

Cäsium–Natrium-Ionenaustausch an Silicatgläsern

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

Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Trier zum 60. Geburtstag gewidmet

(Mitteilung aus der Arbeitsgruppe Glas, Lehrstuhl für Glas und Keramik der Technischen Universität Clausthal)

(Eingegangen am 20. Oktober 1980)

An einem technischen Glas und an einem diesem entsprechenden Modellglas wurde der Cs⁺-Na⁺-Ionenaustausch bei Temperaturen zwischen 480 und 600 °C untersucht. Beide Gläser zeigen im Rahmen des Fehlers übereinstimmende Austauschprofile, die mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse erhalten wurden. Der binäre Interdiffusionskoeffizient $\bar{D}_{Cs,Na}$ ist sehr stark von der Konzentration abhängig, er liegt zwischen etwa 10⁻¹³ und

10⁻⁹ cm² s⁻¹. Die Ergebnisse weisen einen deutlichen Mischalkaliefekt aus. Der Austauschgrad an der Glasoberfläche beträgt maximal 85 %. Auffallend ist auch die Form der Austauschprofile. Die Cs₂O-Konzentration fällt von der Glasoberfläche zunächst nur schwach ab, die Gestalt ähnelt „Rechteckprofilen“. Die Oberfläche der Gläser wird durch diesen Ionenaustausch stark beeinflusst.

Caesium-sodium ion exchange in silicate glasses

Caesium-sodium ion exchange was investigated at temperatures between 480 and 600 °C with a commercial glass and a corresponding model glass. Electron probe microanalysis demonstrated that both showed corresponding exchange profiles within the limits of errors. The binary diffusion coefficient $\bar{D}_{Cs,Na}$ was very strongly concentration dependent and lay between 10⁻¹³ and

10⁻⁹ cm² s⁻¹. The results exhibit a significant mixed alkali effect. The extent of exchange at the surface of the glass showed a maximum of 85 %. The form of the exchange profile is noteworthy. The Cs₂O concentration at first decreases very slowly on going in from the surface of the glass, its form resembling a rectangular profile. The surface of the glass is greatly influenced by this ion exchange.

Echange d'ions césium-sodium à la surface d'un verre silicaté

L'échange d'ions Cs⁺-Na⁺ a été étudié à la surface d'un verre technique et du verre modèle correspondant entre 480 et 600 °C. Ces deux verres présentent, dans les limites des erreurs permises, des profils d'échange concordants obtenus à l'aide d'une microsonde. Le coefficient d'interdiffusion binaire $\bar{D}_{Cs,Na}$ dépend très fortement de la concentration et se situe entre 10⁻¹³ et

10⁻⁹ cm² s⁻¹. Les résultats montrent un effet alcalin mixte net. Le taux d'échange à la surface est au maximum de 85 %. La forme des profils d'échange est également remarquable. La concentration en Cs₂O en partant de la surface commence par décroître lentement avec un profil à angle droit. La surface des verres est fortement modifiée par cet échange d'ions.

Durch den Austausch von Alkaliionen eines Glases gegen andere einwertige Kationen aus einer Dampfphase, einer Paste oder einer Salzschnmelze werden Glasstruktur und damit auch physikalische und chemische Eigenschaften in der betroffenen Oberflächenschicht innerhalb bestimmter Grenzen verändert [1]. Technische Bedeutung erlangten Ionenaustauschprozesse beispielsweise zur Erzeugung einer Druckspannung [2 und 3] zwecks Erhöhung der praktischen Festigkeit von Glasgegenständen oder zur Färbung von Gläsern [4]. Durch Ionenaustausch können ebenfalls Sperr- bzw. Blockierungsschichten gegen den Durch- oder Austritt von Alkalien in der Glasoberfläche erzeugt werden [5].

In der Literatur ist bereits eine Anzahl von Ionenaustauschprozessen beschrieben [1]. So wurde beispielsweise der K⁺-Na⁺-Austausch ausführlich studiert, aber auch Prozesse mit Li⁺-Na⁺, Na⁺-Rb⁺ usw. Über den Cs⁺-Na⁺-Austausch liegen bisher nur wenige Informationen vor [6]. Diesem Prozeß soll daher diese Untersuchung gelten, auch ausgehend

von der Überlegung, daß eine maximale Radiendifferenz der sich austauschenden Teilchen maximale Wirkung zeigt.

1. Experimentelles

1.1. Glaszusammensetzungen und Versuchsprogramm

Für die Austauschversuche standen ein technisches Glas (G-905 der Firma OSRAM GmbH) und ein diesem entsprechendes Modellglas zur Verfügung (Tabelle 1). Das technische Glas wurde aus einer Industrieglaswanne bei einer Temperatur von 1500 °C geschöpft und in eine Stahlform gegossen. Das Modellglas wurde im Elektroofen erschmolzen. Beide Gläser wurden entsprechend ihren T_g-Werten (technisches Glas 505 °C ± 10 K, Modellglas 532 °C ± 10 K) getempert. Außer diesen beiden Versuchsgläsern wurden für die Eichung der Mikrosonden-

¹⁾ Jetzt: Ernst Leitz GmbH, Wetzlar

Tabelle 1. Zusammensetzungen der untersuchten Gläser

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

intensitäten in Konzentrationen (siehe auch Abschnitt 1.2.) ausgehend vom Modellglas noch fünf Mischalkaligläser des Systems Na₂O-Cs₂O-CaO-SiO₂ erschmolzen. SiO₂ und CaO waren in allen Gläsern in gleicher Konzentration enthalten, der Molenbruch $\gamma_{Cs} = [Cs_2O]/([Cs_2O] + [Na_2O])$ variierte zwischen 0 (Ausgangsglas) und 1,0 in Stufen von 0,2 zwischen aufeinanderfolgenden Gläsern.

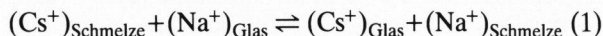
Aus den für den Ionenaustausch vorgesehenen Gläsern wurden runde Plättchen mit 1,5 cm Durchmesser und 0,2 bis 0,3 cm Dicke hergestellt. Die Oberflächen wurden wasserfrei präpariert. Die Endrauigkeit betrug dann etwa 0,2 µm.

Die Glasproben wurden zwischen 480 und 600 °C für Zeiten von 24 und 96 h in einer CsNO₃-Schmelze ionenausgetauscht. Für jeden Versuch wurde eine frische Schmelze von 125 g CsNO₃ verwendet, der Austausch fand in einem Platintiegel statt. Während des Austausches waren die Proben an einem Rührer aus Platindraht befestigt, der mit einer Umfangsgeschwindigkeit von 30 cm/min gedreht werden konnte. Dadurch wurden an der Phasengrenze Salzschmelze-Glas konstante Austauschbedingungen eingehalten. Nach dem Austausch wiesen die Proben Korrosionsspuren mit einer Tiefe von 2 bis 3 µm auf, ähnlich wie bereits bei anderen Versuchen dieser Art festgestellt [7]. Möglicherweise ist diese Schicht auf die Reaktion mit Spuren von Feuchtigkeit aus der Schmelze zurückzuführen [8].

1.2. Messung der Ionenaustauschprofile und Auswertung

Die Ionenaustauschprofile wurden mit Hilfe einer Elektronenstrahlmikrosonde (Type JXA-5 der Firma JEOL, Japan) ermittelt. Die Problematik derartiger Messungen ist in [7] diskutiert. Die Eichung der Intensitätsprofile in Konzentrationen erfolgte an Hand der hergestellten Standardgläser (siehe auch Abschnitt 1.1.). Weitere Details zu diesen Messungen können [9] entnommen werden.

Es zeigte sich bei allen Versuchen, daß der Ionenaustausch in der Form



abließ. Die so erhaltenen Profile wurden numerisch nach einer modifizierten Boltzmann-Matano-Gleichung [10] nach dem binären Interdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_{Cs,Na}$ ausgewertet.

Die Temperaturabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten wurde an Hand der Arrheniusgleichung

$$\bar{D} = \bar{D}_0 \exp(-Q/RT)$$

ebenfalls numerisch bestimmt, mit \bar{D}_0 = Frequenzfaktor, Q = Aktivierungsenergie, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1. Austauschprofile

Bild 1 zeigt Beispiele für den Cs⁺-Na⁺-Ionenaustausch am Modellglas. Im Rahmen der Fehlergrenzen sind die Profile am technischen Glas bei gleichen Versuchsbedingungen identisch. Auffallend ist die Form der Profile, zunächst flacher Verlauf der Cs₂O-Konzentration, dann steiler Abfall im Glasinneren. Ähnliche „Rechteckprofile“ waren auch beim Cu⁺-Na⁺-Ionenaustausch gefunden worden [11].

Der Gleichgewichtswert bzw. der Ionenaustauschgrad an der Glasoberfläche beträgt maximal 85 %. Ähnliche Werte < 100 % waren bereits beim Austausch in anderen Schmelzen gefunden worden [7].

Bild 2 zeigt Austauschprofile bei sonst identischen Bedingungen aber unterschiedlichen Aus-

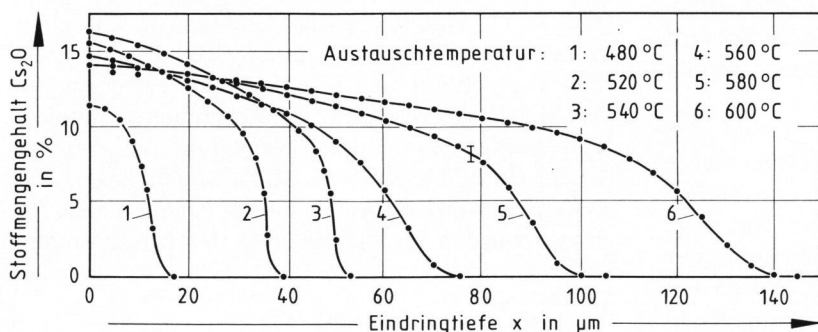


Bild 1. Cs⁺-Na⁺-Ionenaustauschprofile zwischen dem Modellglas (siehe Tabelle 1) und CsNO₃-Schmelzen, $\vartheta = 480$ bis 600 °C, t = 96 h. Die Messungen wurden mit einer Elektronenstrahlmikrosonde ausgeführt, die Eichung erfolgte mit Hilfe von Standardgläsern.

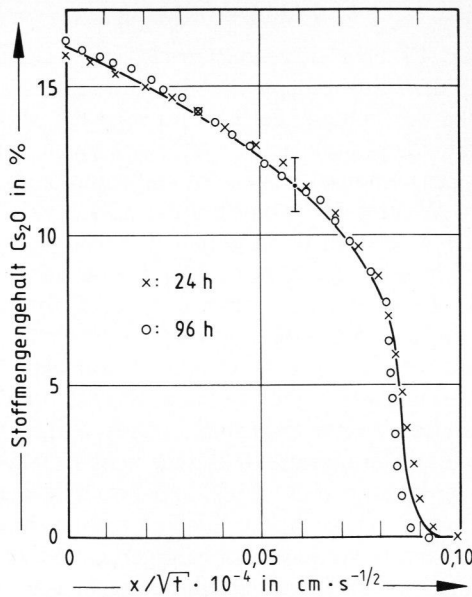


Bild 2. Überprüfung der Konsistenz der Ionenaustauschversuche bei 540°C durch Auftragung der Konzentration gegen x/\sqrt{t} für unterschiedliche Zeiten, Modellglas.

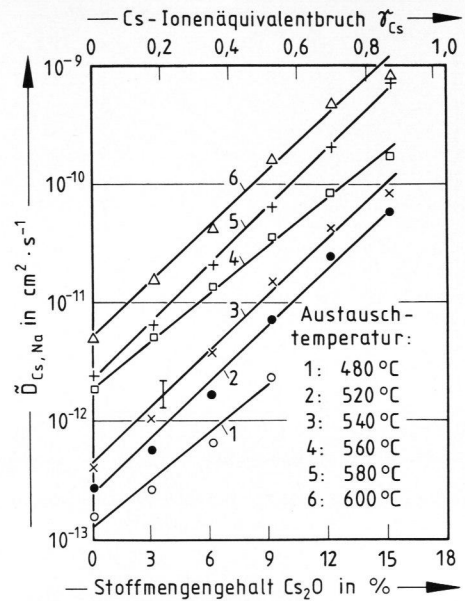


Bild 3. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_{Cs,Na}$ in Abhängigkeit von der Konzentration, Modellglas; Parameter: Temperatur.

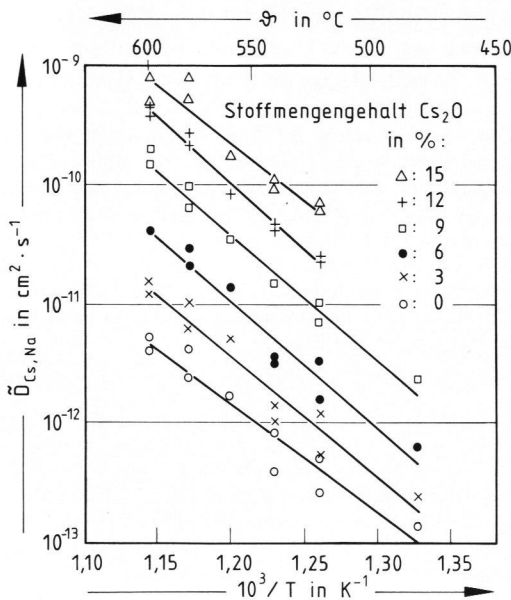


Bild 4. Verlauf des Interdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_{Cs,Na}$ in Abhängigkeit von der Temperatur, Modellglas; Parameter: Konzentration.

tauschzeiten von 24 bzw. 96 h, in der Auftragung Konzentration gegen x/\sqrt{t} . In diesem und anderen Fällen zeigt sich, daß die Werte im Rahmen des Fehlers befriedigend übereinstimmen, womit die Konsistenz der Messungen überprüft ist.

2.2. Interdiffusionskoeffizienten

Bild 3 enthält die nach dem binären Interdiffusionskoeffizienten $\bar{D}_{Cs,Na}$ ausgewerteten Profile aus Bild 1. Man erkennt eine sehr starke Konzentrations-

Tabelle 2. Frequenzfaktor \bar{D}_0 und Aktivierungsenergie Q für den Ionenaustausch Cs^+-Na^+ aus $CsNO_3$ -Schmelzen, Modellglas

γ_{Cs}	\bar{D}_0 in $cm^2 \cdot s^{-1}$	Q in $kJ \cdot mol^{-1}$
0,86	$(6,2 \pm 1,0) \cdot 10^1$	183 ± 6
0,69	$(2,0 \pm 0,6) \cdot 10^3$	212 ± 7
0,52	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^2$	202 ± 6
0,34	$(6,0 \pm 1,0) \cdot 10^1$	203 ± 6
0,17	$6,5 \pm 0,7$	194 ± 6
0,0*)	$(1,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$	174 ± 5

*) extrapoliert

abhängigkeit der \bar{D} -Werte. Ein Maximum im \bar{D} -Wert, so wie es bei anderen Ionenaustauschprozessen, z. B. K^+-Na^+ , Rb^+-Na^+ , gefunden wurde [7], ist hier allerdings nicht vorhanden. Bild 4 zeigt die so erhaltenen \bar{D} -Werte als Funktion der Temperatur in der Darstellung gemäß Gleichung (2) mit der Konzentration als Parameter, und Tabelle 2 enthält die \bar{D}_0 und Q-Werte. Ähnliche Werte ergeben sich auch für das technische Glas.

Ein Vergleich der hier gewonnenen Ergebnisse mit bereits vorhandenen ist schwer, da noch keine Werte an Gläsern vergleichbarer Zusammensetzungen vorliegen. Hayami und Terai [6] studierten den Cs^+-Na^+ -Ionenaustausch an einem Glas der Zusammensetzung $Na_2O \cdot 5 SiO_2$. Auch bei ihnen lag der Austauschgrad an der Oberfläche $< 100\%$, die Profile hatten ebenfalls das Aussehen wie bei den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Gläsern, und auch die starke Konzentrationsabhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten wurde gefunden. Im

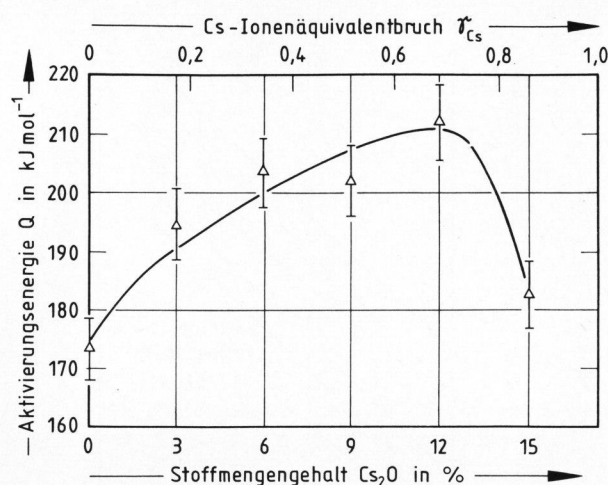


Bild 5. Verlauf der Aktivierungsenergie Q in Abhängigkeit von der Konzentration, Modellglas.

Vergleich mit den vorliegenden Untersuchungen waren auf Grund der anderen Glaszusammensetzung die in [6] ermittelten $\bar{D}_{\text{Cs,Na}}$ -Werte allerdings etwa eine Größenordnung höher, und es deutete sich in Abhängigkeit von der Konzentration ein leichtes Maximum im \bar{D} -Wert bei $\gamma_{\text{Cs}} \approx 0,8$ an, das bei den hier untersuchten Gläsern nicht gefunden wurde. Bild 5 zeigt, daß die ermittelten Aktivierungsenergien in Abhängigkeit von der Konzentration ein deutliches Maximum ausweisen (ähnliches gilt auch für den Frequenzfaktor). Dies deutet auf das Vorhandensein eines Mischkalkaliefektes hin, wie er von anderen Verfassern, z. B. [7], gefunden wurde und wie er auch in diesem Fall zu erwarten ist ($r_{\text{Na}^+} = 0,098 \text{ nm}$, $r_{\text{Cs}^+} = 0,169 \text{ nm}$).

3. Schlußbetrachtung

Der $\text{Cs}^+\text{-Na}^+$ -Ionenaustausch im technischen und in dem ihm entsprechenden Modellglas ist im Rahmen des Fehlers gleich. Dies zeigt die Möglichkeit auf, für grundlegende Untersuchungen komplizierte Zusammensetzungen auf einfachere zurückzuführen. Wichtig sind weiterhin die starke Abhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten von der Konzentration und der daraus resultierende Mischkalkaliefekt. Es ist damit zu erwarten, daß Glasoberflächen, die eine Veränderung durch $\text{Cs}^+\text{-Na}^+$ -Ionenaustausch erfahren haben, eine besonders starke Sperrwirkung gegen Durch- oder Austritt von Alkalien, beispielsweise Natrium, zeigen [5]. Dieser starke Blockierungseffekt könnte auch von technischer Bedeutung sein. Abschließend stellt sich die Frage, ob derartige Sperrschichten sich auch durch Ionenaustauschprozesse aus wäßrigen Lösungen herstellen lassen. Im Gegensatz zu den technisch relativ aufwendigen Austauschreaktionen in Salzschnmelzen wären in wäßrigen Lösungen wesentlich einfachere Bedingungen gegeben, was sich auch in den Kosten auswirkt. Untersuchungen in dieser Richtung sind im Gange, insbesondere auch in Hinblick auf eine geeignete Analysenmethode zur quantitativen Bestimmung der dann natürlich wesentlich weniger starken Reaktionsschichten an der Glasoberfläche.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, und der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Durchführung der Arbeit. Sie danken weiterhin Herrn Dr. H. Knödler, OSRAM GmbH, München, für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit und den Herren Dr.-Ing. H. Barklage-Hilgefert und Dr.-Ing. W. Wegener für Diskussionen und Hilfe bei der numerischen Auswertung der Ergebnisse.

4. Literatur

- [1] Frischat, G. H.: Ionic diffusion in oxide glasses. Bay Village, Ohio (USA); Aedermannsdorf (Schweiz): Trans Tech Publ. 1975. [Ref. Glastechn. Ber. **49** (1976) 76R0345.]
- [2] Schröder, H. und Gliemerth, G.: Festigkeitserhöhung von Gläsern durch Oberflächenbehandlung. Naturwiss. **57** (1970) S. 533–541. [Ref. Glastechn. Ber. **45** (1972) R72-1167.]
- [3] Hähnert, M.: Festigkeit und Verfestigung silikatischer Gläser. Silikattechn. **22** (1971) S. 241–246. [Ref. Glastechn. Ber. **45** (1972) R72-1481.]
- [4] Meistring, R.; Frischat, G. H. und Henricke, H. W.: Kinetische Vorgänge beim Farbbeizen von Gläsern. Glastechn. Ber. **49** (1976) S. 60–66.
- [5] Frischat, G. H.: Sperrwirkung ionenausgetauschter Glasoberflächen. Glastechn. Ber. **44** (1971) S. 113–118.
- [6] Hayami, R. und Terai, R.: Diffusion of alkali ions in $\text{Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O-SiO}_2$ glasses. Physics Chem. Glasses **13** (1972) S. 102–106. [Ref. Glastechn. Ber. **46** (1973) 73R1359.]
- [7] Frischat, G. H.; Eichhorn, U.; Kirchmeyer, R. u. a.: Alkali-ionenaustausch an Silicatgläsern. Glastechn. Ber. **47** (1974) S. 107–115.
- [8] Schröder, H.: Physikalisch-chemische Eigenschaften von Glasoberflächen. Glas-Email-Keramo-Techn. **14** (1963) S. 161–168.
- [9] Franek, H. J.: Alkaliionenaustausch im Innern und an der Oberfläche von Gläsern. TU Clausthal, Diplomarb. 1978.
- [10] Daemgen, R. M.: Reaktionen zwischen Silicatgläsern. TU Clausthal, Diss. 1977.
- [11] Peters, E.; Dietrichs, J. und Frischat, G. H.: Zur Kinetik des Silber- und Kupfer-Farbionenaustausches an Silicatgläsern. Glastechn. Ber. **53** (1980) Nr. 6, S. 162–167. 81R1084