhouding van de afmetingen (diameter/dikte) van de afzonderlijke kristallen kan van twee (dikke boeken; figuur 6a) tot meer dan tien (spaanachtige plaatjes; figuur 6b) variëren; ze hangt gedurende de fase van de kristalgroei af van de mate van meengrijpen in het kristal en van de viscositeit van het moederglas. Zwak ineengrijpende micakristallen vertonen hoofdzakelijk tweedimensionale groei. Kristallen die in een viskeuze moedersubstantie groeien zijn meer blokvormig, om de eenvoudige reden dat de noodzakelijke ionen daar moeilijk over lange afstanden in kunnen diffunderen.

De voor deze materialen gebruikte samenstellingen liggen in het systeem K<sub>2</sub>O-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-F. Ze worden bij ongeveer 1450 °C gesmolten en vervolgens 2 tot 4 uur lang bij 950 tot



Figuur 6a. – Phlogopietkristallen met kleine verhouding van diameter tot dikte.



Figuur 6b. – In elkaar grijpende kristallen met grote verhouding van diameter tot dikte. (De vlokkige structuur geeft betere bewerkbaarheid en hogere weerstand tegen warmteschokken.)

1050 °C verhit, hetgeen tot het ontstaan van stoffen leidt die 50 tot 75 vol.-% fluorphlogopietkristallen bevatten. Het vóór de kristallisatie van de glaskeramieken steeds nodige proces van kiemvorming voltrekt zich tijdens de afkoeling van het glas, ook zonder dat dit behoeft te worden afgeschrikt of getemperd. Er vormen zich onmengbare vloeistoffen, aangezien de Mg<sup>2+</sup>-ionen met Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en K<sub>2</sub>O een glasmatrix met laag SiO<sub>2</sub>-gehalte vormen. Blijkbaar verandert het coordinatienummer van de Mg<sup>2+</sup>-ionen daarbij van 4 in 6. Dit komt overeen met de overgang van 4 naar 6 van het coördinatienummer van titanium, een gebruikelijke kiemvormer voor andere glaskeramieken. Het proces van kristallisatie is echter niet van eenvoudige aard. Het omvat 1) de heterogene vorming van kiemen van chondrodietkristallen en de dentritische groei daarvan in de matrixglasfase, gevolgd door 2) de herkristallisatie van het chondrodiet tot norbergiet, waarna een korrelgroei van de phlogopietkristallen tot een sterk vervulde microstructuur optreedt.

Het resterende deel van dit artikel volgt in het juninummer van Mikroniek