

## Beitrag zur Verflüchtigung von Alkalien aus Floatglas

Von Franz Gebhardt und Ursel Graff, Aachen

Herrn Prof. Dr. Dr. Ludvik Žagar zum 70. Geburtstag gewidmet

(Vortrag auf der 54. Glastechnischen Tagung am 13. Mai 1980 in Aachen)

(Mitteilung aus der Zentralabteilung Forschung der Vereinigte Glaswerke GmbH, Aachen)

(Eingegangen am 29. August 1980)

Die Formgebung des Flachglases nach dem Floatprozeß verändert die Glasoberflächen in ihrer Zusammensetzung wesentlich gegenüber dem Kernglas. Durch die reduzierende Atmosphäre wird die feuerpolierte Seite im Temperaturbereich von 1000 bis 800 °C an Alkalien und Schwefel verarmt und an Kieselsäure angereichert. Die der Zinnbadseite zugewandte Oberfläche reagiert mit dem flüssigen Metall, wodurch ionogenes Zinn bis zu Schichttiefen von etwa 20 µm in die Glasoberfläche eindringen kann.

Bei gegebener Glaszusammensetzung, einer konstanten Temperatur- und Wasserstoffverteilung im Floatbad sind die Alkaliverflüchtigung auf der Atmosphärenseite sowie die Eindringtiefe des ionogenen Zinns auf der Badseite des Glases eine Funktion der Verweilzeit im Floatbad selbst. Diese Oberflächenveränderungen lassen sich mit Hilfe der Auslaugung an Glasplatten verdeutlichen. Gleichzeitig wird der unterschiedliche Aufbau der Glasoberflächen gegenüber dem Glasinnern (Glaskern) herausgestellt.

---

### Contribution on the volatilization of alkalis from float glass

The method of forming float glass produces a difference between the surface and bulk compositions. Because of the reducing atmosphere, the fire polished surface becomes depleted in alkali and sulphur and thus enriched in silica in the temperature range 1000 to 800 °C. The surface in contact with the tin bath reacts with the molten metal and tin ions can penetrate the glass to a depth of about 20 µm.

With a given glass composition and given temperature and hydrogen distributions, both the alkali loss to the atmosphere and the depth of penetration of tin on the bath side depend on the residence time of the glass in the float bath. The surface changes can be elucidated with the help of leaching experiments on glass plates. At the same time the different constitution of the surface layers and the bulk may be established.

---

### Contribution à l'étude de la volatilisation des métaux alcalins du verre flotté

Le formage du verre flotté modifie profondément la composition chimique du verre de surface par rapport au verre du cœur. En raison de l'influence de l'atmosphère réductrice, la face polie au feu entre 1000 et 800 °C s'appauvrit en métaux alcalins et en soufre et s'enrichit en silice. La face en contact avec le bain d'étain réagit avec le métal et en s'ionisant diffuse jusqu'à 20 µm environ de la surface.

Pour une composition chimique du verre donnée une distribution des températures et une distribution de l'hydrogène dans le bain d'étain

données, la volatilisation des alcalins à partir de la face en contact avec l'atmosphère ainsi que la profondeur de pénétration de l'étain sont une fonction du temps de séjour dans le bain. Les modifications de surface peuvent être démontrées à l'aide de la désalcalinisation sur des échantillons de plaque de verre. En même temps on fait ressortir les structures différentes entre la surface et le cœur.

Zur Flachglasherstellung gibt es drei großtechnische Verfahren, und zwar die Ziehprozesse, den heute nicht mehr ausgeführten Schleif- und Polierprozeß sowie den Floatprozeß. Die Firma Pilkington, die den Floatprozeß bis zur technischen Reife entwickelte, stellte ein Glas her, das in seiner Zusammensetzung einem Ziehglas entsprach. Float- und Ziehgläser gleicher chemischer Zusammensetzung des Grundglases weisen aber durch ihre Formgebungsprozesse wesentliche Unterschiede in der Oberflächenzusammensetzung auf. Ebenso war die Oberfläche eines Spiegelglases durch den Schleif- und Poliervorgang anders aufgebaut als das Glasinnere.

Ausgehend von einer durch den Schmelzprozeß gegebenen Glaszusammensetzung wird die Zusammensetzung

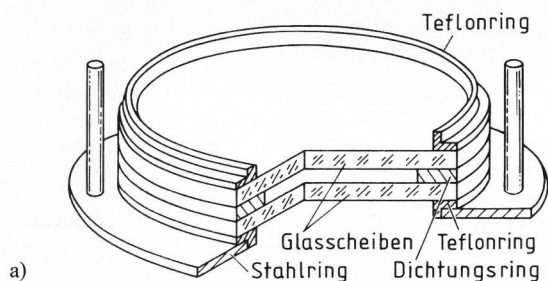
der Glasoberflächen durch den Formgebungsprozeß gegenüber dem Glaskern wesentlich verändert. Diese Unterschiede lassen sich sehr deutlich bei der Prüfung der chemischen Beständigkeit der Flachgläser nach der von Merker [1] vorgeschlagenen Plattenmethode zeigen. Nach der bisher angewendeten Grießmethode gemäß DIN 12 111 [2] wird die Flachglasprobe zerkleinert und eine Kornfraktion des Glasgrießes zwischen 0,31 und 0,5 mm abgetrennt und mit Wasser bei 96 °C ausgelaut. Es ist leicht einzusehen, daß bei der Prüfung von Glasgrieß der Anteil der realen Oberfläche gegenüber dem Anteil der „inneren“ Oberfläche, die durch die Zerkleinerung der Glasprobe freigelegt wird, klein ist. Die Genauigkeit dieser Methode wird durch zwei Faktoren be-

stimmt, und zwar von der Reproduzierbarkeit der Kornverteilung des hergestellten Glasgrießes und von der acidimetrischen Bestimmung der ausgelaugten Alkali- und Erdalkalitionen. Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskopes und unter Anwendung der Kryptonadsorption nach Burnauer, Emmett und Teller [3] konnte gezeigt werden, daß die Kornverteilungen von Flachgläsern und damit die Größe der zur Auslaugung angebotenen Oberflächen Unterschiede aufweisen, die stark das Ergebnis beeinflussen.

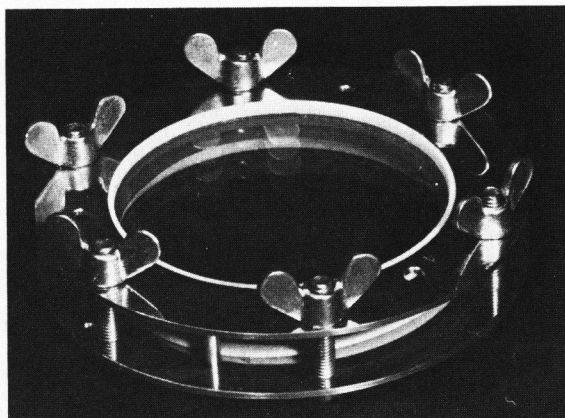
Während nach dieser Prüfmethode die Auslaugbarkeit des Glaskerns erfaßt wird, können dagegen nach dem von Merker vorgeschlagenen Verfahren die Auslaugbarkeiten der realen Oberflächen, die für die Güte eines Flachglases kennzeichnend sind, bestimmt werden. Das Analysenergebnis wird, da eine Probenpräparation entfällt, nur durch die Genauigkeit der acidimetrischen Titration oder der emissions- bzw. absorptionsspektrofotometrischen Analyse beeinflusst.

### 1. Versuchsdurchführung

Zur Auslaugung werden zwei Glasplatten mit einem Durchmesser von 99 mm durch einen Siliconkautschukring auf einen Abstand von 3 mm (bzw. je nach Dicke des Ringes von 5 mm) gebracht. Da durch die Formgebungsprozesse die Oberflächen einer Glasplatte unterschiedlich zusammengesetzt sind, ist darauf zu achten, daß während



a)



b)

Bilder 1a und b. Auslaageapparat für Glasplatten nach Merker [1].

der Auslaugung sich gleiche Oberflächen gegenüberstehen. Durch zwei rostfreie Stahlringe, die durch Schrauben miteinander verbunden sind, werden die Glasplatten waserdicht gegen den Zwischenring gepreßt. Durch eine Öffnung im Dichtungsring füllt man mit einer Spritze aus Polyvinylchlorid (PVC) den Hohlraum zwischen den Glasplatten zur Auslaugung randvoll mit destilliertem Wasser, das in einem V4A-Edelstahlgefäß auf etwa 96 °C vorgewärmt wurde, und bringt die Apparatur für eine Stunde in ein 96 °C heißes Wasserbad. Dabei muß die Öffnung im Dichtungsring oberhalb des Wasserspiegels liegen. Nach Ablauf der Versuchszeit nimmt man die Apparatur aus dem Heizbad, zieht sofort die gesamte Lösung mit der gleichen PVC-Spritze ab und überführt diese zur analytischen Bestimmung in einen kleinen PVC-Becher. Die Lösung wird im Thermostaten auf 20 °C gebracht und je nach Bestimmungsverfahren ein aliquoter Teil abgenommen. Als Bestimmungsverfahren kann eine Gesamtalkali- und Erdalkali-Titration mit  $n/100$  HCl oder die Emissionsspektrofotometrie angewendet werden. Die Bilder 1a und b zeigen die von Merker [1] entwickelte Apparatur.

Zur Probenvorbereitung werden Glasplatten zuerst mit destilliertem Wasser, danach mit Aceton gereinigt und bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet. Bis zum Einsatz in der Apparatur werden dann die Platten in einem Exsikkator aufbewahrt. Das Heizbad und das zur Auslaugung benötigte deionisierte Wasser müssen auf 96 °C vorgewärmt werden. Vor Zugabe des deionisierten Wassers in den Hohlraum zwischen den Glasplatten sind diese etwa 15 min im Heizbad auf Versuchstemperatur zu bringen.

### 2. Physikalisch-chemische Überlegungen

Der Mechanismus zur Auslaugung von Glasoberflächen wird durch die Versuchstemperatur und durch das Verhältnis von auszulaugender Glasoberfläche zu dem zur Auslaugung angebotenen Wasservolumen bestimmt. Liegen die Versuchstemperaturen unter 50 °C und das Oberflächen-Volumenverhältnis unter  $0,7 \text{ cm}^{-1}$ , so erfolgt der Auslaugvorgang durch einen Ionenaustausch. Oberhalb der genannten Temperatur und des genannten Oberflächen-Volumenverhältnisses wird der Ionenaustausch durch eine chemische Reaktion, die zum Abbau des Silicatgerüsts führt, überlagert [4 bis 6]. Bei der Grießmethode betragen die Versuchstemperatur 96 °C und das Oberflächen-Volumenverhältnis  $6 \text{ cm}^{-1}$ . Bei der Plattenmethode liegen die gleiche Versuchstemperatur und ein Oberflächen-Volumenverhältnis von  $6,6 \text{ cm}^{-1}$  vor. Bei beiden Verfahren handelt es sich um einen Ionenaustausch, der von einer chemischen Reaktion überlagert wird. Bei der Anwendung gleich großer Oberflächen, eines gleichen Oberflächen-Volumenverhältnisses und der gleichen Versuchstemperatur für beide Verfahren wird die ausgelaugte Menge nur durch die un-

terschiedliche chemische Zusammensetzung des Glas-kerns und der äußeren Oberfläche bestimmt.

Was speziell das Floatglas betrifft, so wurden schon sehr früh in der Oberfläche dieses Glases, die der Atmosphäre zugewandt ist, eine Anreicherung von Siliciumdioxid und eine Verarmung an Alkalioxiden festgestellt. Bei der Untersuchung der Floatatmosphäre fand man Verbindungen von sulfidischem Schwefel sowie Natrium- und Kaliumchlorid. Die genannten Verbindungen verflüchtigen aus der Glasoberfläche. Brückner und Fernández Navarro [7] haben bereits darauf hingewiesen, daß bei geringer Ziehgeschwindigkeit, d. h. bei einer längeren Verweilzeit des Glases im Floatbad, die Alkali- und Erdalkaliverluste und damit auch die Druckspannungen in den Oberflächenschichten von Floatgläsern zunehmen. Die bisherigen Untersuchungen zur Reaktion von Wasserstoff mit Flachgläsern weisen darauf hin, daß die Oberflächen gegenüber dem Innern von Flachgläsern durch den Floatprozeß wesentlich an Alkali und Schwefel verarmt werden. Diese Tatsache muß sich mit Hilfe der Auslaugung an Glasplatten und vergleichsweise an Glasgriß zeigen lassen, da sowohl bei der Prüfung von Glasplatten als auch von Glasgriß nur geringe Schichttiefen erfaßt werden.

Nachfolgend wird daher die Alkali- und Erdalkaliabgabe von Flachgläsern, und zwar getrennt nach Bad- und Atmosphärenseite, als Funktion der Verweilzeit im Floatbad selbst behandelt.

Die bereits beschriebenen Verdampfungsvorgänge im Floatbad werden durch folgende Faktoren beeinflusst:

- a) durch den Wasserstoffgehalt der Atmosphäre,
- b) durch die Temperaturverteilung im Floatbad selbst,
- c) durch den Alkalioxid- und Sulfatgehalt des Glases und
- d) durch die Verweilzeit des Glases im Floatbad.

Unter der Voraussetzung eines konstanten Wasserstoffgehaltes in der Atmosphäre, einer relativ konstanten Temperaturverteilung im Zinnbad und einer konstanten chemischen Zusammensetzung der Glasschmelze ist die Alkaliverflüchtigung lediglich eine Funktion der Verweilzeit des Glases im Floatbad.

Wenn diese Überlegung berechtigt ist, dann liegt eine Reaktion 1. Ordnung vor, die durch nachfolgende Gleichung beschrieben wird.

$$C_V = C_0 (1 - e^{-Kt}), \quad (1)$$

$$C_V = C_0 - C_A. \quad (2)$$

Es bedeuten:  $C_V$ : Menge an Alkalioxid, das während der Verweilzeit des Glases im Floatbad verdampft;  $C_0$ : Menge an Alkalioxid, die bei der Auslaugung von Glasgriß, d. h. bei der Auslaugung der inneren Oberfläche, gefunden wird. Diese Oberfläche ist praktisch nicht mit der Floatatmosphäre in Kontakt gewesen;  $C_A$ : Menge an ausgelaugetem Alkalioxid auf der Atmosphärenseite der Glasplatten nach definierten Verweilzeiten im Floatbad;

$t$ : Verweilzeit des Glases im Floatbad;  $K$ : physikalisch-chemische Konstante, die die Verdampfungsenergie beinhaltet.

Durch mathematische Umformung und Logarithmieren von Gleichung (1) läßt sich die Gleichung in eine Geradengleichung abändern.

$$\lg \left( 1 - \frac{C_V}{C_0} \right) = -K t. \quad (3)$$

Nach dieser Beziehung muß die grafische Darstellung der verflüchtigten Menge an Alkalioxid  $\lg (1 - (C_V/C_0))$  aus der Atmosphärenseite des Glases als Funktion der Verweilzeit des Glases im Floatbad eine Gerade ergeben.

Auf der Badseite des Floatglases überwiegt die Reaktion des flüssigen metallischen Zinns und des in diesem gelösten Wasserstoffes mit dem Natriumsulfat des Glases unter Bildung von ionogenem Zinn  $\text{Sn}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}$ , das in das Glas eindiffundiert und über Suboxide zum Aufbau einer Zinnschicht führt, die mit der Verweilzeit wächst. Die mit der Röntgenfluoreszenzmethode bestimmten Impulsraten der Zinn- $L_{\alpha}$ -Linie (tin counts), die ein konventionelles Maß für den Zinngehalt der badseitigen Oberfläche darstellen, müssen mit der Verweilzeit ansteigen. Dieser Schichtaufbau auf der Badseite des Glases muß gegenüber der Alkaliauslaugung als Sperrschicht wirken. Dieses führt im Vergleich zur Atmosphärenseite des Glases und noch weit mehr gegenüber einer Schöpfprobe zu einer verminderten Alkaliabgabe.

Es ist weiterhin die Frage zu diskutieren, welche Schichttiefen auf der Atmosphärenseite des Glases durch den Floatprozeß bzw. durch die Auslaugung mit Wasser unter den genannten Bedingungen erfaßt werden. Zu diesem Zweck wurde die Glasoberfläche vor und nach der Auslaugung mit Hilfe der Sekundärionenmassenspektroskopie – kurz SIMS genannt – untersucht. Bach [8] hat die Anwendungsgebiete und die Arbeitsweise des Verfahrens ausführlich diskutiert. Daher soll hier auf eine Darstellung verzichtet werden.

### 3. Versuchsergebnisse

Die Abtragung der Oberflächenschichten von  $(200 \times 200) \mu\text{m}_2$  bei Anwendung der SIMS erfolgte mit negativ geladenem Sauerstoff bei einer Spannung von 20 keV und einer Stromstärke von 0,5 nA. Die jeweilige Kratertiefe bis zu  $1 \mu\text{m}$  wurde interferometrisch bestimmt.

Die Ergebnisse der Auslaugeversuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Für eine gegebene Glaszusammensetzung, eine konstante Temperaturverteilung und einen konstanten Wasserstoffgehalt im Floatbad enthält diese Tabelle die Glasdicke, die Verweilzeit des Glases auf dem Zinnbad sowie die ausgelaugeten Gehalte an Natrium- und Calciumoxid sowohl auf der Atmosphären- als auch auf

Tabelle 1. Auslageverhalten von Floatglas bei unterschiedlichen Verweilzeiten im Floatbad und bei annähernd gleichem Wasserstoffgehalt (Auslageflächen 120 cm<sup>2</sup>; Auslagevolumen 18 bzw. 30 ml; Oberflächen-Volumenverhältnis 6,6 bzw. 4 cm<sup>-1</sup>; Versuchstemperatur 96 °C)

| Glasdicke<br>in mm      | Verweilzeit<br>in min | Na <sub>2</sub> O<br>in µg/18 ml | Na <sub>2</sub> O<br>in µg/30 ml | S <sub>10</sub><br>in µg | CaO<br>in µg/18 ml | CaO<br>in µg/30 ml | S <sub>10</sub><br>in µg |
|-------------------------|-----------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------------|
| <u>Atmosphärenseite</u> |                       |                                  |                                  |                          |                    |                    |                          |
| 3,00                    | 4,27                  | —                                | 142                              | 8                        | —                  | 40                 | 4                        |
| 4,85                    | 6,30                  | 145                              | —                                | 13                       | 34                 | —                  | 4                        |
| 4,85                    | 6,30                  | 131                              | —                                | 16                       | 17                 | —                  | 3                        |
| 4,85                    | 6,40                  | —                                | 125                              | 10                       | —                  | 29                 | 3                        |
| 6,00                    | 7,85                  | —                                | 112                              | 11                       | —                  | 23                 | 3                        |
| 8,00                    | 10,54                 | 119                              | —                                | 14                       | 22                 | —                  | 4                        |
| 8,00                    | 10,53                 | 110                              | 114                              | 13                       | 24                 | 21                 | 3                        |
| 8,00                    | 10,40                 | 113                              | —                                | 7                        | 25                 | —                  | 4                        |
| 10,00                   | 13,82                 | —                                | 93                               | 10                       | —                  | 16                 | 3                        |
| 12,00                   | 16,46                 | 79                               | —                                | 9                        | 14                 | —                  | 2                        |
| <u>Badseite</u>         |                       |                                  |                                  |                          |                    |                    |                          |
| 3,00                    | 4,27                  | —                                | 112                              | 6                        | 13                 | 26                 | 2                        |
| 4,85                    | 6,30                  | 104                              | —                                | 5                        | 18                 | —                  | 1                        |
| 4,85                    | 6,30                  | —                                | —                                | —                        | —                  | —                  | —                        |
| 4,85                    | 6,40                  | —                                | 103                              | 10                       | —                  | 18                 | 3                        |
| 6,00                    | 7,85                  | —                                | 105                              | 3                        | —                  | 21                 | 2                        |
| 8,00                    | 10,54                 | 113                              | —                                | 13                       | 18                 | —                  | 2                        |
| 8,00                    | 10,53                 | —                                | 102                              | 6                        | —                  | 20                 | 2                        |
| 8,00                    | 10,40                 | 112                              | —                                | 10                       | 18                 | —                  | 2                        |
| 10,00                   | 13,82                 | —                                | 91                               | 6                        | —                  | 15                 | 1                        |
| 12,00                   | 16,46                 | 87                               | —                                | 12                       | 10                 | —                  | 2                        |

## Erläuterungen:

Ausgelaugte Menge Na<sub>2</sub>O nach der Gießmethode für 120 cm<sup>2</sup> Glasoberfläche und für ein Oberflächen-Volumenverhältnis von 6 cm<sup>-1</sup>; C<sub>0</sub> = 175 µg Na<sub>2</sub>O.

$$x_S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

n: Anzahl der Messungen (10)

x<sub>i</sub>: Einzelwerte $\bar{x}$ : Mittelwerte

Tabelle 2. Gegenüberstellung der Gießmethode und der Plattenmethode für das gegebene Floatglas

| Gießmethode                |   |                    | Plattenmethode             |  |  |
|----------------------------|---|--------------------|----------------------------|--|--|
| O/V<br>in cm <sup>-1</sup> | Na <sub>2</sub> O-Gehalt in<br>µg Na <sub>2</sub> O/150 cm <sup>2</sup><br>Glasoberfläche | Glasdicke<br>in mm | O/V<br>in cm <sup>-1</sup> | <u>Badseite</u><br>Na <sub>2</sub> O-Gehalt in<br>µg Na <sub>2</sub> O/150 cm <sup>2</sup><br>Glasoberfläche | <u>Atmosphärenseite</u><br>Na <sub>2</sub> O-Gehalt in<br>µg Na <sub>2</sub> O/150 cm <sup>2</sup><br>Glasoberfläche |
| 6,0                        | 220   | 4,85               | 6,7                        | 133  | 151  |
| 4,0                        | 218   | 4,85               | 4,0                        | 129  | 156  |
| 3,0                        | 202   | 4,85               | 2,5                        | 174  | 183  |

Die Ergebnisse sind Mittelwerte aus jeweils 10 Einzelbestimmungen.

O/V = Oberflächen-Volumenverhältnis.

der Badseite der Glasproben. Tabelle 2 enthält eine Gegenüberstellung der Werte, die jeweils nach der Gieß- und nach der Plattenmethode erhalten wurden. Dabei lagen in beiden Versuchsreihen die gleichen Oberflächen-Volumenverhältnisse sowie die gleichen Versuchstemperaturen vor, und die ausgelaugten Natriumoxidgehalte wurden auf die gleichen Oberflächen bezogen.

#### 4. Diskussion der Ergebnisse

Die Meßergebnisse der Atmosphärenseite des unbehandelten Floatglases mit der SIMS sind in Bild 2 zusammengefaßt. Die Abszisse enthält die Rastertiefe in

nm-Einheiten und die Ordinate die relativen Intensitätseinheiten. Letztere wurden für die einzelnen Elemente dadurch erhalten, daß die Impulsrate eines jeweiligen Meßpunktes durch eine mittlere Impulsrate dividiert wurde, die sich mit zunehmender Abtragung nicht mehr veränderte.

Man erkennt eine starke Verarmung von Natrium- und Calciumionen sowie eine Anreicherung von Silicium- und Kaliumionen in den oberflächennahen Schichten. Das Magnesiumion, das hier nicht aufgeführt ist, verhält sich analog dem Calciumion. In einer Tiefe von etwa 200 nm erreicht die Oberfläche die Zusammensetzung des Glaskerns. Das hier vorgestellte Profil gilt nur für die

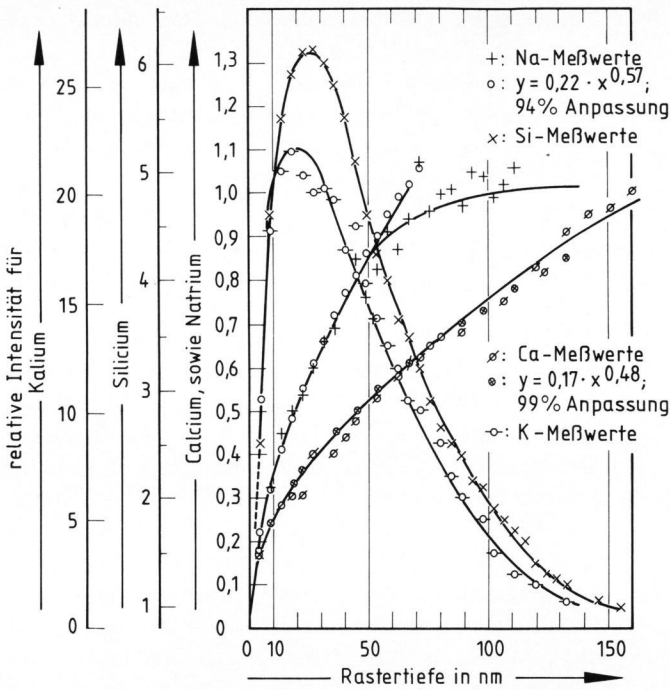


Bild 2. Verteilung der Elemente Natrium, Silicium, Calcium und Kalium in der atmosphärenseitigen Oberflächenschicht von Floatglas. Sekundärionenmassenspektrogramm (SIMS): Anregung 0,5 nA, 20 keV; Rasterfläche (200 × 200) μm<sup>2</sup>.

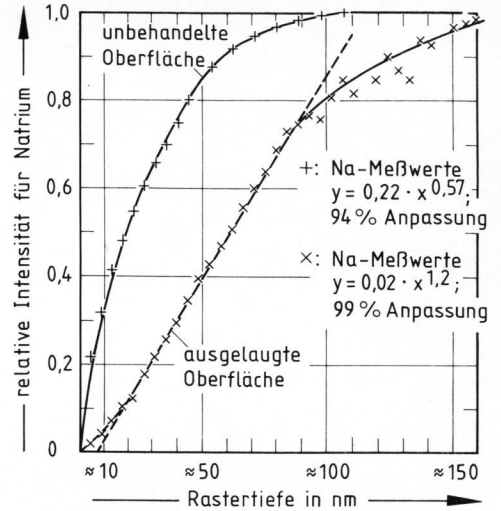


Bild 3. Verteilung der Natriumkonzentration in der atmosphärenseitigen Oberflächenschicht von Floatglas vor und nach der Auslaugung mit Wasser. SIMS: Anregung 0,5 nA, 20 keV; Rasterfläche (200 × 200) mm<sup>2</sup>.

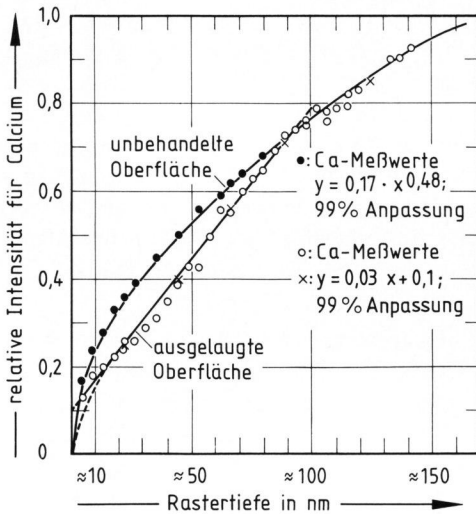


Bild 4. Verteilung der Calciumkonzentration in der atmosphärenseitigen Oberflächenschicht von Floatglas vor und nach der Auslaugung mit Wasser. SIMS: Anregung 0,5 nA, 20 keV; Rasterfläche (200 × 200) μm<sup>2</sup>.

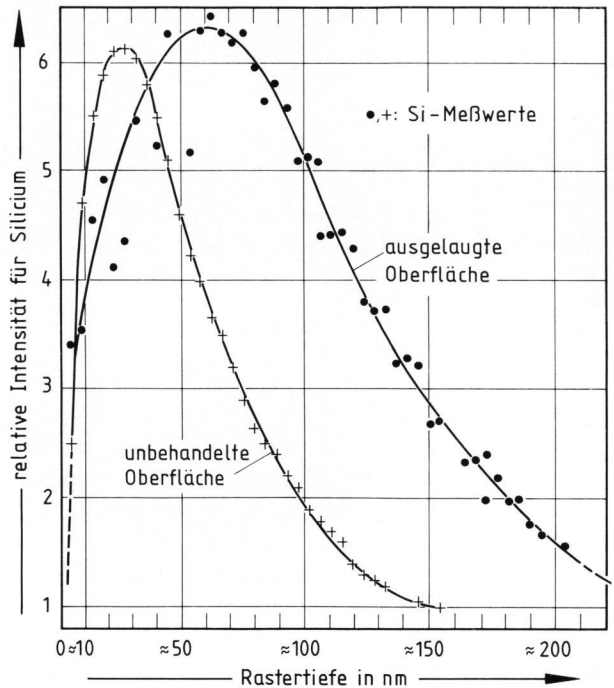


Bild 5. Verteilung der Siliciumkonzentration in der atmosphärenseitigen Oberflächenschicht von Floatglas vor und nach der Auslaugung mit Wasser. SIMS: Anregung 0,5 nA, 20 keV; Rasterfläche (200 × 200) μm<sup>2</sup>.

gegebene Glasdicke von 4,85 mm und die herrschenden Bedingungen im Floatbad. Bei anderen Glasdicken und/oder unterschiedlichen Prozeßbedingungen verschieben sich die einzelnen Linien entsprechend.

Die Bilder 3 bis 5 geben eine Gegenüberstellung der Elemente Natrium, Calcium und Silicium an unbehandelten und ausgelaugten Oberflächen. Man erkennt aus

dem Kurvenverlauf deutlich den unterschiedlichen Reaktionsmechanismus zwischen der Floatatmosphäre und dem Glas sowie zwischen dem heißen Wasser und dem Glas. Ferner wird das durch den Floatprozeß geschaffene Elementprofil von der Auslaugung voll durchschritten.

Die in Tabelle 1 zusammengestellten Ergebnisse zur Auslaugung zeigen, daß mit steigender Verweilzeit des

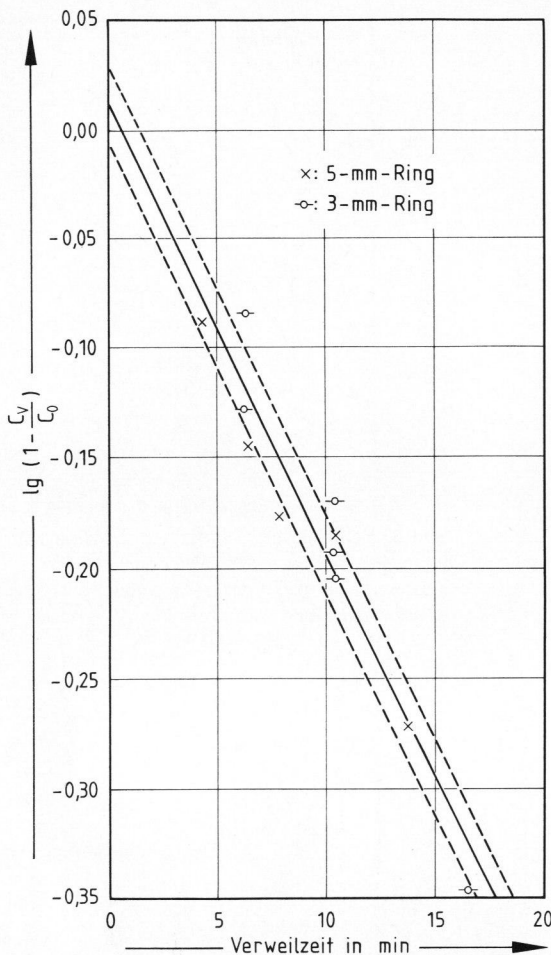


Bild 6. Funktioneller Zusammenhang zwischen der verflüchtigten Alkalimenge und der Verweilzeit des Glases auf dem Zinnbad. Regressionsrechnung aus elf Werten  $\lg(1 - (C_v/C_0)) = 0,01025 - 0,02033 \cdot x$ ; 92 % Anpassung.

Glases im Floatbad die auszulaugende Menge an Natriumoxid sowohl auf der Atmosphären- als auch auf der Badseite abnimmt. Die Verarmung an Alkalien auf der Atmosphärenseite beruht auf einem Verflüchtigungsvorgang, wie bereits ausgeführt wurde. Der funktionelle Zusammenhang zwischen der verflüchtigten Alkalimenge und der Verweilzeit des Glases auf dem Zinnbad wird in Bild 6 dargestellt. Für die Verweilzeit 0 ist das Glas nicht mit der Floatatmosphäre in Reaktion getreten, und somit muß sich dieser Wert aus der Auslaugung der „inneren“ Oberfläche (Grießmethode) ergeben. So wurde der in Gleichung (1) gegebene Wert  $C_0$  nach der Grießmethode bei Einhaltung eines gleichen Oberflächen-Volumenverhältnisses ( $300 \text{ cm}^2$  Glasoberfläche/2 g Grieß und 50 ml Wasser  $\approx O/V = 6 \text{ cm}^{-1}$  sowie  $200 \text{ cm}^2$  Glasoberfläche/1,33 g Grieß und 50 ml Wasser  $\approx O/V = 4 \text{ cm}^{-1}$ ) und der gleichen Auslaugetemperatur wie bei der Plattenmethode mit  $175 \mu\text{g Na}_2\text{O}/120 \text{ cm}^2$  Glasoberfläche bestimmt. Dieser Wert kann auch nach der Plattenmethode selbst dadurch ermittelt werden, indem man die für die jeweiligen Verweilzeiten erhaltenen ausgelaugten Natriumoxidgehalte grafisch aufträgt und gegen die Verweilzeit

Null extrapoliert. Dabei ergibt sich ein Natriumoxidgehalt von  $180 \mu\text{g Na}_2\text{O}/120 \text{ cm}^2$  Glasoberfläche. Schließlich findet man diesen Wert auch, wenn man die aus dem Formgebungsprozeß stammenden Oberflächen in Gegenwart von länger-kettigen Alkoholen um etwa  $100 \mu\text{m}$  abschleift, poliert und dann auslaugt.

Aus der grafischen Darstellung in Bild 6 sieht man, daß so geringe Unterschiede im Oberflächen-Volumenverhältnis, wie sie hier vorliegen, zu vernachlässigbaren Unterschieden in der Auslaugung führen. Daher wurden die Ergebnisse sowohl für das Oberflächen-Volumenverhältnis von 6,6 als auch von  $4 \text{ cm}^{-1}$  in einer Geraden dargestellt. Die Werte lassen sich um einen Faktor 2 verbessern, wenn die Proben nicht über die ganze Breite des Glasbandes, sondern an einer bestimmten Position in Längsrichtung genommen werden. Dieser Zusammenhang folgt aus der Tatsache, daß sich die Temperatur- und Wasserstoffverteilung über der Breite des Glasbandes geringfügig ändert und die Mitte des Glasbandes gegenüber den Randbezirken schneller floatet. Die im Anschluß an diese Arbeit durchgeführten Versuche bestätigen diese Überlegungen.

Die ausgelaugten Alkali- und Erdalkaligehalte der Zinnbadseite unterscheiden sich bei großen Ziehgeschwindigkeiten von denjenigen der Atmosphärenseite und nähern sich diesen mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit an. Auf dieses Verhalten wurde bereits hingewiesen. Durch die kurze Verweilzeit des Glases im Floatbad kann aus der Atmosphärenseite nur wenig Alkali verflüchtigen und auf der Badseite nur eine geringe Zinnablagerung erfolgen. Dies führt zu einer relativ hohen Auslaugung auf beiden Oberflächen. Dagegen lagert sich mit zunehmender Verweilzeit auf der Badseite eine dicker werdende Zinnschicht ab, die einer Auslaugung stark entgegenwirkt. Aus der Atmosphärenseite verflüchtigt gleichzeitig aus zunehmenden Schichttiefen Alkali, das für eine anschließende Auslaugung nicht mehr zur Verfügung steht.

Der Mechanismus der Auslaugung selbst ist bei den angewendeten Oberflächen-Volumenverhältnissen ein Ionenaustausch, der von einer chemischen Reaktion überlagert wird. Dies erkennt man aus dem Abbau der Kieselsäure, wie er in den SIMS-Ergebnissen des Bildes 5 zum Ausdruck kommt. Ferner findet man bei der Auslaugung der Atmosphärenseite eines  $4,85 \text{ mm}$  dicken Glases in der Lösung  $294 \mu\text{g SiO}_2/120 \text{ cm}^2$  Glasoberfläche, und bei der Auslaugung der Badseite  $219 \mu\text{g SiO}_2/120 \text{ cm}^2$  Glasoberfläche. Auch hier verzögert die aufgebaute Zinnschicht den Angriff auf das Silicatgerüst des Glases.

## 5. Zusammenfassung

Während des Floatprozesses wird die Oberfläche von Flachglas sowohl auf der Atmosphären- als auch auf der Badseite in ihrer chemischen Zusammensetzung wesentlich gegenüber dem Glaskern verändert. Dabei verarmt die Atmosphärenseite an Alkali- und Erdalkalitionen, und

Siliciumdioxid reichert sich an. Diese Veränderungen der Glasoberfläche in Abhängigkeit von der Verweilzeit des Glases im Floatbad konnte durch die Auslaugung von Glasplatten ermittelt werden. Die durch den Floatprozeß und die Auslaugung erfaßten Schichttiefen wurden mit Hilfe der SIMS bestimmt. Die dem Zinnbad zugewandte Glasoberfläche reagiert mit dem flüssigen Zinn, das

ionogen in die Oberfläche einwandert. Der Grad der Verarmung an Alkali- und Erdalkalitionen sowie der Aufnahme von Zinn hängen von den Bedingungen des Floatprozesses und von dem Natriumsulfatgehalt der Glasschmelze ab. Beide Glasoberflächen aber werden, was die Wasserbeständigkeit anbelangt, durch den Formgebungsprozeß gegenüber dem Kernglas veredelt.

#### 6. Literatur

- [1] Merker, L.: Pers. Mitt.
- [2] Norm DIN 12 111 (Mai 1976): Prüfung von Glas; Gießverfahren zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Glas als Werkstoff bei 98 °C und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. Berlin: DIN 1976. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) 76R1102.]
- [3] Burnauer, S.; Emmett, P. H. und Teller, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) S. 309–319.
- [4] Dilmore, M. F.; Clark, D. E. und Hench, L. L.: Chemical durability of Na<sub>2</sub>O–K<sub>2</sub>O–CaO–SiO<sub>2</sub> glasses. J. Amer. ceram. Soc. **61** (1978) S. 439–443. [Ref. Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 2, 80R0272.]
- [5] Sanders, D. M. und Hench, L. L.: Mechanisms of glass corrosion. J. Amer. ceram. Soc. **56** (1973) S. 373–377. [Ref. Glastechn. Ber. **47** (1974) 74R1040.]
- [6] Žagar, L.; Höfgen, D. H.; Jordan, H. F. u. a.: Untersuchung der Beschaffenheit von Glasoberflächen mit Hilfe der Sorptionstechnik. Opladen: Westdt. Verl. 1980.
- [7] Brückner, R. und Fernández Navarro, J.: Spannungen und Ionentransport im Floatglas. Glastechn. Ber. **44** (1971) S. 361–368.
- [8] Bach, H.: Analyse von Gläsern, Oxiden und Konzentrationsprofilen in Oberflächen und Oberflächenbelägen mit den von hochenergetischen Projektilionen ausgelösten Sekundärionen (SIMS), Photonen (IBSCA, SCANIR) sowie mit reflektierten Projektilionen (LEISS, HEISS). Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 3, S. 58–62.

81R0001