

Modifikation von Glasoberflächen mit Metallhalogeniden
und Ammoniumverbindungen

A. Nadolny, TU Bergakademie Freiberg

Vortrag in der gemeinsamen Sitzung der Fachausschüsse II und VI der DGG
am 24. September 2008 in Jena

Es ist bekannt, dass durch eine Kontaktierung heißer Glasoberflächen mit AlCl_3 -Dampf oder mit Ammoniumverbindungen eine deutliche Verbesserung verschiedener Eigenschaften von Glasprodukten zu erreichen ist. In diesem Zusammenhang sollten Aussagen dazu gewonnen werden, auf welchen strukturellen Veränderungen diese Eigenschaftsverbesserungen beruhen und in welchem Umfang andere Halogenverbindungen vergleichbare Effekte bewirken können. Thermodynamische Abschätzungen zeigten, dass eine Vielzahl von Metallhalogeniden prinzipiell geeignet sein sollte, wobei Chlorverbindungen die wirtschaftlich attraktivste Variante darstellen. Mit verschiedenen Metallchloriden sowie Ammoniumverbindungen wurden an Glasproben vergleichende Behandlungen unter einer systematischen Variation von Behandlungstemperatur und -konzentration durchgeführt.

Mit allen verwendeten Substanzen ergab sich eine deutliche Abreicherung an Alkalien und Erdalkalien in der oberflächennahen Schicht. Die mit AlCl_3 behandelte Probe zeigt zusätzlich eine deutliche Aluminiumanreicherung. Parallel konnte mit RBS-Messungen bei der ZrCl_4 -Behandlung die Abscheidung einer ZrO_2 -Schicht dokumentiert werden. Neben der Behandlung in der Dampfphase der jeweiligen Substanz gibt es auch die Möglichkeit diese in Form eines Alkoholgemisches dem Reaktionsraum zuzuführen. Hierbei zeigt sich ebenfalls eine oberflächliche Abreicherung an Alkalien und Erdalkalien, die jedoch im Vergleich zur Behandlung in der Dampfphase geringer ausfällt. Zudem ließen sich keine Anreicherungen von Aluminium oder Zirkonium an der Oberfläche detektieren.

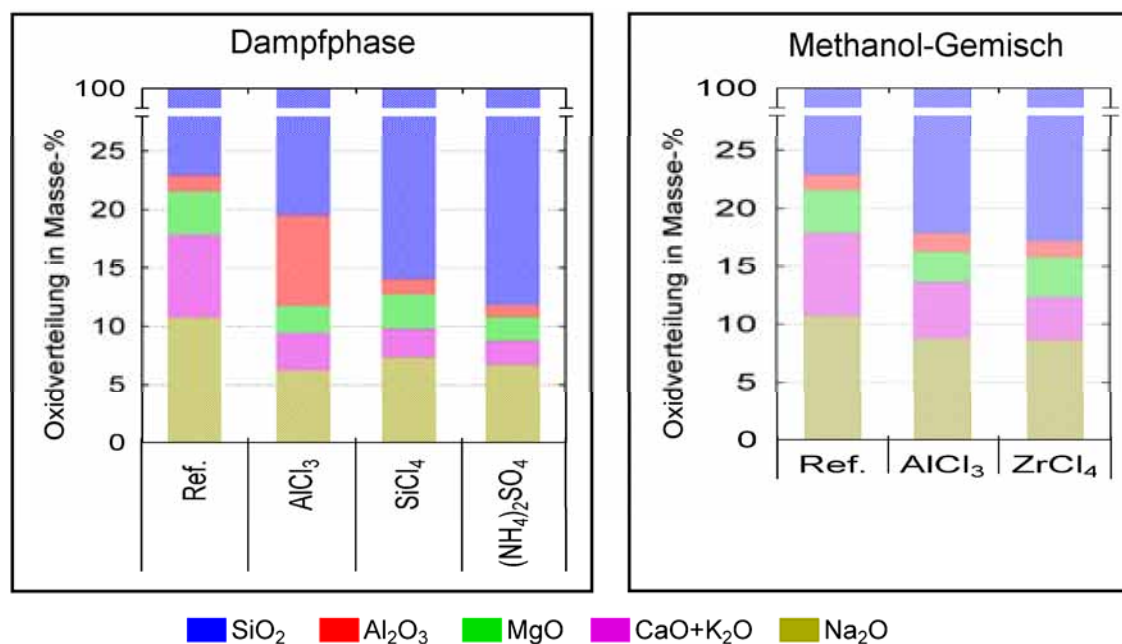


Bild 1: Veränderung der chemischen Zusammensetzung der oberflächennahen Schicht.

AFM-Aufnahmen zeigten, dass sich bei allen Metallchloriden eine Schicht abscheiden kann, die um die im Zuge der Entalkalisierungsreaktion gebildeten NaCl-Kristalle herum aufwächst, wie der Größenvergleich der Kristalle und der in der Schicht verbleibenden Löcher belegt (Bild 2). Die gebildeten Schichten zeigten bei XRD-Messungen eine amorphe Struktur.

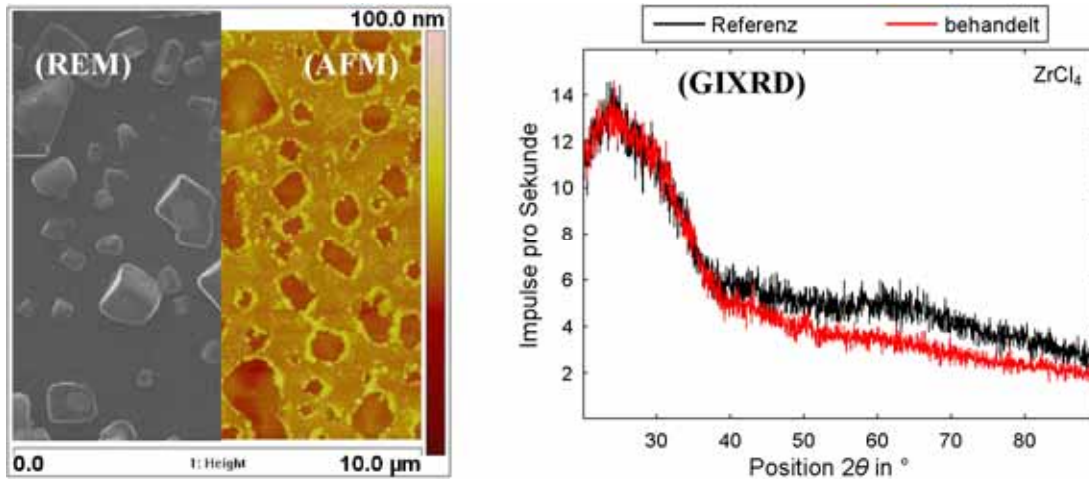


Bild 2 Aussehen und Struktur der aufgewachsenen Oxidschicht.

SNMS-Tiefenprofile von Proben, die mit AlCl₃ behandelt wurden, führen zu der Annahme, dass unter bestimmten Behandlungsbedingungen auch eine Diffusion von Aluminium in das Glas erfolgen kann (Bild 3). Bei der Behandlung mit anderen Metallchloriden wurde dies bisher noch nicht beobachtet.

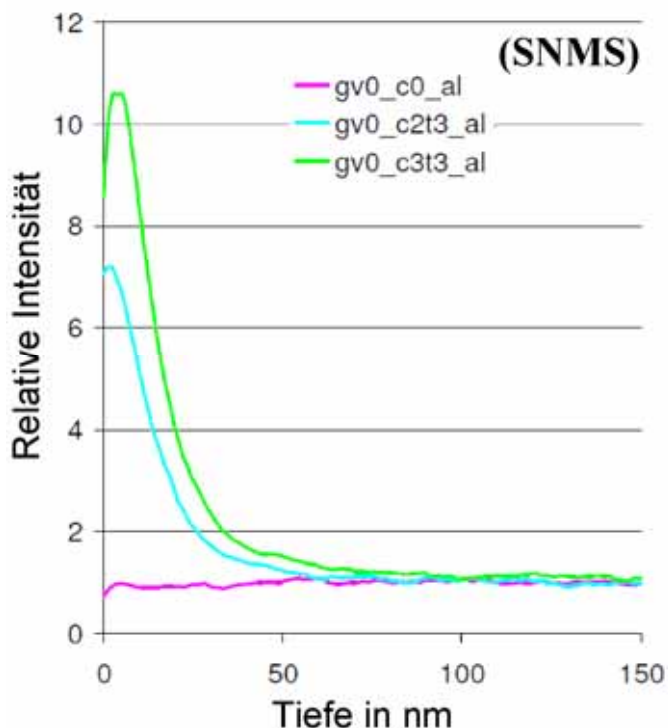


Bild 3: Al-Tiefenprofil an mit AlCl₃ behandelten Proben.

Die sich aus diesen chemischen und strukturellen Veränderungen der Glasoberfläche ergebenden Eigenschaftsveränderungen werden im Folgenden kurz dargestellt.

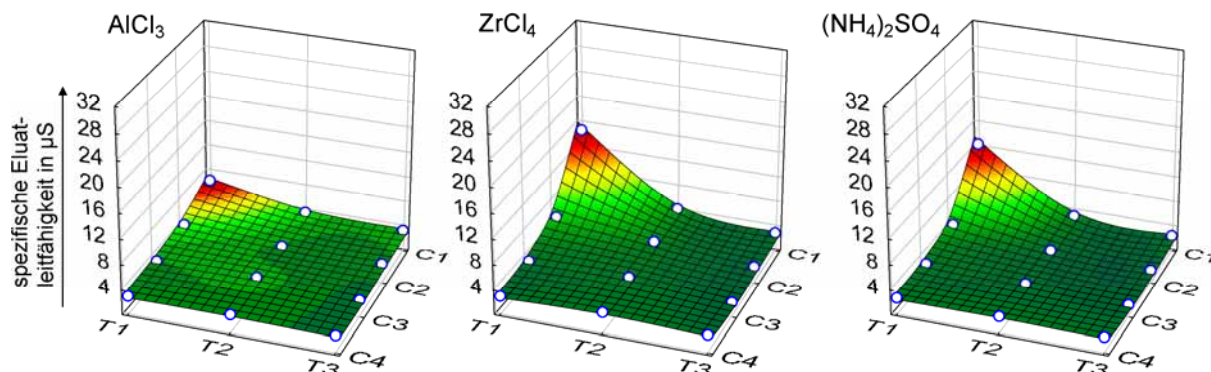


Bild 4: Spezifische Eluatleitfähigkeit nach einem 48stündigen Wasserangriff bei 90 C.

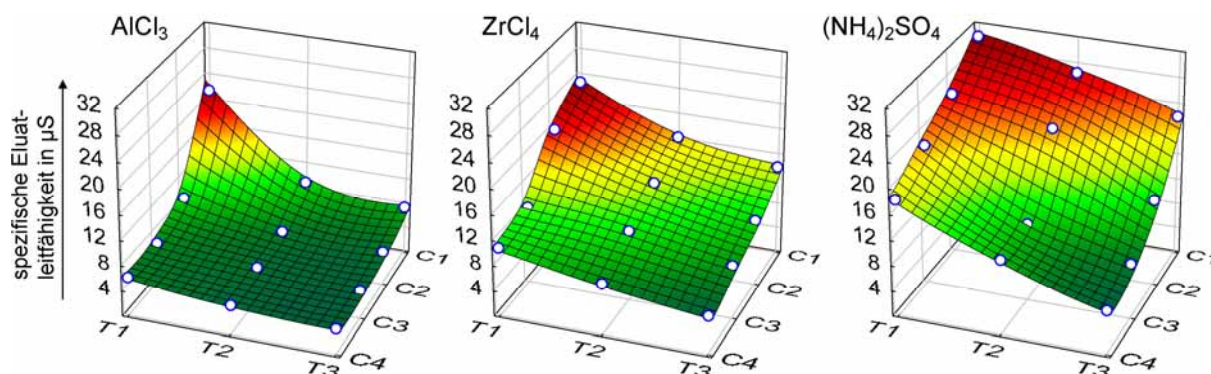


Bild 5: Spezifische Eluatleitfähigkeit nach einem 48stündigen Wasserangriff bei 90 °C nach einer nochmaligen Temperaturbehandlung bei 620 °C.

Bei der hydrolytischen Beständigkeit wird mit den verschiedenen Substanzen ein vergleichbares Niveau erreicht (Bild 4). Werden die behandelten Glasproben vor dem Test nochmals erhitzt, so ergibt sich ein differenzierteres Bild. Es zeigen sich sowohl deutlichere Abhängigkeiten von Konzentration und Temperatur als auch von der Art der gewählten Substanz. Die geringste Temperaturstabilität weist dabei die reine Entkalkisierung auf (Bild 5). Parallelen ergeben sich bei der Betrachtung der Langzeitstabilität von behandelten Glasflaschen. Auch hier steigt der Einfluss der Konzentration mit zunehmender Testzeit und es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen der Aluminiumchlorid- und der Ammoniumsulfatbehandlung (Bild 6).

Beim Vergleich der Ergebnisse der Behandlung mit der Dampfphase und mit Methanolgemischen zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede hinsichtlich der Langzeit- und Temperaturstabilität der erreichten hydrolytischen Beständigkeit (Bild 7). Offenbar führt die Behandlung mit Methanolgemischen nahezu ausschließlich zu den für die Ammoniumsubstanzen typischen Entkalkisierungsreaktionen.

Bei den optischen Eigenschaften lässt sich eine Verringerung der Reflexion und damit verbunden eine Erhöhung der Transmission erreichen (Bild 8). Eine deutlich stärkere Reflexionsverringerng zeigen abgeschiedene nanoporöse Oxidschichten, die bei einer SiCl_4 -Behandlung erhalten wurden.

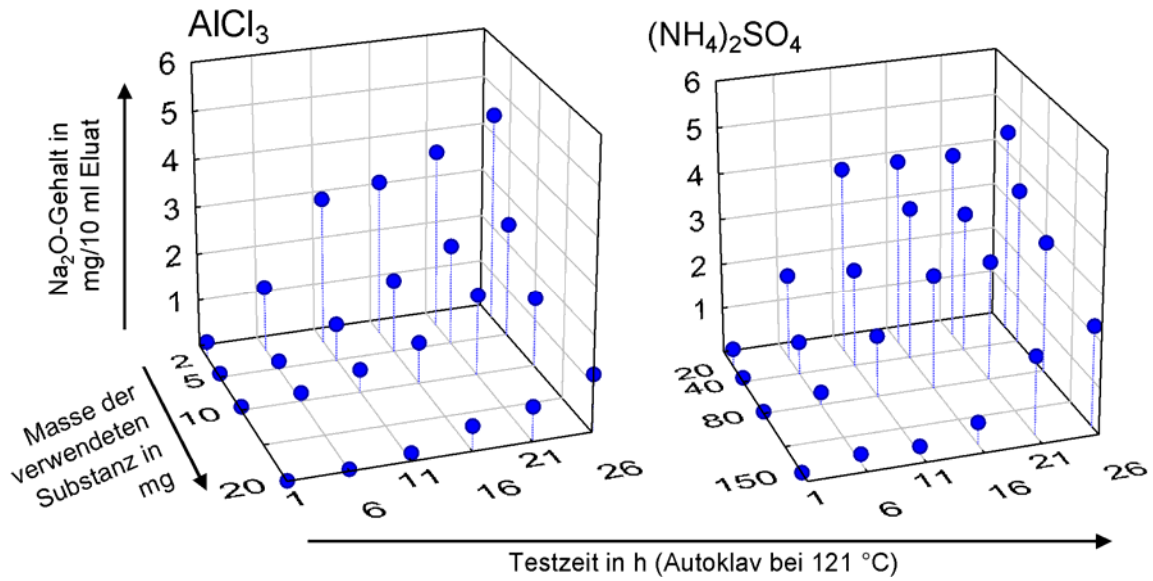


Bild 6: Langzeittests zur hydrolytischen Beständigkeit im Autoklav (121 °C) von behandelten Glasflaschen [2].

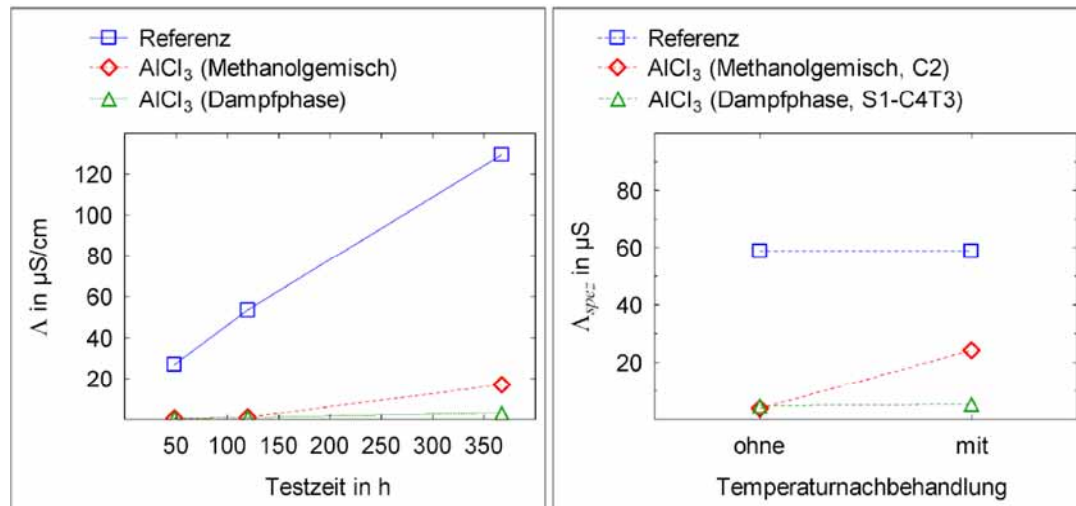


Bild 7: hydrolytische Beständigkeit von mit AlCl_3 -Dampf und AlCl_3 -Methanolgemisch behandelten Glasproben [3].

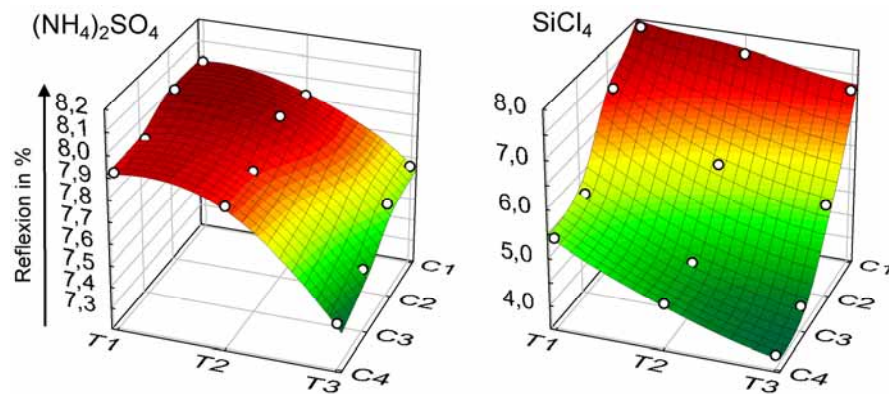


Bild 8: Mittlere Reflexion verschiedener behandelter Glasproben im Wellenlängenbereich 380-780 nm.

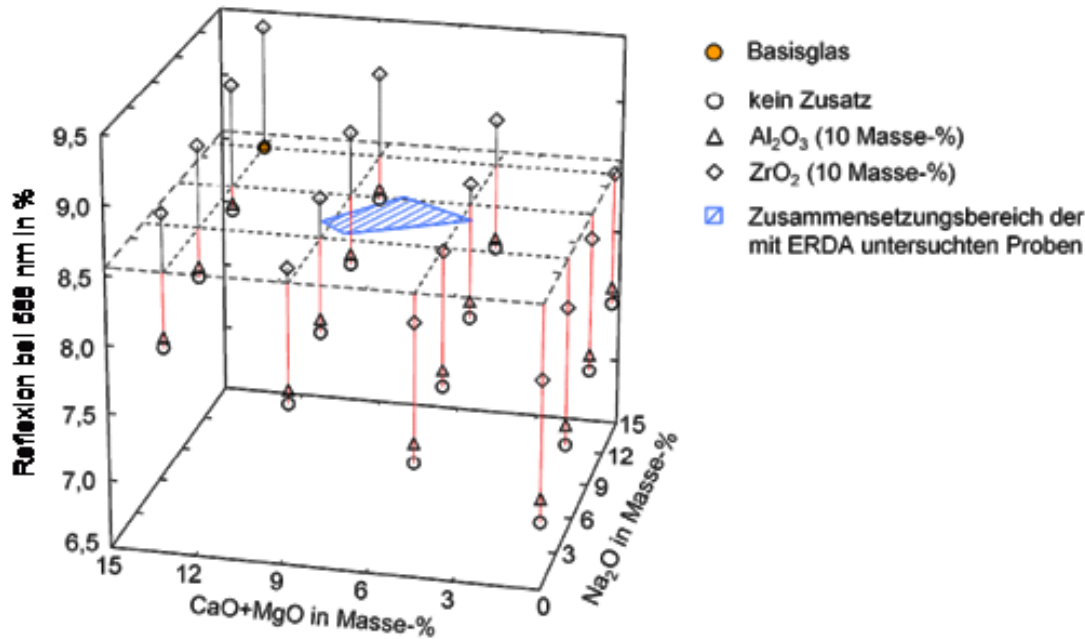


Bild 9: Berechnete Reflexion bei 588 nm für beidseitig modifizierte Glasproben in Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche.

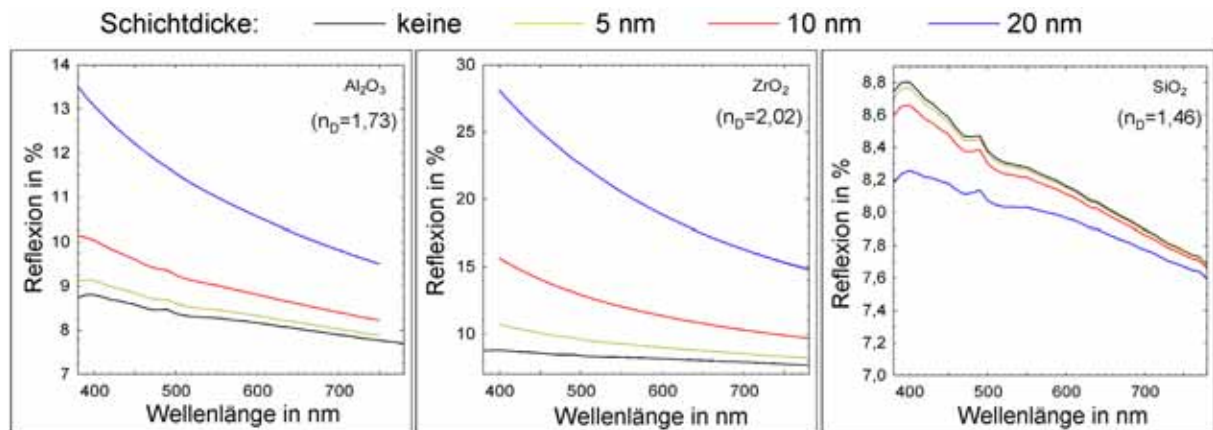


Bild 10: Spektrale Reflexion an einer beidseitig beschichteten Glasprobe in Abhängigkeit von Schichtdicke und Schichtmaterial.

Die Reflexionsverringering, die durch eine Abreicherung an Alkali- und Erdalkali-komponenten theoretisch möglich ist, liegt bei dem verwendeten Floatglas in der Größenordnung von max. 1,6 %, wie Berechnungen zeigen (Bild 9). Im Vergleich zur reinen Entalkalisierung werden ein zusätzlicher Einbau von Aluminium zu einer leicht erhöhten und ein Einbau von Zirkonium zu einer deutlich erhöhten Reflexion führen.

Ähnliches gilt für die Abscheidung von amorphen dichten Oxidschichten. Während dünne SiO₂-Schichten zu einer leichten Reflexionsverringering führen, bewirken Al₂O₃-Schichten und insbesondere ZrO₂-Schichten eine deutliche Erhöhung der Reflexion (Bild 10).

Insgesamt zeigte sich, dass die Abhängigkeiten der erzeugten chemischen und strukturellen Veränderungen der Glasoberfläche von den Behandlungsbedingungen in der Regel sehr komplex sind (Bild 11).

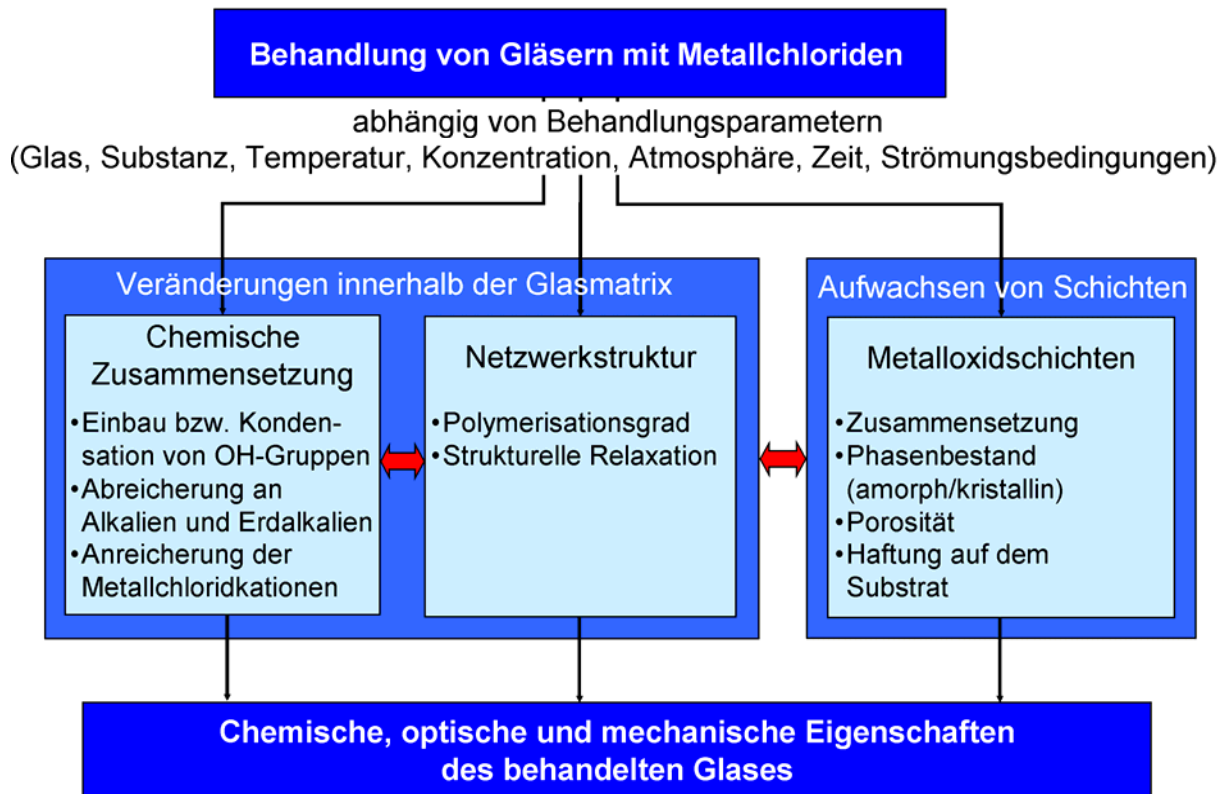


Bild 11: Schematische Darstellung der möglichen Auswirkungen einer Metallchloridbehandlung.

Literatur

- [1] Hessenkemper, H.; Nadolny, A.: Untersuchungen zur Übertragbarkeit einer Technologie für die Oberflächenmodifikation von Gläsern auf den Prozess der Röhrenglaserstellung und zur Herstellung von hydrolytisch beständigem UVC-durchlässigem Röhrenglas auf Phosphatglasbasis. Schlussbericht zum gleichnamigen Forschungsvorhaben, gefördert vom BMBF (FKZ 03i0314b), TU Bergakademie Freiberg, 2006.
- [2] Persson, H. R.: Improvement of the chemical durability of soda-lime-silica glass bottles by treating with various agents. Glass Technology Band 3 (1962), 17-35.
- [3] Hengst, R.: Werte vom Industrierversuch vom 12.4.2006, TU Bergakademie Freiberg, 2006.