

bei allen Flaschen gleich war. Außerdem waren die Wandstärkenunterschiede wesentlich geringer und betragen $5,2 \pm 1,0$ mm. Der Streubereich ist bei diesem Versuch um etwa 35% geringer als bei den Versuchen vom ersten Bild. Aus diesen Versuchen kann demnach gefolgert werden, daß für Hohlglasbehälter mit homo-

gener Spannungsverteilung und nicht zu großen Wandstärkenunterschieden eine Verkürzung der Durchwärmzeit erfolgen kann. Gemäß den durchgeführten Versuchen ist eine nahezu hyperbolische Abhängigkeit zwischen der Verweilzeit im Wasserbecken und der Höhe der Abschrecktemperatur vorhanden.

Schrifttum

- [1] Normentwurf DIN 52321 (Juli 1962): Prüfung von Glas. Abschreckversuch für Hohlglaskörper, insbesondere Behälterglas (Temperaturunterschied unter 100 Grad). Mit Erläuterungen von O. VINZ. Einsprüche bis 31. Januar 1963. Berlin und Köln: Beuth-Vertr. 1962.
- [2] VINZ, O.: Über den Einfluß wiederholter Temperaturwechselbeanspruchung auf die Abschreckfestigkeit von Glaskörpern. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 201–206.
- [3] LEHNERT, L. H.: Über die Spannungsprüfung von Hohlglasgefäßen. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 176–179. (39512)

DK 666.11.01:539.4:620.193.4:546.33-128:546.11-128

Der Einfluß der Wasserstoffionen auf die Festigkeit und chemische Beständigkeit des Glases

VON ALFRED SENDT, Düsseldorf-Gerresheim

(Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der AG der Gerresheimer Glashüttenwerke, vorm. Ferd. Heye, Düsseldorf-Gerresheim)

(Eingegangen am 30. August 1963)

Die Festigkeitssteigerung des Glases nach dem Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff ist in umfangreichen Meßreihen näher untersucht worden. Sie ist auf zwei grundsätzlich verschiedene Ursachen zurückzuführen. Während die eine der Verminderung der statischen Ermüdung zuzuschreiben ist, wird die andere im Zusammenhang mit der Erniedrigung des Transformationsbereiches durch Wasserstoffionen diskutiert. Es wird darauf eingegangen, wie diese Erniedrigung verstanden werden kann. Der Verbesserung der chemischen Widerstandsfähigkeit durch den Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff liegen ebenfalls mehrere Ursachen zugrunde, die im einzelnen diskutiert und erläutert werden.

Zur Verbesserung der mechanischen Festigkeit und chemischen Widerstandsfähigkeit des Glases behandelt man in der Praxis häufig Glasgegenstände nach der Verformung mit Schwefeldioxyd, gasförmigem Chlorwasserstoff oder auch mit Ammoniumsalzdämpfen. Der primäre Vorgang bei der Einwirkung dieser Substanzen besteht in dem Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff, wobei im Falle des Schwefeldioxyds der notwendige Wasserstoff der Luftfeuchtigkeit entstammt. Das ist besonders von R. W. DOUGLAS und M. A. ISARD [1] gezeigt worden. Man erhält so eine Anreicherung von Wasserstoffionen in der Glasoberfläche, die sich infolge nachfolgenden Wasseraustritts in eine an Trennstellen verarmte Schicht umwandeln kann. Da diese Schicht mit Kieselsäure angereichert ist, sollte sie einen geringeren Ausdehnungskoeffizienten besitzen und in der Oberfläche Druckspannungen aufweisen, mit denen die Festigkeitssteigerung erklärt werden könnte. Die Erhöhung des Kieselsäuregehaltes in der Oberfläche würde auch eine verbesserte chemische Beständigkeit verständlich machen.

Diese Deutung ist aber nicht so offensichtlich, wie es auf den ersten Blick scheinen mag. H. TOBER [2] hatte bereits darauf hingewiesen, daß die Behandlung mit Schwefeldioxyd in der Oberfläche Zugspannungen ergibt, die nicht von einer ganz außen liegenden, sehr schmalen Druckspannungszone induziert werden. Die Breite der Zugspannungszone ist gegenüber dem Tempern um den Transformationsbereich sehr stabil. Die Spannung läßt sich durch normale Kühlung nicht abbauen. Über die Ursache ihrer Entstehung ist an früherer Stelle berichtet worden [3]. Sie steht im Zusammenhang mit dem Ausdehnungsverhalten des Glases im Mischgebiet Natrium-Wasserstoff, wobei man rein formal das Wasserstoffion als Alkaliion auffassen kann. Es hatte sich gezeigt, daß das Wasserstoffion außerordentlich fest im Glase gebunden ist und die Geschwindigkeit

des Platzwechsels Natriumion-Wasserstoffion bestimmt. Daraus wird die große Beständigkeit der Zugspannungszone auch bei höheren Temperaturen verständlich.

In gleicher Weise wie die Ursache der Festigkeitssteigerung wird auch die oben erwähnte Verbesserung der chemischen Widerstandsfähigkeit problematisch, da die bisher zur Erklärung herangezogene Verarmung an Trennstellen und die damit verbundene Kieselsäureanreicherung in Widerspruch zu den Zugspannungen stehen. — Die im folgenden beschriebenen Messungen sind als Beitrag zur Klärung dieser Probleme zu verstehen.

1. Festigkeit

1.1. Herstellung der Prüfstäbe

Alle Festigkeitsuntersuchungen sind an Glasstäben durchgeführt worden, die sich im Laboratorium relativ leicht und gut reproduzierbar herstellen lassen.

Tabelle 1 enthält die Synthese der verwendeten Gläser.

Ein Schema der Apparatur zum Ziehen der Glasstäbe bringt Bild 1. Das Glas wurde in einem elektrisch beheizten Platintiegel ① von 5 cm Durchmesser und 5 cm Höhe eingeschmolzen. Im Boden des Tiegels befand sich eine Öffnung von 1 cm Durchmesser, aus der das Glas maschinell nach unten abgezogen wurde. Die Gleichmäßigkeit der Stabdurchmesser hängt in erster Linie von einer gleichmäßigen Temperatur des ausfließenden Glases ab. Eine ausreichende Temperaturkonstanz war in dem kleinen Tiegel nicht ganz einfach zu verwirklichen, da in dem Maße, wie das Glas unten abgezogen wurde, neues Glas im Tiegel eingeschmolzen werden mußte. Um die dadurch gegebene Temperaturstörung so gering wie möglich zu halten, wurde das einzuschmelzende Glas in Form eines Streifens ② eingebracht, der durch einen elektrischen Ofen ③ oder Gas-

flammen vorgeheizt wurde. Der Glasstreifen ruhte dabei mit konstantem Gewicht auf Platindrähten ④, die im oberen Teil des Tiegels angebracht waren. Das konstante Gewicht wurde dadurch erreicht, daß das Gegen- gewicht ⑤ zum Glasstreifen aus einem Wasserbehälter bestand, der nach dem Prinzip kommunizierender Röhren soviel Wasser verlor, wie dem Gewicht des ab- geschmolzenen Glases entsprach. Der Glasstreifen tauchte so immer gleich tief in das Glasbad ein, so daß dessen

deshalb für die weiteren Untersuchungen notwendig, während des Ziehprozesses jede Berührung der Stäbe innerhalb der Prüflänge zu vermeiden. Um dies zu er- reichen, wurde die Ziehmaschine statt der Rollen mit einem Kettenpaar ⑦ ausgerüstet, auf dem im Abstand von 10 cm Greifer ⑧ befestigt waren, so daß der ausge- zogene Glasstab nur in diesen Abständen berührt wurde. Die Berührungsstelle blieb als Eindruck in die noch weiche Glasmasse weiterhin erkennbar. Nur die zwi-

Tabelle 1. Synthesen der verwendeten Gläser
M: Angaben in Mol-Prozenten G: Angaben in Gewichtsprozenten

Glas		SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	ZnO	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	Rb ₂ O	Cs ₂ O
Fourcaultglas 1839 NK 40	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	—	13,8	—	—	—
	G	72,2	—	0,2	0,05	8,5	4,5	—	—	—	14,5	—	—	—
NK 31	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	—	10,4	3,4	—	—
	G	70,9	—	0,2	0,05	8,3	4,4	—	—	—	10,7	5,4	—	—
NK 22	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	—	6,9	6,9	—	—
	G	69,4	—	0,2	0,05	8,2	4,3	—	—	—	7,0	10,8	—	—
NK 13	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	—	3,4	10,4	—	—
	G	68,5	—	0,2	0,05	8,0	4,3	—	—	—	3,4	15,5	—	—
NK 04	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	—	—	13,8	—	—
	G	67,0	—	0,2	0,05	7,9	4,2	—	—	—	—	20,6	—	—
LN 13	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	3,4	10,4	—	—	—
	G	73,5	—	0,2	0,05	8,6	4,6	—	—	1,9	11,1	—	—	—
LN 22	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	6,9	6,9	—	—	—
	G	75,0	—	0,2	0,05	8,8	4,7	—	—	3,6	7,6	—	—	—
LN 40	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	13,8	—	—	—	—
	G	78,0	—	0,2	0,05	9,2	4,9	—	—	7,6	—	—	—	—
Rubidiumglas	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	—	—	—	13,8	—
	G	56,0	—	0,1	0,05	6,6	3,5	—	—	—	—	—	33,7	—
Caesiumglas	M	70,6	—	0,1	0,02	8,9	6,6	—	—	—	—	—	—	13,8
	G	47,6	—	0,1	0,05	5,6	3,0	—	—	—	—	—	—	43,6
E-Glas	M	56,6	8,1	9,2	—	19,1	6,2	—	—	—	< 0,8	—	—	—
	G	54	9	15	—	17	4	—	—	—	< 1	—	—	—
AR-Glas	M	69,9	—	1,9	0,02	6,7	5,3	0,6	1,1	—	13,4	1,1	—	—
	G	69,0	—	3,2	0,05	6,0	3,5	1,6	1,5	—	13,5	1,7	—	—

Temperatur weitgehend konstant blieb. Das Einschmelzen von Scherben hatte keinen Zweck, da die Stäbe dabei blasig wurden. Von besonderer Bedeutung ist das Rohr aus Quarzglas ⑥. Es verhindert das Vorbeistreichen von Luft an der Glaszweifel und damit Temperaturveränderungen des ausfließenden Glases. Die Konstanz des Durchmessers konnte nach Anwendung dieser Vorsichtsmaßregeln über größere Längen auf 0,01 mm genau eingehalten werden. Im allgemeinen betrug die Dicke der Stäbe um 2,3 mm.

Zunächst wurden die Stäbe durch Rollenpaare ausgezogen. Die Berührung mit den Rollen der Ziehmaschine übte aber, wie sich bei den Festigkeitsmessungen zeigte, auf das heiße Glas einen sehr starken thermischen Schock aus. Eine Vergrößerung des Abstandes zwischen Platintiegel und Ziehmaschine, um das Glas kalt in die Rollen einlaufen zu lassen, war aus experimentellen Gründen nicht möglich. Der Glasstrang krümmt sich und zerbricht in den Rollen. Es war

schen diesen Eindrücken liegenden Teilstücke wurden für die Messungen benutzt.

1.2. Vorbehandlung der Prüfstäbe

Die mit der Ziehmaschine kontinuierlich hergestellten Glasstäbe wurden in Stücke von 10 cm Länge geschnitten. Bei beiden Ziehverfahren wurde grundsätzlich jede weitere Berührung der zu prüfenden Strecke der Stäbe vermieden. Die weitere Behandlung der Glasstäbe bestand darin, daß sie bei Temperaturen um den Transformationsbereich einer Schwefeldioxyd- atmosphäre ausgesetzt wurden. Dazu wurden sie in Gestelle aus hitzebeständigem Stahl so eingesetzt, daß eine Länge von 7 bis 8 cm unberührt blieb. Der Abstand der Schneiden beim Biegebruchversuch betrug aber nur 5,5 cm. Der belastete Teil des Glasstabes blieb also auf jeden Fall unverletzt, abgesehen von der Berührung mit den Rollen, wenn das Rollenziehverfahren angewendet wurde.

Die Gestelle kamen in einen Rohrofen und wurden dort auf 560 °C erhitzt. Gleichzeitig wurde ein Strom

werden, um die Ofenatmosphäre mit Feuchtigkeit anzureichern. Nach dem Abkühlen wurden die Stäbe dem Ofen entnommen und bis zu den bald folgenden Bruchversuchen im Exsikkator aufbewahrt.

Zu jeder Gruppe der behandelten Stäbe wurden Vergleichsgruppen zusammengestellt, die manuell und thermisch in genau der gleichen Weise vorbehandelt waren, ohne aber mit Schwefeldioxyd in Berührung zu kommen. Diese Maßnahme begann bereits unmittelbar nach dem Ziehen, wenn die Stäbe auf die gewünschte Länge geschnitten wurden. Es wurde immer ein Stab der mit Schwefeldioxyd zu behandelnden und der folgende Stab der Vergleichsgruppe zugeteilt. Die Gruppen waren also untereinander statistisch gleichwertig. Die Ofenatmosphäre für die Vergleichsgruppen bestand je nach den für die Schwefeldioxyd-Behandlung gewählten Versuchsbedingungen aus trockener oder feuchter Luft.

1.3. Meßverfahren

Da sich die Biegefestigkeit von Glasstäben experimentell wesentlich einfacher ermitteln läßt, als die Zugfestigkeit, wurde erstere als Prüfmethode gewählt.

Zuerst wurde für die Untersuchung eine handelsübliche Zerreißmaschine verwendet, deren Zugkraft über ein Stahlseil an eine Schneide herangeführt wurde, die die Mitte des Stabes belastete, der an beiden Enden ebenfalls auf Schneiden gelagert war.

Später wurden Festigkeitsmessungen im Vakuum erforderlich. Diese Aufgabe wurde durch die Notwendigkeit erschwert, die Stäbe vor dem Bruchversuch zur Entfernung der anhaftenden Wasserhaut auszuheizen. Gleichzeitig mußte ein zuverlässiger Vergleich der Festigkeit im Vakuum und in normaler Atmosphäre mit der gleichen Apparatur möglich sein. Deshalb wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine Apparatur entwickelt, mit der die Biegefestigkeit von Glasstäben sowohl unter normalem Luftdruck als auch im Vakuum gemessen werden konnte. Sie ist in Bild 2 prinzipmäßig dargestellt.

Das im Raum ① befindliche Öl kann durch Preßluft unter Druck gesetzt werden, wodurch der Metallbalg ② zusammengedrückt wird. Der Stempel ③ überträgt diese Bewegung auf eine Schneide ④. Beim Punkt ⑥ ist der Stempel mit einem zweiten Metallbalg ⑦ verbunden. Dieser Balg begrenzt den zu evakuierenden Raum gegen den Außenraum und läßt gleichzeitig eine Kraftübertragung ins Vakuum zu. Der Stempel endet bei ⑤ in einer weiteren Schneide. Die Rollen ⑧ tragen Gegenwichte, die den auf dem Metallbalg ruhenden Außen- druck kompensieren. Der Abstand der beiden Schneiden ④ und ⑤ ist so gewählt, daß sich die Schneide ④ in der Ebene der beiden Auflegeschniden ⑨ befindet, wenn dies für die Schneide ⑤ und die Auflegeschniden ⑩ ebenfalls zutrifft. Der Glasstab kann nun wahlweise auf den Schneiden ⑨ bzw. ⑩ gebrochen werden. Bei

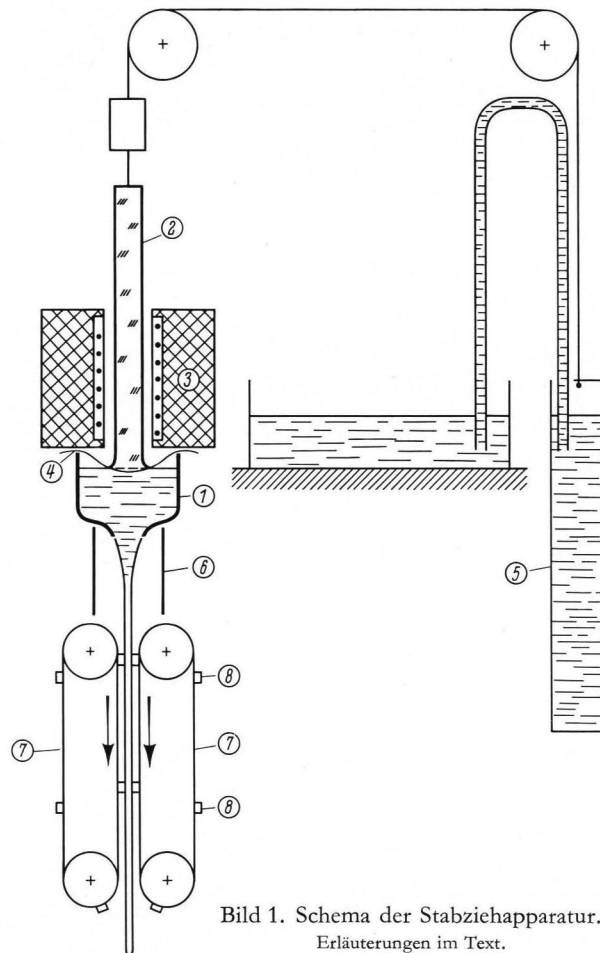


Bild 1. Schema der Stabziehapparatur.
Erläuterungen im Text.

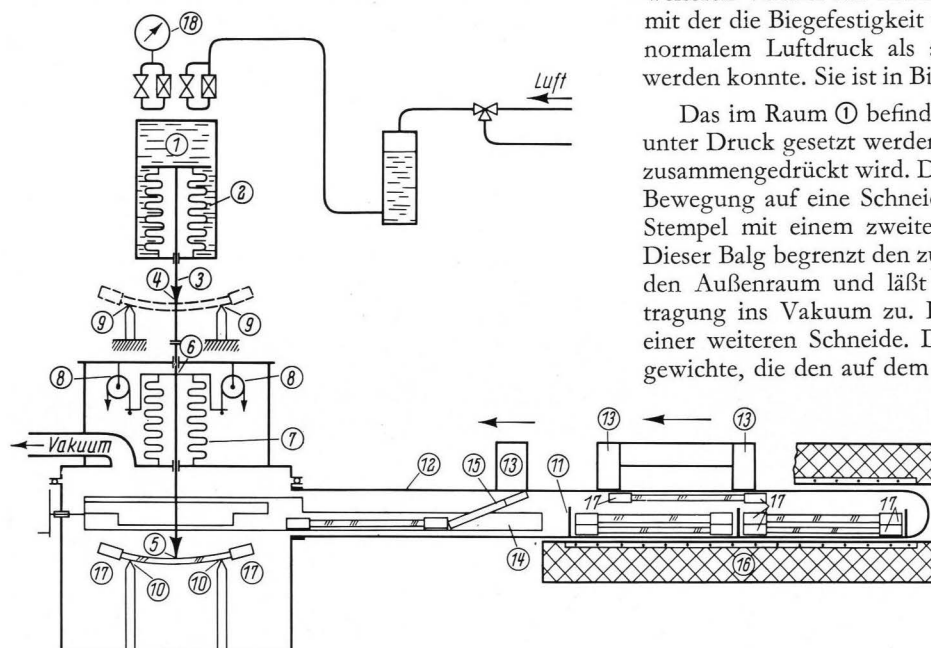


Bild 2. Schema der Apparatur zur Messung der Biegefestigkeit.
Erläuterungen im Text.

von Schwefeldioxyd und Luft durch den Ofen geleitet. Beide Gase konnten vorher durch Wasser geleitet

⑨ befindet sich der Stab an normaler Luft, bei ⑩ im Hochvakuum.

Die Festigkeitsmessungen im Hochvakuum verliefen folgendermaßen: Auf die Enden der Stäbe wurden zunächst Hülsen aus Weicheisen ⑦ aufgesteckt, die die Berührung der Glasstäbe miteinander verhindern sollten. Die Stäbe wurden dann in Aluminiumgestellen ⑩ übereinandergelagert und die Gestelle selbst in das zu evakuierende Glasrohr ⑫ eingeschoben. Durch entsprechend angeordnete Magnete ⑬ konnten die Stäbe mit Hilfe der Eisenhülsen einzeln aus den Gestellen herausgenommen und auf die untere Hälfte eines der Länge nach durchgetrennten Glasrohres ⑭ gelegt werden. Dieses Glasrohr trug zwei Blattfedern im Abstand der beiden Eisenhülsen der Stäbe (in Bild 2 nicht gezeichnet), auf denen die Glasstäbe bei der Übergabe abrollen konnten, ohne Gefahr zu laufen, an der Kante des Rohres ⑭ verletzt zu werden. Mit dem Stab ⑮, der im oberen Teil aus Eisen, im unteren Teil aus Messing bestand, wurden die Glasstäbe dann bis zum Anschlag vorgeschoben und durch eine Drehung der Unterlage auf die Schneiden gerollt.

Durch eine entsprechende Gestaltung des Innenrohres ⑭ war auch bei evtl. ungleichmäßigem Abrollen eine Berührung mit der Glaskante und so eine Verletzung der Glasstäbe ausgeschlossen. Eine Drehung des Innenrohres in entgegengesetzter Richtung hob ein Blechstück (in Bild 2 nicht gezeichnet) an, das, wenn notwendig, Bruchstücke von den Schneiden abwarf. — Zum Ausheizen der Stäbe konnte der Ofen ⑯ über das Glasrohr ⑫ geschoben werden.

Die Belastung der Stäbe war dem Öldruck im Raum ① proportional und konnte am Manometer ⑰ abgelesen werden. Die Eigenelastizität der Metallbälge trägt bei den Festigkeitsmessungen ebenfalls zum Druckanstieg des Manometers bei. Um diesen Einfluß für den Vergleich der Biegefestigkeit an normaler Luft mit der im Hochvakuum konstant zu halten, wurde auch während der Messungen an Luft evakuiert.

Evakuiert wurde mit einer Quecksilberdiffusionspumpe. Zwischen Pumpe und Apparatur befand sich eine Kühlfalle zum Ausfrieren der Dämpfe. Der Enddruck betrug etwa 10^{-5} Torr.

Für die Festigkeitsuntersuchungen im Vakuum wurden vier einander statistisch gleichwertige Gruppen gebildet. Zwei Gruppen wurden mit Schwefeldioxyd behandelt; die beiden anderen machten die gleiche Temperatur- und Feuchtigkeitsbehandlung ohne Schwefeldioxyd durch. Je eine der behandelten bzw. unbehandelten Gruppen wurde in gleicher Weise im Vakuum zerbrochen, die andere an Luft, so daß man ihre Biegefestigkeit streng miteinander vergleichen konnte. Infolge der stark streuenden Festigkeitswerte mußten große Stückzahlen geprüft werden, um zu statistisch einwandfreien Ergebnissen zu kommen. Daher war die Apparatur so eingerichtet, daß sich jeweils 80 Stäbe (40 behandelte und 40 unbehandelte) gleichzeitig im Vakuum befanden und hintereinander zerbrochen werden konnten.

1.4. Ergebnisse und Diskussion der Festigkeitsmessungen

1.4.1. Rollenziehverfahren

Die ersten Festigkeitsvergleiche der mit Schwefeldioxyd behandelten mit den unbehandelten Vergleichsstäben wurden an Proben durchgeführt, die nach dem

im Abschnitt 1.1. beschriebenen „Rollenziehverfahren“ hergestellt worden waren.

Das Ergebnis dieser Versuche zeigte wider Erwarten — wie aus Tabelle 2 zu ersehen ist, — eine Festigkeitsabnahme der behandelten Gruppe. Sie beträgt im Mittel zwar nur etwa 8%, ist aber trotz der relativ starken Streuung der Meßwerte durch die große Probenzahl (> 2000) hinreichend gesichert. Die in Tabelle 2 angegebenen Fehlergrenzen gelten für eine 99,7%ige Sicherheit. In diesen Fehlergrenzen sind die Streuungen infolge von Schwankungen im Durchmesser der Stäbe enthalten. Da aber die Aufteilung der Stäbe auf die behandelte bzw. auf die Vergleichsgruppe gleichmäßig erfolgte, liegen die Fehlergrenzen im Grunde noch enger.

Die Festigkeitsabnahme widerspricht den Ergebnissen der Praxis. C. J. PEDDLE [4] fand in ausgedehnten Versuchsreihen eine höhere Festigkeit bei Flaschen, die im Kühllofen mit Schwefeldioxyd behandelt worden waren. Unter der Annahme, daß der Einfluß, der zu einer höheren Festigkeit führt, auf eine sehr dünne Oberflächenschicht begrenzt ist, kann die bei den obigen Versuchen beobachtete Festigkeitsabnahme in folgender Weise verstanden werden.

Die Berührung des heißen Glasstranges mit den Rollen der Ziehmaschine übt einen starken thermischen Schock aus, der zu einer Beschädigung der Glasoberfläche, vielleicht in Form von Mikrorissen, führt. Reichen diese Mikrorisse tiefer als die oben erwähnte festigkeitssteigernde Schicht, wird die Gesamtfestigkeit durch die Zugspannungen herabgesetzt. — Ist dies der Fall, müßten unbeschädigte Oberflächen nach einer Schwefeldioxyd-Behandlung eine höhere Festigkeit ergeben. Das wurde an berührungsfrei gezogenen Stäben nachgeprüft.

1.4.2. Kettenverfahren

Der Einfluß des Schwefeldioxyds auf die Festigkeit der nach diesem Verfahren hergestellten Stäbe ist eindeutig positiv (Tabelle 2). Der Unterschied zur Vergleichsgruppe betrug bei 1700 geprüften Stäben etwa 23%. Es zeigt sich also ein eindeutiger Einfluß der Oberflächenbeschaffenheit der Glasstäbe, den auch die folgenden Versuche bestätigen.

1.4.3. Handelsübliche Glasstäbe

Solche Stäbe, die infolge einer wenig sorgfältigen Behandlung bei Verpackung und Transport nur noch eine geringe Festigkeit aufweisen, zeigen nach einer Schwefeldioxydbehandlung keine meßbare Veränderung (Tabelle 2). Die Oberflächenfehler müssen hier von anderer Art sein wie bei den im Abschnitt 1.4.1. angeführten Versuchen, da durch die Schwefeldioxyd-Behandlung zwar keine Erhöhung, aber auch keine Verminderung der Biegefestigkeit beobachtet werden konnte.

1.4.4. Einfluß beschädigter Oberflächen

Durch eine reproduzierbare mechanische Beanspruchung der Glasoberfläche wurde der Einfluß der Oberflächenbeschädigung auf die Wirksamkeit der Schwefeldioxyd-Behandlung näher untersucht. Reproduzierbare Beschädigungen wurden in einfacher Weise

Glasstab auf den Schneiden vorwärts. Durch das Vorgeben einer bestimmten Rollstrecke konnte eine sehr gleichmäßige, reproduzierbare Beschädigung der einzelnen Stäbe erreicht werden. Der Grad der Oberflächenverletzung war durch Veränderung des Drahtdurchmessers, d. h. des Auflagegewichtes, leicht zu variieren. Die mit dieser Methode erzielten Meßergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 aufgeführt. Solche Beschädigungen wurden vor und nach der Schwefeldioxyd-Behandlung vorgenommen.

1.4.4.1. Vor der Schwefeldioxyd-Behandlung

Bei einer Beanspruchung der Oberfläche vor der Schwefeldioxyd-Behandlung vermindert sich die Wirk-

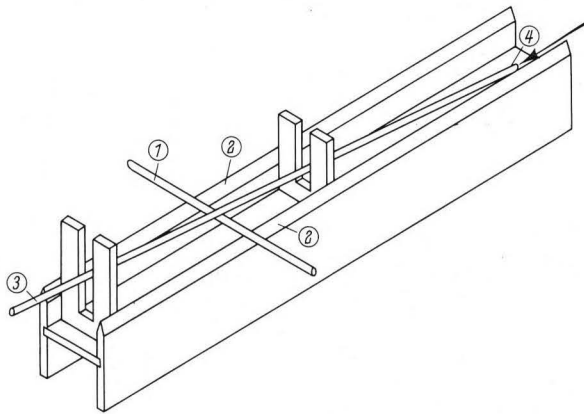


Bild 3. Vorrichtung zur reproduzierbaren Beschädigung von Glasstäben.
Erläuterungen im Text.

samkeit des Schwefeldioxyds. Eine Unterschreitung des Vergleichswertes wie bei den ersten Versuchen war durch diese Art der Oberflächenbeschädigung jedoch nicht zu erreichen.

1.4.4.2. Nach der Schwefeldioxyd-Behandlung (mit Belag)

Ganz anders liegen die Verhältnisse, wenn die Beschädigung nach der Schwefeldioxyd-Behandlung erfolgt, ohne daß der bei der Behandlung entstehende Belag entfernt wird. Bleibt die Beanspruchung zunächst gering, steigt die Festigkeitsdifferenz zwischen den behandelten und nicht behandelten Stäben von 23 auf über 45%. Bei stärkeren Beanspruchungen fällt sie wieder ab, um schließlich ganz zu verschwinden. Der Belag aus Natriumsulfat könnte eine gewisse Schutzwirkung ausgeübt haben (Gleitmittel).

1.4.4.3. Nach der Schwefeldioxyd-Behandlung (ohne Belag)

Die notwendige Ergänzung zu diesen Versuchen bestand darin, Proben, deren Belag vorher mit Wasser abgespült worden war, zu prüfen. Die Vergleichsgruppen wurden ebenfalls mit Wasser gespült.

In Vorversuchen war zunächst ermittelt worden, daß durch das Abspülen der Glasstäbe die Festigkeitsdifferenz zwischen behandelten und unbehandelten Stäben unverändert erhalten bleibt.

Im Gegensatz zu den vorangegangenen Versuchen ist der Einfluß der mechanischen Beschädigungen jetzt völlig anders. Die gleiche Beanspruchung der Glasoberfläche, die vorher die Festigkeitsdifferenz zwischen be-

handelten und unbehandelten Stäben von 23 auf über 45% erhöhte, führt nach der Entfernung der Natriumsulfatschicht zu einem völligen Verschwinden der Festigkeitsdifferenz. Versuche mit noch weniger beschädigter Oberfläche — der Durchmesser des Weichendrahthes war auf 1 mm reduziert worden — zeigten das gleiche Ergebnis.

Die höhere Festigkeit mit Schwefeldioxyd behandelte Stäbe nach mechanischer Beanspruchung kann also nicht durch eine höhere Widerstandsfähigkeit ihrer Oberfläche gegenüber Beschädigungen gedeutet werden. Die Ergebnisse des Abschnitts 1.4.4.2. sind allein der Schutzwirkung des Natriumsulfat-Belages zuzuschreiben.

1.4.5. Weitere Abhängigkeit der Wirkung der Schwefeldioxyd-Behandlung von der Beschaffenheit der Oberfläche

Die bisherigen Versuche haben die außerordentliche Empfindlichkeit der Wirkung der Schwefeldioxyd-Behandlung gegenüber Oberflächenveränderungen herausgestellt. Dieser Einfluß geht soweit, daß sogar die Art der Schmelzföhrung bei der Herstellung der Stäbe auf die Festigkeitsänderung von Einfluß ist. Die in Abschnitt 1.1. beschriebene Zusatzheizung zum Einschmelzen des Glases im Platintiegel bestand im allgemeinen aus einem elektrisch beheizten Ofen. Wurde der Ofen durch eine Glasflamme ersetzt, verminderte sich die Festigkeitsdifferenz behandelte und unbehandelte Stäbe sehr stark. Andererseits lieferten auch die Stäbe mit der Elektrozusatzheizung nicht immer einheitliche Werte. Die Festigkeitsdifferenz zwischen behandelten und unbehandelten Stäben konnte bei gleicher Schwefeldioxyd-Behandlung beträchtliche Unterschiede aufweisen. Es traten manchmal statistisch gesicherte Festigkeitsänderungen um nahezu 70% auf.

Es besteht der Anschein, daß vor allem der Staubgehalt der Luft während der Herstellung der Stäbe von Einfluß ist. Systematische Untersuchungen darüber sind vorgesehen.

1.4.6. Versuche nach langer Schwefeldioxyd-Behandlung

Man kann die Gesamtheit der Versuche an beschädigten und unbeschädigten Oberflächen dahingehend zusammenfassen, daß die Festigkeitserhöhung schwefeldioxyd-behandelter Stäbe um so größer ist, je weniger Verletzungen die Oberflächen vor der Behandlung aufweisen. Es ist klar, daß der Einfluß der Oberfläche in dieser Hinsicht einem Maximum zustrebt. Bei nahezu ideal fehlerlosen Oberflächen wird der Schwefeldioxyd-Einfluß wieder an Wirksamkeit verlieren. Insbesondere besteht auch eine Abhängigkeit von der Art der Oberflächenverletzungen.

Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß der festigkeitssteigernde Einfluß nur in einem sehr dünnen Bereich der Glasoberfläche wirksam ist. Dieser Bereich kann nicht identisch sein mit der Zone des Ionenaustausches Natrium-Wasserstoff, die sehr viel tiefer reicht und Zugspannungen erzeugt.

Einen dünnen Bereich bildet die in der Nähe der Oberfläche liegende Zone, die durch die Auswanderung von Wasser entsteht und in der die Trennstellenzahl des Glases vermindert ist und so Druckspannungen auf-

bauen kann. Im Polarisationsmikroskop war aber eine Druckspannungszone nie festzustellen. Sie könnte zunächst durch die breitere Zugspannungszone überdeckt sein. Da aber die entwässerte Zone mit zunehmender Behandlungszeit breiter wird, müßte auch die Druckspannungszone breiter und erkennbar werden und damit die Festigkeit weiter zunehmen. Aber selbst nach Behandlungszeiten von mehreren Tagen war keine Druckspannungszone zu beobachten. Die Festigkeit der Stäbe überstieg nach langer Schwefeldioxyd-Behandlung den Vergleichswert nur um etwa 28% (Tabelle 2), also nicht um mehr, als man auch bei normaler Schwefeldioxyd-Behandlung findet.

Bei der Diskussion dieses Ergebnisses ist zu beachten, daß sich in der Oberflächenzone zwei Einflüsse geltend machen, die einander in der Spannungserzeugung entgegen wirken, nämlich der Wasseraustritt und eine gewisse Wasserstoffionenmenge, die in der Schicht verbleibt und dem Glase Zugspannungen aufprägen will. Selbst wenn die Druckspannungen beträchtlich sein sollten, wären sie durch die Wirkung der anwesenden Wasserstoffionen stark herabgesetzt und könnten nur eine geringe Festigkeitssteigerung verursachen.

1.4.7. Versuche mit E-Glas

Um die Bedeutung der Spannungen für die Festigkeitssteigerung näher kennenzulernen, sind Versuche an alkalifreiem E-Glas vorgenommen worden. Der Ausdehnungskoeffizient dieses Glases ist sehr viel kleiner als der von Kalk-Natron-Glas. Die Einwanderung von Wasserstoffionen bzw. die sekundäre Wasserauswanderung sollte nur eine geringe Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten bewirken. Dementsprechend könnte der Einfluß der Schwefeldioxyd-Behandlung auf die Festigkeit nur gering sein, wenn sie auf die Erzeugung von Druckspannungen zurückzuführen wäre.

Wie die in Tabelle 2 aufgeführten Messungen zeigen, trifft das nicht zu. Vielmehr liegt die Festigkeitszunahme noch über der des Kalk-Natron-Glases, das unter gleichen Bedingungen gezogen wurde. Der Belag auf den praktisch alkalifreien E-Glasstäben nach der Behandlung mit Schwefeldioxyd bestand, wie analytisch festgestellt wurde, in erster Linie aus CaSO_4 . Im Polarisationsmikroskop waren weder Druck- noch Zugspannungen zu erkennen, auch nicht nach Behandlungszeiten von mehreren Stunden.

1.4.8. Versuche mit Kaliumionen

Noch ein weiterer Einwand gegen die Annahme von Druckspannungen als Ursache für die Festigkeitszunahme steht zur Diskussion. Die Festigkeitssteigerung liegt prozentual im allgemeinen um so höher, je weniger Verletzungen die Oberflächen der Stäbe vor der Schwefeldioxyd-Behandlung aufweisen. Dieses Ergebnis wäre ungewöhnlich, wenn die Festigkeitssteigerung durch Druckspannung hervorgerufen würde. Das läßt sich durch Versuche mit Kaliumionen zeigen. Werden Natriumionen in der Oberfläche des Glases unterhalb der Transformationstemperatur gegen Kaliumionen ausgetauscht, so bilden sich gut erkennbare Druckspannungen aus.

Die Biegefestigkeit der Glasstäbe ergab nach einem solchen Ionenaustausch um so größere Unterschiede zwischen behandelten und unbehandelten Stäben, je stärker die Oberflächen vor dem Austausch beschädigt

waren. Sie differiert zwischen 320% bei stark beschädigten und etwa 17% bei unberührten Stäben (Tabelle 2).

Das Ergebnis ist ohne weiteres einzusehen: Je größer die Festigkeit der Stäbe vor der Behandlung ist, desto geringer ist der Einfluß der durch den Ionenaustausch erzielten Druckspannung auf die zur Erzeugung der Bruchspannung notwendigen Belastung.

Bei Behandlungstemperaturen oberhalb 500 °C erhält man keine wesentlichen Festigkeitsunterschiede mehr. In der Oberfläche befinden sich jetzt Zugspannungen. Tempert man eine solche Probe längere Zeit bei 400 °C, so wandern die Kaliumionen im Austausch gegen Natriumionen aus der Zugspannungszone heraus ins Innere des Glases und erzeugen dort Druckspannungen, da bei 400 °C das Netzwerk dem größeren Raumbedarf der Kaliumionen nicht nachgeben kann. Es tritt also die interessante Erscheinung auf, daß zwei scharfe Spannungszone existieren, außen Zugspannungen, daran anschließend Druckspannungen, die sich nicht gegenseitig induzieren.

1.4.9. Einfluß des Wasserdampfes der Atmosphäre

Bei den Betrachtungen über die festigkeitssteigernde Wirkung der Schwefeldioxyd-Behandlung muß auch der Einfluß des Wasserdampfes der Atmosphäre in Erwägung gezogen werden. Dieser macht sich bekanntlich bei der statischen Ermüdung bemerkbar. Unter statischer Ermüdung versteht man die Abhängigkeit der Bruchfestigkeit des Glases von der Belastungszeit. Bei kurzzeitigen Beanspruchungen ist die Festigkeit des Glases wesentlich höher als bei langzeitigen. Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber den Belastungsgeschwindigkeiten wird durch den Wassergehalt der Atmosphäre hervorgerufen; bei tiefen Temperaturen bzw. in wasserfreier Atmosphäre verschwindet es. Dies wurde insbesondere von R. E. MOULD und Mitarbeitern [5] eingehend untersucht.

Da nun die Schwefeldioxyd-Behandlung eine erhöhte chemische Beständigkeit und damit einen geringeren Einfluß des Wassers auf die Oberfläche zur Folge hat, wäre es möglich, daß dies bei der Festigkeitssteigerung eine Rolle spielt. Für die Meßergebnisse bedeutet das, daß sich die Festigkeitswerte behandelte sowie unbehandelte Stäbe in wasserdampfereier Umgebung annähern müßten. Beruht die Festigkeitserhöhung allein auf dem Einfluß des Wasserdampfes, dann sollte sich die Festigkeit behandelte Stäbe gegenüber der Vergleichsgruppe infolge der vorhandenen Zugspannungen sogar vermindern.

1.4.9.1. Messungen in flüssigem Stickstoff

Diese Frage wurde zunächst durch Bruchversuche in flüssigem Stickstoff untersucht. — Die ersten Messungen (Tabelle 2) ergaben tatsächlich eine viel geringere Festigkeit der behandelten Stäbe. Das war überraschend, da ein so großer Einfluß des Wasserdampfes in Widerspruch zu der relativ großen Festigkeitserhöhung von E-Glas stand (Abschnitt 1.4.7.). In weiteren Meßreihen konnten die Verhältnisse klargestellt werden.

Die Messungen waren zuerst an handelsüblichen AR-Glas-Stäben vorgenommen worden, die vorher in 2%iger Flußsäure abgeätzt worden waren, um die Oberflächenfehler soweit zu beseitigen, daß die zum Vergleich notwendige Festigkeitssteigerung durch die

Schwefeldioxyd-Behandlung erzielt werden konnte. Nach dieser Vorbehandlung ergaben die Stäbe in flüssigem Stickstoff nach der Behandlung mit Schwefeldioxyd eine verminderte Festigkeit.

Interessanterweise trat diese Festigkeitsumkehr nicht auf, wenn für die Versuche unberührte, ungeätzte Stäbe eigener Produktion aus Fourcaultglas verwendet wurden. Wurden diese Stäbe jedoch in gleicher Weise wie die AR-Glasstäbe geätzt, so konnte auch an ihnen in flüssigem Stickstoff die Festigkeitsverminderung nach der Schwefeldioxyd-Behandlung beobachtet werden.

1.4.9.2. Messungen im Hochvakuum

Die Meßergebnisse in flüssigem Stickstoff waren also sehr unsicher. Daher wurden weitere Versuche im Hochvakuum vorgenommen, das den Einfluß des Wasserdampfes ebenfalls eliminiert. Die Messungen zeigten, daß der Wasserdampf bei den mit Schwefeldioxyd behandelten Stäben tatsächlich eine Rolle spielt (Tabelle 2). Die Differenz zwischen der Festigkeit behandelter und unbehauelter Stäbe ist im Vakuum prozentual auf rund die Hälfte abgesunken. Man darf aber daraus nicht schließen, daß der gesamte prozentuale Unterschied durch den verminderten Einfluß des Wasserdampfes zustande kommt. Die Festigkeit beider Gruppen wird im Vakuum angehoben. Allein dadurch — selbst bei gleichen Absolutwerten des Festigkeitsanstiegs — ergibt sich eine prozentuale Verringerung der Festigkeitsdifferenz behandelter wie auch unbehauelter Stäbe gegenüber der Vergleichsmessung an Luft. Darüber hinaus ist aber bei der Schwefeldioxyd-Behandlung ein reeller Anteil des Einflusses des Wasserdampfes vorhanden. Er wird größer, wenn die Stäbe im Vakuum bei etwa 250 °C ausgeheizt werden.

1.5. Schlußfolgerungen

Die Festigkeitssteigerung des Glases durch Behandlung mit Schwefeldioxyd, die bisher sehr übersichtlich erschien, hat sich im Laufe dieser Untersuchungen als wesentlich komplizierter herausgestellt. Der Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff führt zwar durch nachfolgende Wasserauswanderung zu einer Alkaliverarmung der Glasoberfläche. Die mit diesem Vorgang bisher immer angenommenen Druckspannungen lassen sich jedoch in keinem Falle nachweisen. Alle experimentellen Befunde scheinen gegen die Existenz von Druckspannungen zu sprechen. Andererseits sind die Druckspannungen unmittelbar an der Oberfläche nicht grundsätzlich auszuschließen, da sie durch die Wasserauswanderung entstehen können. Wenn auch durch die anwesenden Wasserstoffionen Zugspannungen erzeugt werden, bleibt doch die Möglichkeit, daß in einer sehr dünnen Oberflächenschicht die Verarmung an Trennstellen das Vorzeichen der Spannungen bestimmt. Will man jedoch die experimentellen Ergebnisse unter Annahme von Druckspannungen deuten, so ergeben sich beträchtliche Schwierigkeiten. Es müßten bei angenommenen Druckspannungen an stark beschädigten Oberflächen prozentual höhere Festigkeitssteigerungen zu beobachten sein als an unbeschädigten. Die Ergebnisse zeigen aber, daß das Gegenteil der Fall ist. Die Festigkeitssteigerungen sollten ferner die Glasoberfläche gegenüber Beschädigungen unempfindlicher machen; auch das trifft nicht zu.

Zur Verteidigung der Druckspannungshypothese könnte man annehmen, daß der Druckspannungsbereich

äußerst dünn ist und sich dadurch die mit den Beschädigungen der Glasoberfläche verbundenen winzigen Risse bis in die anschließende Zugspannungszone hinein erstrecken. Damit wäre die größere Wirksamkeit der Schwefeldioxyd-Behandlung an den wenig verletzten Oberflächen noch zu verstehen, ebenso auch das Fehlen der Schutzwirkung gegenüber nachträglichen Beschädigungen, da die dünne Schicht leicht durchbrochen werden kann.

Schwierig wird es aber, die relativ große Festigkeitssteigerung von E-Glas (Abschnitt 1.4.7.) in diese Vorstellung einzuordnen. Der geringe Ausdehnungskoeffizient dieses Glases sollte den Unterschied der Ausdehnung zwischen der Oberflächenschicht und dem Glasinnern vermindern und damit, wenn überhaupt, nur eine schwache Druckspannung ergeben, wodurch eine Festigkeitszunahme von immerhin 40% wenig verständlich bliebe. Außerdem wandern hier die Wasserstoffionen in erster Linie im Austausch gegen Calciumionen ein, deren Einfluß auf die Ausdehnung ohnehin gering ist.

Auch die geringe Festigkeitszunahme des Kalk-Natron-Glases nach langer Schwefeldioxyd-Behandlung ist unter der Annahme von Druckspannungen schwierig zu deuten. Die entwässerte Oberflächenschicht und damit auch die Druckspannungszone müßten mit zunehmender Behandlungszeit breiter werden. Im Polarisationsmikroskop waren selbst nach einer Schwefeldioxyd-Behandlung von mehreren Tagen immer nur Zugspannungen zu erkennen. Die in einer früheren Arbeit [3] beschriebene Ausbildung von Druckspannungen nach dem Tempern einer mit Schwefeldioxyd behandelten Probe war nur dann zu beobachten, wenn in normaler, schwefeldioxydfreier Atmosphäre getempert wurde.

Wesentlich zwangloser, wenn auch ungewöhnlicher, lassen sich die experimentellen Ergebnisse durch die Ausheilung von Oberflächenfehlern deuten. In welcher Form die Ausheilung erfolgen könnte, ist zu diesem Zeitpunkt der experimentellen Untersuchungen noch nicht gesichert. Eine solche Ausheilung wäre unter dem Einfluß der OH-Gruppen möglich. Die OH-Gruppen sind viel leichter beweglich als die Sauerstoffionen [6]. Jeder Diffusionsschritt bedeutet aber ein Aufbrechen von Si-O-Si-Bindungen, die sich dadurch energetisch günstiger anordnen können.

Diese Vorgänge können auch rein phänomenologisch beschrieben werden. Ein zunehmender Wassergehalt erniedrigt den Transformationsbereich der Gläser [7]. Da durch eine Schwefeldioxyd-Behandlung die Konzentration der Wasserstoffionen in der Oberfläche der behandelten Gläser zunimmt, wird der Transformationsbereich dieser Schicht tiefer liegen als der des inneren Teils des Glases. Die geringe Viskosität der Randschicht kann dazu führen, daß im Zusammenwirken mit der Oberflächenspannung Kerbstellen ausgerundet und damit ungefährlicher werden. Das Glas erhält gewissermaßen eine Feuerpolitur.

Bei diesen Überlegungen tritt eine Schwierigkeit auf. Sie besteht darin, daß die viskositätsverringende Eigenschaft des Wassers im allgemeinen der Bildung zusätzlicher Trennstellen zugeschrieben wird, während in der Oberfläche der Stäbe, die mit Schwefeldioxyd behandelt worden sind, durch den Wasseraustritt eine Verarmung an Trennstellen eintritt. Die Trennstellenverarmung braucht andererseits einer Viskositätsverringung nicht

zu widersprechen, wie die folgenden Ausführungen zeigen sollen: Der starke Einfluß der Wasserstoffionen auf den Transformationsbereich kann nicht allein dadurch erklärt werden, daß sich zusätzliche Trennstellen bilden, da auch der Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff, der die Trennstellenzahl nicht erhöht, die Transformationstemperatur herabsetzt. Es kommt sehr auf den Bindungscharakter der Trennstellen an. Die OH-Gruppe ist dadurch ausgezeichnet, daß sie geschlossen ihren Platz verändern kann. Dabei kann bei jeder dieser Diffusionsschritte, wenn man nicht gerade einen Platzwechsel $\text{OH}^- \rightarrow \text{OH}^-$ in Betracht zieht, eine Si-O-Si-Bindung gelöst werden. Die Starrheit des Netzwerks ist durch die höhere Beweglichkeit der OH-Gruppe vermindert. Im zeitlichen Mittel werden eine größere Anzahl Si-O-Si-Bindungen gesprengt, als es ohne Mitwirkung der OH-Gruppe geschieht. Dieser Einfluß könnte eine Trennstellenverarmung überkompensieren.

2. Chemische Beständigkeit

Die vorangegangenen Untersuchungen haben die außerordentliche Bedeutung der Oberflächenbeschaffenheit für den Erfolg der Schwefeldioxyd-Behandlung herausgestellt. Daraus könnte man ableiten, daß der Einfluß dieses Gases auf die unmittelbare oberflächenschicht beschränkt bleibt. Die systematische Untersuchung der bei dieser Behandlungsart auftretenden Zugspannungen hat jedoch gezeigt, daß eine relativ breite Schicht von der Veränderung betroffen wird. Da bei der Behandlung mit Schwefeldioxyd gleichzeitig mit einer Festigkeitssteigerung auch eine Verbesserung der chemischen Widerstandsfähigkeit einhergeht, wird sofort die Frage aufgeworfen, welchen Bereich dieser Einfluß erfaßt. Diese Frage ist in den folgenden Messungen eingehender untersucht worden und zwar sowohl für die Säure- als auch für die Laugenbeständigkeit.

Die Meßergebnisse in Tabelle 3 zeigen, daß der Angriff der Flußsäure durch eine Schwefeldioxyd-Behandlung herabgemindert wird und zwar besonders stark innerhalb der ersten 1 bis 2 μ . Es ist aber zu erkennen, daß auch in den tieferen Schichten der behan-

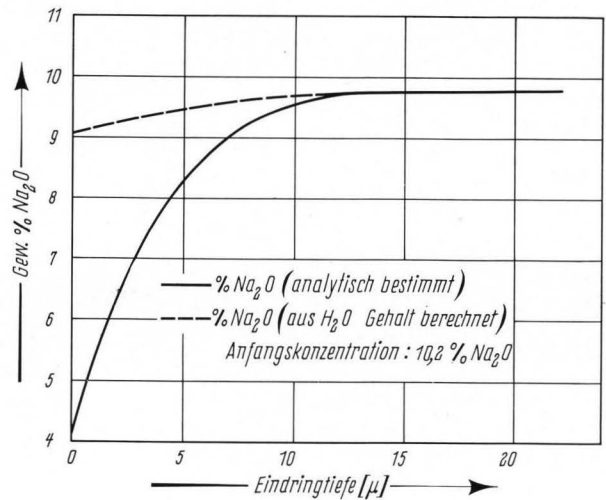


Bild 4. Na_2O -Gehalt einer Fourcaultglasprobe nach Schwefeldioxyd-Behandlung.

delten Gläser die Widerstandsfähigkeit besser ist als bei den Vergleichsproben; werden die Glasproben nach mehreren Ätzungen für einige Zeit etwas über die Transformationstemperatur erhitzt, so nimmt die Widerstandsfähigkeit der behandelten Gläser gegen Flußsäure wieder zu.

Die Überlegungen zur Deutung dieser Erscheinungen müssen davon ausgehen, daß, wie an früherer Stelle [3] ausgeführt wurde, der maßgebende Diffusionsschritt

Tabelle 3. Flußsäureangriff auf mit Schwefeldioxyd behandelte Proben aus Fourcaultglas (Geätzt wurde mit 2%iger Flußsäure.)

	Vergleich (nur gekühlt)		Mit Schwefeldioxyd behandelt		Differenz [%] bezogen auf den Gewichtsverlust der Vergleichsprobe
	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	
1. Ätzung	0,37	1,5	0,14	0,6	62
2. Ätzung	0,25	1,0	0,21	0,8	16
3. Ätzung	0,24	1,0	0,22	0,9	9
4. Ätzung	0,35	1,4	0,32	1,3	9
Die Proben wurden 30 Minuten bei 580 °C getempert					
5. Ätzung	0,20	0,8	0,17	0,7	15
6. Ätzung	0,21	0,9	0,19	0,8	10

2.1. Einfluß von ins Glas eingewanderten Wasserstoffionen

2.1.1. Beständigkeit der mit Schwefeldioxyd behandelten Proben gegenüber Flußsäure

Der Flußsäureangriff wurde in der Weise geprüft, daß mit Schwefeldioxyd behandelte und unbehandelte Glasstücke abwechselnd in Platingestellen angeordnet wurden, die in die Flußsäure eingesetzt werden konnten. Der Angriff wurde am Gewichtsverlust pro cm² Oberfläche bestimmt. Die Konzentration der Flußsäure, die etwas Schwefelsäure enthielt, betrug im allgemeinen etwa 2%.

für das Wasser innerhalb des Glases der Platzwechsel Natrium-Wasserstoff ist. Nur in der Nähe der Oberfläche tritt der für die Auswanderung des Wassers notwendige Sauerstofftransport (OH-Gruppe) in Erscheinung. Das führt dazu, daß sich die an Trennstellen verarmte Schicht auf einen schmalen Bereich an der Oberfläche konzentriert, während sich der durch die Schwefeldioxyd-Behandlung ins Glas gebrachte Wasserstoff über einen viel tieferen Bereich ausdehnt.

Der Anstieg der chemischen Beständigkeit nach einer erneuten Temperaturbehandlung kann in gleicher Weise als Wasserauswanderung gedeutet werden. Das soll an Hand von zwei Kurven erläutert werden. Bild 4 zeigt

in seiner gestrichelten Kurve den Na₂O-Gehalt einer Glasprobe nach 20stündiger Schwefeldioxyd-Behandlung, wie er sich aus der infrarotspektrographischen Wasserbestimmung berechnen läßt. Die ausgezogene Kurve ist aus parallel dazu durchgeführten analytischen Na₂O-Bestimmungen gewonnen worden. Die Differenz beider Kurven entspricht der ausgewanderten Wassermenge und damit der an Trennstellen verarmten Schicht. Wird diese Schicht abgeätzt, so kann durch nachfolgendes Tempern bei höheren Temperaturen aus dem verbliebenen Teil der Diffusionszone der Wasserstoffionen durch Wasserauswanderung erneut eine an Trennstellen verarmte Schicht aufgebaut werden und die Beständigkeit des Glases gegen Flußsäure ansteigen. Außerdem sind aber in dieser Randschicht auch noch Wasserstoffionen enthalten, und ihr Einfluß auf die chemische Beständigkeit kann die Wirkung der Verarmung an Trennstellen erhöhen oder mindern.

2.1.1.1. Elektrolysierte Proben

Um die vorangegangenen Fragen zu klären, sind Ätzversuche an Glasproben aus AR-Glas nach elektrolytischer Wasserstoffionen-Einwanderung durchgeführt worden. Die Elektrolyse wurde in konzentrierter Schwefelsäure bei 300 °C vorgenommen. Aus Infrarotmessungen konnte abgeleitet werden, daß die aus dem Stromdurchgang errechnete Menge der eingewanderten Wasserstoffionen mit dem zusätzlichen Wassergehalt übereinstimmt. Eine Wasser-Auswanderung während der Elektrolyse kann also ausgeschlossen werden. Trotzdem zeigen die Meßwerte der Tabelle 4 eine beachtliche Erhöhung der Beständigkeit gegenüber Flußsäure an.

Das Ergebnis ist aus zweierlei Gründen interessant. Einmal wird dadurch die Bedeutung der Wasserstoffionen für die chemische Beständigkeit aufgezeigt, zum anderen aber auch deutlich gemacht, daß dieser günstige Einfluß auch im Falle eines äußerst instabilen Glases erhalten bleibt. Es ist nämlich zu beachten, daß die Wasserstoffionen, die jetzt die Plätze der größeren Natriumionen eingenommen haben, eine so starke Kontraktionswirkung auf das Glas ausüben, daß die

Glasonoberfläche aufreißt, nachdem erst eine geringe Menge Wasserstoffionen eingewandert ist. Die Risse müssen zwangsläufig die chemische Beständigkeit vermindern. Aus diesem Grunde ist die Elektrolysedauer so kurz gehalten worden, daß noch keine Risse festzustellen waren. Der Flußsäureangriff löste aber Spannungen aus, so daß nach der Ätzung zahlreiche Risse sichtbar wurden. Nach langen Elektrolysezeiten reicht die Erhöhung der Beständigkeit durch Wasserstoffionen nicht mehr aus, um die die Beständigkeit vermindernde Wirkung der Risse zu kompensieren. Der Flußsäureangriff steigt an.

Da das Kieselsäurenetzwerk bei einer Temperatur von 300 °C praktisch in der ursprünglichen Anordnung erhalten bleibt, könnte man zunächst daran denken, daß die Verminderung der abgeätzten Glasmenge pro cm² Glasoberfläche durch die Differenz der Atomgewichte der Wasserstoff- und Natriumionen hervorgerufen wird, während das abgeätzte Glasvolumen nahezu identisch bleibt. Das trifft aber nicht zu. Der Unterschied des Flußsäureangriffs zwischen dem elektrolysierten Glas und dem Vergleichsglas ist wesentlich größer als dieser Differenz entspricht.

Durch kurzzeitiges Erhitzen der elektrolysierten Proben auf Temperaturen oberhalb des Transformationsbereiches wird ein beträchtlicher Teil des Wassers ausgetrieben (Bild 5). Die Anzahl der Trennstellen in der Glasoberfläche nimmt ab, und die Beständigkeit des Glases wird noch weiter erhöht. Die Verhältnisse in der Glasoberfläche sind jetzt die gleichen wie bei der Behandlung mit Schwefeldioxyd. Zwei Effekte sind gleichzeitig wirksam, nämlich die Verarmung an Trennstellen und die erhöhte Wasserstoffionenkonzentration. Beide können in gleicher Richtung wirken.

2.1.1.2. Behandlung unter erhöhtem Druck

Die Konzentration der Wasserstoffionen in der Oberflächenschicht des Glases nimmt zwar durch die Behandlung mit Schwefeldioxyd zu, sie bleibt aber doch verhältnismäßig gering. Um sie wesentlich zu erhöhen, sind verschiedene Glasproben in Schwefelsäuredampf

Tabelle 4. Flußsäureangriff auf elektrolysierte Proben aus AR-Glas (Die eingewanderte Menge Wasserstoffionen entspricht 10⁻² mg H₂O/cm². Geätzt wurde mit 2%iger Flußsäure.)

	Vergleich (gleiche Zeit in H ₂ SO ₄ ohne Stromdurchgang)		Elektrolysiert		Differenz [%] bezogen auf den Gewichtsverlust der Vergleichsprobe
	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	
1. Ätzung	0,12	0,5	0,08	0,3	35
2. Ätzung	0,18	0,7	0,07	0,3	60
3. Ätzung	0,22	0,9	0,10	0,4	55
4. Ätzung	0,24	1,0	0,14	0,6	40
5. Ätzung	0,24	1,0	0,18	0,7	25
6. Ätzung	0,33	1,3	0,31	1,3	5
7. Ätzung	0,26	1,0	0,26	1,0	—
8. Ätzung	0,20	0,8	0,19	0,8	—
Die Proben wurden zusätzlich nach der obigen Behandlung 10 Minuten bei 560 °C getempert					
1. Ätzung	0,11	0,4	0,05	0,2	55
2. Ätzung	0,17	0,7	0,05	0,2	70
3. Ätzung	0,22	0,9	0,06	0,2	75
4. Ätzung	0,23	0,9	0,08	0,3	70
5. Ätzung	0,24	1,0	0,07	0,3	70
6. Ätzung	0,32	1,3	0,19	0,8	40
7. Ätzung	0,26	1,0	0,22	0,9	15
8. Ätzung	0,20	0,8	0,17	0,7	15

bei hohem Druck (> 40 Atm) getempert worden. Die Proben wurden dazu in ein Bombenrohr aus Glas zu-

sammen mit konzentrierter Schwefelsäure eingeschmolzen und in den Ofen eingeführt. Die Versuche wurden oberhalb des Transformationsbereiches durchgeführt, um Ribbildung durch die einwandernden Wasserstoffionen zu vermeiden. Der Wassergehalt dieser Proben ist der Menge der ausgewanderten Natriumionen äquivalent [3]. Eine Verarmung der Oberflächenschicht an Trennstellen ist hier also praktisch nicht eingetreten. Die Ergebnisse der Ätzversuche sind in der Tabelle 5 aufgeführt. In unmittelbarer Nähe der Oberfläche ist der Flußsäureangriff auf die Vergleichsprobe geringer als der auf die behandelte Probe. Die Differenz nimmt jedoch nach einigen Ätzungen ab und kehrt sich ins Gegenteil um, d. h. die behandelte Probe wird beständiger. In großen Schichttiefen verschwindet schließlich der Unterschied zwischen behandelter und unbehandelter Probe.

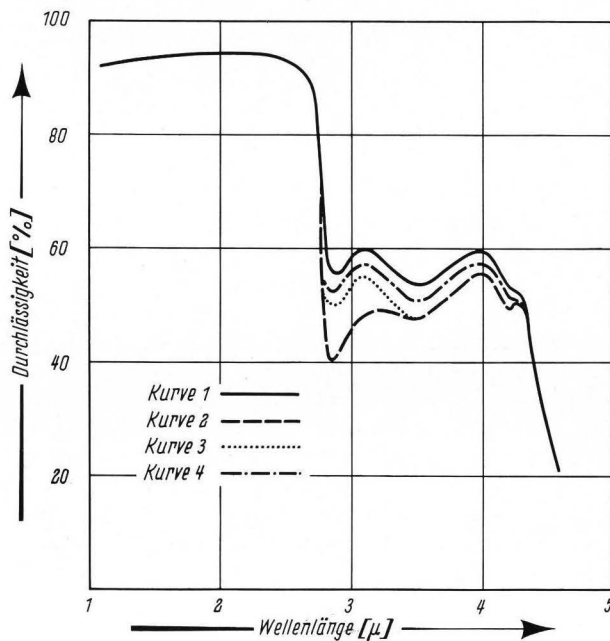


Bild 5. Infrarotdurchlässigkeit nach elektrolytischer Wasserstoffioneneinwanderung.

- 1. ————— Ausgangsglas.
- 2. - - - - - Probe nach der Elektrolyse.
- 3. ······· Probe nach der Elektrolyse und anschließendem Tempern 5 min bei 580 °C.
- 4. - · - · - Probe nach der Elektrolyse und anschließendem Tempern 5 min bei 580 °C und 10 h bei 650 °C.

2.1.2. Beständigkeit gegenüber Phosphorsäure

Die Versuchsergebnisse mit Flußsäure sind durch solche mit Phosphorsäure an elektrolysierten Proben ergänzt worden. Die Gläser wurden zusammen mit Vergleichsproben in abwechselnder Anordnung in Platinstelle gebracht und einem Phosphorsäureangriff bei Temperaturen um 180 °C ausgesetzt. Der Gewichtsverlust ist auch hier bei den behandelten Proben geringer als bei den Vergleichsproben (Tabelle 6).

2.1.3. Beständigkeit gegenüber Natriumcitrat

Versuche mit Natriumcitrat als Ätzflüssigkeit ergaben bei $p_H = 7$, also in neutraler Lösung, gleichfalls

Tabelle 5. Flußsäureangriff auf Proben aus Fourcaultglas, die unter erhöhtem Druck bei 560 °C mit Schwefelsäuredampf behandelt wurden

	Vergleich (nur bei 560 °C getempert)		Unter Druck behandelt		Differenz [%] bezogen auf den Gewichtsverlust der Vergleichsprobe
	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	
1. Ätzung	0,35	1,4	0,41	1,7	- 17
2. Ätzung	0,34	1,4	0,38	1,5	- 12
3. Ätzung	0,36	1,5	0,39	1,6	- 8
4. Ätzung	0,45	1,8	0,47	1,9	- 4
5. Ätzung	0,41	1,7	0,39	1,6	5
6. Ätzung	0,40	1,6	0,34	1,4	15
7. Ätzung	0,81	3,2	0,61	2,5	25
8. Ätzung	0,72	2,9	0,56	2,2	22

Bei der behandelten Probe sind spannungsoptisch noch deutlich Zugspannungen zu erkennen.

Tabelle 6. Phosphorsäureangriff auf elektrolysierte Proben aus AR-Glas

	Vergleich		Elektrolysiert		Differenz [%] bezogen auf den Gewichtsverlust der Vergleichsprobe
	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Abgeätzte Schichtdicke [μ]	
1. Ätzung	0,13	0,5	0,08	0,3	38
2. Ätzung	0,12	0,5	0,08	0,3	33
3. Ätzung	0,71	2,9	0,56	2,2	21
4. Ätzung	0,23	1,0	0,22	0,9	-

einen verringerten Angriff auf die elektrolysierten wasserstoffhaltigen Glasproben (Tabelle 7).

Agentien nach der Einwanderung von anderen Alkaliionen in ein Glas zu untersuchen.

Tabelle 7. Angriff einer 5%igen Natriumcitratlösung (pH = 7) auf Proben aus Fourcaultglas

	Vergleich Gewichtsverlust [mg/cm ²]	a) mit Schwefeldioxyd behandelt		b) mit Schwefelsäure unter Druck behandelt	
		Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Differenz [%] bezogen auf die Vergleichsprobe	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	Differenz [%] bezogen auf die Vergleichsprobe
1. Ätzung	0,76	0,52	32	0,60	21
2. Ätzung	1,95	1,70	13	1,25	36
3. Ätzung	2,10	1,95	7	1,35	36
4. Ätzung	0,62	0,60	—	0,52	16

2.1.4. Laugenbeständigkeit

Ätzversuche wurden sowohl mit Kali- als auch mit Natronlauge durchgeführt, und zwar mit Lösungen der folgenden Zusammensetzungen:

16,4 g NaOH + 21,6 g Na₂CO₃ in 800 ml H₂O,
23,0 g KOH + 56,6 g K₂CO₃ in 800 ml H₂O.

Als Proben dienten sowohl mit Schwefeldioxyd behandelte Gläser als auch solche, deren Oberflächenschicht durch Elektrolyse mit Wasserstoffionen angereichert worden war.

Gegenüber Laugen verhält sich die wasserstoffhaltige Schicht anders als gegen Säuren. Während die Differenz der abgeätzten Glasmenge behandelter und unbehandelter Proben im Falle der Flußsäureätzung 50% und mehr betragen kann, nimmt der Laugenangriff von den elektrolytisch eingewanderten Wasserstoffionen praktisch keine Notiz. Das gilt sowohl für den Angriff von Natronlauge als auch für den von Kalilauge. Mit Schwefeldioxyd behandelte Proben werden zunächst etwas weniger angegriffen als die Vergleichsproben. Nachdem jedoch eine Schicht von 1 bis 2 μ abgeätzt ist, ist der Unterschied verschwunden.

Der Laugenangriff auf Glasproben, die unter hohem Schwefelsäuredampfdruck getempert worden sind, ist gegenüber der Vergleichsprobe über einen größeren Bereich etwas vermindert (Tabelle 8). Das gilt sowohl für AR-Glas als auch für Fourcault-Glas.

Als Ausgangsglas wurde zunächst das Kalk-Natron-Glas 1839 (Tabelle 1) gewählt. Probestücke dieses Glases wurden bei Temperaturen um 600 °C in eine LiCl/Li₂SO₄-Schmelze getaucht, um Natriumionen des Glases gegen Lithiumionen der Schmelze auszutauschen. Die Lithiumionen diffundieren ins Glas ein und bilden ein Konzentrationsgefälle, das von einem nahezu reinen Lithiumglas an der Oberfläche bis zum reinen Natriumglas im Inneren der Probe alle Konzentrationsbereiche überspannt, und zwar in streng molarem Austausch. Das Konzentrationsgefälle läßt sich beeinflussen, wenn man die Proben nach dem Diffusionsversuch von der anhaftenden Schmelze befreit und erneut tempert. Den Bereich der Diffusionszone kann man an Hand der nach dem Ionenaustausch auftretenden Spannungen verfolgen. In Tabelle 9 sind die Ergebnisse nach verschiedener Vorbehandlung wiedergegeben.

Bei hohen Lithiumkonzentrationen ist die Beständigkeit gegen Flußsäure zunächst geringer als die der Vergleichsproben (Tabelle 9). Nach aufeinanderfolgenden Ätzungen jedoch, wenn die Lithiumkonzentration kleiner wird, werden die behandelten Proben beständiger. Die höhere Beständigkeit nimmt schließlich mit weiter abnehmender Lithiumkonzentration wieder ab und mündet in die Beständigkeit des unbehandelten Glases ein. Die chemische Widerstandsfähigkeit gegenüber Flußsäure durchläuft also ein Maximum, das bei etwa 2 bis 3% Lithiumoxydgehalt liegt. Im Mischsystem

Tabelle 8. Laugenangriff auf Proben aus Fourcaultglas

Ätzung	Vergleich Gew.-Verl. [mg/cm ²]	a) mit Schwefeldioxyd behandelt		b) mit Schwefelsäure unter Druck behandelt		c) elektrolysiert	
		Gew.-Verl. [mg/cm ²]	Differenz [%] bezogen auf die Vergleichsprobe	Gew.-Verl. [mg/cm ²]	Differenz [%] bezogen auf die Vergleichsprobe	Gew.-Verl. [mg/cm ²]	Differenz [%] bezogen auf die Vergleichsprobe
I. Angriff von Natronlauge							
1.	0,23	0,18	22	0,20	13	0,24	—
2.	0,16	0,13	19	0,14	12	0,15	—
3.	0,15	0,14	—	0,13	13	0,15	—
4.	0,20	0,19	—	0,17	15	0,19	—
II. Angriff von Kalilauge							
1.	0,43	0,34	21	0,36	16	0,42	—
2.	0,57	0,53	7	0,52	9	0,58	—

2.2. Einfluß von ins Glas eingewanderten Alkaliionen

Die Versuchsergebnisse über den Einfluß der Wasserstoffionen auf die chemische Beständigkeit des Glases legen es nahe, auch den Angriff der verschiedenen

Natrium-Kalium (Tabelle 9) ist kein solches Maximum der Beständigkeit gegenüber Flußsäure festzustellen. Die abgeätzte Glasmenge nimmt von der Natrium-Seite zur Kalium-Seite hin stetig zu. Der Laugenangriff dagegen

bleibt auf der Natrium-Seite nahezu konstant und steigt auf der Kaliumseite nur wenig an (Tabelle 9).

Ergänzend dazu durchgeführte Messungen an reinen Alkaligläsern zeigten große Unterschiede der chemischen Beständigkeit, wenn die Alkalien molar ausgetauscht werden. Die Beständigkeit gegen Flußsäure nimmt in der Reihenfolge Natrium, Kalium, Rubidium, Caesium ab (Tabelle 9).

Tabelle 9. Chemische Beständigkeit im Mischalkaligebiet

I. Flußsäureangriff auf Fourcaultglas (1839)			
a) Die Proben wurden 10 Minuten bei 600 °C in einer LiCl/Li ₂ SO ₄ -Schmelze getempert			
Ätzung	Gewichtsverlust [mg/cm ²]		Differenz [%] bezogen auf den Gewichtsverlust der Vergleichsprobe
	Vergleich	Behandelt	
1.	1,68	2,26	— 35
2.	1,74	1,98	— 14
3.	5,4	5,0	7
4.	6,8	6,2	9
5.	5,8	4,8	17
6.	5,1	4,2	18
7.	5,0	4,3	14

b) Die Proben wurden 10 Minuten bei 600 °C in einer LiCl/Li₂SO₄-Schmelze und anschließend 30 Minuten bei 560 °C an Luft getempert

1.	5,7	5,4	5
----	-----	-----	---

c) Flußsäureangriff auf Gläser mit unterschiedlichem Li₂O-Gehalt

Glas NK 40: 3,7 mg/cm² Gewichtsverlust
 Glas LN 13: 3,4 mg/cm² Gewichtsverlust
 Glas LN 22: 4,6 mg/cm² Gewichtsverlust

II. Natronlaueangriff auf Fourcaultglas (1839)			
Die Proben wurden 10 Minuten bei 600 °C in einer LiCl/Li ₂ SO ₄ -Schmelze getempert			
Ätzung	Gewichtsverlust [mg/cm ²]		Differenz [%] bezogen auf den Gewichtsverlust der Vergleichsprobe
	Vergleich	Behandelt	
1.	4,5	5,0	— 11
2.	4,6	4,5	0
3.	4,0	3,9	0

III. Angriff auf Mischgläser des Systems Natrium-Kalium		
Glas	Gewichtsverlust [mg/cm ²]	
	Flußsäure	Natronlauge
Ätzung NK 40	6,8	12,4
„ NK 31	7,7	12,3
„ NK 22	8,4	12,5
„ NK 13	9,1	13,4
„ NK 04	9,6	14,4

IV. Flußsäureangriff auf Gläser mit unterschiedlichem Alkali in molarem Austausch	
1. Natronglas (Fourcaultglas)	2,3 mg/cm ² Gew.-Verl.
2. Kaliglas	3,6 mg/cm ² Gew.-Verl.
3. Rubidiumglas	8,3 mg/cm ² Gew.-Verl.
4. Caesiumglas	12,2 mg/cm ² Gew.-Verl.

2.3. Diskussion der chemischen Beständigkeit

Die höhere Beständigkeit mit Schwefeldioxyd behandelter Proben gegen Säuren läßt sich mit den bisherigen Vorstellungen von der entalkalisierten Oberflächenschicht ohne weiteres deuten. Diese Schicht wird als identisch angesehen mit dem Bereich des Glases, aus dem die primär durch den Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff eingewanderten Wasserstoffionen durch sekundäre Wasserauswanderung wieder verloren gehen. Wie die vorangegangenen Messungen gezeigt haben, werden die insgesamt bei der Schwefeldioxyd-Behandlung auftretenden Vorgänge dadurch aber nur zum Teil erfaßt. Es sind nämlich zwei Einflüsse wirksam. Einmal die erwähnte Verarmung an Trennstellen durch sekundäre Wasserauswanderung und zum anderen der Einfluß der Wasserstoffionen, deren Anwesenheit im Glase ebenfalls die chemische Beständigkeit erhöhen kann. Diese Erhöhung trifft allerdings nicht für alle Wasserstoffionenkonzentrationen zu. Sie durchläuft ein Maximum. Die Glasproben enthielten nach der Behandlung in Schwefelsäuredampf unter hohem Druck in den Oberflächenschichten mehr Wasserstoffionen als der Bereich im Glasinneren. Der Angriff war an der Oberfläche stärker. Nun könnte man die geringere Beständigkeit der Oberflächenschicht vielleicht einer in gewissem Umfange aufgetretenen Zerstörung der Oberfläche zuschreiben. Diese Zerstörung müßte immerhin Schichtdicken von 10 μ und mehr erfassen und sollte sichtbare Spuren auf der Glasoberfläche hinterlassen haben. Das ist aber niemals der Fall gewesen, wenn die Temperatur nicht zu weit über den Transformationsbereich gesteigert wurde. Wenn die Annahme zuträfe, daß die Abnahme der Beständigkeit gegenüber Flußsäure allein einer Veränderung der Oberfläche zugeschrieben werden müßte, sollte auch die Laugenätzung verstärkt auf die Glasoberfläche einwirken. Das ist aber keineswegs der Fall. Der Laugenangriff ist vielmehr geringer. Dieser experimentelle Befund dürfte dafür sprechen, daß neben dem Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff keine weitere Veränderung der Oberfläche aufgetreten ist.

Faßt man das Wasserstoffion in erweitertem Sinne als Alkaliion auf, so sollte die chemische Beständigkeit eines Kalk-Natron-Glases durch eingewanderte Lithiumionen in ähnlicher Weise beeinflußt werden. Das wird durch die Messungen bestätigt. Der Flußsäureangriff durchläuft auch hier ein Maximum. — Die höhere Beständigkeit der untersuchten Gläser im Gebiet geringer Wasserstoffionenkonzentration kann also auf die Bildung eines Glases mit den Eigenschaften von Mischalkalien zurückgeführt werden. Im Mischgebiet Natrium-Kalium ist allerdings ein solches Maximum der Beständigkeit nicht festzustellen. Es ist aber zu berücksichtigen, daß der Unterschied in der Beständigkeit der reinen Natrium- und Kaliumgläser bereits sehr groß ist. Ein Minimum der Beständigkeit auf der Natriumseite des Mischalkaligebietes kann dadurch leicht verborgen bleiben.

Der verminderte Laugenangriff auf Glasproben, die unter einem hohen Schwefelsäuredampfdruck behandelt worden waren, scheint dem Ergebnis des Laugenangriffs auf elektrolysierte Glasproben zu widersprechen. Im ersteren Falle ist der Laugenangriff gegenüber der Vergleichsprobe vermindert, im letzteren unverändert. Beide Ergebnisse sind jedoch nicht ohne weiteres zu vergleichen. Nach elektrolytischer Wasserstoffionen-

Einwanderung wird das Glas instabil, die Struktur befindet sich nicht im Gleichgewicht. Es treten Risse auf. Dadurch könnte der Laugenangriff begünstigt und die etwas größere Beständigkeit durch anwesende Wasserstoffionen wieder aufgehoben werden.

Die Ergebnisse sind aber eindeutig genug, um den grundsätzlichen Unterschied im Säuren- und Laugenangriff zu offenbaren. Der geringere Einfluß des Ionenaustausches Natrium-Wasserstoff auf den Laugenangriff bestätigt die allgemeine Vorstellung, daß der Laugenangriff direkt auf das Kieselsäurerüst gerichtet ist. Die etwas höhere Beständigkeit bei der Anwesenheit von Wasserstoffionen in der Glasoberfläche kann durch eine Änderung des p_H -Wertes in der Reaktionsschicht verstanden werden. Diese Annahme würde auch die Verminderung des Citratangriffs durch eingewanderte Wasserstoffionen erklären. Wie die Untersuchungen von F. R. BACON und F. C. RAGGON [8] ergaben, ist die korrosive Wirkung des Citrats stark vom p_H -Wert abhängig. Erst bei $p_H = 5$ wird sie merklich und steigt bis zum Neutralpunkt $p_H = 7$ sehr schnell an. Da durch die hohe Wasserstoffionen-Konzentration in der Oberflächenschicht der Proben sich der p_H -Wert der Reaktionsschicht sehr leicht zu kleineren Werten hin verschieben kann, wird die starke Verminderung des Angriffs verständlich.

3. Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die bei der Schwefeldioxyd-Behandlung des Glases auftretende Festigkeitssteigerung außerordentlich stark von der Oberflächenbeschaffenheit des Glases abhängig ist. Es können bei gleicher Behandlung Festigkeitsänderungen von -8 bis $+70\%$ auftreten. Die Festigkeitssteigerung nach dem Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff ist prozentual im allgemeinen um so größer, je unbeschädigter die Oberflächen sind.

Dieses Ergebnis steht im Gegensatz zur Festigkeitsänderung nach dem Austausch Natrium-Kalium. Hier ist die prozentuale Änderung bei stark beschädigten Oberflächen am größten. Alkalifreie Gläser erhalten durch die Schwefeldioxyd-Behandlung ebenfalls eine höhere Festigkeit. — Die Schwefeldioxyd-Behandlung bietet nach Entfernung des Natriumsulfat-Belages keinen Schutz gegen weitere Beschädigungen.

Die Gesamtheit der experimentellen Ergebnisse kann durch die Annahme von Druckspannungen nicht

gedeutet werden. Die Messungen haben gezeigt, daß die Festigkeitssteigerung auf zwei Anteile zurückgeführt werden muß. Der geringere Anteil ist der verminderte Einfluß des Wasserdampfes der Atmosphäre. Der zweite besteht in einer Ausheilung von Oberflächenfehlern. Diese Ausheilung wird der starken Erniedrigung des Transformationsbereiches der Oberflächenschicht durch die anwesenden Wasserstoffionen zugeschrieben. Das Glas erhält gewissermaßen eine Feuerpolitur.

Die starke Erniedrigung des Transformationsbereiches kann durch die hohe Beweglichkeit der OH-Gruppe verstanden werden, deren Diffusionsschritt im allgemeinen mit einem Öffnen und Schließen der Si-O-Si-Bindung verbunden ist. Die Erhöhung der Trennstellenzahl durch den Einbau von Wasser kann bei der damit verbundenen Viskositätsänderung nur eine untergeordnete Rolle spielen.

Der Verbesserung der chemischen Widerstandsfähigkeit durch die Schwefeldioxyd-Behandlung liegen zwei verschiedene Ursachen zugrunde. Der Ionenaustausch Natrium-Wasserstoff führt zu einer Anreicherung an Wasserstoffionen in der Oberflächenschicht, die durch den nachfolgenden Wasseraustritt an Trennstellen verarmt und dadurch chemisch beständiger wird. — Der Einfluß der Wasserstoffionen selbst besteht ebenfalls in einer Erhöhung der chemischen Beständigkeit gegenüber Säure, die mit zunehmender Wasserstoffionen-Konzentration ein Maximum durchläuft. Das Lithiumion beeinflusst die Beständigkeit in gleicher Weise; auch hier wird ein Maximalwert durchlaufen.

Faßt man das Wasserstoffion in erweitertem Sinne als Alkaliion auf, dann können die beobachteten Eigenschaften des Glases nach der Wasserstoffionen-Einwanderung auf die Bildung eines Mischalkaligebietes zurückgeführt werden. — Der Laugenangriff wird durch anwesende Wasserstoffionen nur wenig beeinflusst. Eine geringe Verminderung wird der Änderung des p_H -Wertes in der Reaktionsschicht zugeschrieben. — In gleicher Weise kann auch die starke Verminderung des Natriumcitratangriffs auf Wasserstoffionen enthaltende Glasoberflächen verstanden werden.

Der Verfasser dankt dem Vorstand der Gerresheimer Glashüttenwerke, vorm. Ferd. Heye, für die Genehmigung zur Durchführung und Veröffentlichung dieser Arbeit, Herrn Dr.-Ing. L. RIEDEL, dem Leiter des Hauptlaboratoriums, für viele wertvolle Diskussionen sowie den am Bau der Meßapparatur und an den zahlreichen Messungen beteiligten Kollegen für ihre Unterstützung.

4. Schrifttum

- [1] DOUGLAS, R. W. und ISARD, M. A.: 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.]
- [2] TOBER, H.: Über die bei der chemischen Behandlung von Glasoberflächen auftretenden Spannungen. Fachausschußreferat, *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 33.
TOBER, H.: Weitere Beobachtungen über die bei der SO_2 -Behandlung von Glasoberflächen auftretenden Zugspannungen. Fachausschußreferat, *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 46.
- [3] SENDT, A.: Ionenaustausch und Diffusionsvorgänge im Glas. *Advances in Glass Technology* (1962) S. 307—332. [Ref. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 134] *Glastechn. Ber.* **37** (1964) H. 2, S. 116—122.
SENDT, A.: Diffusionsmessungen im Mischalkali-Kalk-Kieselsäure-Gläsern. *Glastechn. Ber.* **37** (1964), H. 2, S. 116—122.
- [4] PEDDLE, C. J.: Notes on annealing lehrs. *J. Soc. Glass Technol.* **21** (1937) S. 177—186 T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 25.]
- [5] MOULD, R. E. und SOUTHWICK, R. D.: Strength and static fatigue of abraded glass under controlled ambient conditions. I. *J. Amer. ceram. Soc.* **42** (1959) S. 542—547.
II. *J. Amer. ceram. Soc.* **42** (1959) S. 582—592.
III. *J. Amer. ceram. Soc.* **43** (1960) S. 160—167. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 209.]
- [6] 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.]
TODD, B. J.: Outgasing of glass. *J. appl. Phys.* **26** (1955) S. 1238—1243. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 84.]
- [7] SCHOLZE, H. und MULFINGER, H. O.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. V. Die Diffusion des Wassers in Gläsern bei hohen Temperaturen. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 381—386.
- [8] BACON, F. R. und RAGGON, F. C.: Promotion of attack on glass and silica by citrate and other anions in neutral solution. *J. Amer. ceram. Soc.* **42** (1959) S. 199—205. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 266.] (39386)