

- [22] MACEDO, P. B. und LITOWITZ, T. A.: On the relative roles of free volume and activation energy in the viscosity of liquids. *J. Chem. Phys.* **42** (1965) S. 245–256.
- [23] MACKENZIE, J. D.: The physical chemistry of simple molten glasses. *Chem. Rev.* **56** (1956) S. 455–470.
- [24] MACKENZIE, J. D.: Semiconducting oxide glasses: general principles for preparation. *J. Amer. ceram. Soc.* **47** (1964) S. 211–214. [Ref. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 375.]
- [25] MALKIN, V. I.: Messung der Überführungszahl der Ca^{2+} -Ionen in $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ -Schmelzen. (Orig. russ.) *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **102** (1955) S. 961–963.
- [26] MALKIN, V. I. und MOGUTNOV, B. M.: Measurement of the transfer number of cations in an $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 4\text{B}_2\text{O}_3$ -melt. *Russ. J. Inorg. Chem.* **7** (1962) S. 1180.
- [27] MARTIN, R. L.: The activation energy of electrical conductivity in fused electrolytes. *J. Chem. Soc.* 1954, S. 3246–3247.
- [28] MATSEN, J. M. und JOHNSTON, E. F.: Extension of the Andrade equation for viscosity at the normal melting point. *J. Chem. Eng. Data* **5** (1960) S. 531–533.
- [29] MAZURIN, O. V.: Glass in a direct electric field. In: MAZURIN, O. V. (Hrsg.): *The structure of glass*. Vol. 4. Electric properties and structure of glass. New York: Consultants 1965. S. 5–55. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 33.]
- [30] MÜLLER, G. O.: *Praktikum der quantitativen chemischen Analyse*. Leipzig: Hirzel 1957. S. 361.
- [31] MYULLER, R. L.: Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern mit Ionen-Atom-Bindung. Teil I. (Orig. russ.) *Ž. tekhn. Fiz.* **25** (1955) S. 236–245.
- [32] MYULLER, R. L.: Die elektrische Leitfähigkeit von Festkörpern mit Ionen-Atom-Bindung. Teil II. (Orig. russ.) *Ž. tekhn. Fiz.* **25** (1955) S. 246–255.
- [33] MYULLER, R. L.: Cation mobilities and degree of dissociation of polar groups as functions of the ionic and atomic composition of glass. In: O. Verf.: *The structure of glass*. Vol. 2. New York: Consultants 1960. S. 215 bis 219. [Ref. *Glastechn. Ber.* **37** (1964) S. 400.]
- [34] PEYCHES, I.: Verres et architecture moléculaires. *Mem. Soc. Ing. Civ. France* **109** (1946) S. 143–150. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 128.]
- [35] RAO, B. V. J.: Structure and mechanism of conduction of semiconductor glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **48** (1965) S. 311–319.
- [36] ROE, D. W.: New glass compositions possessing electronic conductivities. *J. electrochem. Soc.* **112** (1965) S. 1005–1009.
- [37] SCHOLZE, H.: *Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften*. Braunschweig: Vieweg 1965. S. 185, 122. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 435.]
- [38] SCHULZ, I. und HINZ, W.: Über die Konstitution des Glases. *Silikattechn.* **6** (1955) S. 235–241. [Ref. *Glastechn. Ber.* **29** (1956) S. 255.]
- [39] SHARTSIS, L., CAPPS, W. und SPINNER, S.: Density and expansivity of alkali borates and density characteristics of some other binary glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **36** (1953) S. 35–43. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 23.]
- [40] SHARTSIS, L., CAPPS, W. und SPINNER, S.: Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates. *J. Amer. ceram. Soc.* **36** (1953) S. 319–326. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 115.]
- [41] STAHLHANE, B.: Über die Systeme aus Boraten und Halogensalzen der Alkalimetalle im Schmelzfluß. II. *Z. Elektrochem.* **36** (1930) S. 404–408.
- [42] STEGMAIER, W. und DIETZEL, A.: Die Bedeutung der Basizität von Glasschmelzen und Versuche zu deren Messung. *Glastechn. Ber.* **18** (1940) S. 297–308, 353–362.
- [43] STEVELS, J. M.: The electric properties of glass. In: FLÜGGE, S.: *Handbuch der Physik*. Bd. 20. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1957. S. 350–391.
- [44] STILLINGER, F. H.: Equilibrium theory of fused salts. In: BLANDER, M. (Hrsg.): *Molten salt chemistry*. New York, London, Sidney: Interscience Publ. 1964. S. 1–108.
- [45] STUART, D. A. und ANDERSON, O. L.: Application of rate process theory to glass — electrical conductivity. *J. Amer. ceram. Soc.* **36** (1953) S. 27–30. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 419.]
- [46] TICKLE, R. E.: The electrical conductance of molten alkali silicates. I. Experiments and results. *Phys. and Chem. Glasses* **8** (1967) S. 101–112. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 98.]
- [47] TICKLE, R. E.: The electrical conductance of molten alkali silicates. II. Theoretical discussion. *Phys. and Chem. Glasses* **8** (1967) S. 113–124. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 98.]
- [48] WARBURG, E.: Über die Elektrolyse des festen Glases. *Wied. Ann.* **21** (1884) S. 622. Ref. von FULDA, M.: *Sprechsaal* **60** (1927) S. 769–772.
- [49] WILLIAMS, M. L., LANDEL, R. F. und FERRY, J. D.: The temperature dependence of relaxations mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids. *J. Amer. chem. Soc.* **77** (1955) S. 3701–3707.
- [50] WINTERHAGER, H., GREINER, L. und KAMMEL, R.: Untersuchungen über die Dichte und die elektrische Leitfähigkeit von Schmelzen der Systeme $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ und $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. *Forschungsber. d. Landes Nordrh.-West. Nr. 1630*. Köln, Opladen: Westdt. Verl. 1966. (47839)

DK 532.731:666.192:541.8:666.1.031.13:546.41'33'284-142

Auflösung von Kieselglas in einer $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Schmelze

Von MARIE TRUHLÁŘOVÁ und OTAKAR VEPŘEK, Prag (Tschechoslowakei)

(Mitteilung aus dem Laboratorium für Silikatforschung der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften und der Chemischen Hochschule, Prag)

(Eingegangen am 29. April 1968)

Es wird die Auflösungsgeschwindigkeit von Kieselglas in einer Glasschmelze der Zusammensetzung in Gew.-%: 16 Na_2O , 10 CaO und 74 SiO_2 im Temperaturbereich von 1200 bis 1500 °C bei freier Konvektion untersucht. An Hand der Werte für die Auflösungsgeschwindigkeit wird der Diffusionskoeffizient berechnet, wobei eine Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten festgestellt wird; der Diffusionskoeffizient variiert im Bereich von 1200 bis 1400 °C von $D = 2,11 \cdot 10^{-8}$ bis $10,75 \cdot 10^{-8}$ cm^2/s . Die Aktivierungsenergie beträgt 39,4 kcal/Mol. Es wird gefunden, daß die Auflösung von Kieselglas in einer Glasschmelze in zwei Schritten verläuft: Bildung von Cristobalit und anschließende Auflösung des Cristobalits. Die Herkunft des Kieselglases hat keinen Einfluß auf die Auflösungsgeschwindigkeit.

1. Experimentelles

1.1. Auflösung von Kieselglas

Mit Hilfe des in [1] beschriebenen Verfahrens wurde die Auflösung von Kieselglas in einer Glasschmelze der Zusammensetzung in Gew.-%: 16 Na_2O , 10 CaO und 74 SiO_2 bei Temperaturen von 1200, 1300, 1400 und 1500 °C bei freier Konvektion bestimmt. Als sich auf-

lösende Festphase wurden Kieselglasstifte französischer und tschechoslowakischer Herkunft mit einem Durchmesser von 6 mm verwendet. Der Ofen war im Gegensatz zu dem in [1] verwendeten vertikal angeordnet, er wurde mit einem Silitstab beheizt (Durchmesser 40 mm), wobei die Temperatur mit einem Pt/PtRh-Thermoelement auf ± 1 grad genau eingestellt werden konnte. In die temperaturkonstante Zone wurde ein Platin-

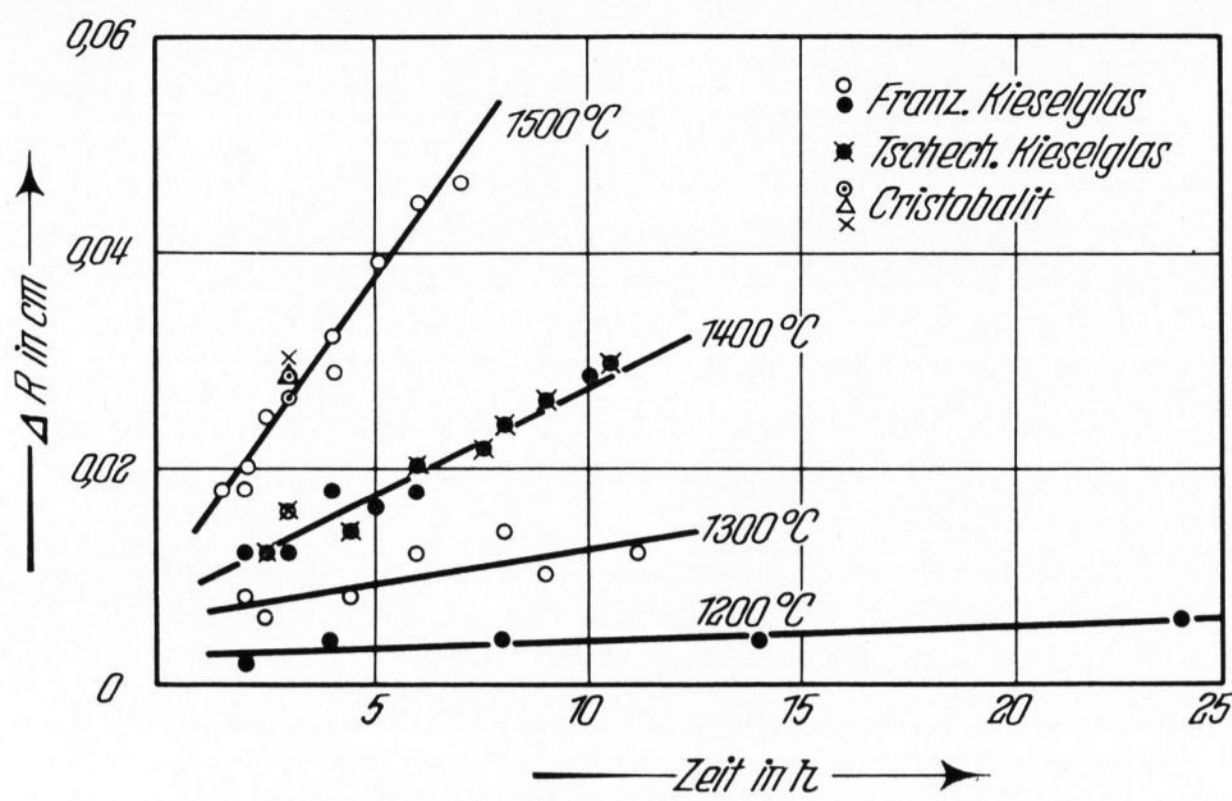


Bild 1. Abhängigkeit der Auflösung von Kieselglas und Cristobalit in einer Glasschmelze der Zusammensetzung in Gew.-%: 16 Na₂O, 10 CaO, 74 SiO₂ in Abhängigkeit von der Zeit.
Temperaturen 1200 bis 1500 °C.

tiegel (oberer Außendurchmesser 32 mm, unterer Durchmesser 18 mm, Höhe 34 mm), der 20 g vorgeschmolzene Glasschmelze enthielt, eingebracht, und nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Kieselglasstift in die Schmelze getaucht.

Nach einer bestimmten Zeit wurde der Stab aus der Schmelze herausgezogen, im abgeschalteten Ofen abkühlen lassen und nach Überziehen mit Epoxidharz mit einer Diamantsäge in Scheiben geschnitten, deren Durchmesser mikroskopisch mit einer Genauigkeit von ± 0,02 mm gemessen wurde.

Die Abnahme des Durchmessers wurde als Maß für die Korrosion ΔR definiert. Auf den Scheiben waren zwischen dem Kieselglas und der umgebenden Glasschmelze deutlich zwei Schichten zu erkennen: An das Kieselglas schließt sich eine Schicht aus Cristobalit an; die äußere, an die Glasschmelze angrenzende Schicht besteht aus Tridymit.

1.2. Auflösung von Cristobalit

Zur Herstellung eines Kieselglasstabes mit einer zu Cristobalit kristallisierten Oberfläche wurde folgendes Verfahren angewendet: In einem Al₂O₃-Tiegel wurde die Na₂O-SiO₂-Schmelze mit 34,1 Gew.-% Na₂O in

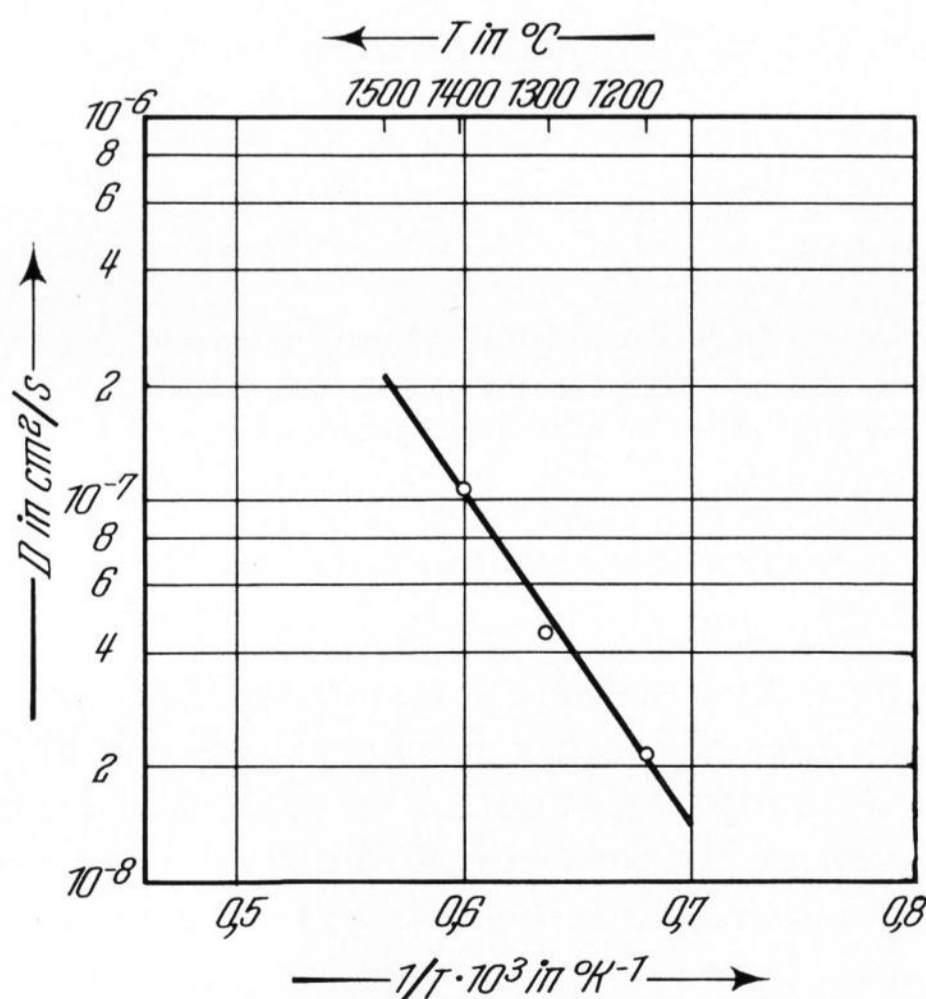


Bild 2. Temperaturabhängigkeit des berechneten Diffusionskoeffizienten.

Tabelle 1. Versuchsergebnisse bei freier Konvektion
R = 0,298 cm, x = 1 cm.

T in °C	C _∞	C _i	v _i · 10 ⁻² in cm ² /s	Δρ	C*	j · 10 ⁷ in cm/s	D · 10 ⁸ in cm ² /s
1200	0,773	0,800	4,85	0,0043	0,116	0,388	2,11
1300	0,768	0,823	2,94	0,0037	0,266	1,73	4,48
1400	0,764	0,849	2,52	0,0021	0,476	5,76	10,75
1500	0,760	0,883	—	—	0,867	15,8	—

einem Platintiegel auf 1500 °C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde so lange gehalten, bis sich auf den beiden über der Schmelze aufgehängten Kieselglasstäben eine Cristobalitschicht gewünschter Dicke gebildet hatte. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß diese Schicht dicker sein muß als die bei dem folgenden Versuch aufzulösende Schicht.

Einer dieser Stifte wurde dann in heißem Zustand in einen anderen Ofen übertragen und in die CaO-Na₂O-SiO₂-Schmelze zur weiteren Untersuchung eingetaucht. Bei dem Übertragen von einem Ofen zum anderen darf die Temperatur des Stabes nicht unter 300 °C sinken, da dann eine Umwandlung von α- in β-Cristobalit stattfindet und dadurch die Oberfläche ohne Einwirkung einer Schmelze zersetzt wird, was die Ergebnisse verfälscht. An dem anderen Stift wird die Dicke der gebildeten Cristobalitschicht bestimmt. Die Auflösung der Cristobalitschicht an dem Kieselglasstab wurde bei den gleichen Bedingungen wie die Auflösung von Kieselglas untersucht, allerdings nur bei einer Temperatur von 1500 °C.

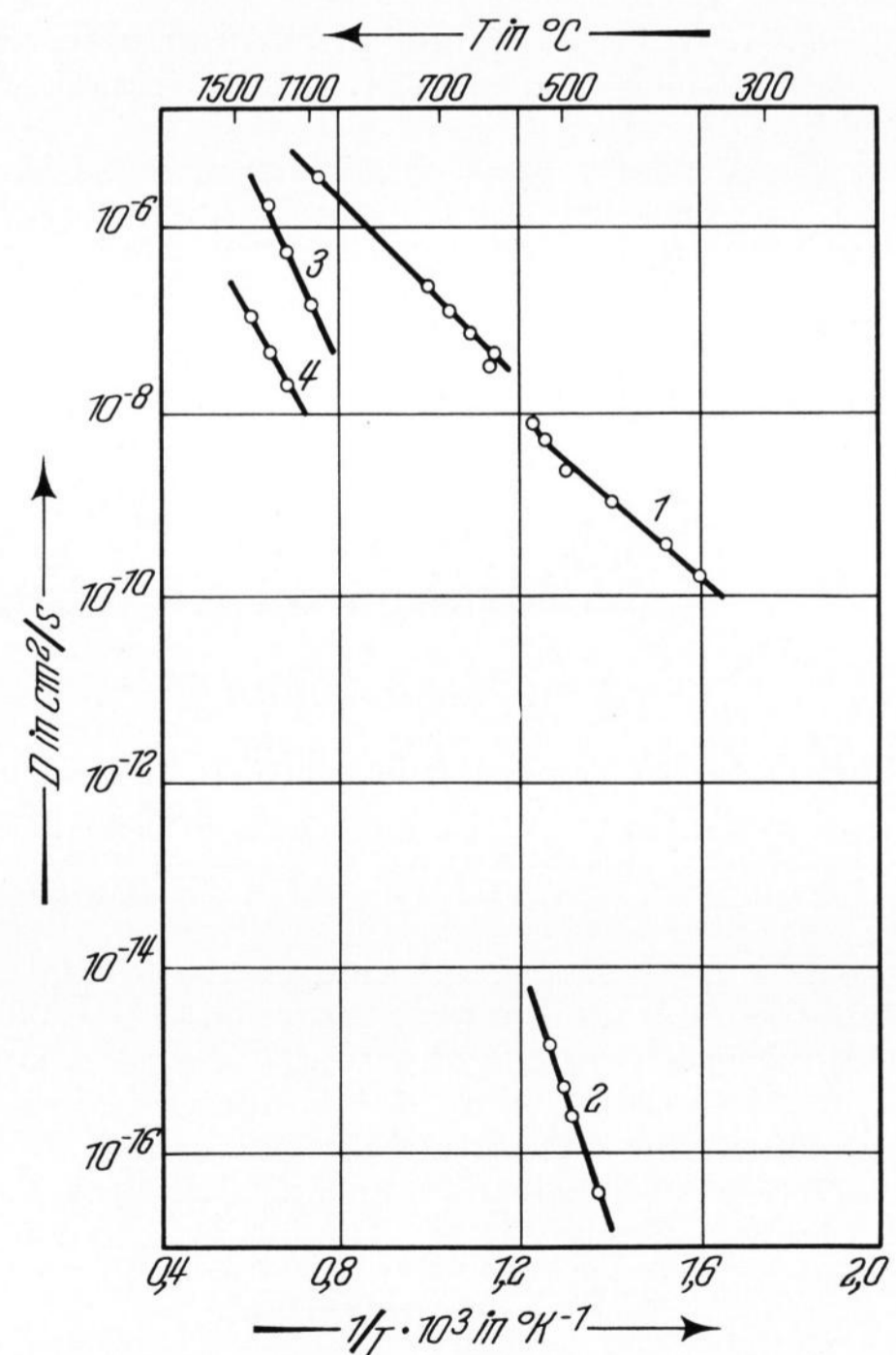


Bild 3. Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von Natrium und Sauerstoff in der Glasschmelze der Zusammensetzung in Gew.-%: 16 Na₂O, 10 CaO und 74 SiO₂.

- Gerade 1: für Natrium nach JOHNSON, BRISTOW und BLAU [6],
- Gerade 2: für Sauerstoff nach KINGERY und LECRON [4],
- Gerade 3: für Sauerstoff nach DOREMUS [5],
- Gerade 4: aus der freien Konvektion berechnet.

2. Meßergebnisse

In Bild 1 ist der Verlauf der Auflösung von Kieselglas und Cristobalit in Abhängigkeit von der Zeit für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Auflösungsgeschwindigkeit wird aus der Steigung der Geraden berechnet. Die Sättigungskonzentrationen für verschiedene Temperaturen, die zur Bestimmung der Löslichkeit von Kieselglas bekannt sein müssen, werden aus der Liquiduskurve im Phasendiagramm des Systems $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ [2] abgelesen. Dichte und Viskosität der Glasschmelze werden gemessen. Mit diesen Daten läßt sich der Diffusionskoeffizient entsprechend [3] nach folgender Beziehung berechnen:

$$D = (1,96)^{4/3} \left(\frac{\nu_i \cdot x}{g \Delta \rho} \right)^{1/3} \left(\frac{j}{C^*} \right)^{4/3} \left(\frac{DC^*/j}{R + DC^*/4j} \right)^{4/3} \cdot (1)$$

Es sind: D = Diffusionskoeffizient, ν = kinematische Viskosität der Diffusionsschicht, x = Abstand von der Stirnkante, g = Gravitationskonstante, $\Delta \rho$ = Dichte, die durch die Beziehung $\Delta \rho = \frac{\rho_i - \rho_\infty}{\rho_\infty}$ gegeben ist, j = Diffusionsströmung des sich auflösenden Stoffes, C^* = Konzentration, die durch die Beziehung $C^* = \frac{C_i - C_\infty}{1 - C_i \bar{v}}$ definiert ist, C = Konzentration, die als Volumen des aufgelösten Stoffes, bezogen auf das Lösungsvolumen, definiert ist, \bar{v} = Partialvolumen des gelösten Stoffes in der Lösung ($\bar{v} \approx \frac{\rho_A}{\rho}$), ρ_A = Dichte des sich auflösenden Stoffes, R = Durchmesser des Stiftes. Der Index i bezieht sich auf die Schicht und ∞ auf die Lösung (Tabelle 1).

Die Werte für den Diffusionskoeffizienten der Schmelze mit der angegebenen Zusammensetzung variieren im Temperaturbereich von 1200 bis 1400 °C von $2,11 \cdot 10^{-8}$ bis $10,75 \cdot 10^{-8}$ cm²/s. Für 1500 °C konnte der Diffusionskoeffizient nicht bestimmt werden, da bei dieser Temperatur Dichte und Viskosität des mit SiO_2 gesättigten Glasstabes mit der von den Autoren verwendeten Vorrichtung nicht gemessen werden konnten. Die Aktivierungsenergie beträgt 39,4 kcal/Mol.

3. Zusammenfassung

Wie aus Bild 1 abgelesen werden kann, werden Kieselglasstäbe verschiedener Herkunft mit derselben Geschwindigkeit aufgelöst (Gerade 1400 °C). Außerdem ist zu sehen, daß der Kieselglasstift und der Stift mit Cristobalitschicht mit derselben Geschwindigkeit aufgelöst werden (Gerade 1500 °C). Daraus kann man schließen, daß die Auflösung von Kieselglas in einer $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Schmelze in zwei Schritten verläuft: 1. Bildung einer Cristobalitschicht, 2. nachfolgende Auflösung dieser Cristobalitschicht, wobei die Bildungsgeschwindigkeit der Cristobalitschicht größer ist als deren Auflösungsgeschwindigkeit. Dies gilt für $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Schmelzen [1] und $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Schmelzen. In Bild 2 ist die Abhängigkeit des berechneten Diffusionskoeffizienten von der reziproken Temperatur dargestellt. Bild 3 zeigt einen Vergleich der Diffusionskoeffizienten mit denen von Sauerstoff [4, 5] und Natrium [6] in einer Glasschmelze derselben Zusammensetzung.

4. Literatur

- [1] TRUHLÁŘOVÁ, M. und VEPŘEK, O.: Auflösung von Quarzglas in einer $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ -Schmelze. Glastechn. Ber. 40 (1967) S. 257–260.
- [2] LEVIN, E. M., ROBBINS, C. R. und McMURDIE, H. F.: Phase diagrams for ceramists. Columbus (Ohio): Amer. ceram. Soc. 1956. S. 91. [Ref. Glastechn. Ber. 30 (1957) S. 69.]
- [3] COOPER, A. R. jr. und KINGERY, W. D.: Dissolution in ceramic systems: I. Molecular diffusion, natural convection and forced convection studies of sapphire dissolution in calcium aluminium silicates. J. Amer. ceram. Soc. 47 (1964) S. 37–43. [Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. 74.]
- [4] KINGERY, W. D. und LECRON, J. A.: Oxygen mobility in two silicate glasses. Phys. and Chem. Glasses 1 (1960) S. 87–89. [Ref. Glastechn. Ber. 36 (1963) S. 58.]
- [5] DOREMUS, R. H.: Diffusion of oxygen from contracting bubbles in molten glass. J. Amer. ceram. Soc. 43 (1960) S. 655–661. [Ref. Glastechn. Ber. 34 (1961) S. 509.]
- [6] JOHNSON, J. R., BRISTOW, R. H. und BLAU, H. H.: Diffusion of ions in some simple glasses. J. Amer. ceram. Soc. 34 (1951) S. 165–172. [Ref. Glastechn. Ber. 25 (1952) S. 26.] (47781)

DK 539.219.3:546.311:666.112.9:546.284:666.113.33'284

Bemerkungen zur Alkalidiffusion in Silicatgläsern

Von SIGMUND URNES, Trondheim (Norwegen)

(Mitteilung aus dem Mellon Institute, Pittsburgh/Pennsylvania (USA))

(Eingegangen am 29. Februar 1968)

Die Theorie des Alkalidiffusionsprozesses in Silicatgläsern bei Temperaturen unterhalb der Entspannungstemperatur wird diskutiert. Bisher wurde angenommen, daß der Vorgang beim Austausch eines Alkaliions A im Glas durch ein Alkaliion B in einem geschmolzenen Salz mit dem Nernst-Planck-Modell beschrieben werden kann. Es wird gezeigt, daß bei merkbar verschiedenen Größen der Ionen der Aufbau elastischer Spannungen als Folge der Diffusionsvorgänge nicht mehr vernachlässigt werden kann. Die Annahme, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten von der Konzentration unabhängig sind, kann dann nicht aufrechterhalten werden.

Die erste qualitative Untersuchung des Alkalidiffusionsprozesses in Silicatgläsern bei niedrigen Temperaturen wurde von WARBURG [1] durchgeführt. Unter niedrigen Temperaturen versteht man in diesem Zusammenhang Temperaturen unterhalb der Entspannungstemperatur, bei denen alle Ionen außer den Alkaliionen und anderen einwertigen Kationen als unbeweglich angesehen werden können.

WARBURG betrachtete den Austausch eines Alkaliions A im Glas durch ein Ion B in einem geschmolzenen Salz, das mit dem Glas in Berührung steht. Bei diesem Austausch muß die Gesamtkonzentration des Alkalis im Glas konstant bleiben, es gilt:

$$\bar{C}_A + \bar{C}_B = C_A^0 \quad (1)$$

mit \bar{C}_A und \bar{C}_B = momentane Konzentration der Ionen