

2. Meßergebnisse

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

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

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

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

3. Zusammenfassung

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

4. Literatur

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

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

Bemerkungen zur Alkalidiffusion in Silicatgläsern

Von SIGMUND URNES, Trondheim (Norwegen)

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

(Eingegangen am 29. Februar 1968)

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

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

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

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

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

A und B im Glas und C_A^0 = ursprüngliche Konzentration von A im Glas. Die Menge der in das Glas diffundierenden Ionen B und der in das geschmolzene Salz diffundierenden Ionen A muß gleich groß sein. Es gilt, da beide Ionenströme entgegengesetzt laufen:

$$\bar{f}_A + \bar{f}_B = 0. \quad (2)$$

WARBURG setzte bei seinen Überlegungen die Gültigkeit des Nernst-Planck-Modells voraus. Sind die Beweglichkeiten der einzelnen Ionen verschieden, so wird an der Grenze der beiden Phasen Glas und Salz eine Potentialdifferenz aufgebaut, die eine Verlangsamung der Ionen mit größerer Beweglichkeit und eine Beschleunigung der Ionen mit der geringeren Beweglichkeit bewirkt, so daß ein stationärer Zustand erhalten bleibt. In diesem Fall muß das FICKSche Gesetz durch die Nernst-Planck-Gleichung ersetzt werden:

$$\bar{f}_A = -\bar{D}_A \text{grad } \bar{C}_A - \bar{D}_A \bar{C}_A (eF/RT) \text{grad } \Phi. \quad (3)$$

\bar{D}_A ist der Selbstdiffusionskoeffizient des Ions A, e die Elementarladung, $\text{grad } \Phi$ der Gradient des elektrischen Potentials, F die Faraday-Konstante, R die Gaskonstante und T die absolute Temperatur. Eine analoge Strömungsgleichung kann für das Ion B aufgestellt werden.

Aus diesen beiden Gleichungen und Gleichung (2) kann der Gradient des elektrischen Potentials eliminiert werden, wenn folgende Beziehung verwendet wird:

$$\text{grad } \bar{C}_A = -\text{grad } \bar{C}_B.$$

Für das Ion A kann dann folgende Strömungsgleichung aufgestellt werden:

$$\bar{f}_A = \frac{-\bar{D}_A \bar{D}_B}{N_A \bar{D}_A + N_B \bar{D}_B} \cdot \frac{\partial \bar{C}_A}{\partial x} \quad (4)$$

mit \bar{D}_B = Selbstdiffusionskoeffizient von B und

$$N_A = \frac{\bar{C}_A}{\bar{C}_A + \bar{C}_B}, \quad N_B = \frac{\bar{C}_B}{\bar{C}_A + \bar{C}_B}.$$

Gleichung (4) wird gewöhnlich in der folgenden Form geschrieben:

$$\bar{f}_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x}, \quad (4a)$$

wobei D der sogenannte Interdiffusionskoeffizient ist.

In den meisten Fällen wurde angenommen, daß der Selbstdiffusionskoeffizient von der Konzentration unabhängig ist. SCHULZE [2] hat gezeigt, daß bei Annahme von konstanten Selbstdiffusionskoeffizienten die Silberdiffusion in Thüringer Glas (Alkali-Kalk-Silicatglas) mit dem Nernst-Planck-Modell beschrieben werden kann. Dieses ist später von DOREMUS [3] bei seinen Untersuchungen der Silberdiffusion in Gläsern mit ähnlicher Zusammensetzung bestätigt worden.

DOREMUS [4] zeigte aber auch, daß die Kaliumdiffusion in Natriumsilicatgläsern bei Annahme konstanter

Selbstdiffusionskoeffizienten nicht mit dem Nernst-Planck-Modell erklärt werden kann. Dies ist verständlich, wenn man das Verhältnis der Radien von Natrium- und Kaliumionen zueinander betrachtet (1:1,33). Wird deshalb das Natrium im Glas durch Kalium bei Temperaturen unterhalb der Entspannungstemperatur ersetzt, werden sich in der Diffusionszone Druckspannungen ausbilden, die von der Konzentration abhängig sind. In diesem Fall konnten Druckspannungen von 9500 bis 10000 atm nachgewiesen werden [5].

BURGGRAAF [6] untersuchte den Austausch von Natrium durch Kalium in Natriumsilicat- und Natrium-Aluminiumsilicatgläsern und fand, daß in der Diffusionszone Druckspannungen zwischen 3100 und 7600 atm auftreten. In diesen Fällen bestehen also bedeutende Spannungsgradienten in der Diffusionszone.

WEBER und GOLDSTEIN [7] haben gezeigt, daß umgekehrt durch die Spannungsgradienten Alkalidiffusion in Alkalisilicatgläsern verursacht wird, indem sich die Ionen aus der Druckspannungszone in eine Zone mit Zugspannung bewegen. Aus diesem Grund sollte in die Nernst-Planck-Gleichung ein dritter Term eingeführt werden, der den Spannungsgradienten berücksichtigt. WEBER und GOLDSTEIN geben die Form dieses Terms an.

Vielleicht ist in diesem Zusammenhang von größerer Bedeutung, daß die Annahme von konstanten Selbstdiffusionskoeffizienten unter diesen Umständen nicht aufrechterhalten werden kann, da der Aufbau elastischer Spannungen die Beweglichkeit der Alkaliionen beeinflußt.

HAMANN [8] untersuchte die elektrische Leitfähigkeit in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ -, $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ - und $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ -Gläsern bei verschiedenen Drücken. Er fand, daß bei Steigerung der Druckes von 1 auf 2000 atm die Beweglichkeit des Li-Ions in $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ -Glas um 10%, die des Na-Ions in $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ -Glas um 35% und die des K-Ions in $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ -Glas um 70% herabgesetzt werden.

Es kann also festgestellt werden, daß das Nernst-Planck-Modell mit der Annahme, daß die Selbstdiffusionskoeffizienten von der Konzentration unabhängig sind, nur dann die Diffusionsvorgänge in einem Alkalisilicatglas gültig wiedergibt, wenn die ausgetauschten Ionen denselben Ionenradius besitzen.

Unterscheiden sich die Ionen in ihrer Größe merkbar, dann kann der Aufbau elastischer Spannungen als Folge der Diffusionsvorgänge nicht mehr vernachlässigt werden, und es muß ein Term, der den Aufbau der Spannungen berücksichtigt, in die Nernst-Planck-Gleichung eingefügt werden. Außerdem kann, wie HAMANN gezeigt hat, beim Aufbau von Spannungen die Annahme von konstanten Selbstdiffusionskoeffizienten nicht aufrechterhalten werden.

Der Autor dankt der Pittsburgh Plate Glass Co. für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Literatur

- [1] WARBURG, E.: Über die Diffusion von Metallen in Glas. Ann. d. Physik 4. F. **40** (1913) S. 327–334.
 [2] SCHULZE, G.: Versuche über die Diffusion von Silber in Glas. Ann. d. Physik 4. F. **40** (1913) S. 335–367.
 [3] DOREMUS, R. H.: Ionenaustausch und -diffusion in Glas. (Orig. engl.) J. phys. Chem. **68** (1964) S. 2212–2218.
 [4] HELFFERICH, F.: Ion exchanges, a series of advances. Vol. 1. New York: Dekker 1966. S. 80–81.
 [5] URNES, S.: (Nicht veröffentlichte Untersuchungen.)
 [6] BURGGRAAF, A. F.: The mechanical strength of aluminosilicate glasses after ion exchange. Philips Res. Rep. Suppl. 1966, Nr. 3, S. 83. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 103.]
 [7] WEBER, N. und GOLDSTEIN, M.: Durch Spannungen hervorgerufene Wanderung und Partialvolumen von Natriumionen in Glas. (Orig. engl.) J. Chem. Phys. **41** (1964) S. 2898–2901.
 [8] HAMANN, S. D.: Einfluß des Druckes auf die elektrolytische Leitung in Alkalimetallsilicatgläsern. (Orig. engl.) Austr. J. Chem. **18** (1965) S. 1–8. (47685)