

'n Poreuse ThO₂-ryke glaskeramiek

P.W. Richter, M.A. Res, H. Schönberger en J.T. Thirlwall
Nasionale Instituut vir Materiaalnavorsing, WNNR, Posbus 395, Pretoria 0001

UITTREKSEL

Die vervanging van SiO₂ met ThO₂ in die ternêre Na₂O-B₂O₃-SiO₂-sisteem het glassoorte gelewer wat deur gesikte hittebehandeling 'n faseskeiding in ten minste twee fases ondergaan. Die oplosbare natriumboraatverrykte fase kan uitgeloog word om 'n poreuse ThO₂-ryke raamwerk agter te laat wat digter gesinter kan word.

Die materiaal is gekarakteriseer met tegnieke soos X-straalpoeierdiffraaksie, die BET-metode vir die bepaling van spesifieke oppervlakareas, skandeerelektronmikroskopie, volumebepalings van porieë asook kwantitatiewe chemiese analise. Die spesifieke oppervlakareas van die geloogde materiaal het tussen 7,52 en 194,5 m²g⁻¹ gewissel, terwyl die gemiddelde waardes vir die straal van die tussenverbinde porieë tussen 5,7 en 213 nm was.

X-straalpoeierdiffraaksiestudies het aangetoon dat die finale produk monokliniese ThO₂ is. 'n Ongeïdentifiseerde tussenfase is waargeneem.

Die akkurate X-straalpoeierdiffraaksiepatroon van ThB₂O₅ word vermeld.

ABSTRACT

Porous ThO₂-rich glass ceramic

Substitution of SiO₂ with ThO₂ in the ternary sodium borate system was found to produce phase separable glasses. Heat treatment of these glasses resulted in separation into at least two different phases. The soluble sodium borate-enriched phase was then leached out leaving a ThO₂-rich skeleton. The structure of the leached material was mostly crystalline.

The material was studied using X-ray powder diffraction, the BET method for the determination of specific surface areas, scanning electron microscopy, pore volume determinations and quantitative chemical analysis.

The specific surface area of the leached material varied between 7,5 and 194,5 m²g⁻¹, while the values of the radii of the interconnected pores ranged between 5,7 and 213 nm.

X-ray powder diffraction indicated that the final product was ThO₂. An unidentified intermediate phase was also observed.

The accurate powder diffraction pattern of ThB₂O₅ is reported.

INLEIDING

Poreuse silikaglas vind wye toepassing in die wetenskap en tegnologie. Voorbeeld is die aanwending daarvan as mikrofilters vir die uitfiltrering van virusse en bakterieë, inerte fases in chromatografie, katalisdraers, en halfdeurlaatbare membraane vir 'n verskeidenheid van gebruik.¹ Die poreuse glas kan deur die aanwending van hoë temperature gesinter word tot 'n homogene deursigtige voorwerp van tipies 94-98% m/o SiO₂. Sulke glas word benut in neuskeëls vir sekere missiele, sommige radarantennas, laboratoriumapparaat, vir veselglasproduksie, ultraviolet deur!aatbare vensters, ens. Die besonder lae termiese uitsettingskoëffisiënt van silikaglas ($5,4 \times 10^{-7} ^\circ\text{C}^{-1}$) beteken dat dit 'n uiters gunstige termiese skokweerstand in verskeie toepassings bied. Hierdie eienskap, tesame met die lae termiese geleidingsvermoë, maak poreuse silikaglas 'n ideale kandidaat vir hoëtegnologietoepassing as isolasiemateriaal, soos vir pendeltuie.

Poreuse silikaglas kan uit Na₂O-B₂O₃-SiO₂-glas berei word. Gesikte hittebehandeling van sekere samestellings in hierdie ternêre sisteem lei tot 'n faseskeiding van die glas in twee verskillende tipes fases, naamlik 'n wateroplosbare natriumboraatryke fase en 'n onoplosbare silikaryke fase. Die natriumboraatverrykte fase kan uitgeloog word om 'n poreuse

SiO₂-ryke raamwerk agter te laat wat deur verdere hoëtemperatuurbehandeling digter gesinter kan word.

Die historiese ontwikkeling van poreuse silikaglas word deur Volf² bespreek. Die waarneming van die verskynsel van faseskeiding in borosilikaatglassoorte en die gevolelike uitloogbaarheid is reeds in 1926 gedoen. Turner en Winks³ het die uitloping van borosilikaatglas met soutsuur bespreek. Na uitloping het 'n raamwerk van silikasuur (H₂SiO₃) oorgebly. Hood en Nordberg^{4,5} het 'n metode beskryf om glas met 'n SiO₂-inhoud van meer as 95% deur die uitloping van 'n borosilikaatglas te vervaardig. Dit is gevole deur 'n sinterproses van die oorblywende silikaraamwerk. Die samestellingsgebied is ook bepaal waar faseskeiding deur hittebehandeling in die Na₂O-B₂O₃-SiO₂-sisteem kan plaasvind en uitloping van die Na₂O-B₂O₃ deur water of verdunde sure moontlik is. Hierdie oorspronklike glassamestellings is uitgebrei om Na-B-Si oksiedes te vervang. Plank en Woodbury⁶ het Na₂O deur Li₂O en K₂O vervang. Haller⁷ het die gedeeltelike, en in sommige gevalle die algehele, vervanging van alkali-oksiede deur die alkali-aardoksiede ZnO en PbO bespreek.

Slegs enkele ondersoek oor die vervanging van die SiO₂ is bekend. Hood en Nordberg⁸ het tot 4% SiO₂ deur Al₂O₃ vervang. Plank en Woodbury⁶ het tussen

3 en 35 mol% SiO₂ met AlPO₄ vervang en Haller⁷ het SiO₂ totaal met GeO₂ verplaas. Oksiede van Zr, W, Fe, Co, Ni, V, Mo en P is in lae konsentrasies tot die Na₂O-B₂O₃-SiO₂-glassoorte toegevoeg, maar slegs met die oogmerk om die faseskeidingsproses te beïnvloed en nie soseer om die SiO₂ te vervang nie (Volf² en Mokoshima et al.⁸).

'n Beduidende bydrae is deur Rabinovich et al.⁹ gelewer toe daarin geslaag is om B₂O₃ met P₂O₅ te verplaas om so 'n Na₂O-P₂O₅-SiO₂-glas, wat ook die verskynsel van faseskeiding getoon het, te verkry.

Die onvermoë van ander bekende glasnetwerkvormers om die onoplosbare raamwerk binne te dring was waarskynlik die rede dat slegs twee tipes poreuse glas, naamlik SiO₂ en GeO₂, oor 'n periode van ongeveer 54 jaar berei is. Alhoewel Vogel¹⁰ se omvattende studie oor faseskeiding daarop dui dat 'n neiging tot faseskeiding voorkom in binêre boraat- en silika-smelte wat ook oksiede van Al, Ga, Te, Y, La, Sn, Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W en Th bevat, is daar geen verslae in die literatuur oor die ontwikkeling van poreuse materiale uit die bogenoemde sisteme nie. In die lantanied-M-O-sisteme (M = Ti, Ta, Nb) vind Shidido et al.¹¹ dat glasvorming en metastabiele fases voorkom indien die materiale snel van hoë temperatuur geblus word. Met die uitsondering van silika is hierdie verskynsel nie benut vir die moontlike bereiding van poreuse glas nie.

Plaaslike navorsing het die ontwikkeling van poreuse glas deur faseskeiding en uitloping moontlik gemaak met die vervanging van SiO₂ in die Na₂O-B₂O₃-SiO₂-sisteem deur 'n verskeidenheid van hitte- en alkalibestande oksiede, soos dié van Al, Ce, Ga, La, Nb, Nd, Sc, Ta, Th, Ti, Y en Zr. Die gevoulige glasprodukte het 'n matrys van oplosbare Na₂O-B₂O₃ en 'n onoplosbare raamwerk van glasagtige en glaskeramiekmateriaal gehad. Hierdie glassoorte vertoon porositeit soortgelyk aan dié van die silikabaseerde

materiaal. In die algemeen beskik hierdie poreuse glas verder oor 'n hoër hittebestandheid en, in sommige gevalle, 'n hoër alkalibestandheid as SiO₂ (Res et al.^{12-14, 18, 22, 26, 27}, White et al.^{15, 16, 19, 25}, Bednarik et al.¹⁷, Hart et al.^{20, 24}, Clark et al.²¹ en De Villiers^{23, 28}).

Die doel van die huidige projek is om die plaaslike studie van alkali- en hittebestande poreuse glas uit te brei deur Na₂O-B₂O₃ glas wat ThO₂ as derde komponent het, te ondersoek. Hierdie glas sal na verwagting oor 'n ThO₂-ryke poreuse raamwerk beskik na die toepassing van 'n geskikte hittebehandelings- en uitloogproses. Sommige resultate van ondersoeke van glas en poreuse materiale wat ThO₂ tesame met ander oksiede bevat, is voorheen bespreek^{18, 19}.

Thoria word toegepas in die produksie van glassoorte met 'n hoë brekingsindeks. Verder is ThO₂ alkalibestand en beskik dit oor 'n hoë smeltpunt, wat gunstige eienskappe aan 'n poreuse glaskeramiek sal verleen.

Eksperimentele

Monsters van 50 tot 100 g vir glasbereiding met mengsels van chemies suwer H₃BO₃, Na₂CO₃ (Merck) en van 99,9% suwer ThO₂ (SMM Chemicals) is saamgestel. Alumina- en platinarhodiumkroesies is as houers gebruik om die monsters by 'n temperatuur van 1 400 – 1 420°C vir 'n tydperk van vier uur te smelt. Die gesmelte materiaal is daarna vinnig in ystervorms, wat vooraf tot 600°C verhit is, gegiet om 'n glas te vorm. 'n Klein hoeveelheid is ook vir visuele inspeksie vinnig tot kamertemperatuur geblus. Tempering en faseskeiding van die glas is deur hittebehandeling bewerkstellig, waartydens die glas van 600°C oor 'n tydperk van vier uur geleidelik tot kamertemperatuur afgekoel is. Hierna is die monsters uitgeloog deur dit vir 'n tydperk van 24 tot 72 uur in gedistilleerde water te kook (sien Tabel 1). Die verskillende uitgeloogde monsters is vir 30

TABEL 1
Eienskappe van enkele tipiese monsters

Monster No. Samstellings (massa %)	1	2	3	4	5	6	7
ThO ₂	15	20	25	30	20	20	25
B ₂ O ₃	65	60	60	55	70	65	60
Na ₂ O	20	15	15	15	10	15	15
Kroesietype	Pt/Rh	Pt/Rh	Pt/Rh	Pt/Rh	Pt/Rh	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
Voorkoms van uitgebluste glas	deursigtige glas	deursigtige glas	ondeursigtig	ondeursigtig	ondeursigtig	ondeursigtig	ondeursigtig
Hittebehandeling							
Uitloogtyd (ure)	24	24	24	24	24	72	72
Voorkoms van uitgeloogde monsters	wit ver- krummeld poeieragtig	wit ver- krummeld poeieragtig	kompakt krytagtig	kompakt krytagtig	wit ver- krummeld poeieragtig	wit ver- krummeld poeieragtig	kompakt krytagtig
Porievolume (ml g ⁻¹)	0,848	0,383	0,995	0,877	0,800	0,635	0,559
BET oppervlakarea (m ² g ⁻¹)	99,2	101,1	21,9	28,8	7,5	135,4	194,5
Gemiddelde staal van porieë (nm)	17,0	7,6	90,8	61,0	213,0	9,4	5,7

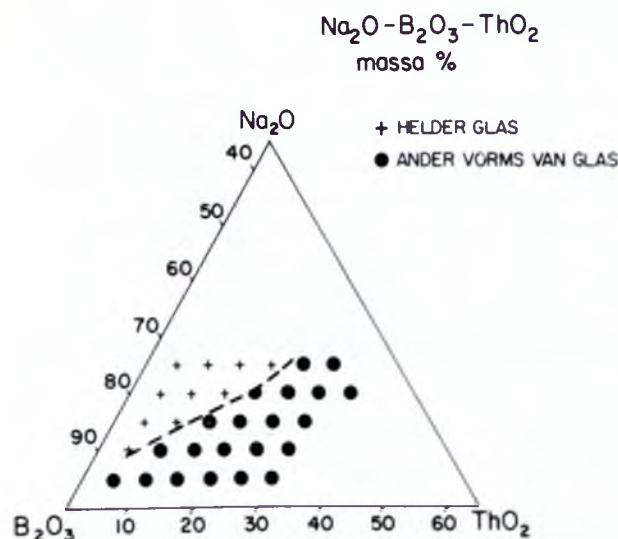
minute gesinter by temperatuur wat gewissel het tussen 1 360 en 1 480°C om 'n digter en sterker materiaal te lewer.

Die tegnieke om die glassoorte en poreuse materiaal te karakteriseer is reeds voorheen bespreek (sien bogemelde werk van Res et al.), en sal nie hier in besonderhede behandel word nie. Tegnieke wat aangewend is, sluit in die BET-metode vir adsorpsie – desorpsie van stikstof¹⁴ vir spesifieke oppervlakareas, volumebepalings van porieë teenwoordig¹⁵, skandeerelektronmikroskopie¹², X-straalpoeierdiffraksie, kwantitatiewe chemiese analise²², sintering en die bepaling van die algehele digtheid van die monsters ('bulk density')²⁷.

X-straalpoeierdiffraksieopnames is met CuK α -straling van die monsters gemaak op 'n Rigaku DMax III-diffraktometer, wat met 'n grafietmonochromator toegerus is. Stappe van 0,02° 2θ en teltje wat gewissel het van twee tot vier sekondes per stap, is gebruik. Silikonpoeier (99,99%) is as interne standaard gebruik.

Resultate

Sommige van die monsters het met afkoeling deursigtige glas gevorm, maar die meeste van die gebluste materiaal, asook dié wat met hitte behandel en uitgevoog is, was wit en ondeursigtig as gevolg van die kristallisatie en faseskeiding wat plaasgevind het. Fig. 1 toon die samestellings waaroor die onderskeie tipes gedrag waargeneem is. Tabel 1 is 'n samenvatting van die aanvangsamestellings, die tipe kroesie waarin die smelt gedoen is, toestande van hittebehandeling, fisiese voorkoms na loging, en die porie- en oppervlakkeienskappe van enkele tipiese monsters. Energie-dispersiewe X-straalanalises (EDAX) in 'n skandeerelektronmikroskoop het die aanwesigheid van Al in die monsters wat in aluminakroesies gesmelt is, aangetoon (No. 6-7, Fig. 1), wat daarop dui dat in



FIGUUR 1: Aanvangsamestellings van Na_2O - B_2O_3 - ThO_2 -monsters wat in Pt/Rh-kroesies gesmelt is.
+ = deursigtige glas
● = ondeursigtige glas, kristallisatie en/of faseskeiding tydens smelt



FIGUUR 2: Skandeerelektronmikrograaf van drupelagtige mikroheterogeniteit in die gebluste deursigtige glas in monster no. 2.

hierdie gevalle die monsters met die kroesies reageer het. Hierdie resultaat is kwantitatief deur chemiese ontleding bevestig. Geen reaksie van die monsters met die Pt/Rh-kroesies is waargeneem nie. Die geloogde monsters met lae ThO_2 -inhoud het poeieragtig en verkrummeld voorgekom, terwyl dié met hoër ThO_2 -inhoud meer kompak en krytagtig was.

Figuur 2 toon die mikrostruktur van een van die deursigtige glasmonsters (No. 2 van Tabel 1), waar drupelagtige mikroheterogeniteit gesien kan word. Soortgelyke strukture is voorheen vermeld^{9-10, 20-22}.

Die mikrostruktur van 'n ondeursigtige monster met 25 m/o ThO_2 en 'n hoeveelheid Al_2O_3 (No. 7) word in Fig. 3 geïllustreer. Alhoewel die materiaal glasagtig voorkom, kan daar met behulp van 'n elek-

TABEL 2
Chemiese samestellings van monsters no. 3 en 7 van
Tabel 1

Aanvangsamestelling van monsters no. 3 en 7 (massa %)	Monster no. 3 na 24 uur uitloging	Monster no. 7 na 72 uur uitloging
Na_2O	15	2
B_2O_3	60	22*
ThO_2	25	76
Al_2O_3	—	38,7

* Vanuit verskille.



FIGUUR 3: Faseskeiding in die Al_2O_3 bevattende monster no. 7.

tronmikroskoop vasgestel word dat faseskeiding plaasgevind het en dat die materiaal in 'n oorgangstoestand van glasagtig tot kristallyn is.

Die hittebehandeling het faseskeiding en/of kristallisasię in al die monsters tot gevolg gehad. Die kristallyne struktuur van monster no. 4 na uitloping kan gesien word in Fig. 4 onder $1\ 000\times$ vergroting en in Fig. 5 onder $20\ 000\times$ vergroting. Die laasgenoemde toon die mikroskopiese dendriete en tussenverbindende ruimtes wat aan die materiaal sy poreuse karakter verleen. Fig. 6 toon die Al_2O_3 -bevattende monster (no. 7) na faseskeiding en uitloping. Die struktuur van monster no. 4 nadat dit vir 30 minute by $1\ 420^\circ\text{C}$ gesinter is, kan in Fig. 7 gesien word.

Tabel 2 toon die resultate van 'n chemiese analise van monsters no. 3 en 7 na uitloping. Monster no. 7 bevat Al_2O_3 wat van die kroesie afkomstig is. Die relatiewe lae hoeveelheid Na_2O - en hoë B_2O_3 -inhoud van monster no. 3 kan daaraan gewyt word dat die looptyd van 24 uur relatief kort is, en ook aan die moontlike teenwoordigheid van 'n amorf thorium-boraatjel wat nie geredelik uitloogbaar is nie²⁹. Die bestaan van die verbindingen Na_2ThO_3 en ThB_2O_5 is bekend en die Na_2O en B_2O_3 wat nog aanwesig is in die geloogde monsters, kan ook deels aan die aanwezigheid van hierdie min oplosbare verbindinge toe te skryf wees. In die geval van die aluminabevattende monster (no. 7) is die relatiewe hoë konsentrasie van B_2O_3 toe te skryf aan die teenwoordigheid van die verbinding $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$, wat met behulp van X-sdraalpoeierdiffraksie in die geloogde fase geïdentifiseer is, en ook voorheen in soortgelyke sisteme waargeneem is²¹.

Die X-sdraaldiffraksiepatrone van die gebluste

monsters toon geen pieke nie en is tipies van 'n glasagtige nie-kristallyne materiaal. Die hittebehandelde materiaal het pieke getoon van sowel die ThO_2 -fase as 'n ander fase wat nie geïdentifiseer kon word nie. Die pieke van die onbekende fase word in Tabel 3 uiteengesit. 'n Poging om die nuwe fase te identifiseer deur 'n rekenaarssoek tog van die databasis van die Joint Committee on Powder Diffraction Standards wat meer as 30 000 X-sdraalpoeierdiffraksiepatrone bevat, was onsuksesvol. Dit skyn dus asof hierdie fase nog nie voorheen gerapporteer is nie. Pogings om die patroon te indekseer was egter onsuksesvol, aangesien die pieke nie goed gedefinieer was nie en dus nie baie akkuraat gemeet kon word nie. Tydens verdere hoe temperatuurbehandeling verdwyn hierdie fase en word slegs die pieke van ThO_2 waargeneem in die gevalle waar die geloogde materiaal gesinter is.

TABEL 3
Diffraksiepatroon van die fase wat in die hittebehandelde monsters waargeneem is

d-waarde (\AA)	Relatiewe intensiteit I/I_1
9,63	22
5,282	9
5,015	13
4,420	31
4,103	41
4,011	12
3,825	100
3,765	46
3,466	61
3,117	69
3,044	13
2,954	34
2,919	29
2,858	12
2,752	16
2,697	17
2,562	9
2,512	22
2,398	71
2,340	16
2,222	8
2,068	25
2,032	12
1,9489	30
1,9189	15
1,8993	18
1,8830	27
1,8613	18
1,8219	15
1,8037	23
1,7366	15
1,7286	19
1,7074	10
1,6642	17
1,6163	30
1,3996	25



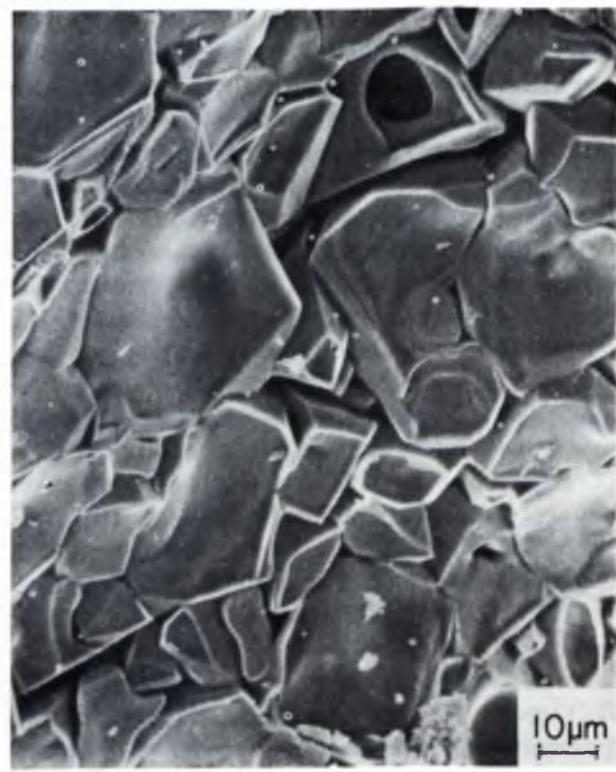
FIGUUR 4: Kristallisasié in uitgeloogde monster no. 4 na hittebehandeling.



FIGUUR 6: Kristallisasié in die Al_2O_3 bevattende uitgeloogde monster no. 7.



FIGUUR 5: Verdere detail van monster no. 4 wat die mikroskopiese dendrite en tussenverbinde porieë aantoon.



FIGUUR 7: Skandeerelektronmikrograaf van monster no. 4 wat vir 30 minute by 1 420°C gesinter is.

Verskeie mengsels van ThO_2 en H_3BO_3 , met molverhoudings wat van 2:1 tot 1:3 gewissel het, is vir vier uur by 1200°C reageer, in 'n poging om die bogenoemde fase onder meer kontroleerbare toestande te berei. Na loging om van die oormaat B_2O_3 ontslae te raak is slegs ThB_2O_5 in alle gevalle waargeneem. Die volledige waargenome diffraksiepatroon van ThB_2O_5 word in Tabel 4 gegee. Die patroon kon as monoklinies geïndekseer word met $a = 11,5499$, $b = 6,9382$, $c = 10,2731 \text{ \AA}$, $\beta = 101,53^\circ$ en ruimtegroep C2/m.

Bespreking

Die eksperimentele samestellings van 5,25 m/o Na_2O in die $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{ThO}_2$ -sisteem dek 'n smal gebied waar glasvorming plaasvind. In die huidige ondersoek is glassoorte met die bogenoemde samestellings berei wat faseskeiding met hittebehandeling ondergaan het. Hierdie verskynsel is soortgelyk aan dié wat voorheen vir sommige ander ternêre natriumborosilikaatsisteme gevind is¹². Die druppelagtige mikroheterogeniteite wat in die verskeie smelte waargeneem is (Fig. 2-3), duif op die faseskeiding wat die glas na smelting en uitblussing ondergaan. Fig. 2 is 'n voorbeeld van so 'n monster met verspreide sferiese insluitings wat tipies van kiemvorming en kristalgroei²⁴ is, en wat tot die vorming van kristallyne materiaal tydens hittebehandeling lei. X-straalpoeier-diffraksie-ondersoeke bevestig die glasagtige aard van die gebluste monsters, en ook dat hierdie monsters na hittebehandeling, uitloging en sintering kristallyn van aard is. Die hoofproduk van sintering is telkens monokliniese ThO_2 , terwyl enkele tussenfases waargeneem is. Ondersoek wat in alumina-

kroesies uitgevoer is, toon dat die bogenoemde sisteme chemies met die Al_2O_3 reageer, soos deur die aanwesigheid van $\text{Al}_{18}\text{B}_4\text{O}_{33}$ in die onderskeie monsters weerspieël is.

Die waardes vir die spesifieke oppervlakarea, wat tot so hoog is as $194,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, asook die gemiddelde porieëstraal van tussen $5,7$ en 213 nm in die geloogde materiaal, stem ooreen met bevindings in ander sisteme¹²⁻²⁸. Die porositeit van die materiaal kan aan tussenverbinde ruimtes toegeskryf word.

Die verdigtingsgedrag met toenemende temperatuur van die huidige materiaal word in Fig. 8 getoon. Soortgelyke veranderings vir poreuse silikaglas word by heelwat laer temperature waargeneem, d.i. $900 - 1200^\circ\text{C}$ ¹⁸. Die poreuse glas gebaseer op ThO_2 toon groter hittebestandheid as silikaglas en kan by hoër temperature aangewend word.

Chemiese ontledings van die geloogde materiaal bevestig die verryking van die raamwerkvormende oksiede met Al_2O_3 . Die teenwoordigheid van 38,7 m/o Al_2O_3 as gevolg van kroesiereaksie ('n doelbewuste eksperiment) het die waarde van die spesifieke oppervlakarea betekenisvol verhoog. Dit bevestig vorige bevindings¹²⁻²⁸. Ondersoek van die sistematisiese effek wat beheerde toevoedings van Al_2O_3 tot die glasmengsel op die eienskappe van die finale produk het, word beplan.

Afhangende van die voorafgaande behandeling toon die X-straalpoeierdiffraksie-eksperimente die hele spektrum van kristalliniteit, van amorf glas tot ten volle gekristalliseerde materiaal. Die finale produk van die sinterproses was in alle gevalle enkelfase kristallyne ThO_2 .

Die onbekende fase wat in die hittebehandelde monsters voorkom, het skynbaar 'n beperkte stabilitetsgebied met temperatuur, aangesien dit met hittebehandeling by relatief hoë temperature verdwyn. Hierdie fase is waarskynlik min oplosbaar in water omdat dit nog in die geloogde monsters aanwesig was. Ondersoek om hierdie fase beter te karakteriseer sal die sistematisiese hittebehandeling van die materiaal binne die stabilitetsgebied moet behels om die fase beter te kan kristalliseer sonder om dit om te skakel. Ondersoek sal in hierdie verband onderneem word.

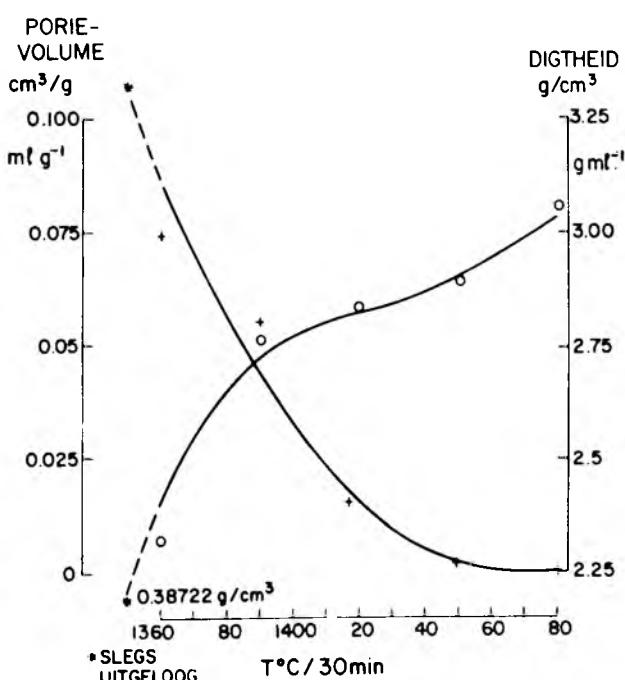
DANKBETUIGINGS

Die outeurs wil graag hul dank betuig aan: Mn. Ch.S.W. Weinert vir die chemiese analises; Nonnie Brauckmann, Marieta Swart en May Doring vir die tegniese versorging van die manuskrip; Norman Makola vir tegniese bystand, en Maureen Taverner en Elsa Ferreira vir die administratiewe reëlings in verband met die manuskrip; dr. Stewart Hart vir waardevolle tegniese besprekings.

Ontvang 15 Jan. 1986; aanvaar 7 Febr. 1986.

LITERATUURVERWYSINGS

1. Bunea, L. (1975). Stuoliu privind fabricarea sticlolor tip Vycor (Study of the manufacture of Vycor Glass) *Industria Usoara*, 22, 513-517.



FIGUUR 8: Porievolume en kwalitatiewe 'bulk'-digtheid van die gesinterde monster no. 3 wat ook reeds uitloging en hittebehandeling ondergaan het.

+ = porievolume

○ = digtheid

TABEL 4
X-straalpoeierdiffraaksiepatroon van ThB₂O₅. a = 11,5499, b = 6,9382, c = 10,2731 Å, β = 101,53°,
Ruimtegroep = C2/m

Waarge- name d-waarde (Å)	Berekende d-waarde (Å)	Δ2θ	Relatieve intensi- teit (I/I ₁)	h k l	Waarge- name d-waarde (Å)	Berekende d-waarde (Å)	Δ2θ	Relatieve intensi- teit (I/I ₁)	h k l
5,920	5,915	0,012	2	1 1 0	1,7965	1,7967	0,007	4	4 2 4
5,657	5,658	0,005	46	2 0 0	1,7832	1,7832	0,002	6	3 3 3
5,347	5,350	0,009	100	1 1 1	1,7513	1,7515	0,006	1	2 2 5
5,029	5,033	0,013	83	0 0 2	1,7347	1,7346	-0,003	1	0 4 0
4,894	4,882	-0,048	<1	1 1 1	1,7181	1,7184	-0,010	12	1 3 4, 4 2 3
4,047	4,048	0,005	5	1 1 2	1,7043	1,7039	0,012	5	2 0 6
3,468	3,4691	0,010	51	0 2 0	1,6781	1,6776	-0,019	5	0 0 6, 6 0 4
3,433	3,435	0,015	73	2 0 2	1,6725	1,6726	0,002	4	5 1 3
3,325	3,326	0,012	25	3 1 1	1,6634	1,6631	-0,011	2	6 2 2
3,2793	3,2798	0,004	12	0 2 1	1,6582	1,6584	0,008	3	2 4 0
3,0573	3,0588	0,014	25	1 1 3	1,6520	1,6519	-0,002	3	2 4 1, 1 3 4
3,0228	3,0225	-0,003	2	3 1 2	1,6336	1,6341	0,018	2	5 3 1, 5 1 5
2,9948	2,9955	0,006	9	3 1 1	1,6220	1,6212	-0,031	2	2 4 1
2,9569	2,9575	0,007	3	2 2 0	1,6187	1,6176	-0,041	3	5 3 0
2,9229	2,9213	-0,017	<1	2 2 1	1,6216	1,6216	-0,002	2	4 2 5
2,8558	2,8563	0,006	4	0 2 2	1,6018	1,6016	-0,008	1	6 2 3
2,8291	2,8292	0,001	<1	4 0 0	1,5895	1,5891	-0,018	2	4 0 6, 2 2 5
2,7953	2,7957	0,005	3	1 1 3	1,5629	1,5625	-0,017	1	5 3 1
2,7603	2,7606	0,004	3	2 2 1	1,5462	1,5461	-0,005	1	5 5 3, 7 1 3
2,7071	2,7083	0,016	6	4 0 2	1,5403	1,5408	0,022	2	0 4 3
2,5959	2,5969	0,013	10	3 1 3	1,5353	1,5358	0,020	2	1 3 5
2,4907	2,4917	0,015	4	2 0 4	1,5299	1,5294	-0,022	2	2 2 6
2,4406	2,4409	0,005	7	2 2 2	1,5112	1,5112	0,002	2	6 2 4, 7 1 1
2,4080	2,4080	—	2	1 1 4	1,4806	1,4797	-0,042	2	5 3 2
2,2792	2,2792	0,001	4	4 0 2	1,4759	1,4759	-0,001	2	1 3 5
2,2643	2,2659	0,029	2	1 3 0	1,4592	1,4588	-0,017	<1	5 3 4
2,2295	2,2298	0,005	5	1 3 1	1,4537	1,4533	-0,023	2	2 4 3
2,1906	2,1910	0,009	3	5 1 1, 1 3 1	1,4446	1,4447	0,006	<1	4 2 6
2,1459	2,1455	-0,006	10	2 0 4	1,4147	1,4146	-0,008	3	8 0 0
2,1324	2,1303	-0,040	2 sh	5 1 2	1,4091	1,4086	-0,029	3	4 4 3
2,1124	2,1119	-0,011	3	2 2 3	1,3820	1,3819	-0,008	1	5 5 3, 6 0 4
2,0985	2,0978	0,014	11	1 3 2	1,3772	1,3772	-0,003	3	7 1 5, 1 5 0
2,0262	2,0269	0,015	8	5 1 1	1,3498	1,3499	0,006	1	2 2 7
1,9830	1,9813	-0,040	2 sh	4 2 3	1,3372	1,3374	0,014	3	4 4 4, 1 5 2
1,9709	1,9717	0,020	9	3 3 0	1,3168	1,3168	-0,005	2	5 1 7
1,9142	1,9137	-0,015	3	1 3 3	1,3029	1,3031	0,009	2	3 5 1
1,9050	1,9049	-0,004	8	4 2 2, 3 3 2	1,2582	1,2582	0,001	6	0 0 8, 9 1 1
1,8964	1,8951	-0,036	4 sh	6 0 2	1,2458	1,2458	0,004	2	4 0 8, 6 4 1
1,8859	1,8861	0,006	9	6 0 0	1,2426	1,2427	0,005	2	4 2 6, 9 1 3
1,8478	1,8478	—	6	1 1 5	1,2210	1,2208	-0,014	2	1 5 4, 3 3 7
1,8252	1,8248	-0,012	3	2 2 4	-	-	-	-	-

2. Volf, M.B. (1961). In *Technical glasses*, Chapter 10, 176-209 (Pitman, London).
3. Turner, W.E.S. & Winks, F. (1926). The influence of boric acid on the properties of chemical and heat-resisting glasses. Part II. The resistance to chemical reagents. *J. Soc. Glass technology*, 10, 102-113.
4. Hood, H.P. & Nordberg, M.E. (1938). Treated borosilicate glass, USA Patent 2 106 744.
5. Hood, H.P. & Nordberg, M.E. (1940). Borosilicate glass, USA Patent 2 221 709.
6. Planck, C.S. & Woodbury, N.J. (1949). Process for forming porous glass and composition thereof, USA Patent 2 480 672.
7. Haller, W. (1973). Porous material and method of making the same, USA Patent 3 758 284.
8. Makishima, A., MacKenzie, J.D. & Hammel, J.S. (1979). The leaching of phase separated sodium borosilicate glasses. *J. Non-cryst-solids*, 31, 377-383.
9. Rabinovich, E.M., Ish-Shalom, M. & Kiselev, A. Metastable liquid immiscibility and Vycor-type glass in phosphate-silicate systems, Part 1 and 2, *J. Mat. Sci.*, 15, 2027-2045.
10. Vogel, W. (1977). Phase separation in glass. *J. Non-cryst. Solids*, 25, 172-214.
11. Shishido, T., Okamura, K. & Yajima, S. (1978). Ln-M-O-glasses obtained by rapid quenching using a laser beam. *J. Mat. Sci.*, 13, 1006-1014.
12. Res, M.A., Blum, F., Bednarik, J. & White, R.W. (1982). A La-Nb-(Al)-oxide porous glass ceramic. *Glastech. Berichte*, 55, 50-55.

13. Res, M.A., Fourie, J.T., White, R.W. & Bednarik, J. (1982). A Ce-Nb-(Al)-oxide porous glass ceramic. *J. Am. Cer. Soc.*, 65, 184-187.
14. Res, M.A., Bednarik, J. & White, R.W. (1982). A Ce-Ti-(Al)-oxide porous glass ceramic. *S. Afr. Tydskrif Fis.*, 5, 44-47.
15. White, R.W., Res, M.A. & Bednarik, J. (1983). A lanthanum-tantalum-(Al)-oxide porous glass ceramic, *J. Mat. Sci.*, 18, 1021-1027.
16. White, R.W., Res, M.A. & Bednarik, J. (1983). A lanthanum-tantalum porous glass ceramic, *J. Mat. Sci.*, 18, 3409-3414.
17. Bednarik, J., Res, M.A. & White, R.W. (1983). Ce-Ta-(Al)-oxide porous glass ceramic. *Glass Technology*, 24, 122-126.
18. Res, M.A., Hart, S. & White, R.W. (1983). Heat resistant non-silicate porous glass-like material. *J. Am. Cer. Soc.*, 66, 221-224.
19. White, R.W., Res, M.A. & Hart, S. (1984). Alkali resistant non-silicate porous glass-like material. *J. Mat. Sci.*, 19, 1109-1115.
20. Hart, S., Res, M.A. & Harris, J. (1984). Characterization and sintering of a porous glass-ceramic in the system Na₂O-B₂O₃-Sc₂O₃. *J. Am. Cer. Soc.*, 67, C116-C118.
21. Clark, J.B., Res, M.A. & Hart, S. (1984). Transformation of Na₂O-Al₂O₃-B₂O₃ glass into a material with interconnected pores. *Glastechnische Berichte*, 57, 269-274.
22. Res, M.A., Bednarik, J., Fourie, J.T. & albain, J.L. (1984). Preparation and sintering of a porous glass-ceramic in the system Na₂O-B₂O₃-Ga₂O₃. *J. Am. Cer. Soc.*, 67, C264-C266.
23. De Villiers, D.R., Res, M.A. & Heckrodt, R.O. (1985). High silica glass doped with Nd₂O₃ from phase separated Na₂O-B₂O₃-SiO₂-Nd₂O₃ glass. *Physics and Chemistry of glasses*, 26, 187-188.
24. Hart, S., Res., M.A., Bednarik, J. & Wybenga, F.T. (1985). ZrO₂-rich glass ceramic with interconnected pores. *S.A. Journal of Physics*, 8, 50-55.
25. White, R.W. & Res, M.A. (1985). Porous Al₂O₃-TiO₂ material, *J. Mat. Sci. Letters*, 4, 1076-1077.
26. Res, M.A., Bednarik, J. & Blum, F. (1985). Transformation of Na₂O-CeO₂-B₂O₃ glass into a material with interconnected pores. *J. Mat. Sci.* (ter perse).
27. Res, M.A., Bednarik, J., Hart, S. & Schönberger, H. (1985). Transformation of Na₂O-HfO₂-B₂O₃ glass into a material having interconnected pores. *J. Mat. Sci.* (voorgelê vir publikasie).
28. De Villiers, D.R., Res, M.A. & Heckrodt, R.O. (1985). Alkali-resistant porous glass produced from a Na₂O-B₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ glass. *J. Mat. Sci. Letters* (ter perse).
29. Baskin, Y., Harada, Y. & Handwerk, J.H. (1961). Crystalline Thorium Borate. *J. Am. Cer. Soc.*, 44, 456-459.