

Einfluß der Bleiverdampfung auf die chemische Resistenz von PbO-SiO₂-Gläsern

Von Hans-Peter Hoheisel*) und Helmut A. Schaeffer, Erlangen

(Mitteilung aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik), Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen)

(Eingegangen am 22. August 1977)

An binären Bleisilicatgläsern wurde der Einfluß einer thermischen Vorbehandlung (900 bis 1200 °C, 2 bis 8 h) auf die Bleilöslichkeit in 1 n Essigsäure untersucht. Die Verdampfungsverluste in Luft und in einem N₂/H₂O-Gasgemisch ließen sich gravimetrisch erfassen; die Bleilöslichkeit konnte an Hand der in Lösung gegangenen Bleimengen unter Verwendung der Atomabsorptionsspektroskopie ermittelt werden. Die Verdampfungsergebnisse deuten zusammen mit den Bleikonzentrationsprofilen im Glas (Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde) auf einen oberflächenkontrollierten Reaktionsmechanismus hin. Der Korrosionsangriff durchläuft als Funktion des PbO-Gehaltes im Glas bei etwa 80 Gew.-% PbO ein Maximum, wenn der gelöste PbO-Molanteil auf die im Glas ursprünglich vorhandenen PbO-Mole bezogen wird. Die thermische Vorbehandlung spiegelt diese Abhängigkeit wider: Gläser mit Gehalten > 80 Gew.-%

PbO durchlaufen während des Verdampfungsvorganges die Zusammensetzung maximaler Bleilöslichkeit, so daß je nach Ausmaß des Verdampfungsverlustes eine Erhöhung oder Erniedrigung des Essigsäureangriffs eintreten kann. Gläser mit Gehalten < 80 Gew.-% PbO zeigen dagegen nach thermischer Behandlung stets eine Abnahme der Bleilöslichkeit. Aus dem zeitlichen Verlauf der Bleiauslaugung kann auf das Zeitgesetz und damit indirekt auf den Korrosionsmechanismus geschlossen werden. Neben der t^{0,5}-Abhängigkeit (diffusionskontrollierter Vorgang) werden bei resistenteren Gläsern (bzw. bei hinreichend kurzen Zeiten) höhere Zeitexponenten (0,59 bis 0,66), bei weniger resistenten Gläsern (bzw. langen Zeiten) kleinere Zeitexponenten (0,31 bis 0,44) beobachtet. Die Ergebnisse der Bleilöslichkeit werden im Zusammenhang mit den beobachteten Verdampfungsverlusten von Bleioxid erörtert.

The effect of lead vaporization on the chemical resistance of PbO-SiO₂ glasses

The effect of a thermal treatment (900 to 1200 °C, 2 to 8 h) of binary lead-silicate glasses on the lead release in 1 N acetic acid was investigated. The vaporization losses in air and in a N₂/H₂O gas mixture were determined gravimetrically; the lead release was detected by measuring the amount of lead in the solution by means of atomic absorption spectroscopy. The vaporization data in conjunction with lead concentration profiles in the glass, as measured by the electron microprobe, are indicative for a surface-controlled reaction mechanism. As a function of PbO content in the glass, the corrosive attack reaches a maximum value at about 80 wt %, provided that the molar portion of PbO in solution is referred to the moles of PbO originally in the glass. The thermal treatment reflects this very dependence: glasses containing > 80 wt % PbO

pass through the composition of maximum lead release during the vaporization process, thus causing an increase or decrease of acid attack depending on the extent of vaporization losses. On the other hand, glasses containing < 80 wt % PbO always display a decrease in lead solubility after thermal treatments. Leaching of lead as a function of time reveals indirectly the corrosion mechanism. Besides the t^{0,5}-dependence (diffusion-controlled process), larger exponents (0,59 to 0,66) were observed on more resistant glasses (or at sufficiently small times), and smaller exponents (0,31 to 0,44) on less resistant glasses (or longer times). The results of lead release are discussed in connection with the observed vaporization losses of lead oxide.

Influence de l'évaporation du plomb sur la résistance chimique de verres PbO-SiO₂

On étudie sur des verres binaires au silicate de plomb l'effet d'un prétraitement thermique (2 à 8 h, de 900 à 1200 °C) sur la solubilité du plomb dans l'acide acétique normal. Les pertes par évaporation à l'air et dans un mélange gazeux de N₂/H₂O peuvent être déterminées par gravimétrie. La solubilité du plomb peut être déterminée par spectroscopie d'absorption atomique à partir des quantités de plomb passées en solution. Les résultats des essais d'évaporation, de même que les profils de concentration du plomb dans le verre (mesurés à la microsonde électronique) indiquent la présence d'un mécanisme de réaction contrôlé par la surface. En fonction de la teneur en PbO du verre, l'attaque par corrosion passe par un maximum aux alentours de 80 % pondéraux de PbO, si l'on rapporte la fraction molaire de PbO dissoute à la mole de PbO présente à l'origine dans le verre. Le prétraitement thermique reflète cette relation: les verres dont les teneurs en PbO excèdent 80 % pondéraux passent, au cours du processus d'évaporation, par la composition qui correspond à une

solubilité maximale du plomb de sorte que, selon l'ampleur des pertes par évaporation, il peut se produire une augmentation ou une diminution de l'attaque par l'acide acétique. Par contre, les verres dont les teneurs en PbO sont inférieures à 80 % pondéraux montrent toujours, après traitement thermique, une diminution de la solubilité du plomb. A partir de l'évolution dans le temps de l'extraction du plomb, il est possible de tirer des conclusions sur la dépendance du temps et par là, indirectement, sur le mécanisme de corrosion. A côté de la relation t^{0,5} (processus contrôlé par la diffusion), on observe pour les verres plus résistants (et pour des temps suffisamment courts) des exposants de temps plus élevés (0,59 à 0,66) et pour des verres moins résistants (et des temps plus longs) des exposants de temps inférieurs (0,31 à 0,44). Les résultats relatifs à la solubilité du plomb sont discutés en relation avec les pertes par évaporation d'oxyde de plomb observées.

Untersuchungen zur Bleiverdampfung während des Glasschmelzprozesses sind seit langem bekannt [1 und 2]. Anlaß dazu gaben in erster Linie wirtschaftliche und technische Gründe, wie z. B. die Produktverteuerung durch Verdampfungsverluste, Korrosionserscheinungen an Wannen- und Kammersteinen sowie insbesondere die

Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Gläser, d. h. das Auftreten von Glasinhomogenitäten [3].

In neuerer Zeit stehen ökologische und toxiologische Faktoren im Zusammenhang mit der Bleioxidabgabe (Verdampfung und Auslaugung) im Vorder-

*) Jetzt: Vereinigte Glaswerke GmbH, Aachen.

Tabelle 1. Zusammensetzung der untersuchten Gläser

Glasbezeichnung	Glaszusammensetzung nach chem. Analyse		
	Oxide	in Gew.-%	in Mol-%
B (1,0 PbO · 1,5 SiO ₂)	PbO	71,4	40,2
	SiO ₂	28,6	59,8
A (1,0 PbO · 1,0 SiO ₂)	PbO	79,0	50,3
	SiO ₂	21,0	49,7
G (1,0 PbO · 0,63 SiO ₂)	PbO	83,6	57,85
	SiO ₂	16,4	42,15

Tabelle 2. Glas A (1 PbO · 1 SiO₂). Verdampfungsverlust M_t in mg/cm²; Verdampfungsgeschwindigkeit \dot{M}_t in mg/cm² h

Temperatur in °C	Zeit in h	in Luft		in N ₂ /H ₂ O	
		M_t	\dot{M}_t	M_t	\dot{M}_t
900	2	1,29	0,65	1,97	0,99
	4	2,32	0,58	4,14	1,04
	8	4,01	0,50	6,03	0,75
1000	2	7,89	3,95	10,37	5,19
	4	13,13	3,28	16,11	4,03
	8	23,98	3,00	31,70	3,96
1100	2	34,59	17,30	40,70	20,35
	4	63,26	15,82	71,05	17,76
	8	119,41	14,93	131,71	16,46
1200	2	170,60	85,30	198,57	99,29
	4	310,77	77,69	342,12	85,53
	8	552,47	69,06	645,41	80,68

grund des Interesses [4 bis 11]. Hinsichtlich des Korrosionsverhaltens („Bleilässigkeit“) bleioxidischer Produkte sind Prüfverfahren nach DIN 51031 [12] oder ASTM C-738-72 [13] vorgeschrieben. Wegen der bei der Herstellung eintretenden Bleiverdampfung stellt sich die Frage nach der Aussagekraft derartiger Testverfahren. Bei einer Bleiverarmung in oberflächennahen Bereichen können kurzfristig niedrigere Bleilöslichkeitswerte vorgeschützt werden, die sich dann langfristig erhöhen. Aber auch eine anfänglich erhöhte Bleilöslichkeit auf Grund PbO-reicherer Oberflächenschichten wäre denkbar (z. B. auf Grund eventueller Entmischungserscheinungen [9]). In dieser Arbeit soll daher an Bleiglasschmelzen der Einfluß der Schmelzvorgeschichte auf die Bleilöslichkeit (Essigsäureangriff) untersucht werden.

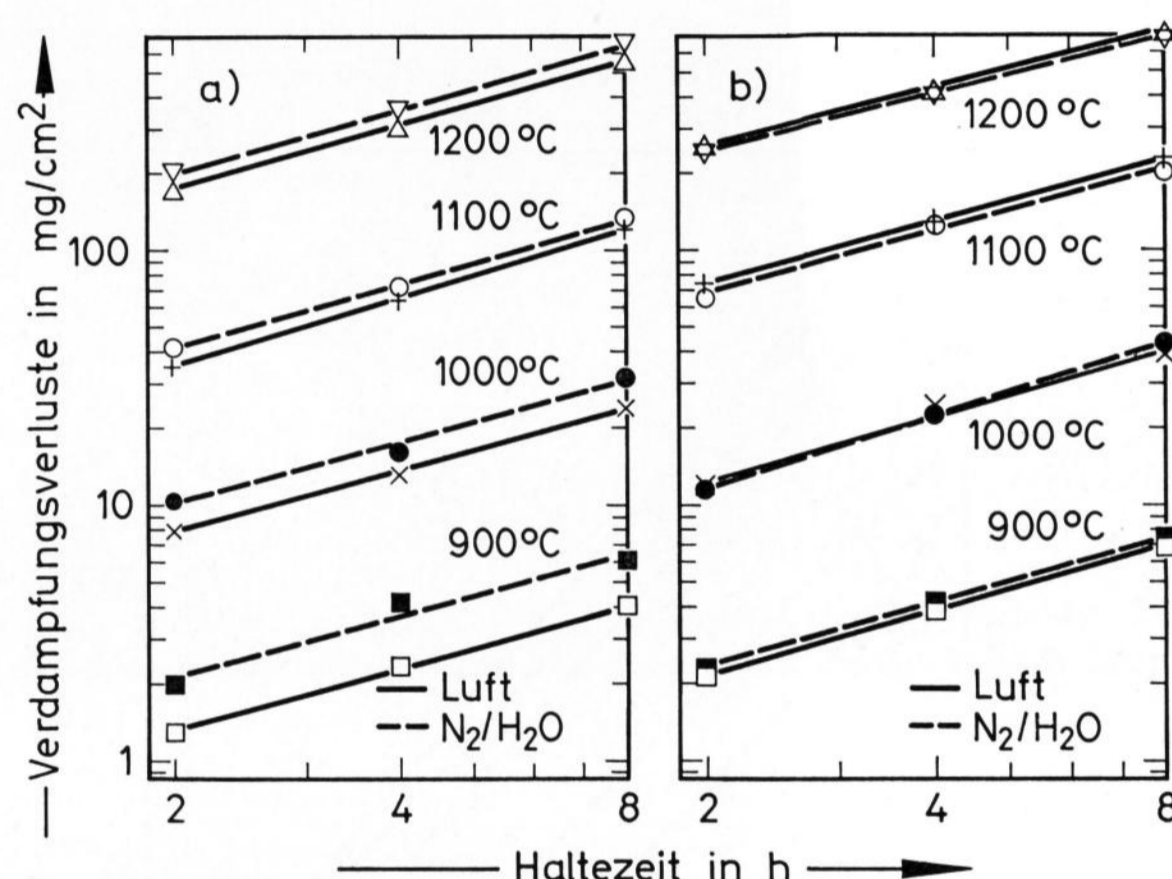
1. Experimentelles

Die Untersuchungen wurden an Gläsern des PbO-SiO₂-Systems (Tabelle 1) durchgeführt, wobei die folgenden Einflußgrößen berücksichtigt wurden: Temperaturbehandlung der Schmelzen (900 bis 1200 °C, 2 bis 8 h), Zusammensetzung der Ofenatmosphäre (Luft, stehend; N₂/H₂O-Gemisch: 70 cm³ N₂/min, 118 Torr H₂O-Partialdruck — Durchleiten von N₂ durch thermostatisierte Wassersäule —), PbO-Gehalt im Glas.

Die Ausgangsgläser wurden als Scherben in einen rechteckigen Tiegel aus Platin/Gold-Folie (2 × 1 × 1 cm)

Tabelle 3. Glas G (1 PbO · 0,63 SiO₂). Verdampfungsverlust M_t in mg/cm²; Verdampfungsgeschwindigkeit \dot{M}_t in mg/cm² h

Temperatur in °C	Zeit in h	in Luft		in N ₂ /H ₂ O	
		M_t	\dot{M}_t	M_t	\dot{M}_t
900	2	2,12	1,06	2,28	1,14
	4	3,88	0,97	4,19	1,05
	8	7,01	0,88	7,39	0,92
1000	2	11,61	5,81	11,50	5,75
	4	24,02	6,01	22,91	5,73
	8	39,14	4,89	43,32	5,42
1100	2	72,81	36,41	64,96	32,48
	4	126,25	31,56	124,12	31,03
	8	228,14	28,52	202,82	25,35
1200	2	252,50	126,25	241,85	120,93
	4	419,02	104,76	401,99	100,50
	8	728,49	91,06	694,17	86,77



Bilder 1 a und b. Verdampfungsverluste in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung; a) Glas A (79,0 Gew.-% PbO), b) Glas G (83,6 Gew.-% PbO).

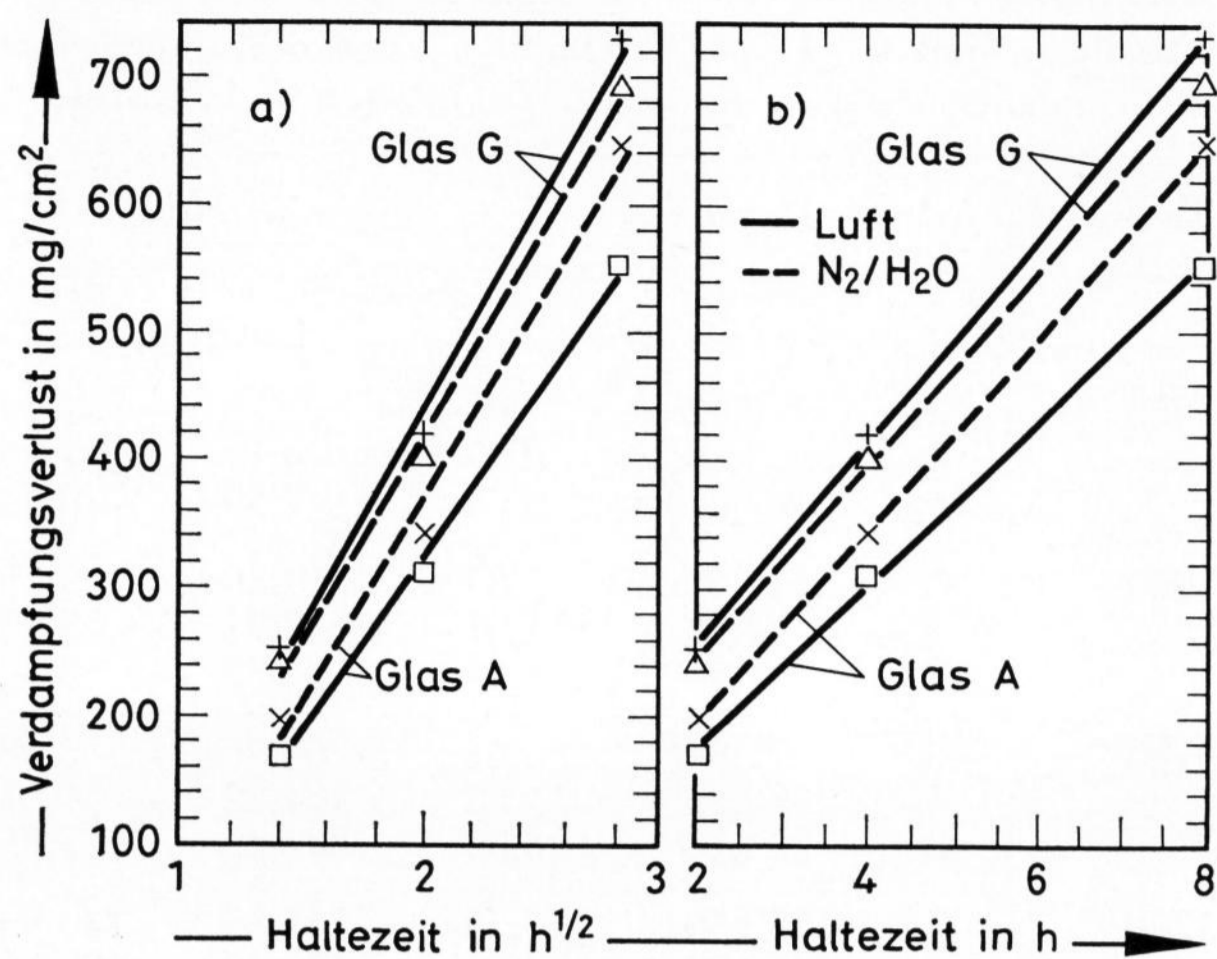
eingelegt. Im Hinblick auf die spätere Normierung der Verdampfungsverluste wurde die freie Oberfläche des Tiegels vermessen und die Einwaage dementsprechend angepaßt (3 g/cm²). Die Proben befanden sich in einem Keramikrohr, über das ein auf Rollen gelagerter Ofen horizontal geschoben werden konnte. Nach Ablauf der Temperaturbehandlung wurde der Ofen abgezogen und dadurch die Schmelzen abgeschreckt; ein Auskristallisieren der Gläser ließ sich somit verhindern.

1.1. Messung der Verdampfungsverluste

Die Ergebnisse der Verdampfungsversuche sind in den Tabellen 2 und 3 bzw. den Bildern 1 a und b dargestellt; dabei wird unter dem Verdampfungsverlust verstanden:

$$M_t = \int_0^t \frac{\partial M}{\partial \tau} d\tau \text{ in mg/cm}^2.$$

Die Abhängigkeit des gemessenen Gewichtsverlustes von der Gasatmosphäre führt zu Unterschieden bei den untersuchten Gläsern: Beim bleiärmeren Glas A verdunstet in N₂/H₂O mehr PbO als in Luft, wobei der



Bilder 2a und b. Verdampfungsverluste M_t der Gläser A und G bei 1200 °C als Funktion der Haltezeit in verschiedener Auftragung; a) $M_t \propto \sqrt{t}$, b) $M_t \propto t$.

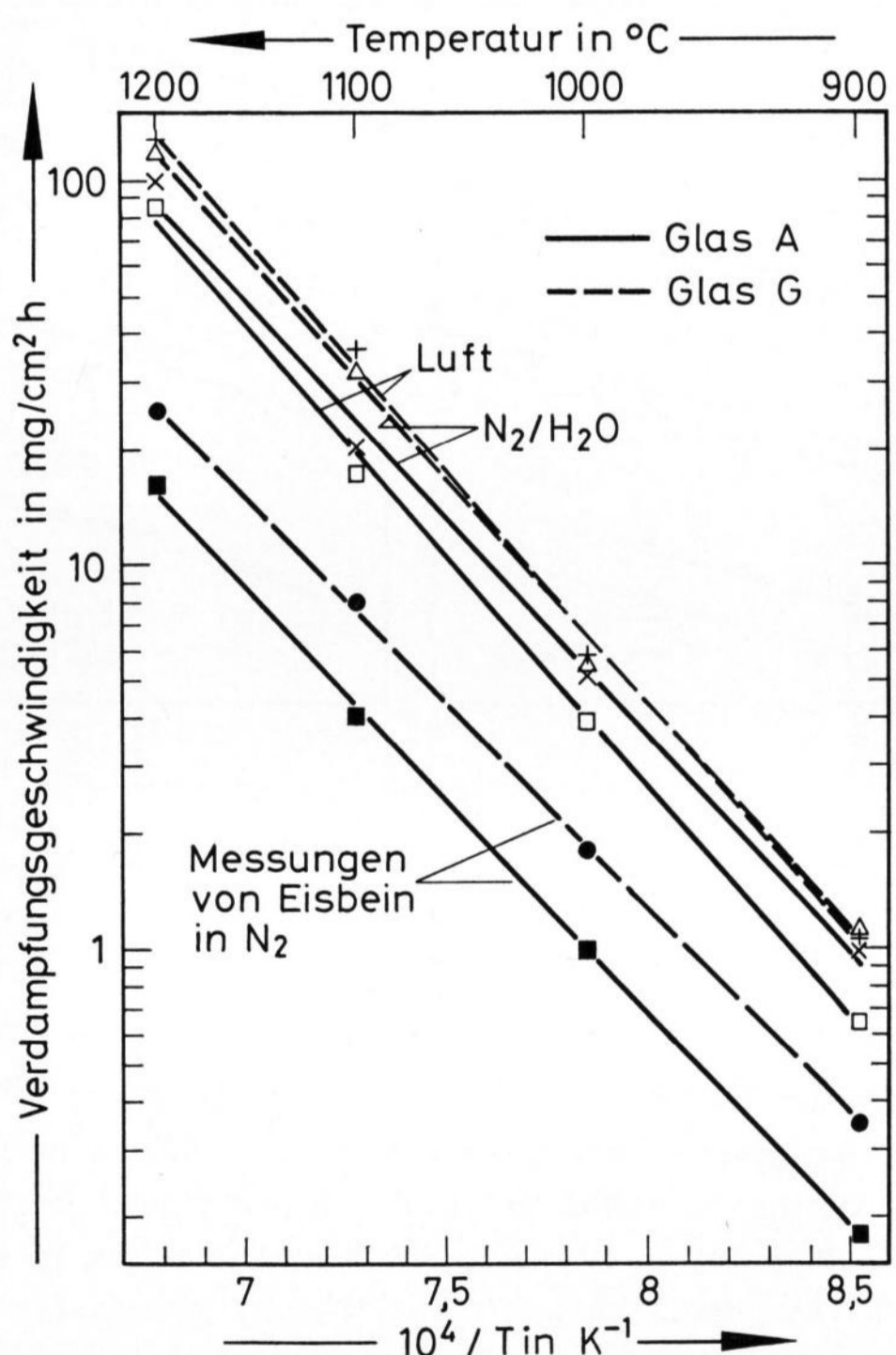


Bild 3. Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsgeschwindigkeit der Gläser: A (79,0 Gew.-% PbO: 55 kcal/mol in Luft, 52 kcal/mol in N₂/H₂O), G (83,6 Gew.-% PbO: 56 kcal/mol in Luft, 54 kcal/mol in N₂/H₂O). Messungen nach Eisbein [4] an den Gläsern: A (78,8 Gew.-% PbO: 51 kcal/mol in N₂), G (84,8 Gew.-% PbO: 49 kcal/mol in N₂).

Unterschied mit steigender Temperatur abnimmt (siehe Bilder 1a und b). Beim bleireicheren Glas G verdampft unabhängig von der Temperatur in beiden Gasatmosphären etwa gleich viel.

In den Bildern 2a und b sind für 1200 °C die Verdampfungsverluste als Funktion der Haltezeit aufgetragen, einmal proportional zu \sqrt{t} , zum anderen proportional zu t . In beiden Fällen lassen sich die Meßpunkte relativ gut durch Geraden annähern, so daß hieraus allein noch kein eindeutiger Schluß auf den Verdampfungsmechanismus gezogen werden kann.

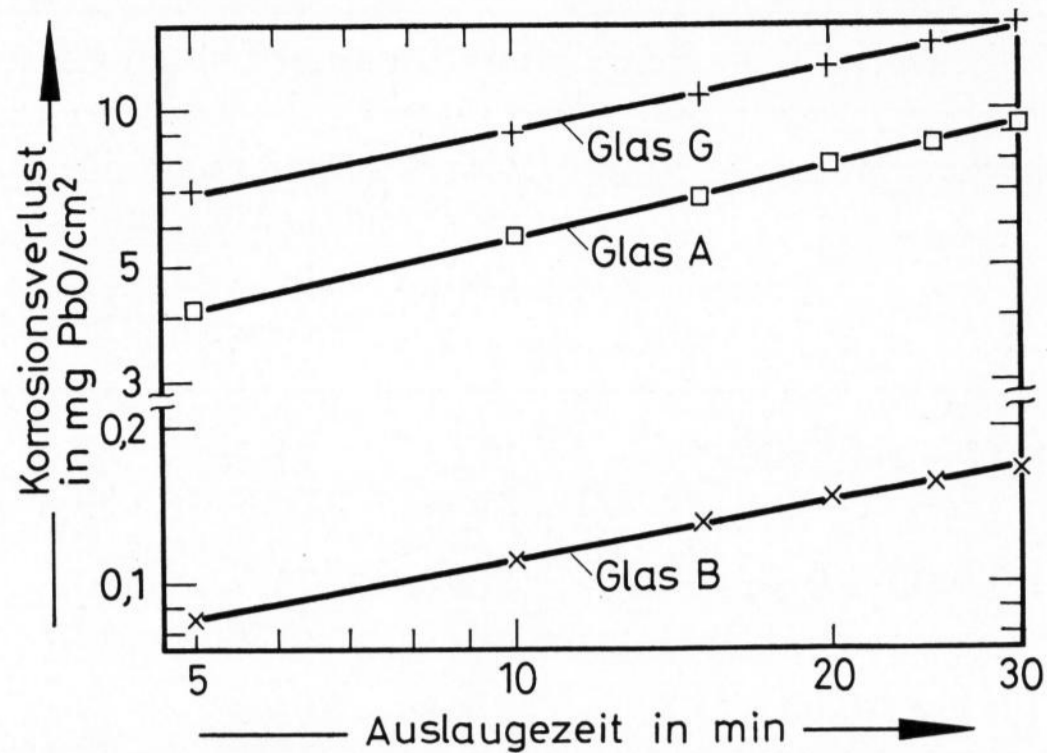


Bild 4. Korrosionsverluste in Abhängigkeit von der Angriffszeit in 1 n Essigsäure (60 °C) für die thermisch unbehandelten Ausgangsgläser: Glas B (71,4 Gew.-% PbO), Glas A (79,0 Gew.-% PbO), Glas G (83,6 Gew.-% PbO).

Tabelle 4. Korrosionsverluste der thermisch unbehandelten Ausgangsgläser

Glas	Gew.-% PbO	Korrosionsverluste in mg/cm ²		Exponent des Zeitgesetzes
		gravimetrisch	AAS	
B	71,4	0,20	0,165	0,37
A	79,0	9,67	9,46	0,47
G	83,6	13,70	14,72	0,42

Auffallend ist, daß in beiden Auftragungen die Geraden sich nicht durch den Ursprung extrapolieren lassen.

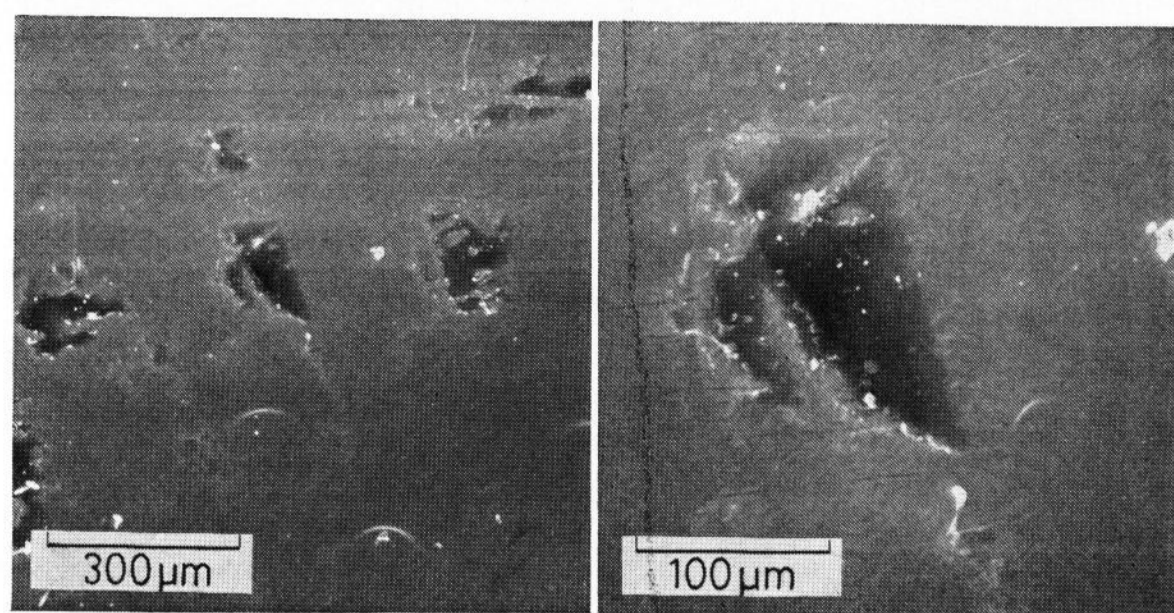
Aus den Tabellen 2 und 3 ist ferner ersichtlich, daß die Verdampfungsgeschwindigkeiten

$$\dot{M}_t = \frac{1}{t} \int_0^t \frac{\partial M}{\partial \tau} d\tau$$

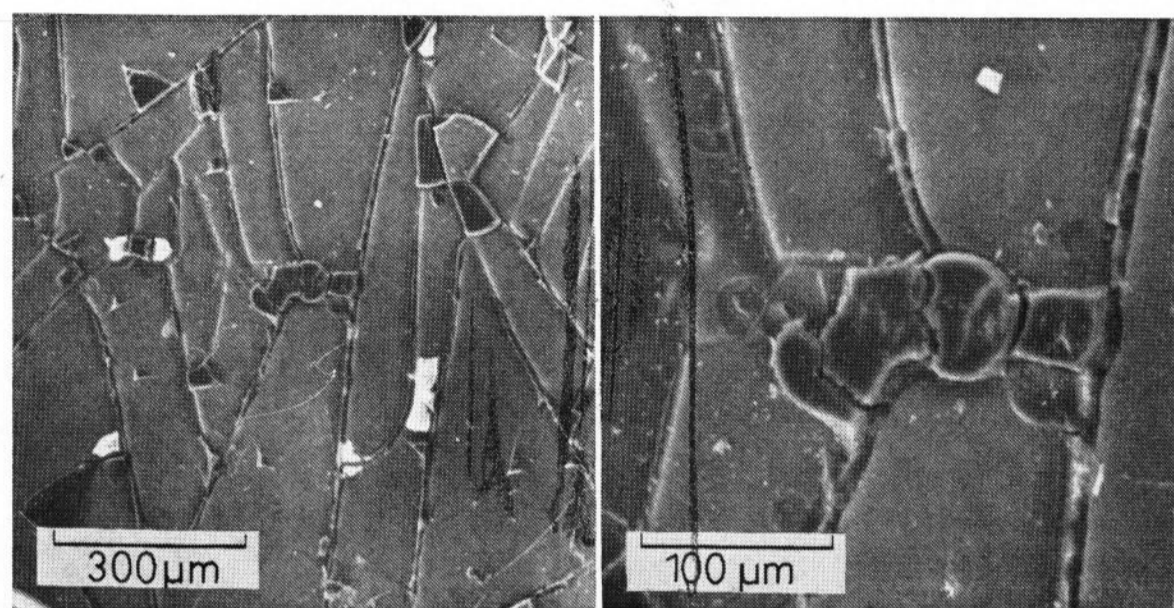
mit zunehmender Behandlungszeit abfallen. Wird als Verdampfungsgeschwindigkeit der Verdampfungsverlust nach zweistündiger Haltezeit definiert, so ist eine Arrhenius-Darstellung zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit möglich (Bild 3). Zum Vergleich sind Messungen von Eisbein [4] an Gläsern ähnlicher Zusammensetzung mitaufgeführt.

1.2. Korrosionsmessungen

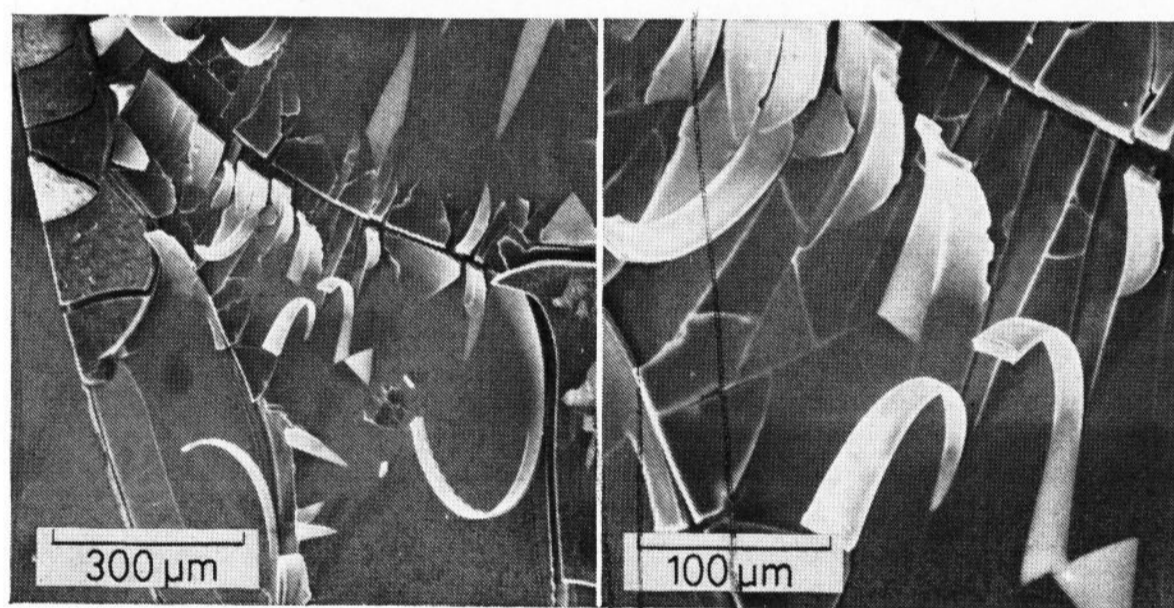
Der chemische Angriff der Gläser erfolgte durch 1 n Essigsäure bei 60 °C. Die dabei gelöste Substanzmenge wurde an Hand des Gewichtsverlustes sowie mit Hilfe der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) bestimmt (Perkin-Elmer 300). Die Auslaugung der Proben erfolgte nach einem Zeit-Intervall-Programm (6mal 5 min Auslaugung). Die Glasproben mußten für die Auslaugungsversuche in zweifacher Hinsicht präpariert werden. Einmal bildeten sich auf Grund der starken Benetzung der Schmelzen mit dem Tiegelmaterial ausgeprägte Menisken an den Rändern der Proben. Diese wurden abgeschliffen, wodurch sich später die freie Oberfläche genauer ausmessen ließ. Zum anderen durfte beim Auslaugungsvorgang nur diejenige Oberfläche angegriffen werden, aus der vorher die PbO-Verdampfung erfolgte. Deshalb wurden diejenigen Flächen, die ursprünglich mit dem Tiegel in Berührung standen, mit einem Silikonkautschuk bestrichen, um somit den



a)



b)



c)

Bilder 5a bis c. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten Glasoberflächen (keine thermische Vorbehandlung) nach 30 min Auslaugung in 1 n Essigsäure bei 60 °C; a) Glas B (71,4 Gew.-% PbO), b) Glas A (79,0 Gew.-% PbO), c) Glas G (83,6 Gew.-% PbO).

Säureangriff zu verhindern. Zur gravimetrischen Bestimmung der Korrosionsverluste wurden die eingebetteten Proben vor und nach den Auslaugungen gewogen. Die Bestimmung der in Lösung gegangenen Bleikonzentrationen erfolgte durch Vergleich der Extinktionen von Eichlösungen bekannter Bleikonzentrationen mit der Extinktion der Meßlösung. Den Eichlösungen wurde eine äquivalente Menge Essigsäure entsprechend dem Gehalt in der Meßlösung zugegeben, um chemische Interferenzen bei den AAS-Messungen zu unterbinden.

Ziel der Messungen war der Vergleich der Korrosionsergebnisse zwischen den thermisch unbehandelten und behandelten Gläsern. Daher wurden Proben der Ausgangsgläser nach demselben Schema präpariert und ausgelaugt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 und Bild 4 dargestellt. In Tabelle 4 wird dabei der gravimetrisch ermittelte Korrosionsverlust mit dem in Lösung gegangenen Blei nach 30 min Auslaugezeit verglichen. Ferner wurde der Exponent x des Korrosionszeitgesetzes, Bleilöslichkeit proportional t^x , ermittelt. Die Messungen für die unbehandelten Ausgangsgläser

Tabelle 5. Korrosionsverluste für Glas A (1 PbO·1 SiO₂), getempert in Luft

Vor- behandlg. Temp. t in °C	in h	Korrosionsverlust in mg PbO/cm ²			Exponent des Zeitgesetzes
		AAS (5 min)	AAS (30 min)	gravim.	
900	2	3,91	9,52	9,67	0,49
	4	3,77	8,94	7,89	0,49
	8	3,52	8,46	7,60	0,48
1000	2	3,49	8,42	7,58	0,49
	4	2,85	7,09	7,54	0,50
	8	2,40	5,62	6,64	0,47
1100	2	3,38	8,01	6,93	0,48
	4	2,99	7,38	6,79	0,49
	8	2,17	5,96	5,69	0,57
1200	2	2,25	7,72	7,05	0,62
	4	1,90	5,75	5,97	0,61
	8	1,33	3,51	3,02	0,56

Tabelle 6. Korrosionsverluste für Glas A (1 PbO·1 SiO₂), getempert in N₂/H₂O

Vor- behandlg. Temp. t in °C	in h	Korrosionsverlust in mg PbO/cm ²			Exponent des Zeitgesetzes
		AAS (5 min)	AAS (30 min)	gravim.	
900	2	0,75	2,55	2,56	0,68
	4	0,81	2,67	2,49	0,65
	8	0,66	2,18	2,39	0,66
1000	2	0,74	2,37	2,53	0,65
	4	0,80	2,52	2,48	0,64
	8	0,82	2,52	2,47	0,62
1100	2	0,69	1,91	2,41	0,59
	4	0,71	1,84	2,04	0,53
	8	0,54	1,65	2,01	0,62
1200	2	0,68	2,12	2,44	0,63
	4	0,43	1,26	1,72	0,59
	8	0,46	1,00	1,26	0,43

zeigen, daß mit zunehmendem Bleigehalt im Glas die Bleilöslichkeit ansteigt. Die unterschiedliche Intensität des Korrosionsangriffs ist auch deutlich an den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Probenoberflächen nach der Auslaugung zu erkennen (Bilder 5a bis c). Während beim bleiärmsten Glas B nur vereinzelt die Auswirkungen eines Korrosionsangriffs an der Oberfläche zu beobachten sind, zeigen sich beim Glas A ausgeprägte Sprünge und Risse. Beim bleireichsten Glas G ist darüber hinaus auch ein Abblättern der Korrosionsschicht festzustellen.

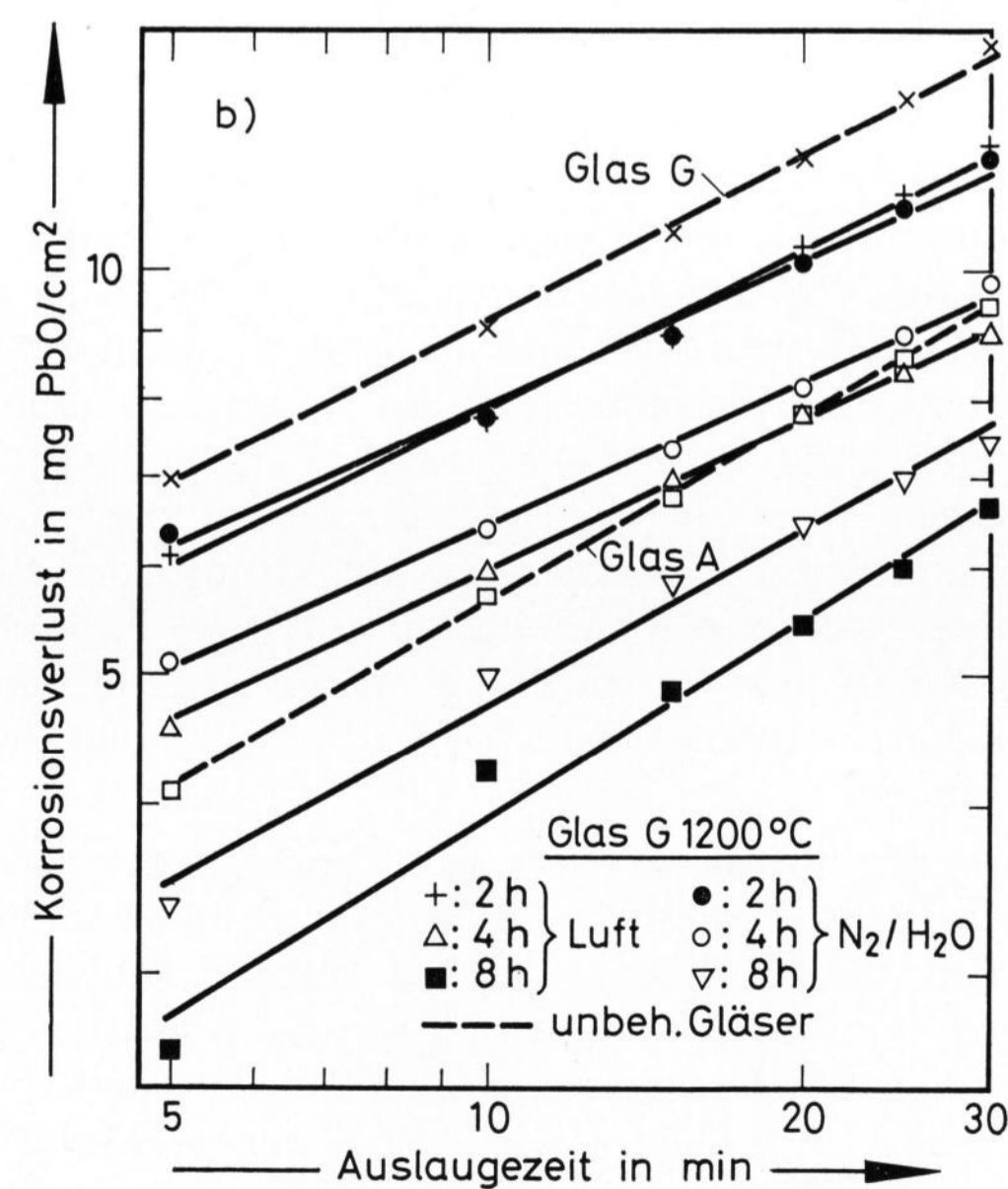
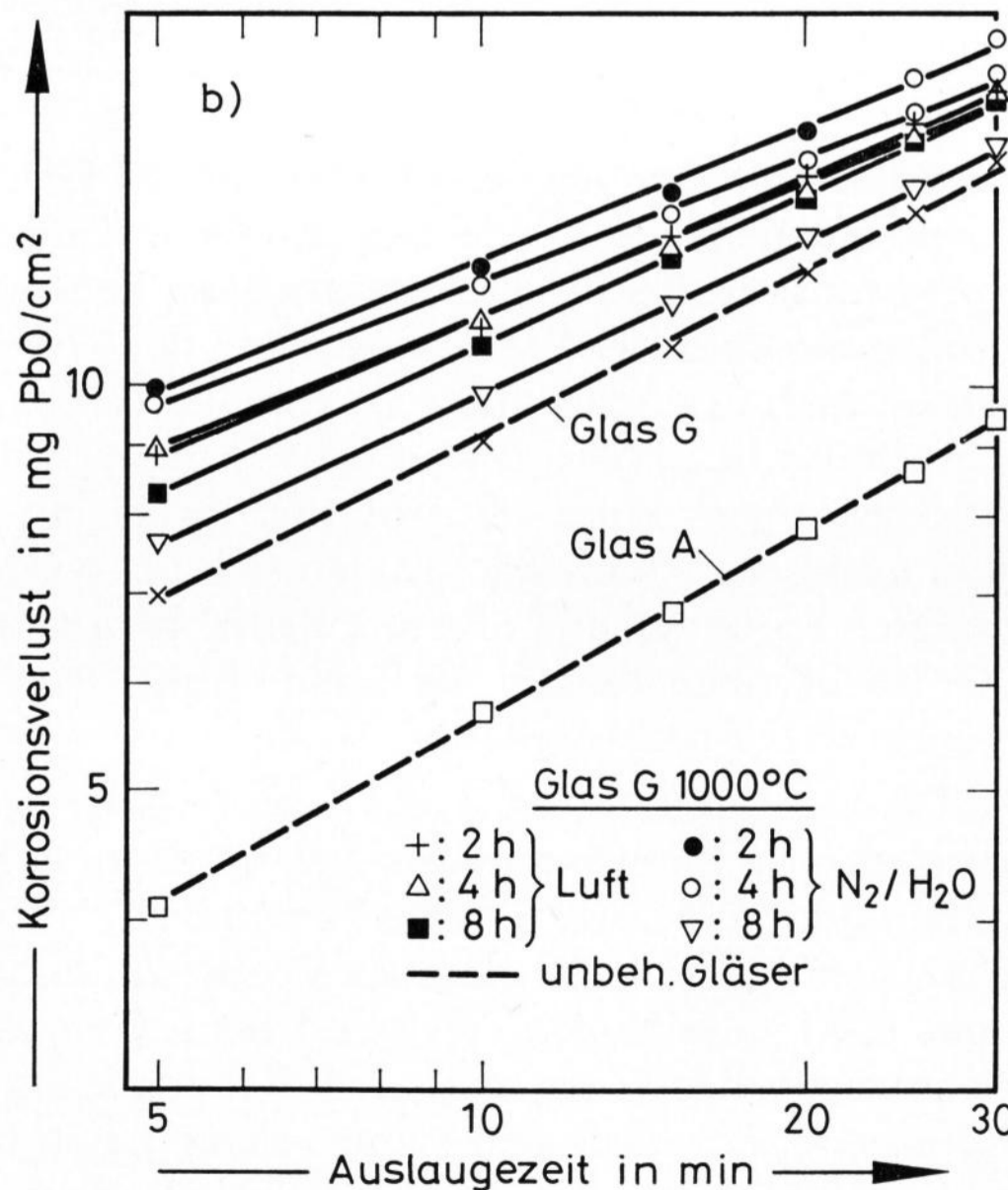
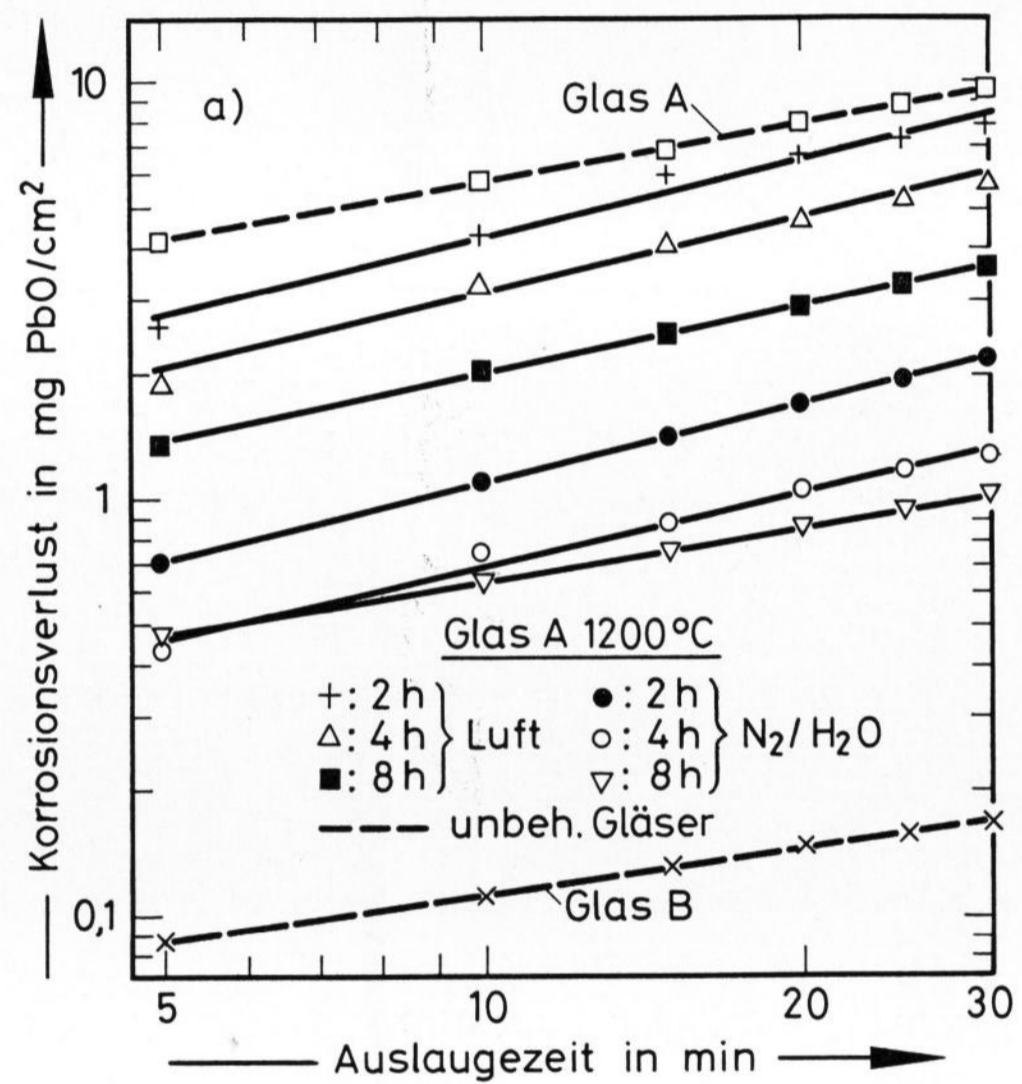
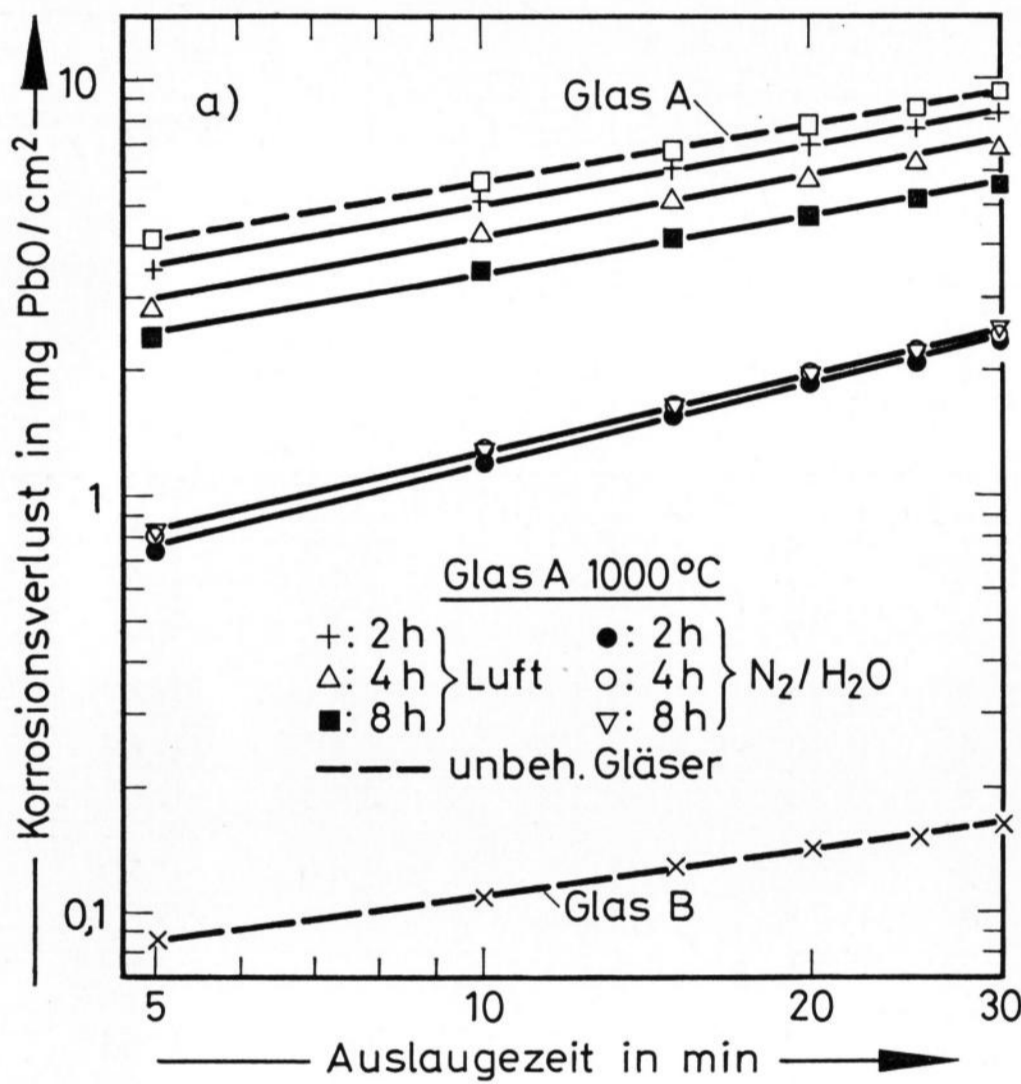
Die Tabellen 5 und 6 bzw. 7 und 8 zeigen Korrosionsergebnisse für die thermisch behandelten Gläser A bzw. G. Aus den Bildern 6a und b sowie 7a und b läßt sich der Korrosionsverlauf nach thermischer Vorbehandlung bei 1000 und 1200 °C erkennen. Während beim Glas A die Temperaturvorbehandlung stets eine Verringerung des Korrosionsverlustes nach sich zieht, zeichnet sich beim Glas G bei 1000 °C ein gegenteiliges Verhalten ab: Die Temperaturbehandlung führt jetzt zu einer erhöhten Auslaugeanfälligkeit. Das unterschiedliche Verhalten der Gläser A und G zeigt sich am deutlichsten in der Auftragung des gravimetrisch bestimmten Korrosions-

Tabelle 7. Korrosionsverluste für Glas G (1 PbO · 0,63 SiO₂), getempert in Luft

Vor- behandlg. Temp. t in °C	in h	Korrosionsverlust in mg PbO/cm ²			Exponent des Zeitgesetzes
		AAS (5 min)	AAS (30 min)	gravim.	
900	2	6,38	13,81	13,75	0,43
	4	6,38	14,08	14,41	0,44
	8	7,88	14,80	15,02	0,35
1000	2	8,86	16,60	16,35	0,37
	4	8,97	16,56	17,28	0,34
	8	8,27	16,34	16,20	0,38
1100	2	7,18	15,59	15,12	0,43
	4	6,08	12,76	12,49	0,41
	8	5,61	11,99	10,73	0,43
1200	2	6,09	12,38	11,09	0,40
	4	4,57	9,03	9,49	0,38
	8	2,62	6,66	5,91	0,50

Tabelle 8. Korrosionsverluste für Glas G (1 PbO · 0,63 SiO₂), getempert in N₂/H₂O

Vor- behandlg. Temp. t in °C	in h	Korrosionsverlust in mg PbO/cm ²			Exponent des Zeitgesetzes
		AAS (5 min)	AAS (30 min)	gravim.	
900	2	6,41	14,08	13,82	0,43
	4	7,37	15,71	15,79	0,42
	8	8,86	16,25	16,90	0,33
1000	2	9,95	18,22	18,40	0,34
	4	9,69	17,08	18,14	0,31
	8	7,58	15,05	14,34	0,33
1100	2	7,69	14,55	14,00	0,35
	4	8,40	14,56	15,00	0,31
	8	5,70	11,87	11,31	0,41
1200	2	6,31	12,12	11,37	0,36
	4	5,08	9,78	8,78	0,36
	8	3,33	7,44	6,19	0,44



Bilder 6a und b. Korrosionsverluste in Abhängigkeit von der Angriffszeit in 1 n Essigsäure (60 °C) für den Fall einer thermischen Vorbehandlung bei 1000 °C (Haltezeiten 2; 4; 8 h); a) Glas A (79,0 Gew.-% PbO), b) Glas G (83,6 Gew.-% PbO).

Bilder 7a und b. Korrosionsverluste in Abhängigkeit von der Angriffszeit in 1 n Essigsäure (60 °C) für den Fall einer thermischen Vorbehandlung bei 1200 °C (Haltezeiten 2; 4; 8 h); a) Glas A (79,0 Gew.-% PbO), b) Glas G (83,6 Gew.-% PbO).

verlustes (in guter Übereinstimmung mit den AAS-Werten nach 30 min Auslaugung, siehe Tabellen 5 bis 8) für die verschiedenen Temperaturvorbehandlungen (Bilder 8a und b).

1.3. Messung der PbO-Konzentrationsverteilung

An ausgewählten Proben wurden zur Aufklärung des Einflusses der Bleiverdampfung auf das Korrosionsverhalten die Konzentrationsprofile für Blei und Silicium mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde gemessen. Die halbquantitative Auswertung erfolgte an Hand der unbehandelten Ausgangsgläser sowie eines Standardglases der Zusammensetzung (in Gew.-%): 70 PbO, 30 SiO₂.

Bei sämtlichen untersuchten Proben konnte stets eine Verarmung an Blei im Vergleich zum Ausgangsglas festgestellt werden (siehe z. B. Bild 9). Gegenüber dem Inneren der Probe (> 1000 µm) zeigte sich aber in keinem Falle eine ausgeprägte Bleiverarmung an der Oberfläche, wie auf Grund der Verdampfung anzunehmen wäre. Vielmehr ist die Bleikonzentration in erster Näherung als konstant anzusehen, d. h. es ist eine über die Probendicke durchgehende Verarmung an PbO eingetreten.

2. Diskussion der Ergebnisse

2.1. Verdampfungsvorgang

Bei der Verdampfung von Komponenten aus einer Glasschmelze kann davon ausgegangen werden, daß die Diffusion in der Gasphase der schnellste Teilvorgang ist, d. h. der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wird

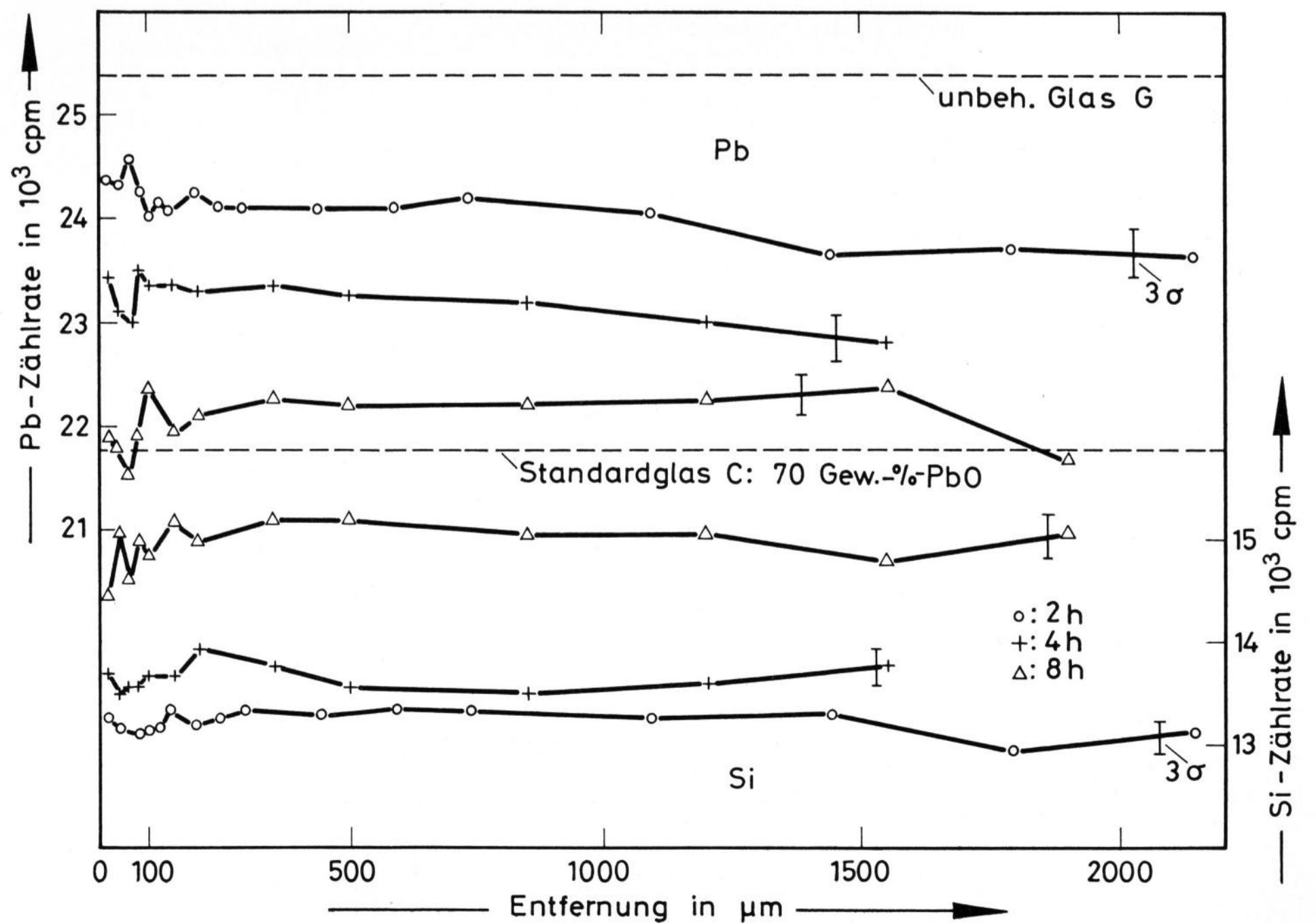
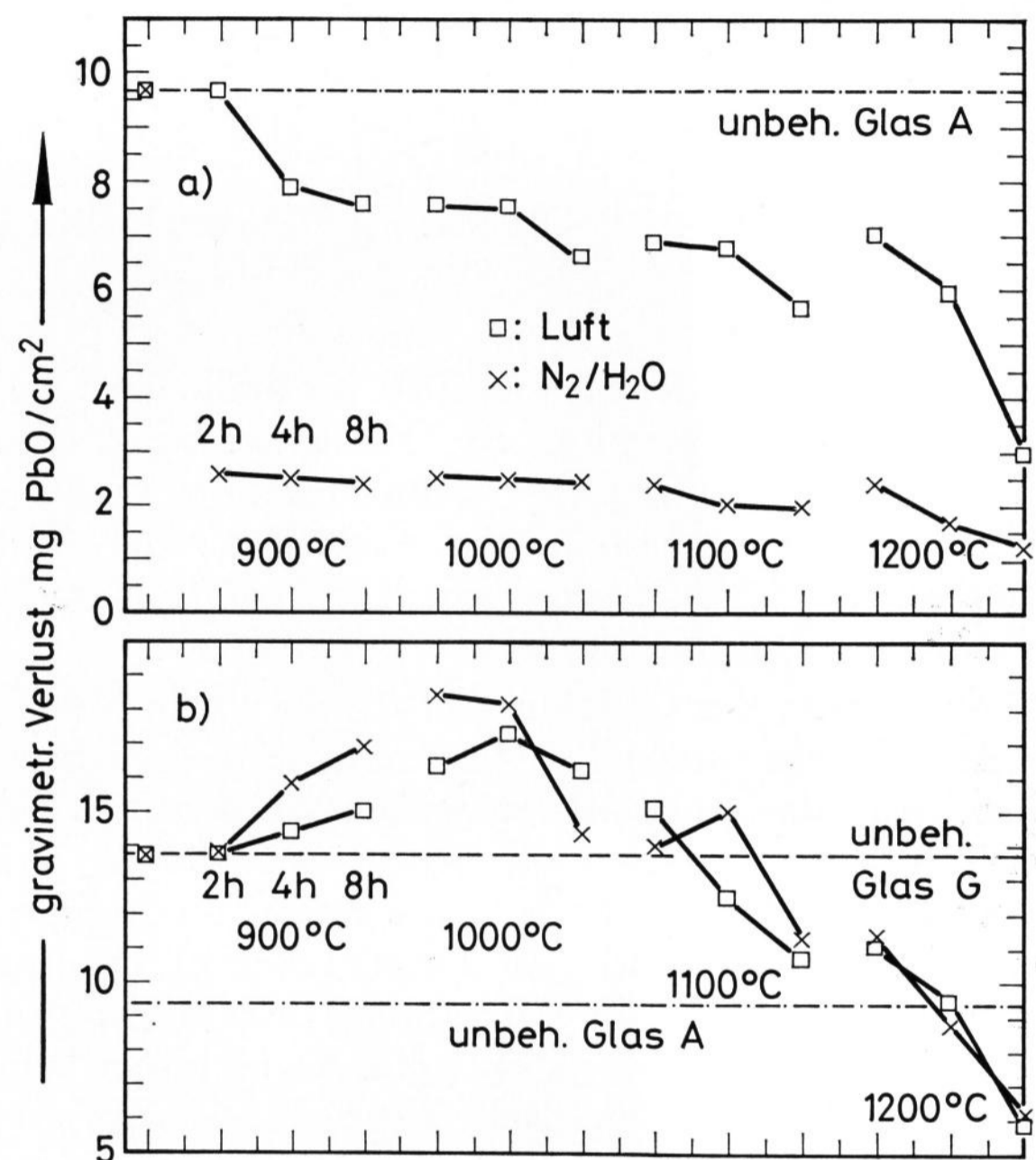
Bilder 8a und b. Gravimetrisch bestimmte Korrosionsverluste nach 30 min Auslaugung (1 n Essigsäure, 60 °C) in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung; a) Glas A (79,0 Gew.-% PbO), b) Glas G (83,6 Gew.-% PbO).

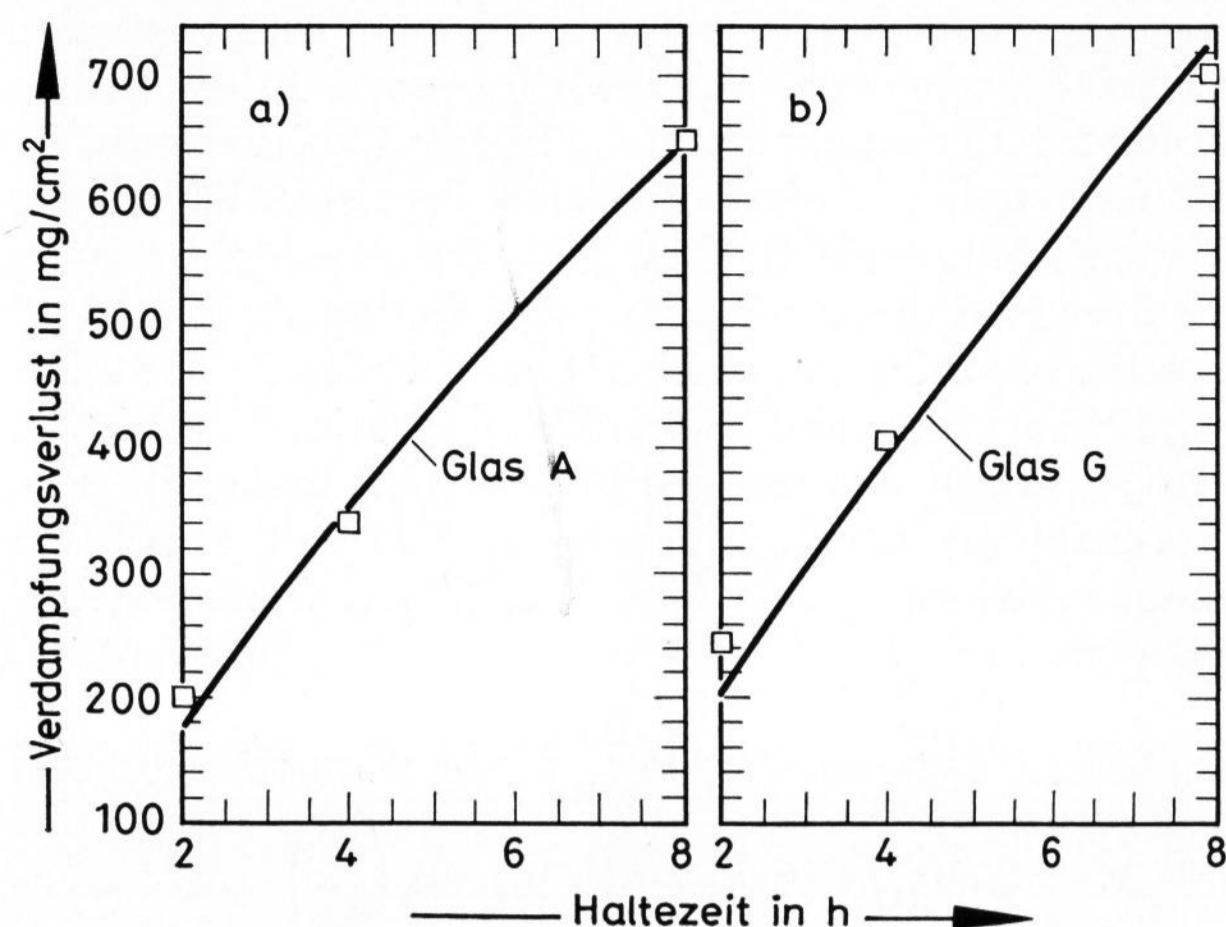
Bild 9. Blei- und Silicium-Konzentrationsprofile nach Vorbehandlung in N₂/H₂O bei 1200 °C (Haltezeiten 2; 4; 8 h) im Glas G (83,6 Gew.-% PbO).

dann entweder die Diffusion in der Schmelze oder eine Oberflächenreaktion (Übergang der Verdampfungskomponente von der Schmelze in die Gasphase) sein. Es ist festgestellt worden, daß sich in vielen Fällen der Verdampfungsprozeß (i. a. Gewichtsverlustmessungen als Funktion der Zeit) phänomenologisch befriedigend beschreiben läßt, wenn neben der Diffusion in der Glasschmelze auch eine Oberflächenreaktion (Reaktion 1. Ordnung) angenommen wird [14 und 15]. Die Verknüpfung beider Vorgänge erfolgt an Hand des Materiestromes durch die Grenzfläche Glasschmelze/Gasphase:

$$\frac{d M_t}{dt} = j = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_s = \alpha (c_0 - c_s) \quad (1)$$

mit M_t = Gewichtsverlust pro Fläche, $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_s$ = Konzen-





Bilder 10a und b. Verdampfungsverluste M_t in N_2/H_2O bei $1200^\circ C$ als Funktion der Haltezeit in der Auftragung

$$M_t = M_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha}{l} t\right) \right];$$

a) Glas A (79,0 Gew.-% PbO); $M_\infty = 2,37 \text{ g/cm}^2$, b) Glas G (83,6 Gew.-% PbO); $M_\infty = 2,51 \text{ g/cm}^2$.

trationsgradient in der Schmelze an der Stelle der Oberfläche, c_0 = Konzentration der Verdampfungskomponente in der Gasphase, c_s = Konzentration der Verdampfungskomponente an der Oberfläche der Glasschmelze, D = Diffusionskoeffizient in der Glasschmelze in cm^2/s , α = Reaktionskonstante in cm/s .

Die Lösung der Gleichung (1) in der Form $M(t)$ ist für den Fall der unendlich und endlich ausgedehnten Schmelze in der Literatur angegeben worden [14]. Für Bleisilicatglasschmelzen sind von verschiedenen Verfassern Werte von D und α sowie deren Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung ermittelt worden [16 bis 20]. Mit Ausnahme einer Messung an einem Glas mit 24 Gew.-% PbO [18] liegen bisher keine Messungen der PbO-Oberflächenkonzentration bzw. der Konzentrationsprofile in der Glasschmelze nach erfolgter Verdampfung vor, so daß die physikalische Bedeutung der Größen D und α noch nicht vollständig geklärt ist.

Im vorliegenden Fall zeigen die Ergebnisse der Profilmessungen (siehe Bild 9), daß die Bleiglasschmelzen durchgehend und gleichmäßig verarmt sind, d. h. daß der Nachtransport an PbO zur Oberfläche offensichtlich sehr schnell erfolgt und somit nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann. Offenbleiben muß dabei, ob der schnelle Konzentrationsausgleich in der Glasschmelze auf Grund von Diffusion oder Konvektion erfolgt ist. Unberührt davon ergeben sich somit Verhältnisse, wie sie in einer gut gerührten Schmelze vorliegen, d. h. daß der Verdampfungsvorgang lediglich auf Grund einer Oberflächenreaktion geschwindigkeitskontrolliert sein wird; somit gilt

$$\frac{dM_t}{dt} = -\alpha c_s \quad (2)$$

unter der Annahme, daß $c_0 = 0$.

Die Oberflächenkonzentration c_s läßt sich wie folgt an Hand der Verdampfungsverluste beschreiben

$$c_s = \frac{M_\infty - M_t}{l}, \quad (3)$$

Tabelle 9. Reaktionskonstanten α und Aktivierungsenergien E_α

T in $^\circ C$	in Luft		in N_2/H_2O	
	α in cm/s	E_α in kcal/mol	α in cm/s	E_α in kcal/mol
für Glas A (79,0 Gew.-% PbO)				
900	$1,8 \cdot 10^{-8}$	56	$2,9 \cdot 10^{-8}$	53
1000	$1,1 \cdot 10^{-7}$		$1,4 \cdot 10^{-7}$	
1100	$5,4 \cdot 10^{-7}$		$6,1 \cdot 10^{-7}$	
1200	$2,8 \cdot 10^{-6}$		$3,3 \cdot 10^{-6}$	
für Glas G (83,6 Gew.-% PbO)				
900	$3,0 \cdot 10^{-8}$	55	$3,2 \cdot 10^{-8}$	54
1000	$1,7 \cdot 10^{-7}$		$1,8 \cdot 10^{-7}$	
1100	$1,0 \cdot 10^{-6}$		$9,3 \cdot 10^{-7}$	
1200	$3,7 \cdot 10^{-6}$		$3,5 \cdot 10^{-6}$	

wobei M_∞ der Gewichtsverlust nach der Zeit $t = \infty$ ist bzw. die ursprünglich vorliegende Menge an PbO in der Glasschmelze und l ($= 3 \text{ mm}$) die Glasbadtiefe im Tiegel ist.

Aus den Gleichungen (2) und (3) folgt

$$\ln \frac{M_\infty - M_t}{M_\infty} = -\frac{\alpha}{l} t$$

bzw.

$$M_t = M_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{\alpha}{l} t\right) \right]. \quad (4)$$

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate lassen sich nun diejenigen α -Werte ermitteln, für die Gleichung (4) den zeitlichen Verlauf der Verdampfungsverluste am besten annähert (Bilder 10a und b sowie Tabelle 9). Wenn auch das Zeitintervall im vorliegenden Fall sehr eng ist, so beschreibt das Zeitgesetz nach Gleichung (4) die beobachteten Verhältnisse zufriedener als ein t - oder \sqrt{t} -Gesetz (siehe Bilder 2a und b), da sich hierbei die Geraden nicht durch den Ursprung extrapolieren lassen.

Die ermittelten Werte der Reaktionskonstanten stimmen gut überein mit denjenigen, die von Terai und Ueno [17] sowie von Cable u. a. [20] an ähnlich zusammengesetzten Bleisilicatgläsern erhalten worden sind, allerdings unter der Annahme eines überlagerten Vorganges von Diffusion und Oberflächenreaktion. Die ermittelten Aktivierungsenergien der Reaktionskonstanten sind von vergleichbarer Größe wie die Verdampfungsenthalpien von $PbO \cdot SiO_2$ - bzw. $2 PbO \cdot SiO_2$ -Gläsern (53,3 bzw. 51,5 kcal/mol [21]) sowie von PbO (54,4 kcal/mol [22]).

Der eigentliche Mechanismus der Oberflächenreaktion bei Verdampfungsprozessen ist ungeklärt. Bei der Untersuchung von $Na_2O-CaO-SiO_2$ -Gläsern ist auf Grund eines starken Konzentrationsgefälles in oberflächennahen Bereichen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Diffusion durch eine Oberflächenmembran unterschiedlicher Zusammensetzung anzusehen [23]. Dagegen weisen Verdampfungsmessungen bei unterschiedlichen Gesamtdrücken an einem Bleisilicatglas (46 Mol.-% PbO) darauf hin, daß die Diffusion durch eine an der Grenzfläche Schmelze/Gasatmosphäre adhärierende Gasschicht geschwindigkeitsbestimmend ist [24].

Die untergeordnete Bedeutung der Diffusion in der Schmelze für die Verdampfungsgeschwindigkeit läßt darauf schließen, daß die Gasatmosphäre lediglich die Oberflächenreaktion beeinflussen kann. Der relativ geringe Einfluß von Wasserdampf auf das Verdampfungsverhalten von Bleisilicatgläsern, der auch von Terai und Ueno [17] festgestellt wurde (im Gegensatz zu Na₂O-CaO-SiO₂-Gläsern [23]), muß darauf zurückgeführt werden, daß das Gleichgewicht der Reaktion $\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{OH})_2$ bei erhöhten Temperaturen eindeutig nach links verschoben ist. Die Unterschiede zwischen den Verdampfungsgeschwindigkeiten dieser Arbeit und denen von Eisbein (siehe Bild 3) sowie anderen Verfassern (siehe Zusammenstellung in [25]) können nicht allein auf die verschiedenen Gasatmosphären zurückgeführt werden, sondern hängen überwiegend vom Versuchsaufbau und den Strömungsgeschwindigkeiten der Gasatmosphären während der Verdampfung ab. Der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das Verdampfungsverhalten ist im Falle von Na₂O-CaO-SiO₂-Gläsern ausführlich diskutiert worden [26]. Hierin ist die eigentliche Ursache für die in der Literatur berichteten unterschiedlichen Verdampfungsgeschwindigkeiten zu sehen.

2.2. Einfluß der Verdampfung auf das Korrosionsverhalten

Der Einfluß der thermischen Vorbehandlung auf das Korrosionsverhalten läßt sich am eindeutigsten an Hand des Vergleichs mit thermisch unbehandelten Gläsern untersuchen. Für die Ausgangsgläser ergab sich die in der Literatur bestätigte Tatsache, daß mit zunehmendem Bleigehalt die Bleilöslichkeit ansteigt. Werden die ausgelaugten Substanzmengen auf die im Glas vorhandene Ausgangskonzentration an PbO (auf der Basis von 1 Mol SiO₂) bezogen, so ergeben sich die in Tabelle 10 aufgeführten normierten Korrosionsverluste. An Hand dieser Normierung wird ersichtlich, daß die Korrosion im Zusammensetzungsbereich 1 PbO · 1 SiO₂ einen Maximalwert erreicht. Diese Ergebnisse stimmen mit Messungen von El-Shamy und Taki-Eldin [27] überein, die den Angriff bleisilicatischer Gläser in HCl und HNO₃ untersuchten und dabei feststellten, daß bei binären Bleisilicatgläsern bei etwa 80 Gew.-% PbO maximale Bleilöslichkeit vorliegt, wenn die ausgelaugte Menge auf den im Glas ursprünglich vorhandenen PbO-Gehalt bezogen wird. Bei geringeren PbO-Gehalten erfolgte ebenfalls ein starker Abfall der Bleilöslichkeit (vgl. Glas B), während bei höheren PbO-Gehalten lediglich ein leichter Abfall zu beobachten war (vgl. Glas G).

Diese Abhängigkeit der Bleilöslichkeit vom PbO-Gehalt erklärt die überraschende Beobachtung am Glas G (83,6 Gew.-% PbO), daß mit zunehmender PbO-Verdampfung die Korrosionsverluste zunächst ansteigen (siehe Bilder 6b und 8b). Der Grund dafür liegt in der Abnahme der PbO-Konzentration auf den Wert maximaler Korrosionsanfälligkeit (etwa 80 Gew.-% PbO). Bei 1000 °C ist dieser Fall am stärksten ausgeprägt; sämtliche Proben (2; 4; 8 h) sind weniger resistent als das unbehandelte Ausgangsglas (siehe Bild 6b).

Bei stärkerer PbO-Verdampfung, d. h. höheren Haltetemperaturen bzw. längeren Haltezeiten, sinkt die PbO-Konzentration unter den Maximalwert von etwa 80 Gew.-%, und somit verringert sich die Bleilöslichkeit. Bei den 1200-°C-Proben liegt gegenüber dem Ausgangs-

Tabelle 10. Normierte Korrosionsverluste der thermisch unbehandelten Ausgangsgläser (bezogen auf Molanteil PbO bei 1 Mol SiO₂ im Glas, siehe Tabelle 4)

Glasbezeichnung	Korrosionsverluste in mg/cm ²		Exponent des Zeitgesetzes
	gravimetrisch	AAS	
B (1,0 SiO ₂ · 0,66 PbO)	0,30	0,25	0,37
A (1,0 SiO ₂ · 1,0 PbO)	9,67	9,46	0,47
G (1,0 SiO ₂ · 1,58 PbO)	8,67	9,31	0,42

glas eine erhöhte Resistenz vor, die vergleichbar mit der des unbehandelten Glases A ist (siehe Bild 8b). Im Gegensatz dazu führen Temperaturbehandlungen am Glas A (79 Gew.-% PbO) stets zu einer Erhöhung der Auslageresistenz, da sich PbO-Konzentrationen auf dem abfallenden Ast der Konzentration/Auslaugungskurve einstellen (siehe Bild 8a).

Für das beobachtete Maximum der Korrosionsverluste in Abhängigkeit vom PbO-Gehalt müssen Änderungen der Glasstruktur beim Überschreiten einer bestimmten PbO-Konzentration im Glas verantwortlich gemacht werden. Kernmagnetische Resonanzmessungen [28] sowie Infrarotmessungen [29] an PbO-SiO₂-Gläsern haben gezeigt, daß je nach PbO-Gehalt auf Grund unterschiedlicher chemischer Bindungen Bleioxid netzwerk-wandelnd oder netzwerkbildend wirken kann. Bei PbO/SiO₂-Molverhältnissen größer 1 (Glas G) muß das PbO schon aus rein stöchiometrischen Gründen am Netzwerkaufbau beteiligt sein; dies äußert sich in stärkerer Bindung (Zunahme der kovalenten Bindungsanteile [28]) und damit zunehmender chemischer Resistenz.

Für den Einfluß der Gasatmosphäre ergibt sich eine deutliche Abhängigkeit: Die Vorbehandlung in N₂/H₂O-Atmosphäre führt beim Glas A stets zu niedrigeren Korrosionsverlusten als die Behandlung in Luft, wobei die Unterschiede bei niedrigeren Temperaturen größer werden (siehe Bild 8a). Diese Ergebnisse entsprechen den Verdampfungsverlusten des Glases A (siehe Bild 1a), wonach der Einfluß der Gasatmosphäre bei tiefen Temperaturen am ausgeprägtesten ist. Beim Glas G dagegen beeinflußt die Gasatmosphäre der Vorbehandlung die chemische Resistenz nicht (siehe Bild 8b); dies stimmt mit den von der Gasatmosphäre unabhängigen Verdampfungsverlusten überein (siehe Bild 1b).

2.3. Korrosionsmechanismus

Der Exponent des Korrosionszeitgesetzes liefert indirekt Aussagen über den Angriffsmechanismus. Für die in Luft behandelten Gläser A ergeben sich im Mittel Exponenten von 0,48 mit einer Tendenz zur Zunahme bei Proben mit erhöhter chemischer Resistenz (siehe Tabelle 5). Die in N₂/H₂O behandelten Proben weisen noch höhere Exponenten von 0,59 bis 0,66 auf (siehe Tabelle 6). Für das unbehandelte Glas A liegt dieser Wert bei 0,47.

Beim Glas G zeigen die Exponenten des Zeitgesetzes kaum Unterschiede für die in Luft (zwischen 0,35 und 0,44) und in N₂/H₂O behandelten Proben (zwischen 0,31 und 0,43). Dabei fällt jedoch auf, daß die geringsten

Exponenten gerade an denjenigen Proben auftreten, die die maximale Bleilöslichkeit aufweisen (1000-°C-Proben). Beim unbehandelten Glas G beträgt der Wert des Exponenten 0,42.

Die Exponenten von 0,47 beim unbehandelten Glas A bzw. von 0,48 bei den an Luft behandelten Proben des Glases A deuten auf eine \sqrt{t} -Abhängigkeit der Bleilöslichkeit hin, d. h. auf einen diffusionskontrollierten Vorgang (Ionenaustausch von Pb^{++} gegen H^+ bzw. H_3O^+ durch eine bleiarmer Oberflächenschicht im Glas). Bei kurzen Angriffszeiten bzw. bei resistenteren Gläsern werden i. a. Zeitexponenten $> 0,5$ beobachtet [5 und 11], da sich zunächst nur unvollständig eine diffusionsbestimmende, an Blei verarmte Oberflächenschicht ausbildet. Die höheren Zeitexponenten der in N_2/H_2O vorbehandelten Proben deuten ein derartiges Verhalten an, da sie mit geringeren Korrosionsverlusten verknüpft sind (siehe Tabelle 6). Bei überwiegender Phasengrenzflächen-Reaktion würde ein Zeitexponent von 1, d. h. t-Gesetz, vorliegen. Einschränkend muß hier erwähnt werden, daß ein t-Zeitgesetz auch dann vorliegen kann, wenn es sich um eine gesamte Abtragung der Glasstruktur handelt, wie beispielsweise an bestimmten $PbO-Al_2O_3-SiO_2$ -Gläsern nachgewiesen wurde [9].

Zeitexponenten von etwa 0,3 sind in der Literatur nach langen Angriffszeiten oder bei hohen Bleilöslichkeiten beobachtet worden [10 und 30]. Es wird angenommen, daß sich der Korrosionsangriff gegenüber dem \sqrt{t} -Gesetz deshalb verlangsamt, weil eine Beeinflussung des Ionenaustauschs durch die Bleikonzentration in der Auslaugungslösung eintritt. Ein $t^{1/3}$ -Gesetz liegt dann

vor, wenn der Bleidiffusionskoeffizient umgekehrt proportional von der Dicke der Auslaugungsschicht abhängt [30].

Die thermisch vorbehandelten Proben des Glases G weisen Zeitexponenten von 0,31 bis 0,44 auf. Auf Grund der starken Korrosionsverluste, die im Einzelfall noch über denen des Ausgangsglases liegen, scheint die Konzentrationsabhängigkeit der Bleidiffusion eine Rolle zu spielen. Gerade bei den Proben maximaler Bleilöslichkeit (1000 °C) werden die kleinsten Zeitexponenten beobachtet (siehe Tabellen 7 und 8), während bei den Proben mit geringeren Bleilöslichkeiten (1200 °C) sich wieder größere Zeitexponenten einstellen. Somit liegt eindeutig ein Zusammenhang zwischen Bleilöslichkeit und Exponent des Zeitgesetzes vor: Hohe Bleilöslichkeiten führen zu einem Exponenten $< 0,5$, geringe Bleilöslichkeiten zu einem Zeitexponenten $> 0,5$, wobei hier bei längerem Säureangriff mit einem Übergang zur \sqrt{t} -Abhängigkeit zu rechnen ist.

Im Gegensatz zu den genormten Testverfahren der Bleilöslichkeit mit einer festen Angriffszeit liefert der Zeitintervall-Test auf Grund der Ermittlung des Zeitgesetzes eine zusätzliche Information über den Korrosionsmechanismus (siehe auch [9]). Ferner können an Hand des Zeitgesetzes Hinweise über eventuelle thermische Vorbehandlungen von Glasoberflächen auf Grund einer PbO -Verdampfung gewonnen werden.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. H. J. Oel für sein förderndes Interesse und Herrn Dr. H. Engelke für die Hilfe bei der Durchführung der Messungen mit der Elektronenstrahlmikrosonde.

3. Literatur

- [1] Andersen, O.: The volatilization of lead oxide from lead silicate melts. *J. Amer. ceram. Soc.* **2** (1919) S. 784 – 789.
- [2] Preston, E. und Turner, W. E. S.: A study of the volatilisation of lead oxide from lead oxide – silica mixtures. *J. Soc. Glass Technol.* **19** (1935) S. 296 – 311.
- [3] Kruithof, A. M.; LaGrouw, C. M. und Groot, J. de: Volatilization of glass. In: *Symposium sur la fusion du verre, Bruxelles 1958. C. r. Charleroi: Union scientifique continentale du Verre 1958.* S. 515 – 527. [Ref. Glastechn. Ber. **33** (1960) S. 31.]
- [4] Eisbein, P.: Untersuchungen zur Verdampfung von Bleioxid aus Glasschmelzen. *Tonind.-Ztg.* **99** (1975) S. 300 – 307. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) Nr. 5, 76R0497.]
- [5] Yoon, S.-C.: Mechanism for lead release from simple glasses. Ph. D. thesis, Rutgers University, New Brunswick, N.J. 1973.
- [6] Scholze, H. und Sauer, R.: Untersuchung über die Bleilässigkeit von Bleikristallglas. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) S. 149 – 152.
- [7] Beyersdorfer, K.; Hammer, J. und Soldavini, H.: Untersuchungen zur Blei- und Cadmium-Abgabe von Aufglasurfarben. *Ber. Dt. keram. Ges.* **51** (1974) S. 164 – 169.
- [8] Bernhard, D.: Korrelation zwischen Bleiabgabe nach DIN 51031 und tatsächlichem Bleiübergang in natürliche Nahrungsmittel. *Ber. Dt. keram. Ges.* **51** (1974) S. 169 bis 171.
- [9] Schaeffer, B. B. und Schaeffer, H. A.: Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Bleilöslichkeit beim Säureangriff von Glasuren des Systems $PbO-Al_2O_3-SiO_2$. *Ber. Dt. keram. Ges.* **53** (1976) S. 43 – 48.
- [10] Eppler, R. A. und Scheikert, W. F.: Interaction of dilute acetic acid with lead-containing vitreous surfaces. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **55** (1976) Nr. 3, S. 277 – 280, 285.
- [11] Yoon, S.-C.; Kreff, G. B. und McLaren, M. G.: Lead release from glazes and glasses in contact with acid solutions. *Amer. ceram. Soc. Bull.* **55** (1976) Nr. 5, S. 508 – 510, 512.
- [12] Norm DIN 51031, Teil 1 bis 3 (Dezember 1976) Prüfung von Keramik, Glas und Email; Bestimmung der Abgabe gesundheitlich bedenklicher Stoffe aus Bedarfsgegenständen; Teil 1: Allgemeine Angaben, Kaltextraktion, Prüfbericht; Teil 2: Bestimmung des Bleigehaltes durch atomabsorptionsspektroskopische Analyse; Teil 3: Bestimmung des Cadmiumgehaltes durch atomabsorptionsspektroskopische Analyse. Berlin: DIN 1976. [Ref. Glastechn. Ber. **50** (1977) Nr. 3, 77R0483.]
- [13] USA-Norm ASTM-C-738 (1972): Standard method of test for lead and cadmium extracted from glazed ceramic surfaces. Philadelphia, Pa.: American Society for Testing and Materials 1972.
- [14] Crank, J.: *The mathematics of diffusion.* Oxford: Clarendon Press 1970.
- [15] Cable, M. und Chaudhry, M. A.: Volatilisation from soda-lime-silica melts at one atmosphere and reduced pressures. *Glass Technol.* **16** (1975) S. 125 – 134. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) Nr. 6, 76R0636.]
- [16] Kunugi, M.; Jinno, H. und Kambara, G.: Volatilization of volatile constituent from lead-glass melts. In: *Annual meeting of ICG: Symposium on defects in glass, Tokio 1966.* Preprint. S. 285 – 295.
- [17] Terai, R. und Ueno, T.: Volatilization of components from glasses containing high lead oxide at high temperature. (Orig. jap. mit engl. Zsfssg.) *J. ceram. Assoc. Jap.* **74** (1966) S. 283 – 295.
- [18] Matoušek, J. und Hlaváč, J.: A study of the volatilization of lead glass. *Glass Technol.* **12** (1971) S. 103 – 106. [Ref. Glastechn. Ber. **46** (1973) 73R0063.]
- [19] Matoušek, J.: Volatilization of lead glasses within the 1200 to 1400 °C temperature range. *Silikaty* **16** (1972) S. 1 – 12.
- [20] Cable, M.; Apak, C. und Chaudhry, M. A.: The kinetics of volatilization from lead glasses. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) S. 1 – 11.

- [21] Kröger, C. und Sörström, L.: Dampfdruck von Silicatgläsern und deren Bestandteilen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 313 – 322.
- [22] Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik. 6. Aufl. Bd. 2, Teil 2, Bandteil a. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1960. S. 53. Hinweis auf: Kelley, K. K.: Theoretical metallurgy: III. U.S. Bur. Mines Bull. (1935) Nr. 383.
- [23] Sanders, D. M. und Schaeffer, H. A.: Reactive vaporization of soda-lime-silica glass melts. J. Amer. ceram. Soc. **59** (1976) Nr. 3 – 4, S. 96 – 101.
- [24] Hlaváč, J. und Morávek, J.: A contribution to the role of vapor transport in volatilization from molten glasses. In: XI. International Congress on Glass, Prag 1977. Proceedings. I. Prag: CVTS-Dům techn. 1977. S. 229 bis 237.
- [25] Eisbein, P.: Untersuchungen zur Verdampfung von Bleioxid aus Glasschmelzen. Techn. Univ. Clausthal, Dr.-Ing.-Diss. v. 5. 7. 1975.
- [26] Schaeffer, H. A. und Sanders, D. M.: Verdampfungsvorgänge an einem Na₂O-CaO-SiO₂-Glas. Dampfdruck- und Konzentrationsprofilmessungen. Glastechn. Ber. **49** (1976) S. 95 – 102.
- [27] El-Shamy, T. M. und Taki-Eldin, H. D.: The chemical durability of PbO-SiO₂ glasses. Glass Technol. **15** (1974) S. 48 – 52. [Ref. Glastechn. Ber. **48** (1975) 75R0809.]
- [28] Leventhal, M. und Bray, P. J.: Nuclear magnetic resonance investigations of compounds and glasses in the systems PbO-B₂O₃ and PbO-SiO₂. Physics Chem. Glasses **6** (1965) S. 113 – 125. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 306.]
- [29] Sidorov, T. A.: Infrarot- und Ultraviolettspektren sowie die Struktur von Bleisilicatgläsern. (Orig. russ.) Ž. prikl. Spektrosk. **6** (1967) S. 98 – 101.
- [30] Anderson, S. und Kimpton, D. D.: Interference films on glass: II, Some observations during acid leaching of X-ray plate glass. J. Amer. ceram. Soc. **36** (1953) S. 175 bis 179. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 314.]

77R1845