

## Natrium-Tracerdiffusion in wasserarmem synthetischem Kieselglas

Von GÜNTHER HEINZ FRISCHAT, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 17. April 1969)

An dem wasserarmen synthetischen Kieselglas Suprasil W (Na-Gehalt 0,55 ppm) wurde zwischen 240 und 965 °C die  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion gemessen. Das Arrhenius-Diagramm des erhaltenen Diffusionskoeffizienten läßt sich nur durch eine gekrümmte Funktion darstellen. Der Mechanismus der Na-Diffusion kann, wie bei dem ebenfalls wasserarmen (aus Quarz hergestellten, 8,1 ppm Na enthaltenden) Infrasil, in einem Austausch  $^{22}\text{Na}^+$  aus dem Tracer gegen  $^{23}\text{Na}^+$  aus dem Glas gesehen werden, während bei dem stark wasserhaltigen synthetischen Suprasil I (0,14 ppm Na) möglicherweise auch eine Wechselwirkung mit  $\text{H}^+$ -Ionen auftritt.

Bei Suprasil W und Suprasil I, nicht aber bei Infrasil, tritt bei allen Temperaturen neben dem durch einen eindeutigen Diffusionskoeffizienten beschreibbaren Volumeneffekt ein Steilabfall der Aktivität in oberflächennahen Schichten  $< 10$  bis  $20 \mu\text{m}$  auf. Dieser Oberflächeneffekt wird nach einem Vergleich der Absolutkonzentrationen zwischen  $^{22}\text{Na}$ -Tracer und Na in den Gläsern als Folge einer Verletzung der Anfangsbedingung einer „momentanen Quelle“ diskutiert.

Das Interesse an der Kenntnis der Ionendiffusion in Gläsern hat in der letzten Zeit erheblich zugenommen. Neben der Bestimmung der Selbstdiffusion in Mischgläsern wurden die entsprechenden Untersuchungsmethoden auch auf Kieselglas übertragen. Kieselglas ist einmal in der Glaswissenschaft als Grundsystem vieler Gläser sehr interessant. Es hat zum anderen wegen seiner ausgezeichneten Eigenschaften jedoch auch große technische Bedeutung. Nahezu alle diese Eigenschaften hängen in irgendeiner Weise mit dem Gehalt an Spurenverunreinigungen zusammen. Eine Untersuchung deren Beweglichkeit kann daher brauchbare Aussagen liefern.

Vor kurzem berichtete der Autor über die  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in dem kommerziellen Kieselglas Infrasil<sup>1)</sup> zwischen 170 und 1000 °C [1, 2]. Infrasil, das aus Naturquarz erschmolzen wird und das nach aktivierungsanalytischen Untersuchungen des verwendeten Stückes 8,1 ppm Na enthält, zeigte bei etwa 573 und etwa 250 °C Unstetigkeiten im Arrhenius-Diagramm. Dabei traten sowohl Änderungen im Absolutbetrag des Diffusionskoeffizienten als auch in der Aktivierungsenergie auf. Weitere Untersuchungen an der kommerziellen Qualität Suprasil I<sup>1)</sup> (ein aus  $\text{SiCl}_4$  im Knallgasgebläse synthetisiertes Kieselglas, das zwar nur 0,14 ppm Na, jedoch etwa 650 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  enthält) hatten zwischen 740 und 1200 °C einen im Vergleich zu Infrasil um etwa 4 Größenordnungen kleineren Na-Diffusionskoeffizienten ergeben [3]. Zusätzlich trat ein schneller Oberflächenprozeß als Überlagerung auf.

In dieser Arbeit wird über die Na-Tracerdiffusion in einem weiteren synthetischen Kieselglas, Suprasil W<sup>1)</sup>, berichtet. Dieses Glas wird aus  $\text{SiCl}_4$  im Hochfrequenzplasma synthetisiert. Das untersuchte Stück enthielt 0,55 ppm Na,  $< 0,1$  ppm  $\text{H}_2\text{O}$  und etwa 240 ppm Cl.

<sup>1)</sup> Hersteller: Heraeus-Schott Quarzschmelze GmbH, Hanau.

Ein von DOREMUS [4] vorgenommener Vergleich zwischen der von ihm gemessenen elektrischen Leitfähigkeit und der Na-Diffusion [1, 2] ergab für die Temperatur von 337 °C die Gültigkeit des Gesetzes nach NERNST-EINSTEIN. Gleichzeitig bezweifelt DOREMUS jedoch die bei etwa 250 und 573 °C gefundenen Anomalien in der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Um diese Zweifel zu klären, soll daher noch einmal auf die Untersuchungen an Infrasil eingegangen werden. Zusätzliche Vergleichs- und Diskussionsmöglichkeiten zwischen Suprasil W, Suprasil I und Infrasil ergeben die nunmehr vorliegenden genauen Na-Analysen dieser Gläser.

### 1. Experimentelles

#### 1.1. Untersuchtetes Glas

Alle im folgenden untersuchten Proben des einleitend bereits charakterisierten kommerziellen Kieselglases Suprasil W<sup>2)</sup> wurden aus Gründen der Reproduzierbarkeit aus einem einzigen Stück herausgeschnitten. Das Glas wurde ohne spezielle Temperaturbehandlung verwendet. Der Transformationspunkt dieses Glases liegt nach Angaben des Herstellers um 1100 °C.

#### 1.2. Diffusionsmessung

Die Na-Tracerdiffusion wurde mit Hilfe des radioaktiven Isotops  $^{22}\text{Na}$  gemessen. Der untersuchte Temperaturbereich liegt zwischen 240 und 965 °C. Zur Messung und Auswertung wurde die in [5] beschriebene Restaktivitätsmethode verwendet.

Auf die geschliffene und polierte Oberfläche einer Probe (Durchmesser 20 mm, Höhe 4 mm) wurde ein Tropfen der

<sup>2)</sup> Herrn Dr. P. BÄUMLER von der Firma Heraeus-Schott dankt der Autor für die Bereitstellung des Probenstückes und für die Mitteilung der aktivierungsanalytischen Na-Bestimmung des untersuchten Materials.

aktiven  $^{22}\text{Na}$ -Substanz als  $^{22}\text{NaCl}$  in wäßriger Lösung<sup>3)</sup> gebracht. Die auf diese Weise aufgetragene gesamte Na-Menge betrug etwa  $10^{-9}$  g (aus spezifischer Aktivität und Verdünnungsgrad des Tracers berechnet). Dies entspricht Zählraten von etwa  $10^3$  Imp./min. Ein Sandwich, bestehend aus zwei so vorbereiteten Proben, wurde der Diffusionstemperatur unterworfen. Dabei dringen die aktiven  $^{22}\text{Na}$ -Ionen von der Oberfläche aus in die Glasprobe ein. Von Rändern und Rückseiten der Proben wurde anschließend durch Schleifen etwa 1 mm Material entfernt, um so Einflüsse der Oberflächendiffusion möglichst zu vermeiden. Die Bestimmung der Restaktivität erfolgte durch Abschleifen der Probe von der Oberfläche aus und jeweilige Messung der Aktivität der Restprobe. Da  $^{22}\text{Na}$  eine harte  $\gamma$ -Linienstrahlung bei 1,28 MeV (neben anderem) besitzt, wurde diese unter Vorschalten eines Diskriminators zur Messung verwendet. Dies hat den Vorteil, daß die Absorption der Kernstrahlung in der Probe vernachlässigt werden kann [5]. Weitere experimentelle Details können der Arbeit [5] entnommen werden.

### 1.3. Auswertung

Unter Voraussetzung eines eindeutigen Diffusionskoeffizienten gilt das 2. FICKSche Gesetz für diesen Diffusionsprozeß

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, \quad (1)$$

wobei  $c$  die Konzentration des diffundierenden Tracers,  $t$  die Diffusionszeit,  $D$  der konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizient und  $x$  die Diffusionsrichtung bedeuten (unter Voraussetzung eines eindimensionalen Diffusionsprozesses). Mit folgenden Anfangs- und Randbedingungen dieses Diffusionsproblems

$$c(x,t) = \begin{cases} c_0 \delta(x) & \text{für } t = 0 \\ 0 & \text{für } x \rightarrow \infty \text{ und } t \geq 0 \end{cases} \quad (2)$$

ergibt sich die Lösung von (1) nach [6] zu

$$c(x,t) = \frac{c_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp[-x^2/4 Dt], \quad (3)$$

wobei  $c_0$  die zur Zeit  $t = 0$  an der Oberfläche der Probe

<sup>3)</sup> Lieferant: Buchler u. Co, Braunschweig.

vorhandene Anfangskonzentration der aktiven Substanz und  $\delta(x)$  die DIRACSche Deltafunktion bedeuten. Gleichung (3) stellt die Lösung für die sogenannte „momentane Quelle“ dar.

Mißt man die Restaktivität  $I'(x,t)$  an der jeweiligen Oberfläche der Probe, so enthält diese neben dem durch die Diffusion bedingten Anteil  $I(x,t)$  außerdem additiv überlagert den bei allen derartigen Messungen aus Erd- und Höhenstrahlung vorhandenen konstanten Null-effekt  $I_\infty$ . Für  $\gamma$ -Strahlen erhält man nach [5] die Gleichung

$$I(x,t) = I'(x,t) - I_\infty = I_0 \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right], \quad (4)$$

da für diese  $\gamma$ -Energien und für Eindringtiefen  $< 1000 \mu\text{m}$  die Beziehung  $1/\mu \gg 2\sqrt{Dt}$  gilt, die Absorption in der Materie also vernachlässigbar ist.  $I_0$  (Anfangsaktivität) ist eine Konstante,  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient in der Materie und  $\operatorname{erf}(z)$  das GAUSSSche Fehlerintegral. Aus Gleichung (4) folgt, daß alle auf diese Weise ausgeführten Messungen Relativmessungen sind.

Gleichung (4) wurde für einen elektronischen Rechenautomaten<sup>4)</sup> programmiert. Die Größen  $I_\infty$ ,  $I_0$  und  $D$  werden nach der Methode der kleinsten Quadrate so bestimmt, daß die Annäherung an die Meßpunkte optimal, d. h. mit einem Minimum in der Standardabweichung, geschieht. Gleichzeitig werden auch die Fehlergrenzen dieser Größen angegeben.

## 2. Ergebnisse

### 2.1. Ergebnisse an Suprasil W

Die Bilder 1 bis 3 zeigen drei für dieses Glas typische Diffusionsversuche bei weit auseinanderliegenden Temperaturen (320, 574 bzw. 965 °C). Die Diffusionsprofile lassen sich nicht ohne weiteres entsprechend Gleichung (4) darstellen.

<sup>4)</sup> ELX8 im Institut für Angewandte Mathematik der Universität Würzburg.

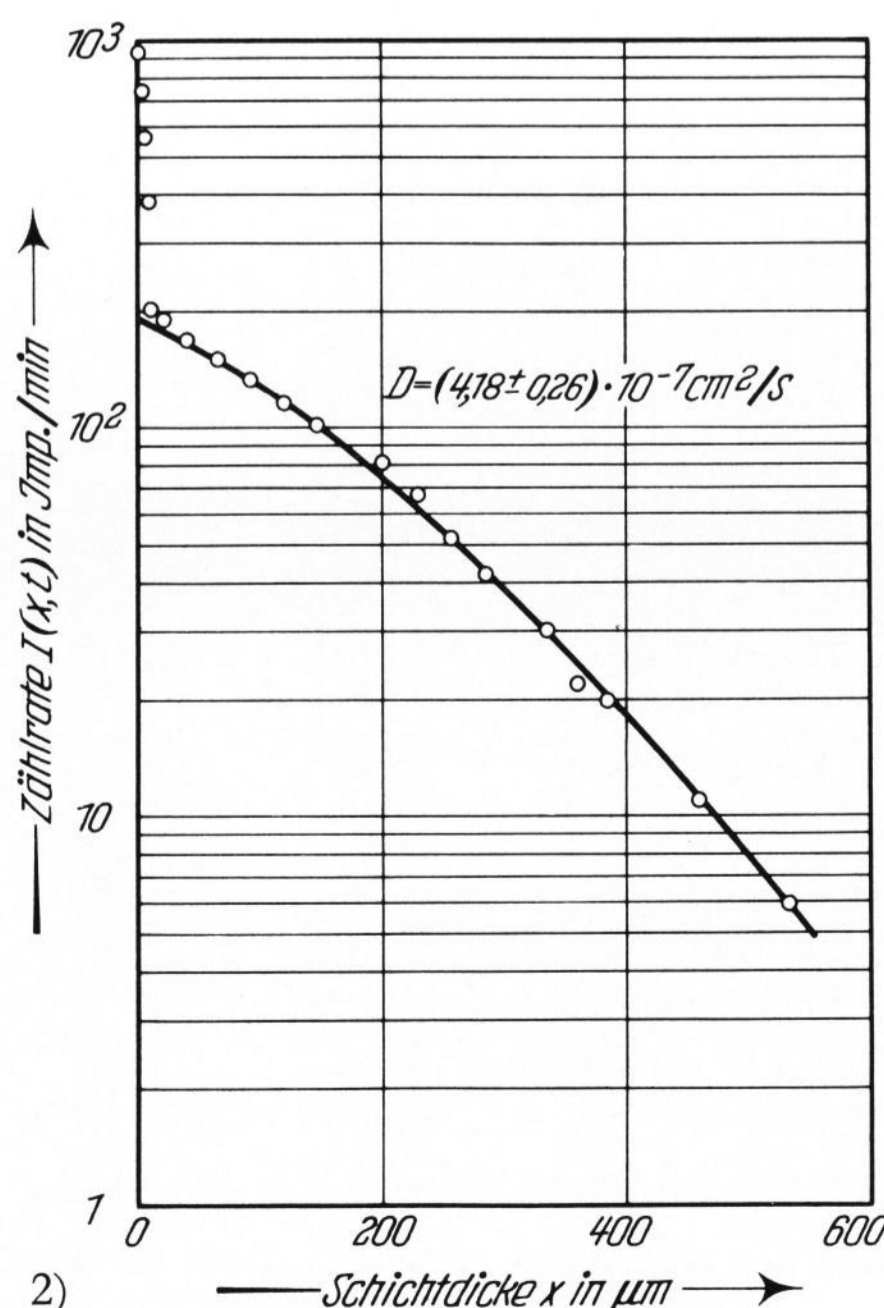
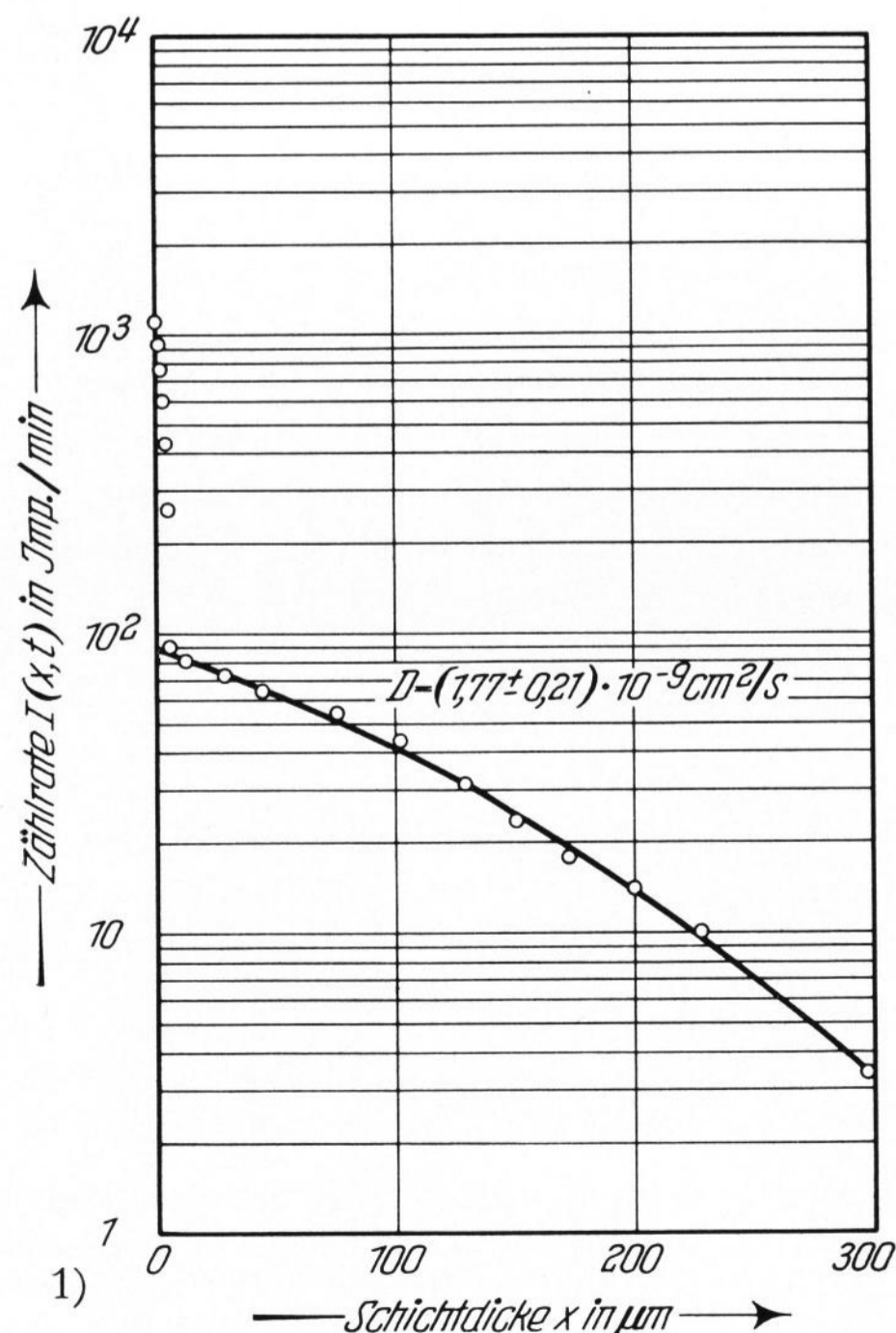


Bild 1.  $\gamma$ -Restaktivität der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Suprasil W,  $T = 320 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 5,7 \cdot 10^4 \text{ s}$ .

Die durchgezogene Kurve entspricht der Maschinennäherung unter Vernachlässigung des Steilabfalls der Aktivität in den oberflächennahen Schichten.

Bild 2.  $\gamma$ -Restaktivität der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Suprasil W,  $T = 574 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t = 6 \cdot 10^2 \text{ s}$ .

Bild 3.  $\gamma$ -Restaktivität der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Suprasil W,  $T = 965^\circ\text{C}$ ,  $t = 3 \cdot 10^2 \text{ s}$ .

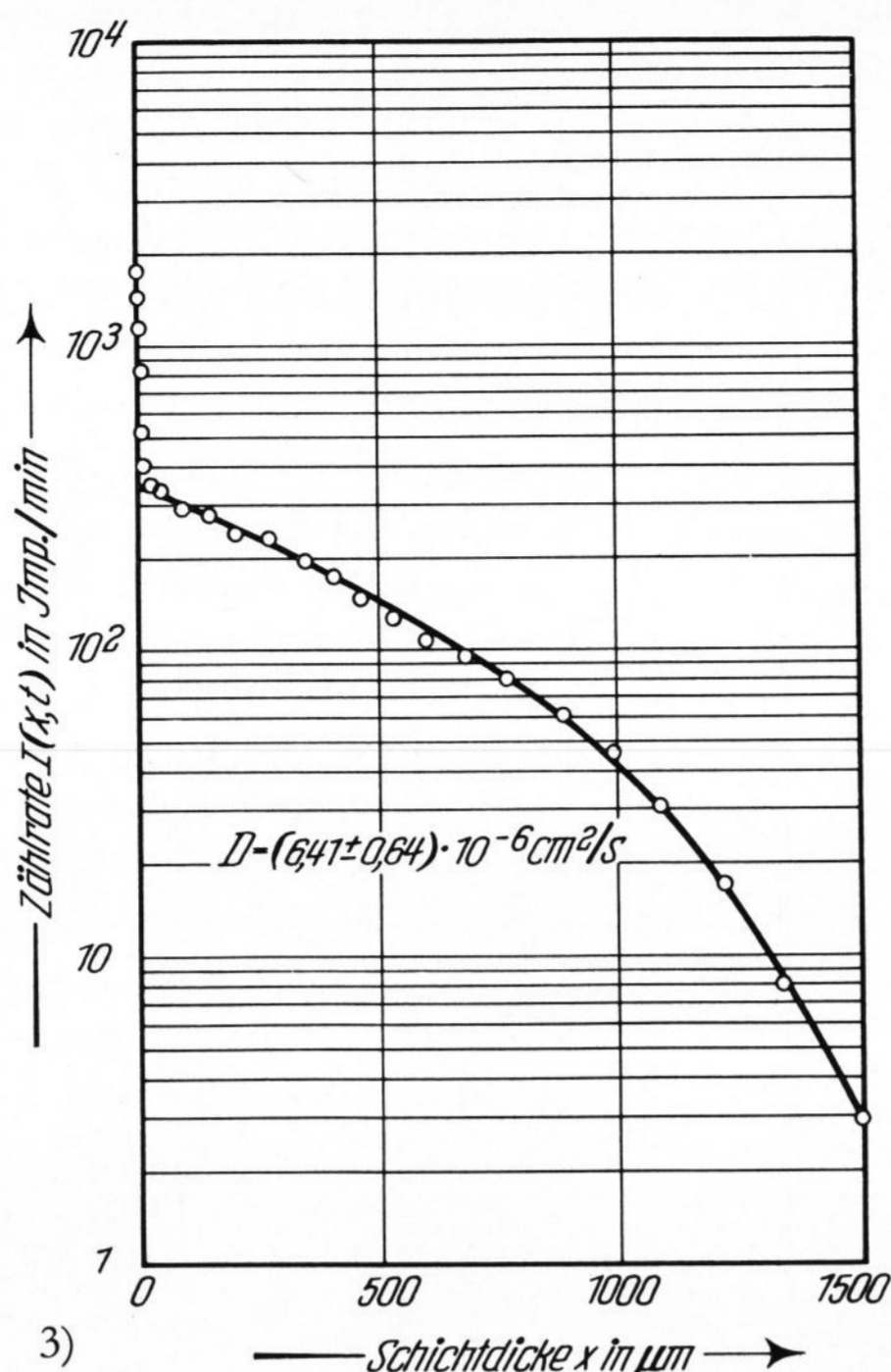
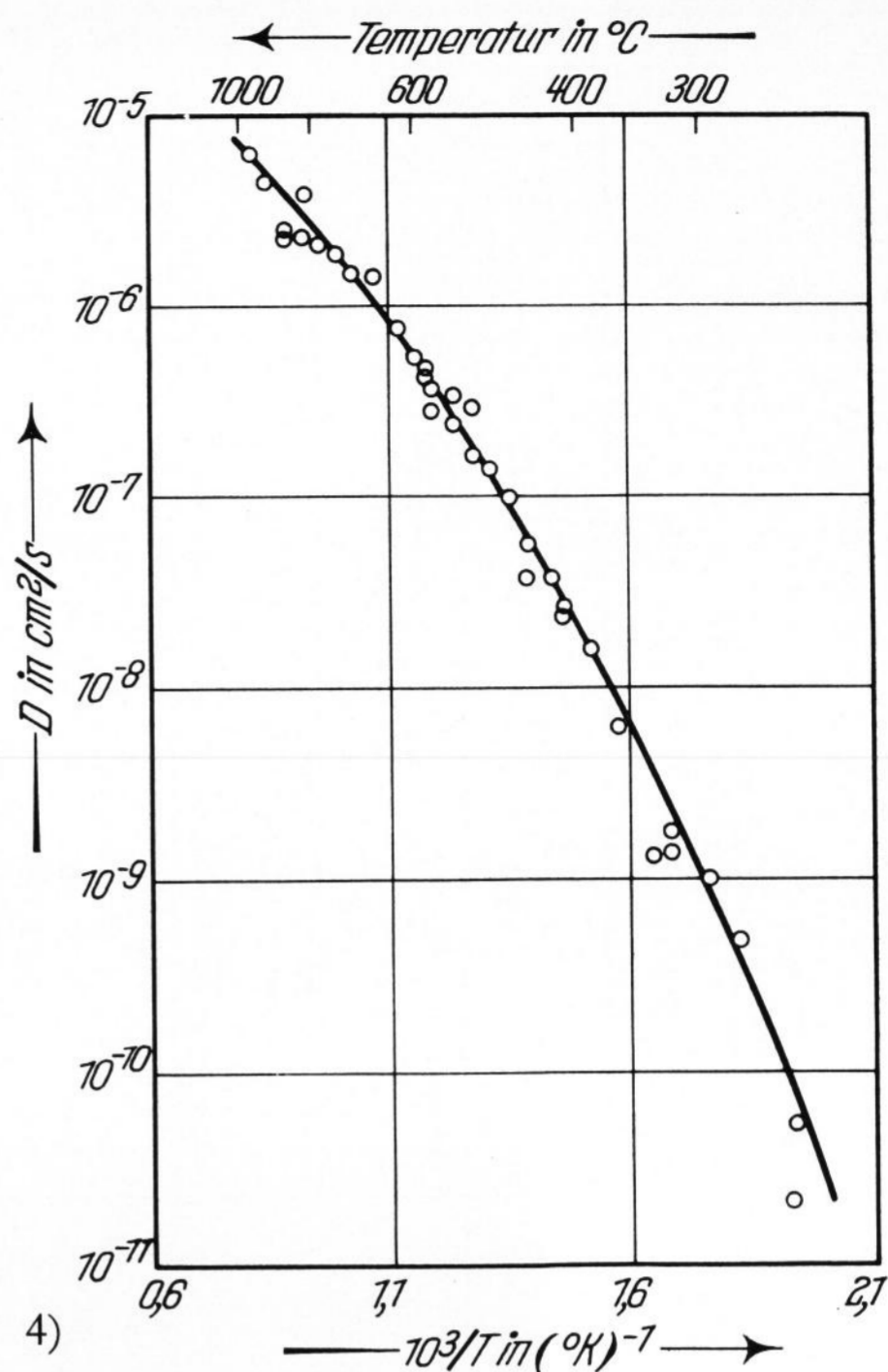


Bild 4. Temperaturabhängigkeit der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Suprasil W in der Form  $D = D_0 \exp[-Q/RT] \text{ cm}^2/\text{s}$ .



chung (4) beschreiben. Vernachlässigt man jedoch den Steilabfall der Aktivität in den oberflächennahen Schichten  $< 20 \mu\text{m}$ , so erhält man bei der Auswertung nach der Methode der kleinsten Quadrate folgende Parameter

$$\begin{aligned} I_\infty &= 33,5 \pm 1,6 \text{ Imp./min,} \\ I_0 &= 89,4 \pm 4,0 \text{ Imp./min,} \\ D &= (1,77 \pm 0,21) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Versuch bei } 320^\circ\text{C,} \\ &\text{Bild 1),} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_\infty &= 34,1 \pm 2,0 \text{ Imp./min,} \\ I_0 &= 199 \pm 6,0 \text{ Imp./min,} \\ D &= (4,18 \pm 0,26) \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Versuch bei } 574^\circ\text{C,} \\ &\text{Bild 2)} \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} I_\infty &= 33,2 \pm 5,3 \text{ Imp./min,} \\ I_0 &= 339 \pm 15 \text{ Imp./min,} \\ D &= (6,41 \pm 0,64) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Versuch bei } 965^\circ\text{C,} \\ &\text{Bild 3).} \end{aligned}$$

Für die Beurteilung der Versuche sind neben der Größe des Fehlers im D-Wert auch die Größen  $I_\infty$  und  $I_0$  mit Fehlergrenzen von Bedeutung, eine Angabe dieser Hilfsgrößen ist im allgemeinen jedoch nicht notwendig. Alle drei diskutierten Versuche sind (abgesehen vom Steilabfall in der Oberflächenschicht) über den ganzen Verlauf durch eindeutige Diffusionskoeffizienten beschreibbar. Dies kann einmal aus der Größe der Fehler, zum anderen aus der Größe des Wertes für den Nulleffekt geschlossen werden. Die Zerlegung der Probe und anschließende Messung wurden stets so weit durchgeführt, daß nur mehr der Nulleffekt zur Zählung gelangte. Dieser hatte unter den hier verwendeten experimentellen Bedingungen den Wert von etwa 33 Imp./min. Experimentell bestimmter und bei der Auswertung berechneter  $I_\infty$ -Wert stimmen bei den Beispielen in Bildern 1 bis 3 und auch bei den anderen Versuchen überein. Auf diese wichtige Frage der Eindeutigkeit des Diffusionskoeffizienten wird später nochmals eingegangen werden.

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der Untersuchung zwischen  $240$  und  $965^\circ\text{C}$  zusammen mit den Fehlerwerten. Die Fehler liegen im Mittel bei etwa  $\pm 15\%$ . Bild 4 zeigt das Arrhenius-Diagramm dieser Werte in der üblichen Darstellungsform  $\log D = f(1/T)$ , wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Es ergibt sich das für ein Glas bisher überraschende Ergebnis einer temperaturabhängigen Aktivierungsenergie. Das Arrhenius-Diagramm des Diffusionskoeffizienten läßt sich am besten durch eine gekrümmte Kurve darstellen. Leider sind die Einzelfehler und auch die Schwankungen der Punkte untereinander zu groß, als daß eine Entscheidung für die Annäherung dieser Messungen durch mehrere Geradenstücke getroffen werden könnte. Bei der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion an Infrasil [1, 2] war dies der Fall gewesen, da die Fehler und Schwankungen wesentlich kleiner waren (vgl. auch Abschnitt 2.3.).

Tabelle 1. Ergebnisse der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion an dem synthetischen Kieselglas Suprasil W

T in $^\circ\text{C}$	D in $\text{cm}^2/\text{s}$	$\pm \frac{\Delta D}{D} \cdot 100$ in %	T in $^\circ\text{C}$	D in $\text{cm}^2/\text{s}$	$\pm \frac{\Delta D}{D} \cdot 100$ in %
965	$6,41 \cdot 10^{-6}$	10	510	$2,99 \cdot 10^{-7}$	31
910	$4,53 \cdot 10^{-6}$	6,4	510	$1,66 \cdot 10^{-7}$	24
861	$2,42 \cdot 10^{-6}$	8,6	490	$1,40 \cdot 10^{-7}$	20
861	$2,38 \cdot 10^{-6}$	11	469	$1,05 \cdot 10^{-7}$	16
817	$2,30 \cdot 10^{-6}$	18	445	$5,64 \cdot 10^{-8}$	14
817	$3,41 \cdot 10^{-6}$	14	445	$3,77 \cdot 10^{-8}$	10
780	$2,12 \cdot 10^{-6}$	21	420	$3,76 \cdot 10^{-8}$	15
738	$1,91 \cdot 10^{-6}$	15	412	$2,55 \cdot 10^{-8}$	20
708	$1,40 \cdot 10^{-6}$	17	411	$2,58 \cdot 10^{-8}$	25
664	$1,38 \cdot 10^{-6}$	12	385	$1,63 \cdot 10^{-8}$	18
622	$7,69 \cdot 10^{-7}$	18	359	$6,28 \cdot 10^{-9}$	8,5
593	$5,30 \cdot 10^{-7}$	23	336	$1,30 \cdot 10^{-9}$	15
574	$4,18 \cdot 10^{-7}$	6,3	320	$1,41 \cdot 10^{-9}$	12
574	$4,44 \cdot 10^{-7}$	19	320	$1,77 \cdot 10^{-9}$	12
566	$2,83 \cdot 10^{-7}$	8,6	295	$1,09 \cdot 10^{-9}$	50
566	$3,39 \cdot 10^{-7}$	12	275	$4,88 \cdot 10^{-10}$	16
537	$2,44 \cdot 10^{-7}$	18	245	$2,12 \cdot 10^{-10}$	35
537	$3,45 \cdot 10^{-7}$	10	243	$5,28 \cdot 10^{-10}$	18

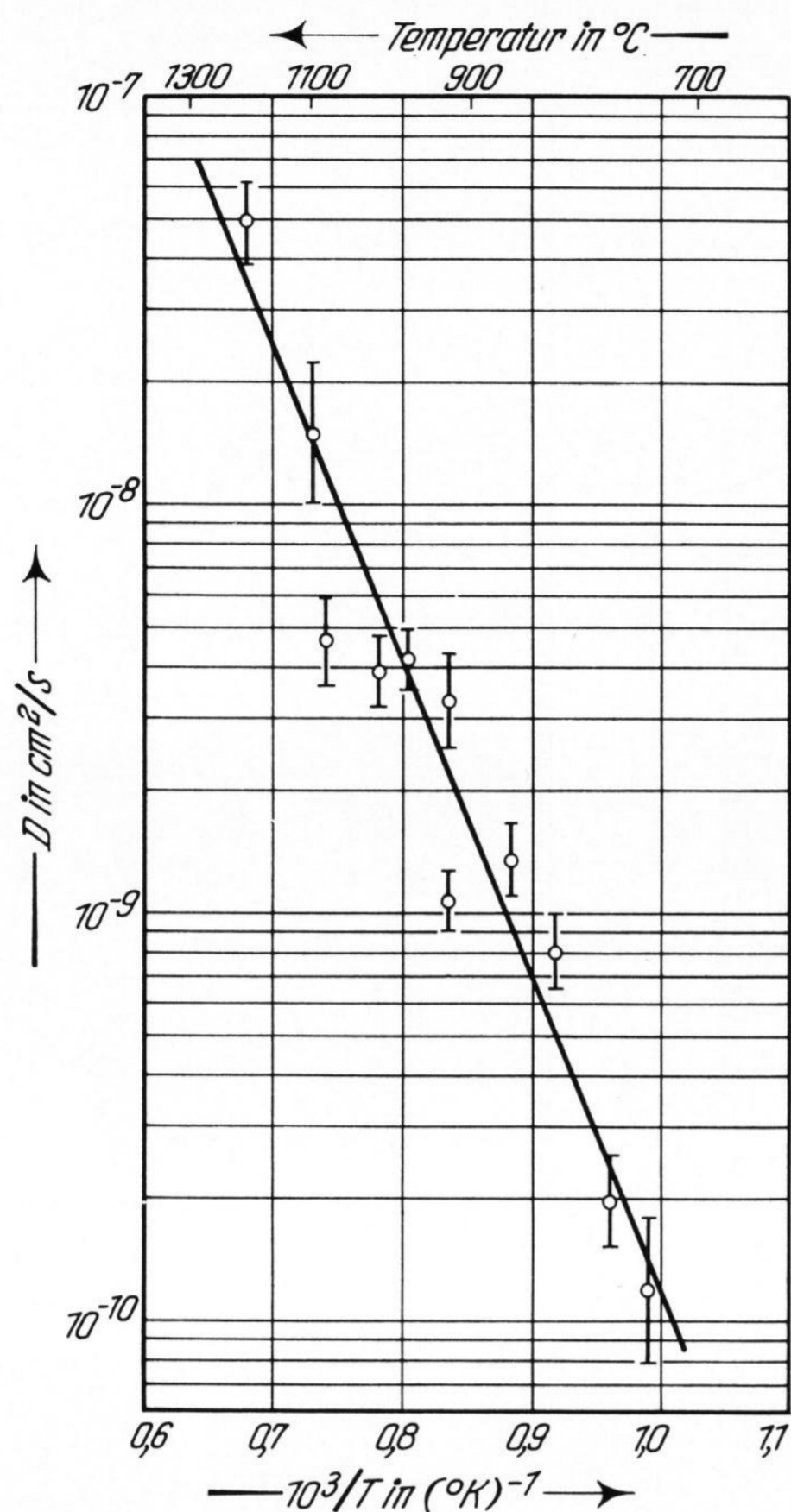


Bild 5. Temperaturabhängigkeit der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Suprasil I [3] mit eingezeichneten Fehlerbalken.

## 2.2. Ergebnisse an Suprasil I

In [3] war die  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion an dem stark wasserhaltigen synthetischen Kieselglas Suprasil I zwischen 740 und 1200 °C mitgeteilt worden. Die Auswertung der entsprechenden Versuche war zwar auch mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine erfolgt, eine genaue Angabe der Fehler war damals jedoch nicht möglich. Bild 5 zeigt daher nochmals das Arrhenius-Diagramm der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion an Suprasil I, diesmal jedoch zusammen mit den entsprechenden Fehlern als Balken eingezeichnet. Die Einzelfehler der Meßpunkte sind noch größer als bei Suprasil W, sie liegen im Mittel bei  $\pm 25\%$ . Dennoch verläuft die Arrhenius-Funktion z. T. noch außerhalb der Fehlerbalken. Dies deutet wohl auf eine von Probe zu Probe variierende Struktur dieses Kieselglases hin (vgl. Abschnitt 3.3.). Die in [3] angegebenen Werte  $D_0$  und  $Q$  der Arrhenius-Funktion haben folgende Fehler:

$$\text{Frequenzfaktor } D_0 = (5,94 \pm 2,07) \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$$

und

$$\text{Aktivierungsenergie } Q = 35,2 \pm 1,0 \text{ kcal/Mol.}$$

Auch bei Suprasil I trat ein steiler Oberflächenabfall der Aktivität auf, der sich dem Volumeneffekt überlagerte. Daß es sich dabei zumindest teilweise um einen echten Oberflächenprozeß handelte, konnte durch Autoradiografien nachgewiesen werden [3].

## 2.3. Ergebnisse an Infrasil

In [1, 2] war die Temperaturabhängigkeit der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Infrasil zwischen 170 und 1000 °C ange-

geben worden. DOREMUS [4] bezweifelt jedoch die Richtigkeit der beiden in der Arrhenius-Funktion gefundenen Anomalien mit Änderungen im Absolutbetrag des Diffusionskoeffizienten und in der Aktivierungsenergie. DOREMUS plädiert auf Grund von Leitfähigkeitsmessungen an einem ähnlichen Kieselglas (GE 204 von General Electric Company) für kontinuierliche Änderungen der Aktivierungsenergie. Dieser Punkt soll daher hier nochmals kurz diskutiert werden.

Die Auswertung der Diffusionsversuche war in [1, 2] auf grafischem Wege erfolgt. Nach der jetzt erfolgten Umstellung der Auswertung mit Hilfe eines Elektronenrechners wurden alle in [1, 2] angegebenen Ergebnisse nochmals auf diese objektive Art ausgewertet. Außerdem wurden weitere Versuche ausgeführt. Die Einzelfehler aller auftretenden Größen wurden bestimmt.

Die Bilder 6 und 7 zeigen zwei typische Diffusionsversuche bei den Temperaturen 421 und 700 °C. Die Auswerteparameter sind

$$I_\infty = 30,9 \pm 3,4 \text{ Imp./min,}$$

$$I_0 = 335 \pm 12 \text{ Imp./min,}$$

$$D = (3,16 \pm 0,25) \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Versuch bei 421 °C, Bild 6)}$$

und

$$I_\infty = 33,0 \pm 2,9 \text{ Imp./min,}$$

$$I_0 = 569 \pm 7,4 \text{ Imp./min,}$$

$$D = (5,94 \pm 0,18) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s} \text{ (Versuch bei 700 °C, Bild 7).}$$

Charakteristisch für alle Versuche an Infrasil ist das Fehlen eines Oberflächenprozesses, wie er sowohl an Suprasil W als auch an Suprasil I gefunden wurde. Die Fehler aller dieser Messungen liegen im Mittel bei  $\pm 5\%$ . Bereits in [2] war angedeutet worden, daß unterhalb etwa 600 °C bei Infrasil eine Überlagerung zweier verschieden schneller Diffusionsprozesse auftritt. Die Trennung dieser überlagerten Prozesse und die Diskussion der Ursachen für ihr Auftreten werden in [7] gegeben. Alle hier berücksichtigten Messungen sind entweder gar nicht oder nur unwesentlich durch diese Überlagerung gestört.

Im Intervall von 260 bis 1000 °C z. B. wurden insgesamt 54 Messungen ausgeführt (17 zwischen 600 und 1000 °C und 37 zwischen 260 und 570 °C). Die Ergebnisse lassen sich im Arrhenius-Diagramm weder durch eine Gerade, noch durch eine kontinuierlich gekrümmte Funktion wie in Bild 4 (Ergebnisse für Suprasil W) darstellen. Bei der Auswertung mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate erhält man bei zwei Geraden die kleinsten Fehler. Die Gleichungen lauten für den Bereich von 600 bis 1000 °C

$$D = 4,05 \cdot 10^{-2} \exp[-21,6 \text{ kcal}/RT] \text{ cm}^2/\text{s}$$

mit  $D_0 = (4,05 \pm 0,24) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $Q = 21,6 \pm 0,1 \text{ kcal/Mol}$  und für den Bereich von 260 bis 570 °C

$$D = 0,374 \exp[-25,8 \text{ kcal}/RT] \text{ cm}^2/\text{s}$$

mit  $D_0 = 0,374 \pm 0,019 \text{ cm}^2/\text{s}$  und  $Q = 25,8 \pm 0,1 \text{ kcal/Mol}$ .

Aus den Fehlergrenzen<sup>5)</sup> der Werte  $D_0$  und  $Q$  beider Gleichungen erkennt man, daß es sich bei der Auftra-

<sup>5)</sup> Die Fehlerberechnung [8] ist für Werte  $\leq \pm 10\%$  recht genau. Den Fehlerwerten entspricht eine statistische Sicherheit von 99%.

Bild 6.  $\gamma$ -Restaktivität der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Infrasil,  $T = 421^\circ\text{C}$ ,  $t = 9 \cdot 10^2 \text{ s}$ . Die durchgezogene Kurve entspricht der Maschinennäherung.

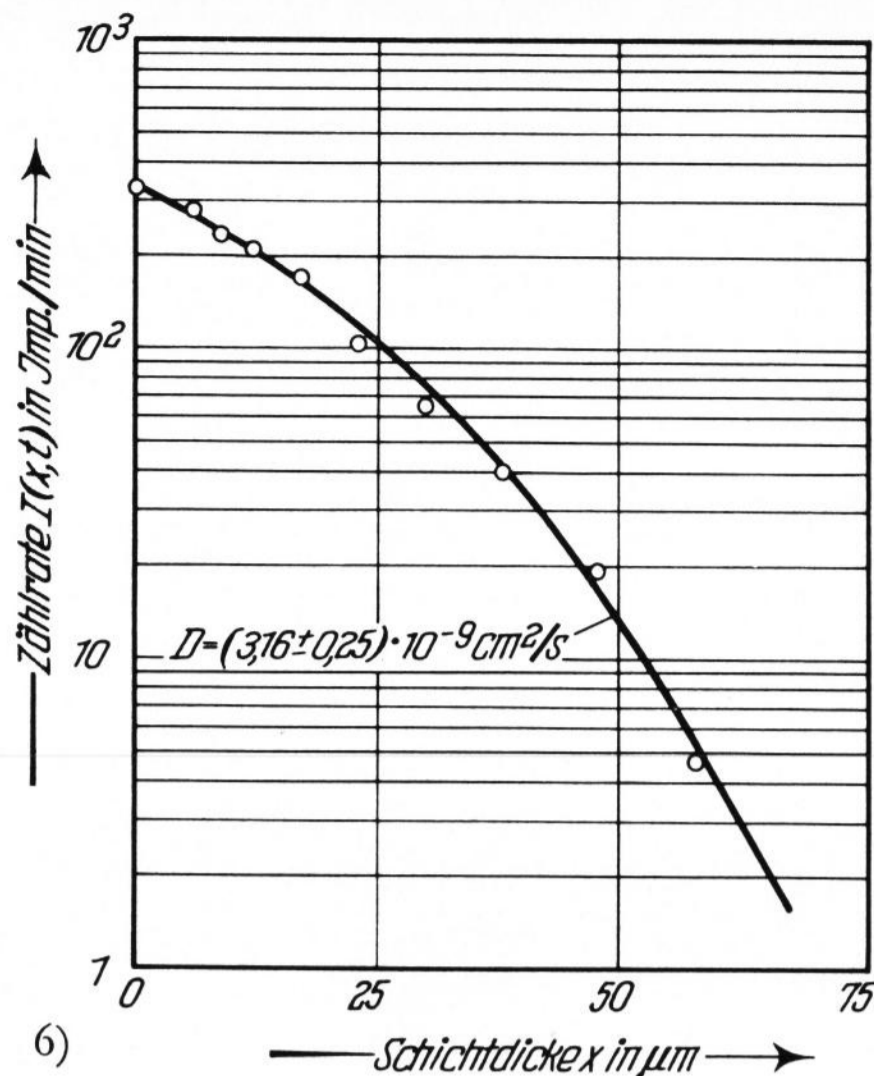
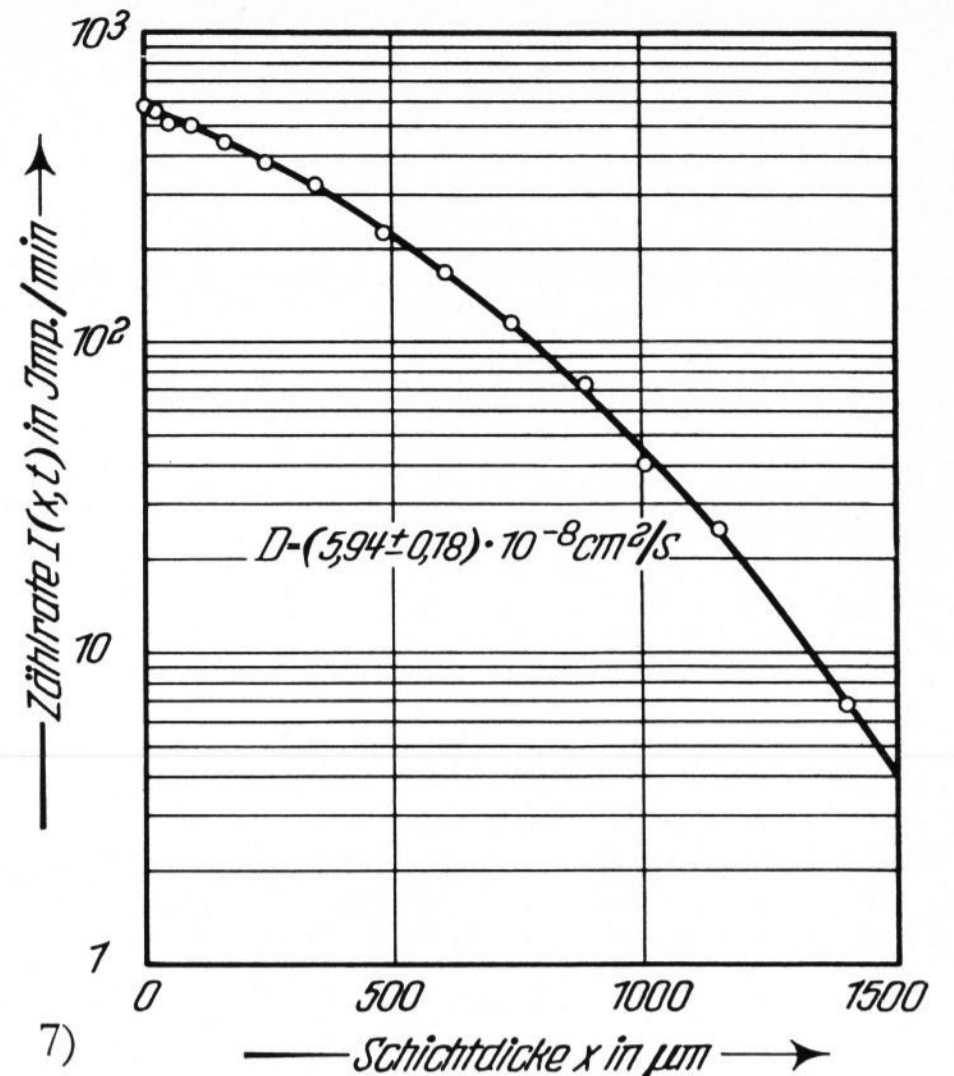


Bild 7.  $\gamma$ -Restaktivität der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Infrasil,  $T = 700^\circ\text{C}$ ,  $t = 2,7 \cdot 10^3 \text{ s}$ .



gung im Arrhenius-Diagramm wirklich um Geraden handelt (Verlauf über 2 bzw. 4 Größenordnungen zwischen 600 bis 1000 °C bzw. zwischen 260 bis 570 °C). Möglicherweise tritt im Bereich zwischen etwa 570 und 590 °C eher ein kontinuierlicher Übergang zwischen beiden Funktionen als eine Unstetigkeit auf, wie Messungen für diese Temperaturen andeuten. Das gleiche gilt auch für den Bereich um 250 °C.

Die Leitfähigkeitsmessungen von DOREMUS [4] wurden nur über einen verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich ausgeführt. Außerdem ist zu vermuten, daß auch in dem von DOREMUS verwendeten (aus Quarz erschmolzenen)  $\text{SiO}_2$ -Glas GE 204 ähnliche Anomalien auftreten, wie sie sich bei der Diffusion durch Überlagerung mehrerer Prozesse bemerkbar machen [7]. Eine Leitfähigkeitsmessung ist (wegen fehlender räumlicher Trennung auf der x-Achse) im Vergleich zur Diffusionsmessung zu einer Unterscheidung solcher Effekte grundsätzlich nicht geeignet. Sie liefert für eine feste Temperatur lediglich einen Pauschalwert. Dieser Gesichtspunkt ist für die hier durchgeführte Diskussion sicher sehr wichtig.

Früher [1, 2] hatten sich bei weniger Messungen und bei grafischer Auswertung die Werte  $3,44 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  und 21,1 kcal/Mol (zwischen 600 bis 1000 °C) bzw.  $0,398 \text{ cm}^2/\text{s}$  und 25,8 kcal/Mol (zwischen 260 bis 570 °C) für Frequenzfaktoren und Aktivierungsenergien ergeben. Die Werte stimmen mit den jetzt erhaltenen gut überein, wengleich auch den neuen Werten auf Grund der noch objektiveren und genaueren Charakterisierung mehr Vertrauen beizumessen ist.

Der Unterschied im Absolutbetrag des Diffusionskoeffizienten ist bei 573 °C durch einen Faktor 1,32 zu beschreiben, der Unterschied in den Aktivierungsenergien beträgt 4,2 kcal/Mol. Diese Werte liegen außerhalb der angegebenen Fehlergrenzen.

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1. Vergleich der verschiedenen Werte

Bild 8 enthält zum Vergleich die Ergebnisse an den Gläsern Suprasil W, Infrasil und Suprasil I. Bei etwa 1000 °C stimmen die Werte der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion für Infrasil und Suprasil W überein, mit fallender Tempera-

tur ist das Na in dem synthetischen Glas leichter beweglich als im aus Quarz erschmolzenen Infrasil. Zwischen 250 und 600 °C ist der Unterschied etwa eine Größenordnung. Suprasil I, die andere synthetische Qualität, zeigt — wie schon einleitend bemerkt — einen um mindestens 4 Größenordnungen niedrigeren Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu Infrasil und damit auch zu Suprasil W. Erstaunlich ist der außerordentlich große Unterschied zwischen den beiden aus  $\text{SiCl}_4$  synthetisierten  $\text{SiO}_2$ -Gläsern.

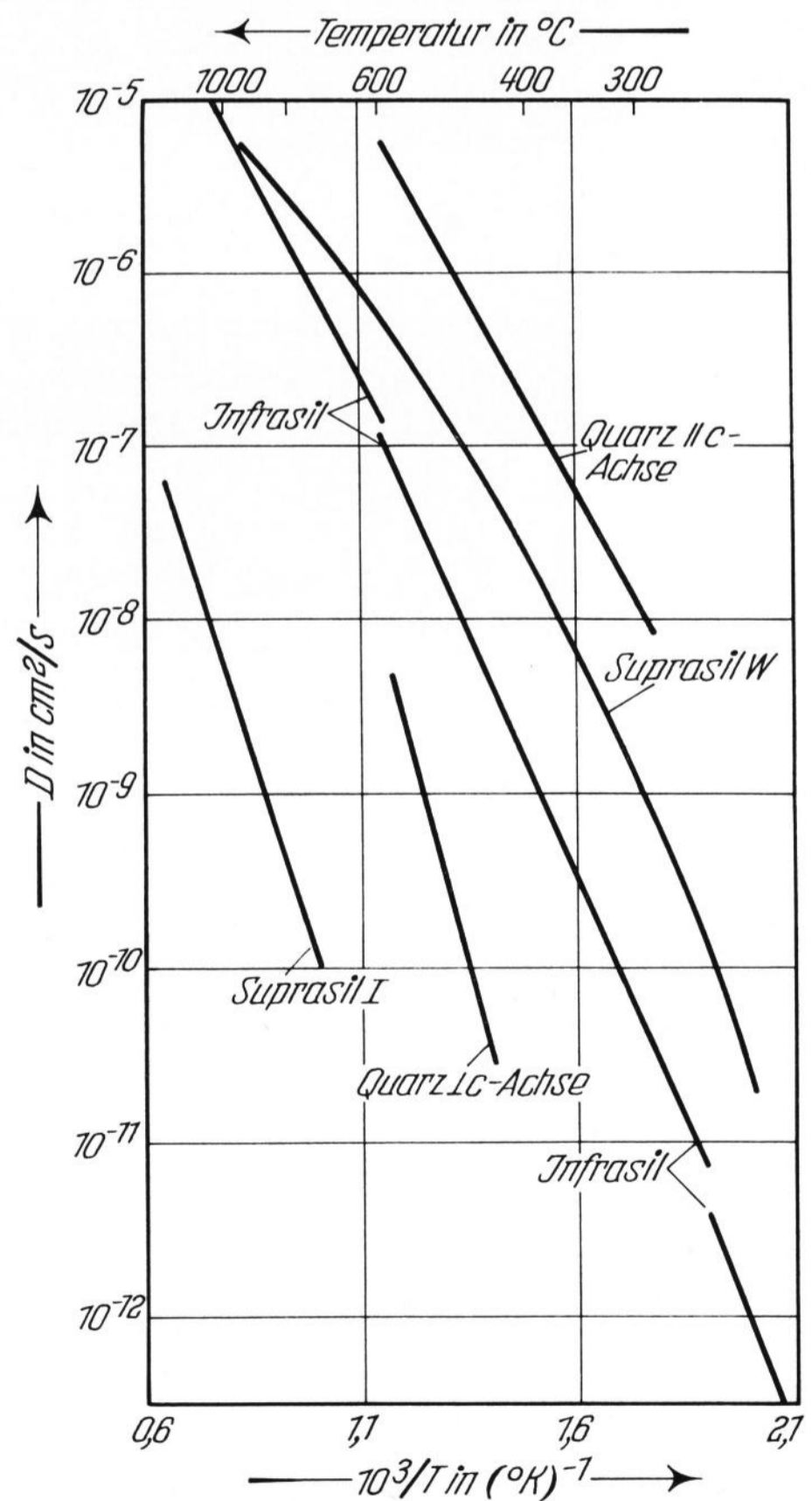


Bild 8. Vergleich der Ergebnisse an Suprasil W mit denen an Infrasil [1, 2], Suprasil I [3] und Quarz parallel und senkrecht zur c-Achse [9].

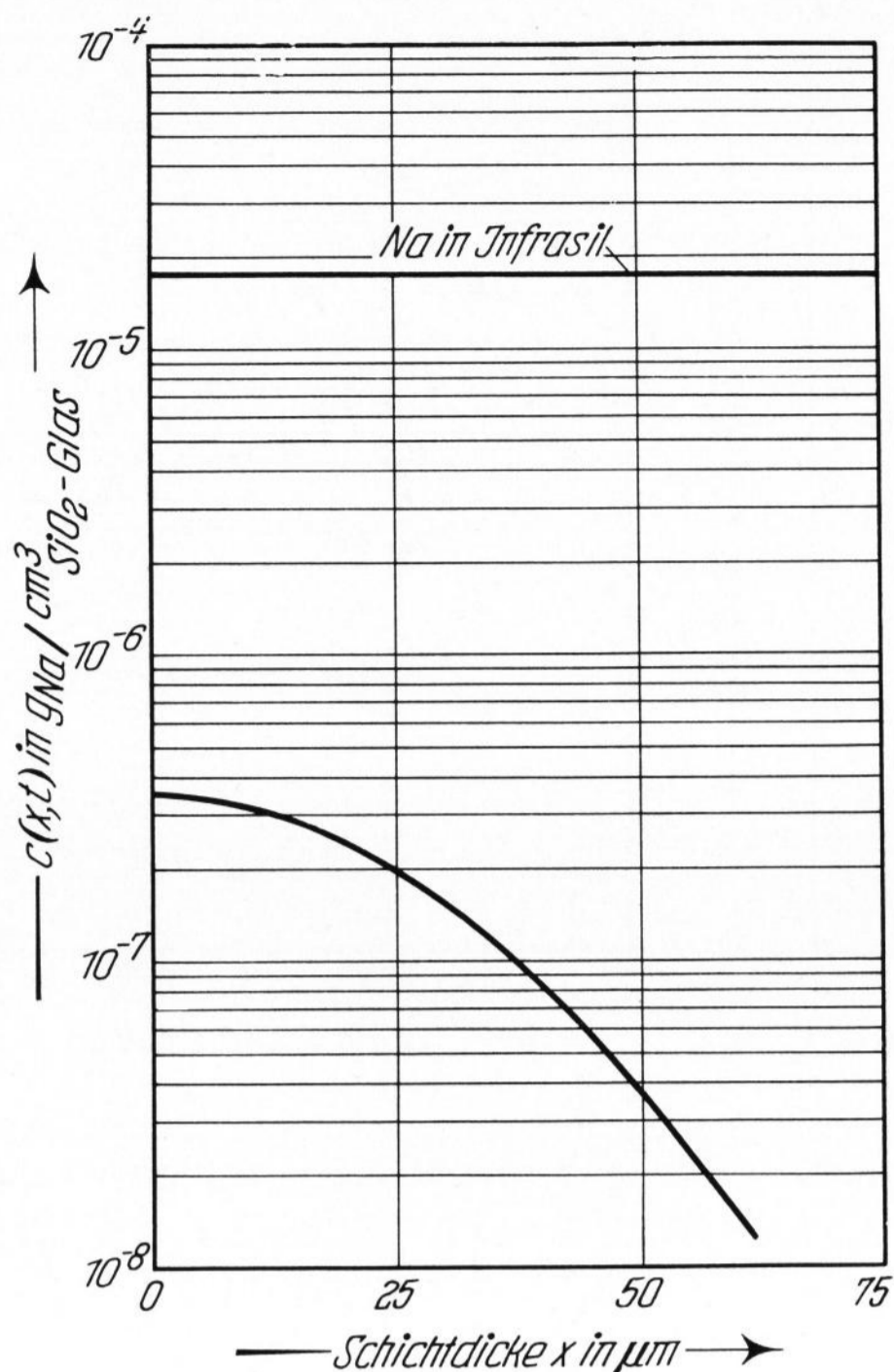


Bild 9. Konzentrationsprofil der  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Infrasil, Versuch bei  $421^\circ\text{C}$  (vgl. Bild 6).

Flächenbelegung mit aktiver Substanz etwa  $10^{-9}\text{ gNa/cm}^2$ .

Weiterhin in Bild 8 eingezeichnet sind zwei Kurven für die  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in kristallinem Quarz in den Richtungen parallel bzw. senkrecht zur c-Achse [9]. Der Na-Diffusionskoeffizient in dem aus Quarz erschmolzenen Infrasil liegt etwa in der Mitte zwischen den Kurven parallel bzw. senkrecht zur c-Achse.

### 3.2. Mechanismus der $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Infrasil

Im Vergleich zu den Arbeiten [1 bis 3] ist nunmehr der genaue (aktivierungsanalytisch bestimmte) Na-Gehalt der untersuchten Gläser bekannt. Der Zusammenhang zwischen der Menge der einwandernden Teilchen und dem bereits im Glas vorhandenen Gehalt an Na soll zunächst im Falle des Infrasilglases diskutiert werden.

In [2] war gezeigt worden, daß die  $^{22}\text{Na}$ -Diffusion in Infrasil eine Grenzstellung zwischen den Ergebnissen an Gläsern aus dem binären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  und Gläsern aus dem ternären System  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  einnimmt. Daraus und aus der Forderung nach Erhaltung der Elektroneutralität auch auf kleinstem Raum beim Einwandern eines Ions in das Glas war ein Austausch  $^{22}\text{Na}^+$  gegen  $\text{Na}^+$  aus dem Glas als wahrscheinlich angenommen worden. Gleichzeitig war das Mitwirken zweiwertiger Erdalkalien (am Beispiel des Ca) und von Sauerstoffionen ausgeschlossen worden. DOREMUS [4] konnte auf Grund von Leitfähigkeits- und Elektrolyseversuchen zeigen, daß sich die relativen Beweglichkeiten von Na, Li und K in  $\text{SiO}_2$ -Glas bei  $380^\circ\text{C}$  wie  $1:0,15:<0,002$  verhalten. Von Wichtigkeit in diesem Zusammenhang ist auch eine kürzlich erschienene Arbeit von STERN [10]. Der Austausch von Na-Ionen aus einem  $\text{SiO}_2$ -Glas (GE 204) mit Ag-Salzschnmelzen läuft bei  $570^\circ\text{C}$  genau im Verhältnis 1:1 ab, erst bei  $890^\circ\text{C}$  konnte ein den 1:1-Austausch übersteigendes Einwandern von  $\text{Ag}^+$ -Ionen aus der Schmelze in das Glas

festgestellt werden (vielleicht unter Mitwirkung von  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  oder  $\text{O}^{2-}$ -Ionen). Bei  $570^\circ\text{C}$  ist der Austausch von  $\text{Ag}^+$  gegen  $\text{Li}^+$  oder  $\text{K}^+$  vernachlässigbar gering im Vergleich zu  $\text{Na}^+$ . Damit ist die Art des Austausches bei diesen Tracerdiffusionsversuchen gesichert: Das  $^{22}\text{Na}^+$ -Ion aus der Tracerschicht wandert unter Ersatz eines normalen  $\text{Na}^+$ -Ions in das Kieselsglas ein. Dies gilt zumindest für niedrigere Temperaturen.

In dem hier untersuchten Infrasil sind  $8,1\text{ ppm Na}$  enthalten. Auf die Oberfläche wurde ein Tropfen mit der Gesamtmenge an Na von etwa  $10^{-9}\text{ g}$  (vgl. Abschnitt 1.2.) aufgebracht, bei einer Fläche des Tropfens von etwa  $1\text{ cm}^2$  entspricht dies einer Flächenbelegung von  $\approx 10^{-9}\text{ gNa/cm}^2$ . Bild 9 enthält am Beispiel des Versuches bei  $421^\circ\text{C}$  (vgl. Bild 6) den wahren Verlauf der durch Diffusion in der Probe erzeugten  $^{22}\text{Na}$ -Konzentration im Vergleich zur im Glas als Verunreinigung enthaltenen Na-Konzentration. Auch wenn nicht alle Na-Plätze an dem Austausch teilnehmen (die Elektrolyseversuche von DOREMUS [4] sprechen für die Teilnahme aller Na-Ionen), liegt die  $^{22}\text{Na}$ -Konzentration noch um mehr als eine Größenordnung niedriger als die von vornherein enthaltene Na-Konzentration.

Bild 9 zeigt den Endzustand des Diffusionsprozesses. Damit ist zwar noch nicht gesichert, daß der Austausch zu allen Zeiten reibungslos ablaufen kann. Bild 10 enthält aber den Nachweis, daß dies sogar noch für Zeiten  $\ll t$  (in diesem Fall betrug die Diffusionszeit  $9 \cdot 10^2\text{ s}$ ) der Fall ist. Selbst bei einer sehr kurzen Diffusionszeit von  $1\text{ s}$  läge der Wert der Oberflächenkonzentration  $c(0,t)$  (entsprechend Gleichung (3) für  $x=0$ ) noch unter dem im Glas enthaltenen Na-Gehalt. Damit ist auch gezeigt, daß die Anfangsbedingung (vgl. Gleichung (2)) einer dünnen Schicht erfüllt ist.

Diese Überlegungen decken sich auch mit den experimentellen Befunden an Infrasil. Die Ergebnisse hängen nicht davon ab, welche Tracermenge auf die Oberfläche aufgebracht worden war. Versuche mit Tropfen verschiedener Aktivitäten (also verschiedener Zählraten) ergaben im Rahmen des Fehlers gleiche Ergebnisse. Damit kann auch eine Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten ausgeschlossen werden. Oberflächenprozesse wurden an Infrasil ebenfalls nicht beobachtet.

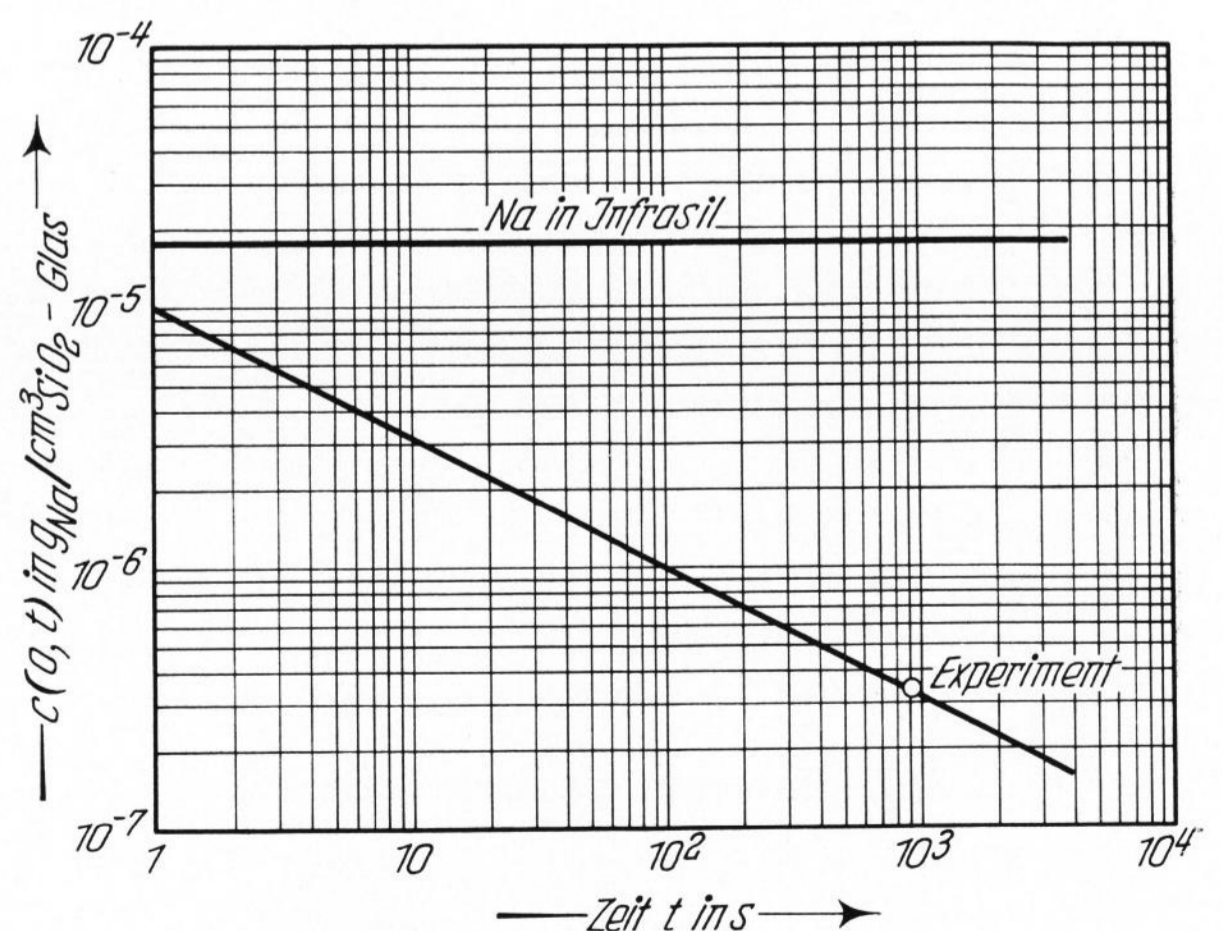


Bild 10. Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration  $c(0,t)$  von der Diffusionszeit im Vergleich zur im Glas enthaltenen Na-Konzentration. Infrasil, Versuch bei  $421^\circ\text{C}$  (vgl. Bilder 6 und 9).

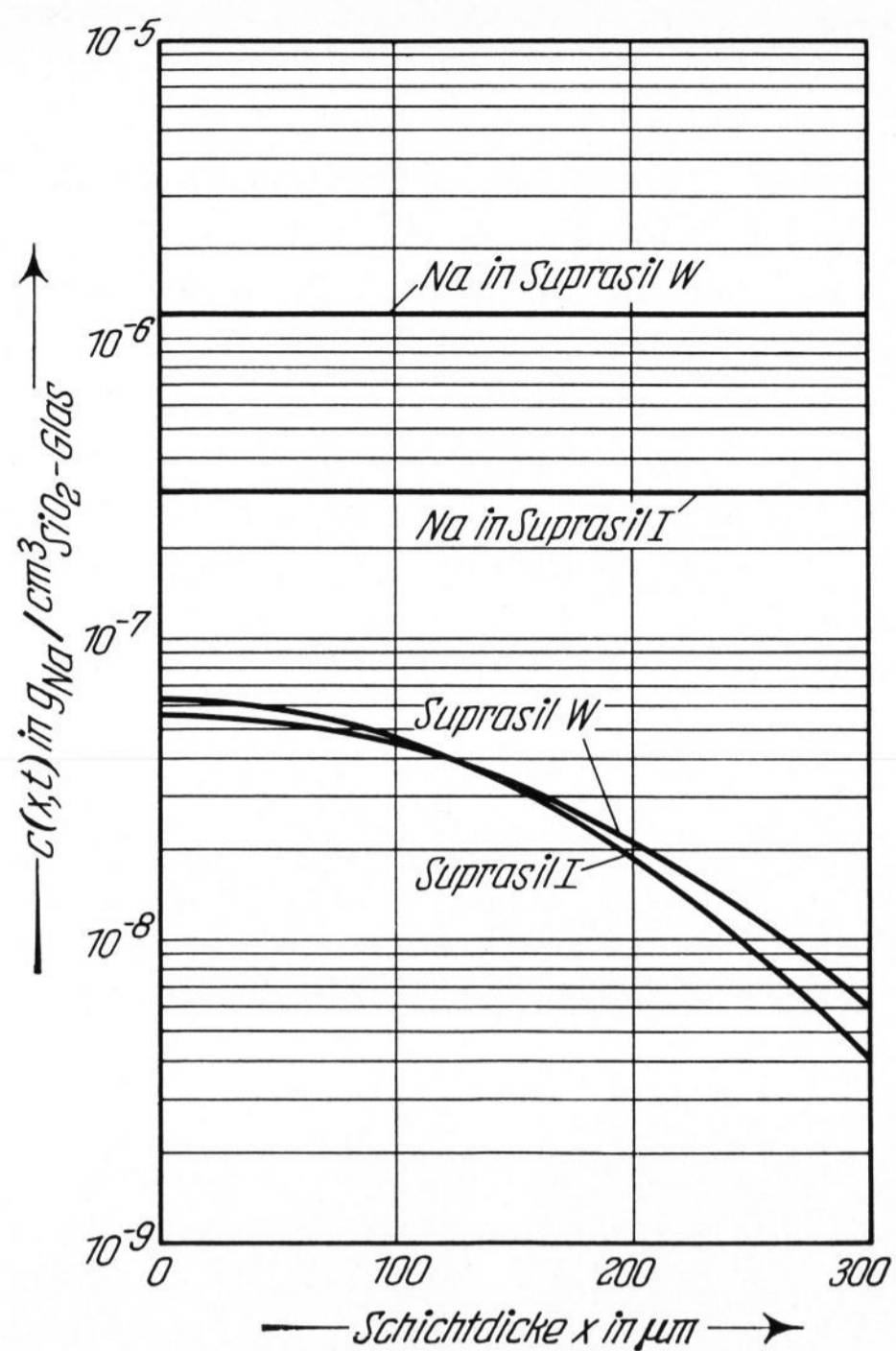


Bild 11. Konzentrationsprofile der <sup>22</sup>Na-Diffusion in Suprasil W (Versuch bei 320 °C, vgl. Bild 1) und Suprasil I (Versuch bei 768 °C).

Dies gilt bei Infrasil für Versuche bei allen Temperaturen aus dem untersuchten Intervall 170 bis 1000 °C, wobei mit steigender Temperatur wegen Zunahme des Diffusionskoeffizienten die Bedingung für das mögliche Auftreten einer Störung im Diffusionsprozeß immer unkritischer wird.

### 3.3. Mechanismus der <sup>22</sup>Na-Diffusion in Suprasil W und Suprasil I und Ursache des Oberflächenprozesses

Suprasil W und Suprasil I unterscheiden sich von Infrasil durch Herstellung und Gehalt an Spurenverunreinigungen. Suprasil W enthält < 0,1 ppm H<sub>2</sub>O und ≈ 240 ppm Cl, Suprasil I hat ≈ 650 ppm H<sub>2</sub>O und ≈ 60 ppm Cl. Demgegenüber enthält Infrasil ≤ 2 ppm H<sub>2</sub>O und ≈ 45 ppm Cl. Die für diese Diskussion wichtigen Na-Gehalte der untersuchten Proben sind (in ppm): 0,55 (Suprasil W), 0,14 (Suprasil I) und 8,1 (Infrasil).

Bild 11 zeigt den wahren Verlauf der <sup>22</sup>Na-Konzentration bei der Flächenbelegung von 10<sup>-9</sup> g<sub>Na</sub>/cm<sup>2</sup> für Suprasil W (Versuch bei 320 °C, vgl. Bild 1) und für einen Versuch an Suprasil I bei der Temperatur 768 °C (D = 1,97 · 10<sup>-10</sup> cm<sup>2</sup>/s, t = 4,23 · 10<sup>5</sup> s) im Vergleich zu den ursprünglich in diesen Gläsern enthaltenen Na-Konzentrationen. Der Endzustand der Diffusion liegt auch hier noch deutlich unter dem vor der Diffusion enthaltenen Na-Spiegel. Welches Verhalten ergibt sich jedoch in diesem Fall bei Variation der Diffusionszeit?

Bild 12 zeigt die Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration c(0,t) von der Diffusionszeit. Nimmt man auch für diese Gläser wie beim Infrasil wieder einen Austausch <sup>22</sup>Na<sup>+</sup> gegen <sup>23</sup>Na<sup>+</sup> im Glas an, erhält man bei beiden Versuchen Störungen an der Oberfläche. Bei Suprasil W beträgt die Anlaufzeit t<sub>A</sub> etwa 10<sup>2</sup> s, bei Suprasil I ist t<sub>A</sub> sogar > 10<sup>4</sup> s. Anders ausgedrückt bedeutet dies eine Verletzung der Anfangsbedingung für

eine „momentane Quelle“ entsprechend Gleichung (2). Für kleine Zeiten kann nicht sofort alles aktive Material am Austausch teilnehmen, es bleibt an der Oberfläche zurück. Ein Teil nimmt überhaupt nicht an der Reaktion teil (man kann es nach der Diffusionsglühung durch Reinigen der Probenoberfläche entfernen, dies konnte experimentell nachgewiesen werden), der Rest lagert sich in oberflächennahen Schichten < 10 bis 20 µm an (vielleicht als neutrales <sup>22</sup>NaCl) und ergibt den in den Bildern 1 bis 3 bei Suprasil W und auch bei Suprasil I nachgewiesenen Oberflächeneffekt. Wie nach Bild 12 zu erwarten, ist dieser Einfluß bei Suprasil I wesentlich stärker als bei Suprasil W. Will man dennoch zumindest annähernd unter den in Gleichung (2) angegebenen Anfangs- und Randbedingungen arbeiten, muß die Diffusionszeit t ≥ t<sub>A</sub> sein, wie dies bei beiden in Bild 12 aufgeführten Beispielen etwa der Fall ist. Weiterhin muß mit möglichst niedriger Flächenbelegung des aktiven Materials gearbeitet werden, um die Störungen von Anfang an zu vermindern.

Natürlich können Diffusionsversuche unter diesen Umständen nie so genau sein wie an Infrasil, bei dem diese Effekte überhaupt nicht auftreten. Während die Fehler im Diffusionskoeffizienten bei Infrasil im Mittel bei ± 5% lagen, sind sie bei Suprasil W bei ± 15% und bei Suprasil I sogar bei ± 25%. Weitere Schwankungen können zusätzlich noch (insbesondere bei Suprasil I) aus strukturellen Inhomogenitäten in bezug auf die gleichmäßige Verteilung der Spurenelemente resultieren.

Auffällig ist weiterhin der große Unterschied von 4 bis 5 Größenordnungen zwischen den beiden synthetischen Kieselgläsern. Allein aus dem Unterschied der für die Diffusion möglichen Na-Plätze, der nach den Na-Gehalten der Gläser den Faktor 4 beträgt, kann dies nicht erklärt werden. Es ist zu vermuten, daß der hohe H<sub>2</sub>O-Gehalt von Suprasil I auch die Struktur dieses Glases beeinflusst. Möglicherweise ist in Suprasil I der Austausch <sup>22</sup>Na<sup>+</sup> gegen <sup>23</sup>Na<sup>+</sup> nur von geringerer Bedeutung. Vielleicht ist der Mechanismus des Austausches als Wechselwirkung mit dem hohen H<sup>+</sup>-Gehalt gegeben, zumindest wird die Struktur dieses Glases

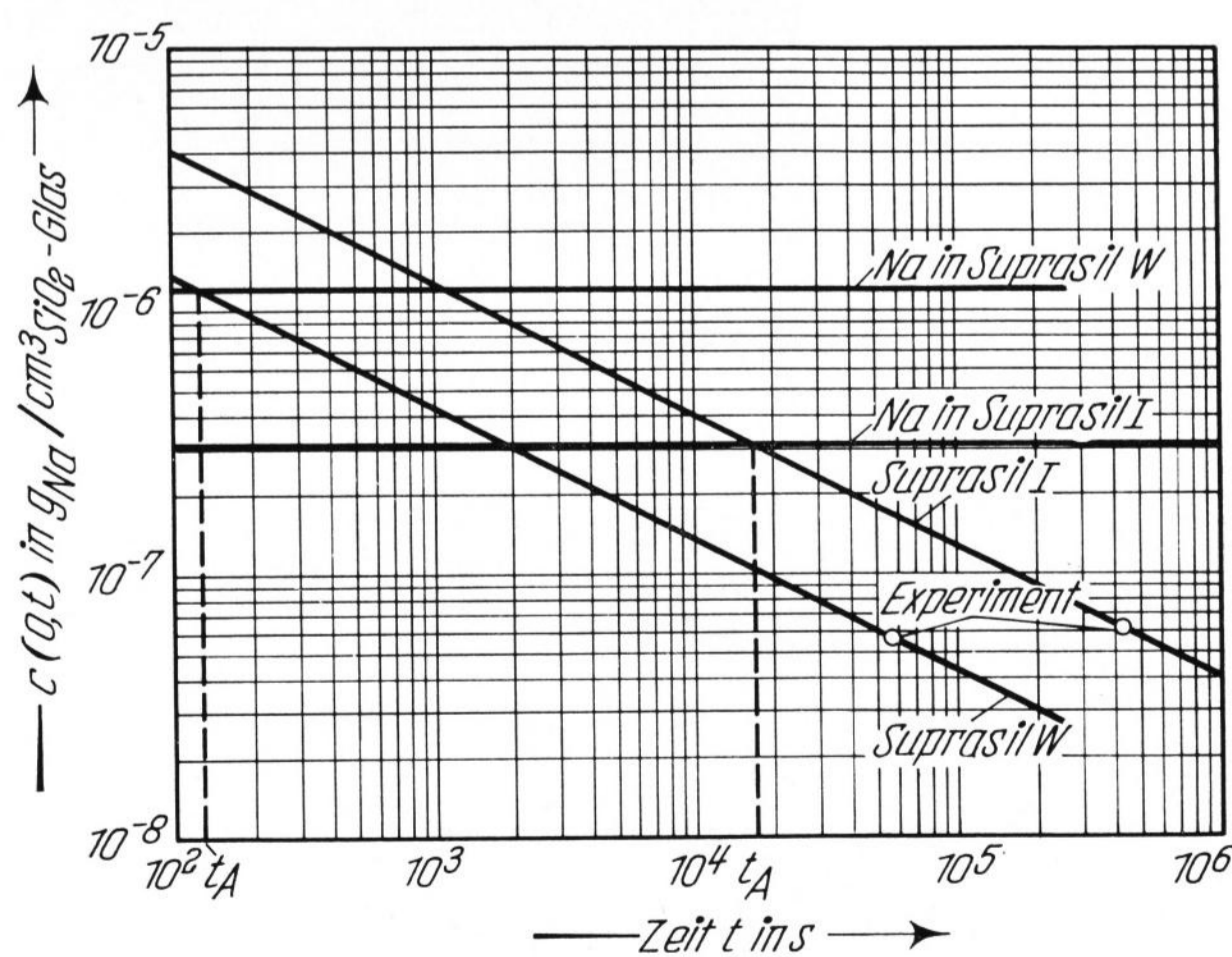


Bild 12. Abhängigkeit der Oberflächenkonzentrationen c(0,t) von der Diffusionszeit im Vergleich zu den in den Gläsern enthaltenen Na-Konzentrationen an Suprasil W (Versuch bei 320 °C, vgl. Bilder 1 und 11) und an Suprasil I (Versuch bei 768 °C, vgl. Bild 11).

Die Anlaufzeiten t<sub>A</sub> betragen bei Suprasil W 1,3 · 10<sup>2</sup> s und bei Suprasil I 1,7 · 10<sup>4</sup> s.

durch den hohen OH<sup>-</sup>- und damit H<sup>+</sup>-Gehalt bestimmt. Dafür spricht, daß die hier ermittelte Na-Beweglichkeit in derselben Größenordnung liegt wie die „Wasser“-diffusion in SiO<sub>2</sub>-Glas, bei der H<sup>+</sup>-Ionen sicher auch eine entscheidende Rolle spielen [11]. Ein weiterer Unterschied zwischen beiden synthetischen Gläsern ist die Tatsache, daß bei Suprasil I zumindest ein Teil des an der Oberfläche verbliebenen <sup>22</sup>Na-Gehaltes entlang der Oberfläche selbst wandert. Dies wurde in [3] durch Autoradiografien nachgewiesen. Bei Suprasil W ist dieser Nachweis nicht eindeutig gelungen.

Die letzte, noch zu diskutierende Frage ist die nach der Ursache für die Krümmung der Arrhenius-Funktion des <sup>22</sup>Na-Diffusionskoeffizienten in Suprasil W, vgl. Bild 4. Es gibt zwei Möglichkeiten: Entweder handelt es sich ähnlich wie bei Infrasil um einen Diffusionseffekt, der in diskreten Temperaturbereichen Übergänge aufweist, die aber auf Grund der zu großen Schwankungen nicht analysiert werden können. Oder die Krümmung der Funktion ist durch eine echte Temperaturabhängigkeit der Aktivierungsenergie bedingt. Als Beispiel kann man dazu eine Arbeit von BARR, MORRISON und SCHROEDER [12] anführen, die bei der Cl-Selbstdiffusion in NaCl-Kristallen einen ähnlichen Effekt fanden, den sie als Überlagerung von Diffusionsströmen über Einfach- bzw. Doppelleerstellen erklärten. Ein Leerstellenmechanismus ist für die Na-Diffusion in SiO<sub>2</sub>-Glas jedoch wesentlich unwahrscheinlicher als ein indirekter Zwischengittermechanismus, wie bereits in [2] für Infrasil diskutiert worden war. Vorläufig kann also noch keine Antwort auf die Frage nach den Ursachen für die Krümmung gegeben werden. Natürlich kann man die Funktion durch weitere Glieder linearisieren; dies würde jedoch rein formal sein und noch keinen physikalischen Sinn haben.

Obwohl bei Suprasil W der Na-Diffusionskoeffizient eine wesentlich größere Schwankung aufweist als bei Infrasil, sind doch (abgesehen vom Oberflächeneffekt) alle Versuche durch eindeutige Diffusionskoeffizienten zu beschreiben, im Gegensatz zu Infrasil, bei dem unterhalb 600 °C überlagerte Diffusionsprofile auftreten können [7]. Dies ist ein strukturell wichtiges Ergebnis, da Infrasil aus Quarz, Suprasil W jedoch aus SiCl<sub>4</sub> hergestellt wurde. Suprasil W zeigt zudem noch einen z. T. deutlich höheren Diffusionskoeffizienten als Infrasil. Beide Gläser sind H<sub>2</sub>O-arm, möglicherweise wird dieser

Unterschied durch den sehr viel höheren Cl-Gehalt von Suprasil W bedingt.

#### 4. Schlußbetrachtung und Zusammenfassung

An dem wasserarmen synthetischen Kieselglas Suprasil W, das nach aktivierungsanalytischen Untersuchungen des verwendeten Stückes 0,55 ppm Na enthält, wurde zwischen 240 und 965 °C die <sup>22</sup>Na-Diffusion mit Hilfe einer  $\gamma$ -Restaktivitätsmethode untersucht. Das Arrhenius-Diagramm des erhaltenen Diffusionskoeffizienten läßt sich nur durch eine gekrümmte Funktion darstellen. Die Ursache für diese Krümmung läßt sich noch nicht angeben. Der Mechanismus der Na-Diffusion kann, wie bei dem ebenfalls wasserarmen (aus Quarz erschmolzenen, 8,1 ppm Na enthaltenden) Infrasil, in einem Austausch <sup>22</sup>Na<sup>+</sup> aus dem Tracer gegen <sup>23</sup>Na<sup>+</sup> aus dem Glas gesehen werden, während bei dem stark wasserhaltigen synthetischen Suprasil I (0,14 ppm Na) möglicherweise auch eine Wechselwirkung mit H<sup>+</sup>-Ionen auftritt.

Bei Suprasil W und Suprasil I, nicht aber bei Infrasil, tritt bei allen Temperaturen neben dem durch einen eindeutigen Diffusionskoeffizienten beschreibbaren Volumeneffekt ein Steilabfall der Aktivität in oberflächennahen Schichten < 10 bis 20  $\mu$ m auf. Ein Absolutvergleich der <sup>22</sup>Na-Konzentration im Tracer mit den in den Gläsern von vornherein vorhandenen Na-Konzentrationen ergibt, daß bei Infrasil selbst für sehr kurze Diffusionszeiten bereits vollständiger Austausch an der Oberfläche möglich ist. Bei Suprasil W und in noch stärkerem Maße bei Suprasil I ist dieser Austausch nicht sofort vollständig möglich; überschüssiges <sup>22</sup>NaCl kann sich dadurch in einer durch Schleifen und Polieren gestörten Oberflächenschicht des Glases anlagern und ergibt den genannten Steilabfall in der Aktivität. Verminderung der dadurch bedingten Störungen und damit Verminderung des Fehlers im Diffusionskoeffizienten kann durch die experimentelle Bedingung  $t \gg t_A$  ( $t_A$  = Anlaufzeit) und durch Arbeiten mit möglichst geringer Tracerkonzentration erfolgen.

Weitere systematische Untersuchungen über diesen Oberflächeneffekt sind wünschenswert.

Der Autor dankt Herrn Prof. Dr. A. DIETZEL für Diskussionen, Herrn Dr. G. TOMANDL für die Überlassung des Rechenprogrammes und Herrn D. SCHIRDEWAHN für experimentelle Hilfe.

#### 5. Literatur

- [1] FRISCHAT, G. H.: Einfluß der  $\alpha$ - $\beta$ -Quarzumwandlung auf die <sup>22</sup>Na-Diffusion in SiO<sub>2</sub>-Glas. *Naturwiss.* **54** (1967) S. 561–562.
- [2] FRISCHAT, G. H.: Sodium diffusion in SiO<sub>2</sub> glass. *J. Amer. Ceram. Soc.* **51** (1968) S. 528–530.
- [3] FRISCHAT, G. H.: Beweglichkeit von Natriumionen in synthetischem Quarzglas. *Z. angew. Phys.* **25** (1968) S. 163–166.
- [4] DOREMUS, R. H.: Electrical conductivity and electrolysis of alkali ions in silica glass. *Physics Chem. Glasses* **10** (1969) S. 28–33.
- [5] FRISCHAT, G. H. und OEL, H. J.: Eine Restaktivitätsmethode zur Bestimmung von Selbstdiffusionskoeffizienten in Festkörpern. *Z. angew. Phys.* **20** (1966) S. 195 bis 201.
- [6] JOST, W.: *Diffusion in solids, liquids, gases.* New York: Academic Press 1952. S. 17.
- [7] FRISCHAT, G. H.: Anomalous diffusion behaviour of sodium in SiO<sub>2</sub> glass. *Physics Chem. Glasses* (In Vorbereitung).
- [8] TOMANDL, G.: (In Vorbereitung.)
- [9] FRISCHAT, G. H.: Tracer diffusion of sodium in the c-axis direction of quartz. *Phys. status solidi* **35** (1969) (Im Druck).  
FRISCHAT, G. H.: Natrium-Tracerdiffusion in Quarzkristallen senkrecht zur c-Achse. *Phys. status solidi* (In Vorbereitung).
- [10] STERN, K. H.: Ion diffusion into fused silica from molten salts. *J. phys. Chem.* **72** (1968) S. 2256–2259.
- [11] MOULSON, A. J. und ROBERTS, J. P.: Water in silica glass. *Trans. Faraday Soc.* **57** (1961) S. 1208–1216.
- [12] BARR, L. W., MORRISON, J. A. und SCHROEDER, P. A.: Anion diffusion in crystals of NaCl. *J. appl. Phys.* **36** (1965) S. 624–631. (49745)