

Reaktionen zwischen Glasoberflächen und Wasser bzw. wäßrigen Salzlösungen

Von Henning Johann Franek¹⁾, Günther Heinz Frischat, Clausthal-Zellerfeld,
und Heinz Knödler²⁾, München

(Auszugsweise vorgetragen auf der 55. Glastechnischen Tagung am 19. Mai 1981 in Travemünde)
(Mitteilung aus der Arbeitsgruppe Glas, Technische Universität Clausthal, und der OSRAM GmbH, München)
(Eingegangen am 28. September 1982)

Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit war die Beobachtung, daß Quecksilberniederdruckentladungsgeläße einen stark verminderten Vergrauungsbelag im Innern ausbilden, wenn sie vorher kurzzeitig in wäßrigen Salzlösungen (z. B. KCl oder CsCl) bei Temperaturen von 90 °C gespült worden waren. Um diesen Effekt aufzuklären, wurden an dem entsprechenden technischen Glas systematische Ionenaustauschversuche in destilliertem Wasser und in wäßrigen KCl- und CsCl-Lösungen durchgeführt. Die Temperatur betrug in den meisten Fällen 90 °C, und die Behandlungszeiten lagen im Minutenbereich bis zu zwei Stunden. Die Analyse der Reaktionsschichten an der äußersten Glasoberfläche erfolgte mit Hilfe eines speziellen SIMS-Verfahrens.

Vorversuche zeigten, daß unbehandelte Glaskolben bzw. Glasoberflächen auf Grund von Verwitterungsreaktionen nicht-konstante Konzentrationsverteilungen aufweisen, wobei insbesondere die Alkalien beeinflusst werden. Auch unter Lampenbetriebsbedingungen kann eine Veränderung der Profile erfolgen. Demgegenüber zeigen frische Bruchflächen und Gläser, die mit

verdünnter HF geätzt wurden, im wesentlichen konstante Oberflächenprofile.

Durch destilliertes Wasser erfolgt bei 90 °C ein Ionenaustausch von Na⁺-Ionen vermutlich gegen H₃O⁺-Ionen mit einem konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten \bar{D} zwischen 10^{-14} und 10^{-15} cm² s⁻¹. Beim Austausch in KCl-Lösung findet zwar ein Eindringen von K⁺-Ionen in das Glas statt, diesem Prozeß ist jedoch der schnellere Na⁺-H₃O⁺-Austausch überlagert, wobei die \bar{D} -Werte dieselbe Größe wie im Falle von destilliertem Wasser haben. Auch beim Austausch in CsCl-Lösung tritt der Na⁺-H₃O⁺-Austausch ein. Cs⁺-Ionen können aber ebenfalls mit $\bar{D} = 5 \cdot 10^{-17}$ cm² s⁻¹ in das Glas eindiffundieren, diesem Prozeß ist jedoch eine merkliche Phasengrenzreaktion überlagert.

Durch den Ionenaustausch mit den Alkaliionen wird in der Glasoberfläche eine Mischalkalischicht aufgebaut, die gegenüber den leichtbeweglichen Na⁺-Ionen als Barriere wirkt. Dadurch wird der Aufbau der Vergrauungsschicht im Innern des Lampenkolbens stark vermindert.

Reactions between glass surfaces and water or aqueous solutions of salts

This work originated in the observation that low pressure mercury discharge envelopes showed a greatly reduced internal grey deposit if they were briefly washed beforehand in aqueous solutions (e.g. KCl or CsCl) at 90 °C. To clarify this effect samples of the appropriate glass were systematically investigated for ion exchange in distilled water and in aqueous KCl and CsCl solutions. The temperature was usually 90 °C and times from a few minutes up to two hours. Analysis of the reaction layers on the surface of the glasses was undertaken by a special SIMS method.

Preliminary tests showed that, because of weathering, untreated glass showed variable concentration distributions especially of alkalis. Changes can thus also occur in lamp operating conditions. On the other hand freshly fractured surfaces and glasses etched with dilute HF showed an essentially constant surface profile.

Treatment in distilled water at 90 °C caused an exchange between Na⁺ and H₃O⁺ ions with a concentration dependent diffusivity between 10^{-14} and 10^{-15} cm² s⁻¹. In exchange with KCl solutions there was a penetration of K⁺ ions into the glass but this was less than the more rapid Na⁺-H₃O⁺ exchange so that the average diffusivity was about the same as in distilled water. The Na⁺-H₃O⁺ exchange also occurred in CsCl solutions, however Cs⁺ ions also diffused into the glass with an average diffusivity of about $5 \cdot 10^{-17}$ cm² s⁻¹ but this process is complicated by an obvious phase boundary reaction.

By ion exchange of alkali ions in the surface of the glass a mixed alkali layer can be built up and this acts as a barrier to the easily mobile Na⁺ ions. The formation of the discoloured layer on the inside of the lamp envelope can thus be greatly reduced.

Réactions entre des surfaces de verre et l'eau ou des solutions salines aqueuses

Le but de ce travail au départ est de montrer que le dépôt grisâtre qui se forme à l'intérieur des lampes à vapeur de mercure, est très réduit si ces dernières ont été rincées très peu de temps auparavant dans des solutions salines aqueuses (par exemple KCl ou CsCl) à 90 °C. Pour expliquer cet effet, on effectue sur ce verre d'ampoule des essais d'échange ionique systématiques dans l'eau distillée et dans des solutions aqueuses de KCl et CsCl. La température est dans la plupart des cas de 90 °C et les temps de traitement vont de quelques minutes à deux heures. L'analyse des couches formées par réaction sur la surface externe du verre est faite à l'aide d'un analyseur ionique.

Les essais préliminaires montrent que les ampoules de verre non traitées ou bien les surfaces de verre ont, en raison des réactions de dégradation par l'attaque atmosphérique, des répartitions de concentration non constantes, en particulier en ce qui concerne les alcalins. Même lorsque les lampes fonctionnent, il peut se produire une modification des profils de concentration. Par contre, les surfaces de fracture récentes et les verres qui ont été attaqués par HF dilué montrent, en gros, des profils de surface constants.

Avec de l'eau distillée, on suppose, à 90 °C, un échange ionique des ions Na⁺/H₃O⁺ avec un coefficient d'interdiffusion \bar{D} dépendant de la concentration entre 10^{-14} et 10^{-15} cm² s⁻¹. Lors de l'échange dans une solution de KCl a lieu une pénétration des ions K⁺ dans le verre, processus auquel se superpose cependant l'échange plus rapide Na⁺/H₃O⁺, les valeurs de \bar{D} étant les mêmes que dans le cas de l'eau distillée. L'échange Na⁺/H₃O⁺ a lieu également dans une solution de CsCl. Les ions Cs⁺ peuvent également diffuser dans le verre avec $\bar{D} = 5 \cdot 10^{-17}$ cm² s⁻¹, processus auquel se superpose pourtant une réaction d'interphase notoire.

Par échange ionique avec les ions alcalins se forme dans la surface du verre une couche d'alcalins mixtes qui exerce le rôle de barrière vis-à-vis des ions Na⁺ facilement mobiles. Ainsi la formation du dépôt grisâtre à l'intérieur de l'ampoule se trouve fortement réduite.

¹⁾ Jetzt: Ernst Leitz Wetzlar GmbH, Wetzlar.

²⁾ Jetzt: Werkstoff-Institut Weißenfeld, Vaterstetten.

Neben den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Glasvolumens sind bei vielen Anwendungsfällen auch die Eigenschaften der Glasoberfläche von entscheidender Bedeutung. Zur Veränderung dieser Oberflächeneigenschaften besteht einerseits die Möglichkeit der Beschichtung, ein Verfahren, das beispielsweise in der optischen Industrie oder in der Flachglasindustrie seit längerem angewendet wird. Andererseits kann man aber auch durch Ionenaustauschprozesse gezielt die Eigenschaften von der Oberfläche aus beeinflussen. Auch hierfür sind Beispiele bekannt, wie die chemische Vorspannung von Gläsern durch K^+ - Na^+ -Austausch oder die Gelb- bzw. Rotbeize infolge eines Austausches von Na^+ - gegen Ag^+ - und/oder Cu^+ -Ionen.

War man früher der Meinung, Ionenaustauschprozesse müßten bis zu Tiefen von 100 μm in das Glas eingreifen, erkennt man neuerdings, daß es für bestimmte Zwecke auch ausreicht, derartige Prozesse im Bereich bis zu 100 nm durchzuführen, um ebenso wirkungsvolle Veränderungen zu erzielen. Beispiele sind bei optischen Wellenleitern gegeben, aber auch für die Beleuchtungsindustrie wird damit eine Möglichkeit aufgezeigt, die Vergrauung von Entladungsgefäßen zu mindern und die Lichtausbeute zu erhöhen. Diese Vergrauung beruht auf einer Wechselwirkung der leichtbeweglichen Alkaliionen des Entladungsgefäßes aus Silicatglas mit dem Plasma der brennenden Lampe, wodurch an der Grenzschicht Glas-Plasma ein lichtabsorbierender Belag erzeugt wird [1 bis 3]. Abhilfe gegen diese Reaktion kann entweder durch Überziehen des Glases mit einer dünnen, für Alkaliionen undurchlässigen B_2O_3 - bzw. SiO_2 -Glasschicht erfolgen [4] oder durch kurzzeitiges Spülen der Innenoberfläche des Glases in wäßriger Salzlösung [5], wodurch offensichtlich für die Alkaliionen nahe der Oberfläche eine Widerstandsbarriere aufgebaut wird, wie sie bereits nach Langzeitaustausch in Salzschnmelzen bekannt ist [6].

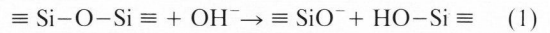
Die vorliegende Arbeit widmet sich der Untersuchung des Kurzzeitaustausches zwischen der Glasoberfläche und wäßrigen Lösungen, speziell auch in Hinblick auf die erwähnte Vergrauungsminderung. Dieser Prozeß hat dabei sowohl im Vergleich zum Ionenaustausch in Salzschnmelzen [7 und 8] und mit Pasten [9 und 10] als auch im Vergleich zu Beschichtungsverfahren [11] Vorteile, da die Temperaturen niedrig liegen, kostengünstige Austauschmedien verwendbar sind und die Prozeßsteuerungsparameter einfach vorgegeben werden können.

1. Grundlagen und Literaturübersicht

Die chemische Beständigkeit von Glas gegenüber dem Angriff von Wasser, wäßrigen sauren oder basischen Lösungen und gegenüber der Umweltatmosphäre stellt eine Eigenschaft von grundlegender technischer Bedeutung dar. Dementsprechend

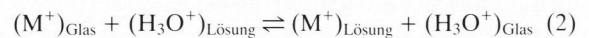
viele Arbeiten [12] liegen auch über dieses Gebiet vor, von denen hier jedoch nur einige stellvertretend zitiert werden können. Die Reaktionen von Glas in Wasser und Neutralsalzlösungen sollen dabei besondere Beachtung finden.

Beim alkalischen Angriff auf Silicatglas ist bei pH-Werten > 9 das OH^- -Ion gemäß



maßgebend. Das Glas löst sich auf (Korrosion). In der Literatur liegen viele Arbeiten vor, z. B. über den Einfluß des pH-Wertes, der Glaszusammensetzung, der Temperatur, von Fremdspuren usw. [13 bis 19].

In saurer Lösung oder Wasser können einwertige Kationen M^+ gemäß



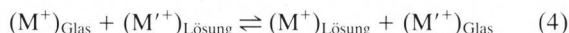
die Oberfläche verlassen. Dieser Prozeß wurde als Interdiffusion beschrieben [20], jedoch zeigt sich, daß sich insbesondere bei höheren Temperaturen und längeren Zeiten der Reaktion (2) die Reaktion (1) überlagert [21]. Eine Kombination zwischen Interdiffusion und Netzwerkauflösung gemäß den Gleichungen (1 und 2) im Sinne eines Moving-Boundary-Systems beschreiben Boksay u. a. [22 und 23]. Für den stationären Zustand erhalten sie die einfache Beziehung

$$c = c_0 \left(1 - \exp \left[-\frac{a}{\bar{D}} \cdot y \right] \right), \quad (3)$$

wobei c = Konzentration, c_0 = Konzentration im Innern des Glases, a = konstante Auflösungsgeschwindigkeit gemäß Gleichung (1), \bar{D} = Interdiffusionskoeffizient und y = Koordinate sind. Dieses Modell gilt einschränkend für $\bar{D} = \text{const}$, während Doremus [24 und 25] den Ansatz auch auf konzentrationsabhängige \bar{D} -Werte erweitert und Smit und Stein [26] noch eine nähere Lokalisierung der H^+ -Ionen im Glasnetzwerk berücksichtigen.

Die Beschreibung der Auslaugung an Hand von Interdiffusionsprozessen ist nicht unumstritten. Zweifel werden z. B. dadurch bekundet, daß bei den Na_2O -Profilen einiger Na_2O -haltiger Gläser eine Art Schichtenbildung beobachtet wurde [27], die sich in einer Oberflächenebene mit geringem, nahezu konstantem Alkaligehalt darstellt, bevor in einem S-förmigen Verlauf die Ausgangskonzentration erreicht wird. In dieser partiell hydratisierten Schicht kann auch molekulares Wasser eine Rolle spielen, das z. B. durch Kondensation aus vorhandenen $\equiv Si-OH$ -Gruppen entsteht [27]. K_2O -haltige Gläser zeigen diese Schichtenbildung nicht [22], Gläser mit einem deutlichen Anteil an Al_2O_3 ebenfalls nicht [28].

Die Auslaugung von Silicatgläsern in Neutralsalzlösungen wurde ebenfalls schon in einer Reihe von Arbeiten studiert [29 bis 32]. Dabei tritt die Reaktion



auf. Zusätzlich können natürlich auch die Reaktionen (1 und 2) eine Rolle spielen. Dementsprechend wurden auch verschiedene Besonderheiten festgestellt, je nachdem, welche Salzlösungen verwendet wurden und wie sich eine Löslichkeit der verschiedenen Glaskomponenten darstellt. Eine abschließende Klärung liegt noch nicht vor.

Trotz der Vielzahl der Arbeiten über Reaktionen zwischen Glasoberflächen und Wasser bzw. wäßrigen Salzlösungen herrscht auf Grund der verschiedenen möglichen Mechanismen bislang nur soweit Einigkeit, daß dabei zumindest vier Stadien eine wesentliche Rolle spielen:

- a) Ionenaustausch von (vermutlich) H_3O^+ -Ionen des Wassers gegen Alkaliionen des Glases,
- b) partielle Hydratation des $\equiv Si - O -$ Netzwerkes und Bildung einer Gelschicht,
- c) Auflösung des Glases in der umgebenden Lösung und
- d) Ionenaustausch von Alkaliionen des Glases gegen einwertige Ionen der wäßrigen Salzlösung.

Bei der Langzeitreaktion können sich je nach den Bedingungen diese und (eventuell noch weitere) Mechanismen überlagern, und es ist sehr schwer zu erkennen, welcher der Mechanismen vorherrscht. Hinzu kommt noch folgendes: Während man früher der Meinung war, daß der diffundierende Gegenpart zu den Alkaliionen H^+ -Ionen, also Protonen, seien [33], wies Ernberger kürzlich darauf hin [34 und 35], daß Protonen in wäßrigen Lösungen gar nicht existieren können. Lanford u. a. [36] fanden einen Wert von 3 : 1 für das Verhältnis Wasserstoff: Alkalien, woraus auf die Teilnahme von H_3O^+ -Ionen zu schließen ist. Dieses Ergebnis wurde inzwischen von Tsong u. a. [37] aber ebenfalls wieder relativiert,

da diese je nach Bedingungen auch Werte von 2 : 1 nachweisen konnten.

2. Experimentelles

2.1. Analysenverfahren

Die Ergebnisse der meisten zuvor zitierten Arbeiten wurden aus der Analyse des Auslaugeluats, teilweise auch in Kombination mit der Ermittlung der Konzentrationsprofile in Glas durch schichtweises Abätzen in verdünnter HF, erhalten. Sie wurden also an relativ dicken ($> 0,1$ bis zu $5 \mu m$) Reaktionsschichten gewonnen, wo sich mehrere der möglichen Mechanismen überlagern können bzw. eventuell sogar bereits der stationäre Zustand erreicht wurde. Im Gegensatz dazu werden hier Prozesse in der Nähe der Glasoberfläche (< 10 nm) nach entsprechend kurzen Reaktionszeiten studiert. Dazu sind nur oberflächensensitive Analysenverfahren mit hohem Tiefenaufschließungsvermögen (< 5 nm) verwendbar, wobei gleichzeitig eine hohe Nachweisempfindlichkeit für die meisten Elemente vorliegt [38].

In der vorliegenden Arbeit wird zur Analyse der Reaktionsschichten an der Glasoberfläche die SIMS-NPB-Methode (Secondary Ion Mass Spectrometry Neutral Particle Beam) herangezogen. Die zu analysierende Glasoberfläche wird nicht wie bei anderen Verfahren üblich mit energiereichen Ionen [38], sondern mit neutralen Argonatomen einer Energie von 10 keV beschossen [39]. Weitere Einzelheiten des verwendeten Cameca SMI-300-Gerätes und über den Neutralisationsprozeß können auch den Arbeiten [40 bis 42] entnommen werden.

Für das Abtragen dünnster Schichten ist bislang keine andere Methode als der Beschuß mit energiereichen Teilchen bekannt (Sputtern). Dadurch kann jedoch die Verteilung der ursprünglich vorliegenden Konzentrationsprofile beeinflusst werden, dies besonders bei einem Isolator wie Glas [43]. Die vornehmlich durch den Primärionenstrom induzierten Oberflächenpotentiale verursachen u. a. eine Wanderung der leichtbeweglichen Alkaliionen in der Probe. Bei Verwendung neutraler Beschußteilchen und unter

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzungen der verwendeten Gläser

Technisches Glas			Modellglas		
Komponente	Massengehalt in %	Stoffmengengehalt in %	Komponente	Massengehalt in %	Stoffmengengehalt in %
SiO ₂	71,9	72,4	SiO ₂	74,0	74,0
Al ₂ O ₃	2,0	1,2			
Fe ₂ O ₃	0,04	0,02			
Na ₂ O	16,5	16,2	Na ₂ O	18,0	17,4
K ₂ O	1,6	1,0			
MgO	2,9	4,4			
CaO	4,2	4,5	CaO	8,0	8,6
BaO	0,9	0,36			

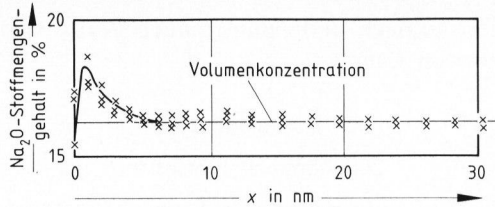


Bild 1. Na_2O -Konzentrationsprofile des technischen Glases gemäß Tabelle 1, das 5 min in verdünnter HF-Lösung bei Raumtemperatur geätzt wurde. Die Zeit, die für das Einbringen der Probe in den Probenhalter, in die Vorvakuumkammer und schließlich in die Hauptvakuumkammer der SIMS-Anlage nötig war, beträgt etwa 2 min. Ähnliches gilt auch für frisch hergestellte Bruchflächen [44 und 45].

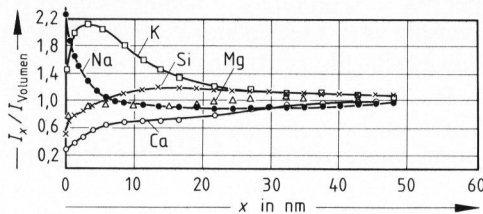
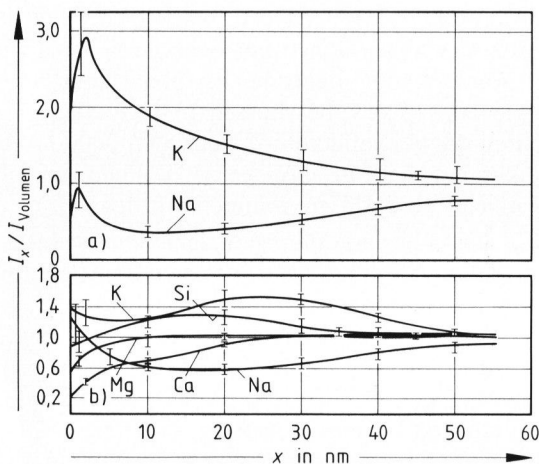


Bild 2. Qualitative SIMS-NPB-Profile an dem unbehandelten, für längere Zeit in Raumatmosphäre gelagerten technischen Glas, Auftragung I_x/I_{Volumen} .



Bilder 3a und b. Qualitative SIMS-NPB-Profile an dem in H_2O gespülten Kolben aus technischem Glas; $\vartheta = 100^\circ\text{C}$, $t = 100\text{ s}$, Brenndauer der Lampe 1000 h; Auftragung I_x/I_{Volumen} ; a) Kolbenaußenseite, b) Kolbeninnenseite.

Anwendung einiger zusätzlicher Maßnahmen [39] läßt sich das störende Oberflächenpotential jedoch wesentlich vermindern.

Die Eichung der erhaltenen Intensitäten in Konzentrationen erfolgte mit Hilfe geeigneter Standardgläser, die sich aus den Versuchsgläsern herleiten ließen [44]; für die Tiefenkalibrierung wurden die erhaltenen Ätzkrater interferometrisch ausgemessen, wobei gleichzeitig die Planheit der Kratersohle und deren Parallelität zur Probenoberfläche überprüft werden konnten.

2.2. Gläser und Versuchsdurchführung

Die chemischen Zusammensetzungen des untersuchten technischen Glases (Glas 905 der Firma OSRAM) und des verwendeten Modellglases sind in Tabelle 1 enthalten. Die Glasproben wurden gemäß ihren T_g -Werten getempert (technisches Glas $505^\circ\text{C} \pm 5\text{ K}$, Modellglas $532^\circ\text{C} \pm 5\text{ K}$). Die Austauschversuche wurden in destilliertem Wasser und in wäßrigen 1-molalen Lösungen von KCl und CsCl (p.A.-Reinheit) meist bei einer Temperatur von $90^\circ\text{C} \pm 1\text{ K}$ durchgeführt. Um Einflüsse von in Lösung gehenden Reaktionsprodukten auch bei den relativ kurzen Austauschzeiten von höchstens 2 h gering zu halten, wurden jeweils etwa 150 ml Lösungsvolumen bei einer Oberfläche von $\leq 2\text{ cm}^2$ verwendet.

Aus der Produktion entnommene, in Umweltatmosphäre gelagerte oder durch Schleifen und Polieren bearbeitete Glasoberflächen weisen nichtkonstante Konzentrationsverteilungen oftmals bis zu mehr als 50 nm Tiefe aus [45]. Um die auszuführenden Reaktionen an der Glasoberfläche jedoch reproduzierbar zu gestalten, sind möglichst konstante Anfangsverteilungen erforderlich. Dies ist insbesondere bei frischen Bruchflächen oder bei den in verdünnter HF kurzfristig geätzten Gläsern der Fall [45] (Bild 1). Weitere Details zur Probenbehandlung können [44] entnommen werden.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Qualitative Profile an Lampenkolben

Umfangreiche Vorversuche von Knödler [5] zeigten, daß durch kurzzeitiges Spülen des Lampenkolbens in wäßrigen CsCl-Lösungen die Vergrauung wesentlich langsamer eintritt als bei ungespülten Kolben. Qualitative SIMS-Profile bestätigten das Eindringen von Cs^+ -Ionen in die Glasoberfläche [46]. Ein kurzzeitiges Spülen in MgCl_2 -Lösung führte ebenfalls zu einer Minderung der Vergrauung. Vollkommen unterdrücken kann man die Vergrauung durch Beschichten der Kolbeninnenseite mit dünnen B_2O_3 - bzw. SiO_2 -Glasschichten [4]. Diese Befunde deuten insgesamt darauf hin, daß für die Bildung der Vergrauungsschicht eine Komponente aus dem Glas notwendig ist. Wenn sie gegenüber dem Plasma der Lampe abgeschirmt wird, wird der Vergrauungseffekt abgemildert bzw. überhaupt unterdrückt.

Bild 2 zeigt qualitative SIMS-NPB-Profile von einem unbehandelten, mehrere Monate an Luft gelagerten Kolben. Auffällig ist die starke Anreicherung an Na_2O bzw. K_2O an der Glasoberfläche. Die Erdalkalien scheinen dagegen an der Oberfläche verarmt vorzuliegen, wobei über das tatsächliche Ausmaß dieses Effektes an Hand dieser qualitativen Kurven aber noch keine Aussage möglich ist. Die Bilder 3a und b geben die Profile eines 100 s in Wasser gespülten und anschließend über 1000 h

gebrannten Lampenkolbens wieder. Unterschiede zum ungebrannten Kolben werden in den Alkaliprofilen deutlich. Na_2O liegt nun auf der Innen- und Außenseite verarmt vor. Dieser Unterschied gegenüber dem nichtgespülten Kolben ist wohl auf den Spülvorgang durch Auslaugung der am leichtesten beweglichen Na^+ -Ionen zurückzuführen. Da die K^+ -Ionen im Glas eine geringere Beweglichkeit aufweisen, ist das K_2O -Profil auch weniger beeinflusst. Hingegen zeigen sich auf der Kolbeninnenseite, also an der dem Plasma der brennenden Lampe ausgesetzten Oberfläche, deutliche Veränderungen auch im K_2O -Profil. Dies ist sicher auf den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Ionenbewegung zurückzuführen. Mit wäßriger MgCl_2 -Lösung gespülte ($\vartheta = 100^\circ\text{C}$, $t = 100\text{ s}$) und gebrannte Kolben weisen zwar auch eine Verminderung der Vergrauung auf, die Profilverläufe sind aber sowohl an der Innen- als auch an der Außenseite des Kolbens identisch mit den in den Bildern 3a und b gezeigten. Ein merkliches Eindringen von Mg^{2+} -Ionen in das Glas konnte nicht nachgewiesen werden, auch wenn der Spülvorgang in gesättigter MgCl_2 -Lösung bis zu 2 h ausgedehnt wurde. Eine Erklärung dieses Effektes liegt noch nicht vor, wahrscheinlich handelt es sich um eine Adsorption von Mg^{2+} -Ionen an der Glasoberfläche, wodurch die Oberfläche insgesamt beeinflusst wird. Ein Eindringen zweiwertiger Ionen in das Glas unter diesen Bedingungen wurde noch nicht beobachtet, selbst bei 400°C sind Ca^{2+} -Ionen aus einem Austauschexperiment nur in der äußersten Glasoberfläche zu finden [47].

3.2. Quantitative Profile

3.2.1. Unbehandeltes Glas

Bereits aus den qualitativen Profilen in Bild 2 war deutlich geworden, daß in Raumatmosphäre gelagerte Glaskolben nichtkonstante Oberflächenkonzentrationen aufweisen. Die mit Hilfe der Standardgläser ausgeführte Eichung eines Na_2O -Profils einer ähnlich vorbehandelten Probe ist in Bild 4 dargestellt [45]. Man sieht nun quantitativ, daß Na_2O nahe der Oberfläche um fast 10 % (Stoffmengengehalt) angereichert vorliegt, im Inneren dafür auf fast die Hälfte des Ausgangswertes abfällt und erst $> 70\text{ nm}$ von der Glasoberfläche entfernt den Volumenwert erreicht. Hier liegt das klassische Beispiel eines verwitterten Glases vor mit einer Gelschicht an der Oberfläche. Einschränkend ist allerdings zu sagen, daß eine Bestimmung der genauen Konzentration nahe der Oberfläche etwas unsicher ist, da die Abtraggeschwindigkeit bei Sputtern dieser chemisch sehr stark veränderten Schicht höher ist als im Volumen, so daß die Dicke der Gelschicht auch etwas größer sein kann als in Bild 4 gezeigt. Frische Bruchflächen bzw. in verdünnter HF geätzte Glasflächen zeigen demgegenüber einen bis fast zur Oberfläche reichenden konstanten Na_2O -Verlauf, siehe auch Bild 1 und [45].

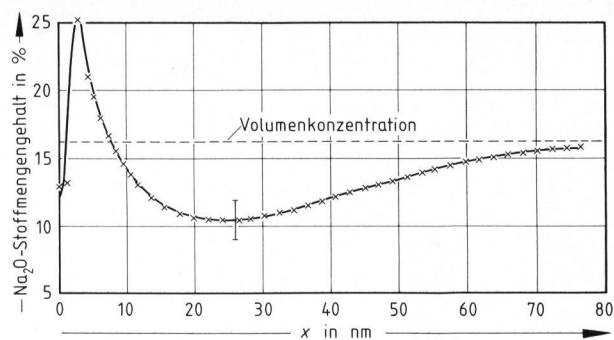


Bild 4. Na_2O -Konzentrationsprofil des unbehandelten, für mehrere Monate in Raumatmosphäre gelagerten technischen Glases.

Nur sie sind daher für die folgenden quantitativen Untersuchungen geeignet.

3.2.2. Reaktion mit destilliertem Wasser

Bild 5 zeigt Profile an einem frisch gebrochenen Glas, das bei 60°C in destilliertem Wasser behandelt wurde. Man erkennt aus diesem Bild deutlich die „Geburt“ des Auslaugungsvorganges mit fortschreitender Auslaugung. Es zeigen sich dann auch bald Ähnlichkeiten zur verwitterten Glasoberfläche (siehe Bild 4) mit dem Unterschied allerdings, daß das in tieferen Schichten ausgelagte Na_2O nicht in der Nähe der Oberfläche abgelagert, sondern in das Lösungsmittel abgeführt wird. Dies kann bei Verwitterung natürlich nicht erfolgen. Der Aufbau der Gleichgewichtskonzentration an der Glasoberfläche erfolgt zeitabhängig, was auf eine im Vergleich zum Ionenaustausch gemäß Gleichung (2) nicht zu vernachlässigende Phasengrenzreaktion schließen läßt.

Bild 6 zeigt Reaktionsprofile bei 90°C . Im Gegensatz zu denen bei 60°C stellt sich die Reaktion an der Oberfläche schnell auf einen im wesentlichen konstanten Wert ein, und die Profile weisen, abgesehen von einem etwa 10 nm dicken Bereich nahe der Glasoberfläche, Eigenschaften eines Interdiffusionsprozesses gemäß Gleichung (2) aus³⁾. Ein durch Auftragung der Konzentration $c = f(x/\sqrt{t})$ ausgeführter Konsistenztest läßt dies in diesem Fall [45] und bei anderen Beispielen [44] im Rahmen der Fehlergrenzen (aus Eichung $\pm 1\%$ Stoffmengengehalt, aus Tiefenkalibrierung $\pm 1\text{ nm}$, aus Temperaturschwankungen $\pm 1\text{ K}$) auch deutlich erkennen. Damit ist auch gezeigt, daß Prozesse wie die oben erwähnte Phasengrenzreaktion, eine Auflösung des Netzwerkes gemäß Gleichung (1) und die Ausbildung einer Gelschicht für die unter diesen Bedingungen ausgeführten Experimente nicht von großem Einfluß sind. Die Interdiffusionsprofile können daher weiter ausgewertet werden.

³⁾ Bisher konnten mit der SIMS-NPB-Anlage nur die Na_2O -Profile widerspruchsfrei gemessen werden. Als entgegendiffundierendes Teilchen ist zwar H_3O^+ zu vermuten, aber für diese Untersuchungen noch nicht nachgewiesen. Das entgegendiffundierende Teilchen muß auf jeden Fall eine einwertige positive Ladung tragen.

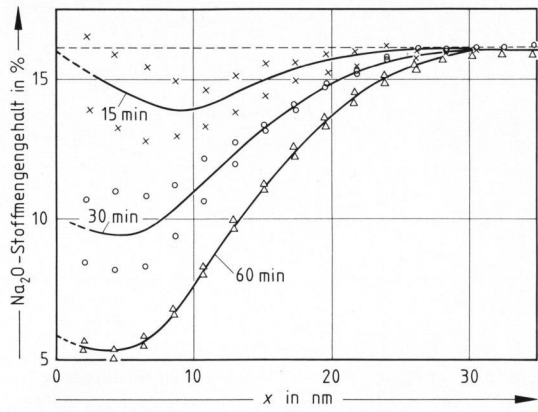


Bild 5. Na₂O-Konzentrationsprofile an frischen Bruchflächen des technischen Glases nach Behandlung in destilliertem Wasser bei verschiedenen Zeiten, $\vartheta = 60^\circ\text{C}$, „Geburt“ des Auslaugvorganges.

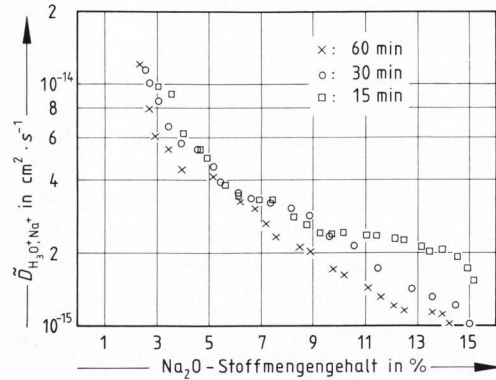


Bild 7. Verlauf der Interdiffusionskoeffizienten $\tilde{D}_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{Na}^+}$, berechnet aus den Profilen gemäß Bild 6, in Abhängigkeit vom Na₂O-Gehalt im technischen Glas, $\vartheta = 90^\circ\text{C}$.

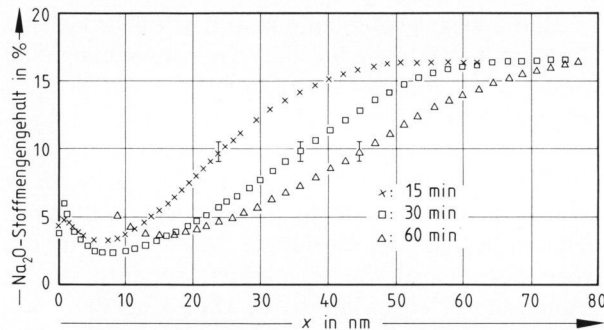


Bild 6. Na₂O-Konzentrationsprofile an frischen Bruchflächen des technischen Glases nach Behandlung in destilliertem Wasser bei verschiedenen Zeiten, $\vartheta = 90^\circ\text{C}$.

Bild 7 enthält die nach der Methode von Boltzmann-Matano [48] numerisch bestimmten Interdiffusionskoeffizienten als Funktion der Konzentration für die in Bild 6 gezeigten Reaktionsprofile. Die \tilde{D} -Werte liegen zwischen 10^{-14} und $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$; sie sind also stark von der Konzentration abhängig. Nun ist dies nichts Seltenes. Für den Austausch in Wasser liegen darüber zwar noch keine genaueren Messungen vor, jedoch für den Austausch in Salzschnmelzen bei höheren Temperaturen, z. B. für K^+-Na^+ , Rb^+-Na^+ , Cs^+-Na^+ und Ag^+-Na^+ [7, 8 und 10]. Für den Cu^+-Na^+ -Ionenaustausch dagegen ist der \tilde{D} -Wert im wesentlichen konzentrationsunabhängig [10].

Ein quasibinäarer Ionenaustausch in Gläsern läßt sich gemäß der Nernst-Planck-Beziehung durch [49]

$$\tilde{D}_{1,2} = \frac{D_1^* \cdot D_2^*}{\gamma_1 D_1^* + \gamma_2 D_2^*} \cdot n \quad (5)$$

beschreiben, wobei D_i^* = Selbstdiffusionskoeffizienten, γ_i = Molbruchteile der Ionensorte i und n = thermodynamischer Faktor bedeuten. Liegt eine Ionensorte im Überschuß vor, z. B. $\gamma_2 \gg \gamma_1$, so erhält man

$$\tilde{D}_{1,2} = D_1^* \cdot n, \quad (6)$$

d. h., der Interdiffusionskoeffizient wird dann in der Größe von der Beweglichkeit der Ionensorte bestimmt, die in der Minorität ist. Für den Ionenaustausch zwischen Gläsern und Salzschnmelzen wurde diese Beziehung (5) bereits in einer Reihe von Fällen überprüft und für gültig befunden, z. B. [7, 50 und 51].

Um Näheres über den Verlauf von $\tilde{D}_{1,2}$ in Abhängigkeit von der Konzentration aussagen zu können, muß der Verlauf der D_i^* -Werte über das ganze Mischsystem bekannt sein, in diesem Fall also der von $D_{\text{Na}^+}^*$ und $D_{\text{H}_3\text{O}^+}^*$. Diese Werte sind bisher nicht bekannt, allenfalls lassen sich die $D_{\text{Na}^+}^*$ -Werte für das Na₂O-haltige Randsystem extrapolieren. Jedoch lassen sich auch ohne spezielle Kenntnis der D_i^* -Werte folgende allgemeingültige Aussagen treffen (Bilder 8a bis d).

- a) Der $\tilde{D}_{1,2}$ -Wert weist im binären System ein Maximum aus, wenn sich die D_i^* -Werte überschneiden (Bild 8a). Das Maximum (Mischalkaliefekt) liegt an der Stelle des Schnittpunktes. Dies ist der bisher am häufigsten gefundene Fall, z. B. bei K^+-Na^+ , Rb^+-Na^+ [7] und Ag^+-Na^+ [10].
- b) Der $\tilde{D}_{1,2}$ -Wert weist im binären System einen konstanten Verlauf aus, wenn die D_i^* -Werte im ganzen System konstant sind und $D_1^* = D_2^*$ (Bild 8b). Ein solcher Fall könnte z. B. im System Cu^+-Na^+ vorliegen ($r_{\text{Cu}^+} = 0,098 \text{ nm}$, $r_{\text{Na}^+} = 0,096 \text{ nm}$) [10].
- c) Der $\tilde{D}_{1,2}$ -Wert fällt im binären System mit der Konzentration ab, ohne ein Maximum anzunehmen.

⁴⁾ Auch die Größe des thermodynamischen Faktors n ist für diesen Austausch nicht bekannt. Jedoch zeigen umfangreiche Untersuchungen von Richter u. a. [50 und 51] an Salzschnmelzen, daß $n \geq 1$ für Temperaturen um oder $> T_g$ (Abweichung vom thermodynamischen Gleichgewicht) und < 1 für $\vartheta < T_g$ (Einfluß der durch Ionenaustausch erzeugten Spannungen). n wird daher für die folgenden schematischen Überlegungen nicht weiter berücksichtigt.

Dafür kann es zwei Gründe geben:

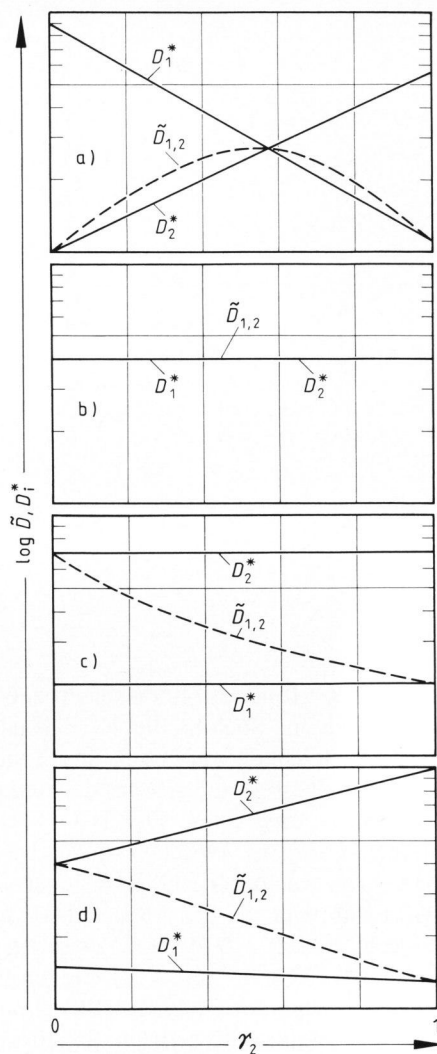
1. Die D_1^* -Werte sind zwar unterschiedlich, aber in Abhängigkeit von der Konzentration konstant (Bild 8c). Dies ist ein experimentell beim Austausch von Ionen unterschiedlicher Elemente bisher nicht beobachteter und auch kaum wahrscheinlicher Fall. Beim Austausch unterschiedlicher Isotope desselben Elementes, z. B. ${}^6\text{Li}^+ - {}^7\text{Li}^+$, könnte dieser Fall jedoch vorliegen [52].

2. Die D_1^* -Werte sind unterschiedlich, überschneiden sich im binären System jedoch nicht (Bild 8d). Ein solcher Fall könnte z. B. beim $\text{Cs}^+ - \text{Na}^+$ -Ionenaustausch vorliegen [8] und trifft wohl auch für den hier beschriebenen Austausch $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{Na}^+$ zu.

Eine Extrapolation des Wertes von $\bar{D}_{1,2}$ in Bild 7 ergibt für das nur Na_2O -haltige Randsystem einen Wert von etwa $5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und für das nur H_3O^+ -haltige Randsystem etwa $3 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Gemäß Gleichung (6) bedeutet dies $D_{\text{Na}^+}^* = 3 \cdot 10^{-14}$ und $D_{\text{H}_3\text{O}^+}^* = 5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für diese Randgläser. Der $D_{\text{Na}^+}^*$ -Wert liegt zwar in einer durchaus akzeptablen Größenordnung, verglichen mit einem (extrapolierten) $D_{\text{Na}^+}^*$ -Wert von etwa $2,5 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ für ein Glas der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 20 Na_2O ; 10 CaO und 70 SiO_2 [49, Tab. 12], jedoch ist zu berücksichtigen, daß dieser Wert für das Na_2O -haltige (wasserfreie) Glas gilt, während der oben extrapolierte D^* -Wert für das H_2O -haltige (Na_2O -freie) Randsystem gültig ist, die Werte also miteinander gar nicht zu vergleichen sind. Auch das Verhältnis der extrapolierten Werte aus $D_{\text{Na}^+}^*/D_{\text{H}_3\text{O}^+}^*$ ergibt keine sinnvolle Aussage, denn die D^* -Werte gelten für die entgegengesetzten Randsysteme. Vor allen Dingen ist auch nicht zu erwarten, daß dieses Verhältnis über das ganze System konstant bleibt, siehe auch Bilder 8a bis d. Eine derartige Annahme findet man immer wieder bei Doremus [24 und 25] bei der Beschreibung von Interdiffusionskoeffizienten sowohl bei Austausch in Schmelzen als auch in Wasser. Dieser Fall ist, wie bereits oben ausgeführt, bisher experimentell beim Austausch von Ionen unterschiedlicher Elemente nicht nachgewiesen worden und ist auch nur schwer denkbar.

3.2.3. Reaktion mit wäßriger KCl-Lösung

Das untersuchte technische Glas hat nach Tabelle 1 bereits einen Stoffmengengehalt von 1 % K_2O . Es nimmt beim Austausch in 1 molaler KCl-Lösung zwar noch zusätzliche K^+ -Ionen auf, deren Menge ist aber nur gering [44]. Wesentlich deutlicher tritt dagegen die gleichzeitig ablaufende Auslaugung der Na^+ -Ionen aus dem Glas in den Vordergrund (Bild 9). Die Profile sind identisch mit denen, die man bei Auslaugung in destilliertem Wasser erhält, siehe Bild 6 ($\text{H}_3\text{O}^+ - \text{Na}^+$ -Austausch), und damit sind auch die nach der Boltzmann-Matano-Methode erhaltenen \bar{D} -Werte identisch mit den in Bild 7 gezeigten.



Bilder 8a bis d. Schematische Darstellung des möglichen Verlaufes des Interdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_{1,2}$ und der Selbstdiffusionskoeffizienten D_i^* gemäß Gleichung (5) mit $n = 1$ für ein binäres System:

- a) Die D_i^* -Werte überschneiden sich, und $\bar{D}_{1,2}$ erreicht ein Maximum an der Stelle des Schnittpunktes der D_i^* -Werte (Mischalkaliefekt);
- b) $D_1^* = D_2^* = \bar{D}_{1,2}$ für das gesamte System;
- c) $D_1^* \neq D_2^*$, aber $D_1^* \neq D_1^*$ (c). $\bar{D}_{1,2}$ fällt monoton ab ohne Maximum im binären System;
- d) $D_1^* \neq D_2^*$, jedoch ohne Schnittpunkt. $\bar{D}_{1,2}$ fällt monoton ab im binären System, Kurve zeigt Wendepunkt.

In Ergänzung zu den Versuchen am technischen Glas wurden auch Austauschversuche an dem Modellglas (siehe Tabelle 1) ausgeführt. Da dieses Glas K_2O -frei ist, kann das Eindringen der K^+ -Ionen gut gemessen werden (Bild 10). Auffallend ist die auch hier noch niedrige K_2O -Oberflächenkonzentration von nur etwa 4 % (Stoffmengengehalt), was einem Austauschgrad von lediglich etwa 25 % entspricht. Gleichzeitig mit dem Eindringen der K^+ -Ionen in das Glas erfolgt auch ein $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{Na}^+$ -Austausch (Bild 11). Wie der Vergleich der Bilder 10 und 11 jedoch zeigt, ist dieser wesentlich schneller als das

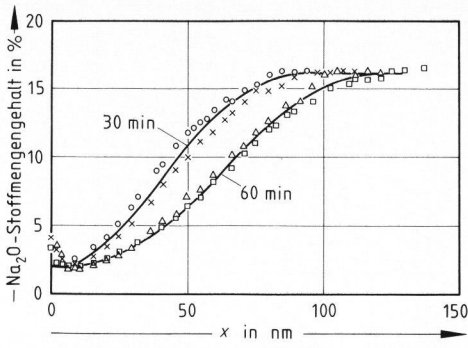


Bild 9. Na₂O-Konzentrationsprofile an HF-geätzten Oberflächen des technischen Glases nach Behandlung in 1 molaler KCl-Lösung bei verschiedenen Zeiten, $\vartheta = 90^\circ\text{C}$.

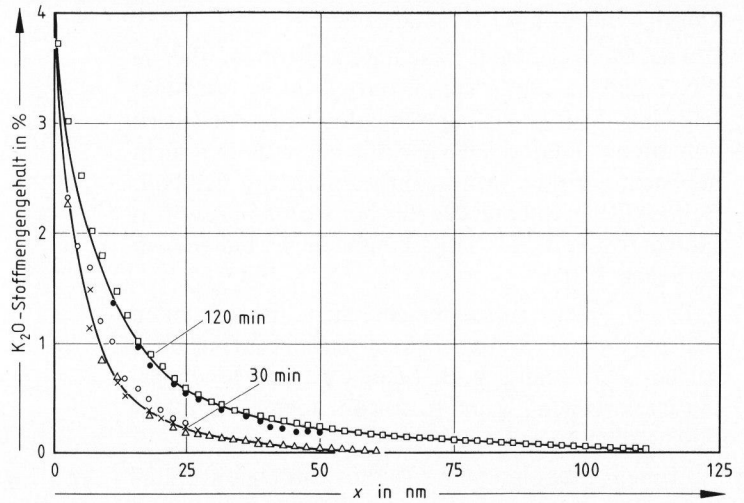


Bild 10. K₂O-Konzentrationsprofile an HF-geätzten Oberflächen des Modellglases gemäß Tabelle 1 nach Behandlung in 1 molaler KCl-Lösung bei verschiedenen Zeiten, $\vartheta = 90^\circ\text{C}$.

Eindringen der K⁺-Ionen, d. h. dieser Prozeß „läuft“ dem anderen davon. Sowohl die K⁺- als auch die H₃O⁺-Na⁺-Profile sind konsistent im Sinne eines Interdiffusionsprozesses und lassen sich daher, wie oben beschrieben, auswerten. Der H₃O⁺-Na⁺-Austausch liefert \bar{D} -Werte zwischen etwa 10^{-13} und 10^{-14} cm² s⁻¹ (das technische Glas ist gegen Auslaugung also beständiger als das Modellglas), und der K⁺-Austausch liefert \bar{D} -Werte zwischen etwa $5 \cdot 10^{-16}$ und 10^{-16} cm² s⁻¹ (Bild 12). Gegen welches Ion das K⁺-Ion ausgetauscht wird, läßt sich aus dem Experiment wegen der nur geringen eingedrungenen K⁺-Menge nicht entscheiden. Entweder sind Na⁺-Ionen beteiligt oder H₃O⁺-Ionen oder beide Ionenarten.

Die Ergebnisse zeigen, daß beim Austausch in wäßriger KCl-Lösung zwei in erster Näherung auf Grund ihrer unterschiedlichen Anteile und auch ihrer unterschiedlichen Geschwindigkeiten voneinander unabhängige Prozesse ablaufen. Der H₃O⁺-Na⁺-Austausch wird, wie ein Vergleich der \bar{D} -Werte bei reinem H₂O-Austausch zeigt, durch die Anwesenheit der K⁺-Ionen unter diesen Bedingungen nicht gestört.

Der Vergleich der hier erzielten Ergebnisse mit denen anderer Arbeiten ist schwierig, da sich diese meist auf Versuche nach langen Zeiten beziehen, so daß sowohl Netzwerkauflösung als auch eventuell die Bildung einer Gelschicht mitwirken. So stellte Wiegel [29 und 30] bei der Heißauslaugung fest, daß bei technischen Gläsern von allen Alkalien die Kaliumsalze die stärkste Wirkung im Vergleich zum Wasser hervorrufen. Dies kann hier nicht bestätigt werden. Ausgedehnte Untersuchungen über die Reaktionen zwischen einem Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-Glas und verdünnten Alkalisalzlösungen wurden auch von Mogileva u. a. [31] durchgeführt ($t = 1$ bis 15 d, $\vartheta = 20$ bis

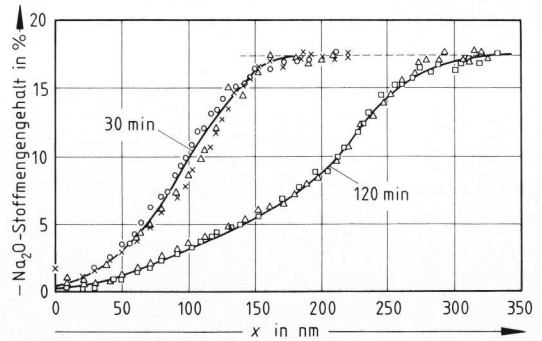


Bild 11. Na₂O-Konzentrationsprofile an HF-geätzten Oberflächen des Modellglases (Proben wie in Bild 10) nach Behandlung in 1 molaler KCl-Lösung bei verschiedenen Zeiten, $\vartheta = 90^\circ\text{C}$.

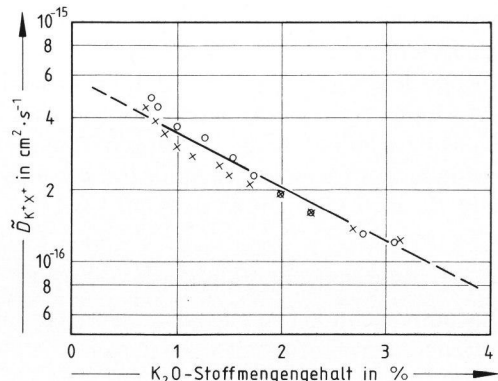


Bild 12. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_{K^+X^+}$ ($X^+ = \text{Na}^+$, H₃O⁺ oder eine Kombination beider), berechnet aus den Profilen gemäß Bild 10, in Abhängigkeit vom K₂O-Gehalt im Modellglas, $\vartheta = 90^\circ\text{C}$.

60 °C). In allen Fällen war ein Eindringen sowohl von K⁺- als auch von H₃O⁺-Ionen in das Glas zu beobachten, die Eindringtiefe der K⁺-Ionen war jedoch mit der Auslaugungstiefe identisch, was hier nicht bestätigt werden kann. Auf Grund von Ätzversuchen

mit verdünnter HF-Lösung wurden Schichten abgetragen, und es wurden für 60 °C \bar{D} -Werte zwischen 10^{-17} und 10^{-18} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ermittelt. Diese Werte sind zum einen zwar nur effektive Werte, jedoch muß auch deren Richtigkeit angezweifelt werden, da es unmöglich ist, so dünne Glasschichten mit HF in so definierter Weise abzuätzen, als daß derartig kleine Diffusionskoeffizienten auch nur annähernd genau bestimmt werden könnten. Dazu sind nur oberflächensensitive Methoden mit hoher Tiefenauflösung in der Lage.

3.2.4. Reaktion mit wäßriger CsCl-Lösung

Bild 13 zeigt Profile, wie sie nach Reaktion des technischen Glases in verdünnter CsCl-Lösung bei verschiedenen Zeiten erhalten wurden. Die Glasoberfläche nimmt zwar Cs^+ -Ionen auf, dieser Prozeß ist jedoch zeitabhängig. Wie in [53] gezeigt, ist dieser Aufnahmeprozeß in erster Näherung linear von der Zeit abhängig; wiederum weist dieser Effekt auf den Einfluß einer Phasengrenzreaktion hin, die sich sicher auf die Größe des Cs^+ -Ions (0,169 nm) zurückführen läßt, das nicht schnell (im Vergleich zur Diffusion im Innern des Glases) die Grenzfläche überwinden kann. Natürlich tritt auch unter diesen Bedingungen ein schneller H_3O^+ - Na^+ -Austausch ein, der allerdings hier nicht das einfache Verhalten wie bei der Reaktion mit H_2O oder verdünnter KCl-Lösung aufweist.

Die Diffusion der Cs^+ -Ionen im Glas und die erwähnte Phasengrenzreaktion überlagern sich. Für diesen gekoppelten Prozeß wurde ein Modell aufgestellt [53], dessen wesentliche Kennzeichen nochmals kurz dargestellt werden sollen: Die zeitlich veränderliche Cs_2O -Oberflächenkonzentration ergibt sich zu

$$c(x = 0, t) = a \cdot t^\alpha, \quad (7)$$

wobei a und α Parameter sind. Sie sind in diesem Beispiel durch lineare Regression zu bestimmen zu $2,2 \cdot 10^{-3}$ und 1 [53]. Wäre die Oberflächenkonzentration konstant, ergäbe sich

$$c(x, t) = c_0 \operatorname{erf} c(x/2 \sqrt{\bar{D}t}). \quad (8)$$

Die Lösung des Problems wird erreicht, indem man die Zunahme der Oberflächenkonzentration in verschiedenen Zeitintervallen betrachtet und dafür jeweils die Diffusion gemäß Gleichung (8) berechnet. Man erhält so aus der Überlagerung der Teilschnitte nach [53] die Endgleichung

$$c(x, t) = a \cdot \alpha \int_0^t y^{\alpha-1} \operatorname{erf} c \left[\frac{x}{2 \sqrt{\bar{D}(t-y)}} \right] dy. \quad (9)$$

Die in Bild 13 durch die Meßpunkte gezeichneten Kurven stellen die numerische Anpassung gemäß Gleichung (9) für den Fall eines \bar{D} -Wertes von

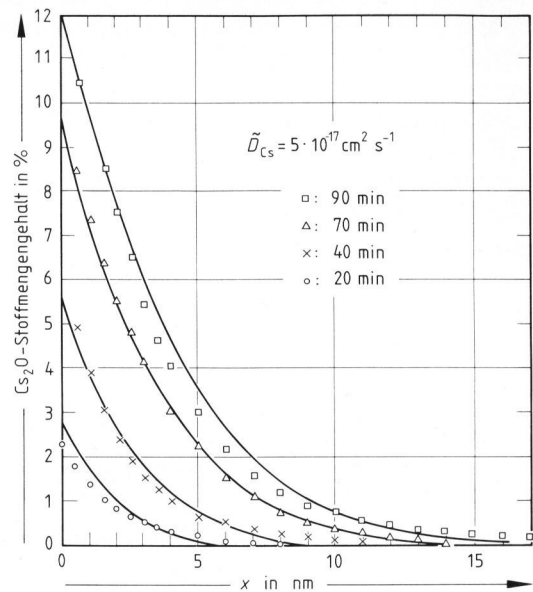


Bild 13. Cs_2O -Konzentrationsprofile an HF-geätzten Oberflächen des technischen Glases nach Behandlung in 1 molaler CsCl-Lösung bei verschiedenen Zeiten, $\vartheta = 90$ °C. Die durch die Meßpunkte gezogenen Kurven wurden entsprechend dem Modell gemäß Gleichung (9) für einen \bar{D} -Wert von $5 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ durch numerische Anpassung erhalten.

$5 \cdot 10^{-17} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ dar. Man kann die Übereinstimmung zwischen Experiment und Modell als gut bezeichnen. Dieser so bestimmte Wert ist der bisher kleinste \bar{D} -Wert, der experimentell aus einer Reaktion zwischen Glas und einer wäßrigen Lösung erhalten wurde. Ein Vergleich mit anderen Arbeiten ist nicht möglich; für den Cs^+ -Ionenaustausch liegen bisher lediglich Untersuchungen bei höheren Temperaturen vor [8 und 54].

4. Schlußbetrachtung

Mit Hilfe des SIMS-NPB-Verfahrens lassen sich Reaktionen an Glasoberflächen quantitativ erfassen, auch das bewegliche Na^+ -Ion ist gut meßbar. Die verwendete Anlage ist bisher allerdings nur zum qualitativen Nachweis von H^+ - bzw. H_3O^+ -Ionen in der Lage. Ein entsprechend verbessertes Verfahren ist in Vorbereitung. Um die Mechanismen klären zu können, ist es notwendig, die Reaktionstiefe möglichst klein zu halten, dadurch werden überschaubare Verhältnisse geschaffen. Dieses Arbeitskonzept hat sich bereits bei den hier ausgeführten Untersuchungen des Angriffs von H_2O und von verdünnten KCl- und CsCl-Lösungen bestätigt. Die Prozesse ließen sich durch Interdiffusionsvorgänge beschreiben. Netzwerkaufspaltung und Gelschichtbildung spielten keine entscheidenden Rollen. Die beim CsCl-Angriff beobachtete Phasengrenzreaktion ließ sich modellmäßig erfassen.

Die meisten der hier bestimmten Interdiffusionskoeffizienten sind stark konzentrationsabhängig. Der modellmäßige Verlauf der Diffusionskoeffizienten in

Abhängigkeit von der Konzentration läßt sich zwar im Prinzip festlegen, es sind jedoch weitere Untersuchungen, insbesondere über die beteiligten Selbstdiffusionskoeffizienten, nötig, um detaillierte Aussagen zu erhalten. Interessant ist auch, daß beim Austausch in verdünnten wäßrigen Salzlösungen dem Eindringen der Alkalikationen ein (in diesem Fall) wesentlich schnellerer $\text{H}_3\text{O}^+ \text{-Na}^+$ -Austausch überlagert ist.

Was die beobachtete starke Vergrauungsminde- rung von Quecksilberniederdruckentladungsgläsern anbelangt, so bestätigen die hier erhaltenen Ergebnisse – insbesondere die des Cs^+ -Ionenaustausches –, daß durch Ionenaustausch auch in dünnen Glas- schichten wirkungsvolle Veränderungen der physika- lischen und chemischen Eigenschaften erzielt werden können. Es dringen Alkalien geringerer Beweglich-

keit ein und bilden so für die austretenden Na^+ -Ionen blockierende Mischalkalisperrschichten, wie sie bereits beim Austausch in Salzschnmelzen mit größe- ren Schichtdicken bekannt sind [6 und 55].

Weitere Anwendungsmöglichkeiten von kurzzei- tigen Ionenaustauschprozessen in wäßrigen Salzlö- sungen erscheinen denkbar.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, und der Hüttentechni- schen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Ausfüh- rung der Arbeit. Sie danken ferner Herrn Priv.-Doz. Dr.-Ing. G. Borchardt, TU Clausthal, und den Herren Prof. Dr. S. Scherrer und Dipl.-Ing. S. Weber, Ecole des Mines, Nancy (Frankreich), für hilfreiche Diskussionen und die Möglichkeit zur Benutzung der SIMS-NPB-Anlage. Herr Dr.-Ing. W. Wegener, TU Clausthal, trug ebenfalls wesentlich zur Fertigstellung der Arbeit bei.

5. Literatur

- [1] Kümmel, U.: Zur Vergrauung von Entladungsgefäßen. *Appl. Phys.* **7** (1975) S. 93–97.
- [2] Mulder, B. J. und Heusden, S. van: Mechanism of the darkening of soda-lime glass by a low-pressure mercury vapour discharge. *phys. stat. sol (a)* **63** (1981) S. 137–141.
- [3] Hoffmann, R.; Knödler, H. und Neumann, G. M.: Mechanism of lumen loss in T8-fluorescent lamps by phosphor degradation and by reaction of phosphor/glass interface. *Extended Abstr. Electrochem. Soc.* **80–1** (1980) Abstr. 216.
- [4] Hoffmann, R. und Panovski, E.: Quecksilberdampf-Niederdruckentladungslampe. OS-Nr. 29 08 890. Kl. H 01 J, Gr. 61/46. Pat. ab 7. 3. 1979, Offenleg. 18. 9. 1980.
- [5] Knödler, H. und Sesselmann, I.: Verfahren zur Erhöhung der Beständigkeit von alkalihaltigen Gläsern, insbesondere Natronkalksilikatgläsern. DAS-Nr. 24 16 128 v. 3. 4. 1974.
- [6] Frischat, G. H.: Sperrwirkung ionenaustauschter Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) S. 113–118.
- [7] Frischat, G. H.; Eichhorn, U.; Kirchmeyer, R. u. a.: Alkaliionenaustausch an Silicatgläsern. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) S. 107–115.
- [8] Frischat, G. H. und Franek, H. J.: Cäsium-Natrium-Ionen- austausch an Silicatgläsern. *Glastechn. Ber.* **54** (1981) S. 243–246.
- [9] Meistring, R.; Frischat, G. H. und Hennicke, H. W.: Kinetische Vorgänge beim Farbbeizen von Gläsern. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) S. 60–66.
- [10] Peters, E.; Dietrichs, J. und Frischat, G. H.: Zur Kinetik des Silber- und Kupfer-Farbionenaustausches an Silicatgläsern. *Glastechn. Ber.* **53** (1980) S. 162–167.
- [11] Gläser, H.-J.: Verfahren zur Beschichtung von Fensterscheiben mit Sonnen- und Wärmeschutzschichten. *Glastechn. Ber.* **53** (1980) S. 245–258.
- [12] The chemical durability of glass. A bibliographic review of literature. Vol. 1 and 2. Charleroi: Int. Comm. Glass 1972–1973. [Ref. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) 73R1023 u. 73R1231.]
- [13] Geffcken, W.: Der Angriff von alkalischen Lösungen auf Glas und seine Beeinflussung durch gelöste Ionen. *Kolloid-Z.* **86** (1939) S. 11–15. [Ref. *Glastechn. Ber.* **17** (1939) S. 116.]
- [14] Schumacher, L. und Schwiete, H.-E.: Beitrag zum Laugen- angriff auf feuerpolierte Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 1–7.
- [15] El-Shamy, T. M.; Lewis, J. und Douglas, R. W.: The dependence on the pH of the decomposition of glasses by aqueous solutions. *Glass Technol.* **13** (1972) S. 81–87. [Ref. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) 74R0296.]
- [16] Dimpleby, V. und Turner, W. E. S.: The relationship between the chemical composition and the resistance of glasses to the action of chemical reagents. Part I. *J. Soc. Glass Technol.* **10** (1926) S. 304–358. [Ref. *Glastechn. Ber.* **5** (1927/28) S. 77–82.]
- [17] Zagar, L. und Schillmöller, A.: Über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Glasoberflächen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 109–116.
- [18] Berger, E.: Grundsätzliches über die chemische Angreifbarkeit von Gläsern. I. *Glastechn. Ber.* **14** (1936) S. 351–360.
- [19] Wiegel, E.: Über die Beeinflussung der Heißauslaugung von Silikatgläsern durch Metallspuren. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 259–268.
- [20] Douglas, R. W. und Isard, J. O.: The action of water and of sulphur dioxide on glass surfaces. *J. Soc. Glass Technol.* **33** (1949) S. 289–335. [Ref. *Glastechn. Ber.* **23** (1950) S. 284.]
- [21] Rana, M. A. und Douglas, R. W.: The reaction between glass and water. Part I. Experimental methods and observations. *Physics Chem. Glasses* **2** (1961) S. 179–195. [Ref. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 59.]
- [22] Boksay, Z.; Bouquet, G. und Dobos, S.: Diffusion processes in the surface layer of glass. *Physics Chem. Glasses* **8** (1967) S. 140–144. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 374.]
- [23] Boksay, Z.; Bouquet, G. und Dobos, S.: The kinetics of the formation of leached layers on glass surfaces. *Physics Chem. Glasses* **9** (1968) S. 69–71. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 107.]
- [24] Doremus, R. H.: Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface. *J. Non-Crystalline Solids* **19** (1975) S. 137–144.
- [25] Doremus, R. H.: Chemical durability of glass. In: Tomozawa, M. und Doremus, R. H. (Hrsg.): *Treatise on materials science and technology*. Vol 17. Glass II. London: Acad. Press 1979. S. 41–69.
- [26] Smit, W. und Stein, H. N.: Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in glass surfaces. *J. Non-Crystalline Solids* **34** (1979) S. 357–370. [Ref. *Glastechn. Ber.* **54** (1981) 81R1105.]
- [27] Scholze, H.; Helmreich, D. und Bakardjiev, I.: Untersuchungen über das Verhalten von Kalk-Natrongläsern in verdünnten Säuren. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) S. 237–247.
- [28] Smets, B. M. J. und Lommen, T. P. A.: The leaching of sodium aluminosilicate glasses studied by secondary ion mass spectrometry. *Physics Chem. Glasses* **23** (1982) Nr. 3,

- S. 83–87. [Ref. Glastechn. Ber. 56 (1983) Nr. 1, 83R0081.]
- [29] Wiegel, E.: Über die Heißauslaugung von Silikatgläsern durch Neutralsalzlösungen. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 141–147.
- [30] Wiegel, E.: Über die Angreifbarkeit von technischen Natron-Kalk-Gläsern durch Neutralsalzlösungen bei verschiedener Temperatur und verschiedener Wasserstoffionenkonzentration. Glastechn. Ber. 42 (1969) S. 277–284.
- [31] Mogileva, V. V.; Ivanovskaya, I. S.; Belyustin, A. A. u. a.: Distribution of alkali ions in surface layers of sodium-aluminosilicate glass as a result of interaction between glass and aqueous salt solutions. Soviet J. Glass Physics Chem. 4 (1978) S. 406–412. [Ref. Glastechn. Ber. 53 (1980) 80R0519.]
- [32] Shult's, M. M.; Belyustin, A. A.; Mogileva, V. V. u. a.: Concentration distribution and interdiffusion of ions in surface layers of a sodium-aluminosilicate glass treated with aqueous solutions. Doklady Akad. Nauk SSR 24 (1978) S. 155–158.
- [33] Scholze, H.: Evidence of control of dissolution rates of glasses by H^+ mobility. J. Amer. ceram. Soc. 60 (1977) S. 186. [Ref. Glastechn. Ber. 52 (1979) 79R0100.]
- [34] Ernsberger, F. M.: Proton transport in solids. J. Non-Crystalline Solids 38 & 39 (1980) S. 557–561.
- [35] Ernsberger, F. M.: The role of molecular water in the diffusive transport of protons in glasses. Physics Chem. Glasses 21 (1980) S. 146–149. [Ref. Glastechn. Ber. 54 (1981) 81R0599.]
- [36] Lanford, W. A.; Davis, K.; LaMarche, P. u. a.: Hydration of soda-lime glass. J. Non-Crystalline Solids 33 (1979) S. 249–266. [Ref. Glastechn. Ber. 53 (1980) 80R1285.]
- [37] Tsong, I. S. T.; Houser, C. A.; White, W. B. u. a.: Evidence for interdiffusion of hydronium and alkali ions in leached glasses. Appl. Phys. Letters 39 (1981) S. 669–670.
- [38] Bach, H.: Analyse von Gläsern, Oxiden und Konzentrationsprofilen in Oberflächen und Oberflächenbelägen mit den von hochenergetischen Projektilionen ausgelösten Sekundärionen (SIMS), Photonen (IBSCA, SCANIIR) sowie mit reflektierten Projektilionen (LEISS, HEISS). Glastechn. Ber. 53 (1980) S. 58–62.
- [39] Borchardt, G.: Kritische Beurteilung der Einsatzmöglichkeiten moderner Analyseverfahren zur Untersuchung von Element- und Isotopenverteilungen geringer Ausdehnung in Metallurgie und Werkstoffkunde unter besonderer Berücksichtigung der Sekundärionenmassenspektrometrie an Nichtleitern. Techn. Univ. Clausthal, Habil.-Schr. 1978.
- [40] Scherrer, S. und Naudin, F.: Application de la spectrométrie de masse par émission secondaire à l'étude des matériaux verriers. In: XI. Internat. Glaskongreß, Prag 1977. Sammelbd. III. Prag: ČVTS Dum techn. 1977. S. 301–310.
- [41] Weber, S.: Contribution à la mise du contrôle des produits vitreux par une technique d'émission ionique secondaire. Conservatoire Nat. des Arts et Métiers, Centre Régional, Assoc. Nancy, Mémoire pour obtenir le diplôme d'ingénieur C. N. A. M. 1977.
- [42] Borchardt, G.; Scherrer, H.; Weber, S. u. a.: Local in-depth analysis of ceramic materials by neutral beam secondary ion mass spectrometry. Internat. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 34 (1980) S. 361–373.
- [43] Werner, H. W. und Morgan, A. E.: Charging of insulators by ion bombardment and its minimisation for secondary ion mass spectrometry (SIMS) measurements. J. appl. Phys. 47 (1976) S. 1232–1242.
- [44] Franek, H. J.: Reaktionen zwischen Glasoberflächen und wäßrigen Lösungen. Techn. Univ. Clausthal, Fak. Bergbau, Hüttenwes. und Maschinenwes., Dr.-Ing.-Diss. 1980. [Ref. Glastechn. Ber. 55 (1982) Nr. 11, 82R2385.]
- [45] Franek, H. J.; Frischat, G. H. und Knödler, H.: Reactions between aqueous solutions and glass surfaces. J. Non-Crystalline Solids 42 (1980) S. 561–567.
- [46] Buhl, R.; Hüber, W. K. und Löblich, E.: Messung von dünnen Schichten mit der Sekundärionenmassenspektrometrie. Vakuum-Techn. 24 (1975) S. 192–194.
- [47] Müller, W.; Hähnert, M.; Berg, U. u. a.: Einbau und analytischer Nachweis von Erdalkalien in Glasoberflächen bei Ionenaustauschprozessen. Silikattechn. 29 (1978) S. 205–207. [Ref. Glastechn. Ber. 53 (1980) 80R0834.]
- [48] Matano, C.: On the relation between the diffusion coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system). Jap. J. Phys. 8 (1933) S. 109–113.
- [49] Frischat, G. H.: Ionic diffusion in oxide glasses. Bay Village, Ohio (USA); Aedermannsdorf (Schweiz): Trans Tech Publ. 1975. [Ref. Glastechn. Ber. 49 (1976) 76R0345.]
- [50] Kolitsch, A. und Richter, E.: Alkaliselbstdiffusion und -ionenaustausch. Silikattechn. 32 (1981) S. 357–360.
- [51] Richter, E.; Kolitsch, A. und Hähnert, M.: Alkaliselbstdiffusion und Kalium-Natrium-Ionenaustausch bei einem Natrium-Calciumsilicatglas. Glastechn. Ber. 55 (1982) Nr. 8, S. 171–181.
- [52] Beier, W.: Materietransport in lithiumhaltigen Oxidgläsern. Techn. Univ. Clausthal, Diss. 1983.
- [53] Franek, H. J.; Wegener, W. und Frischat, G. H.: Interdiffusion and phase-boundary reaction between silicate glass surface and aqueous CsCl solution. J. Amer. ceram. Soc. 65 (1982) Nr. 1, S. C7–C8.
- [54] Hayami, R. und Terai, R.: Diffusion of alkali ions in $Na_2O-Cs_2O-SiO_2$ glasses. Physics Chem. Glasses 13 (1972) S. 102–106. [Ref. Glastechn. Ber. 46 (1973) 73R1359.]
- [55] Frischat, G. H. und Schütz, H.-E.: Ionenaustausch und elektrische Leitfähigkeit an Gläsern des Systems $Na_2O-Rb_2O-SiO_2$: Aufbau von elektrischen Widerstandsbarrieren durch Ionenaustausch. Glastechn. Ber. 49 (1976) S. 162–169. 83R0889