

DK 666.113.2:539.219.3:536.422.1:542.63:542.949.4:666.1.039.2:666.1.054.2

## Chemische Diffusion in Oxidgläsern

Von Heinrich Engelke\*) und Helmut A. Schaeffer, Erlangen

(Auszug aus einem Bericht im Rahmen des Unterausschusses „Transportprozesse“ des FA I der DGG)

(Mitteilung aus dem Institut für Werkstoffwissenschaften (Glas und Keramik) der Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen)

(Eingegangen am 28. Dezember 1979)

Nach der Ableitung der grundlegenden Transportgleichungen für ungeladene und geladene Teilchen wird auf die phänomenologische Beschreibung der Mehrkomponentendiffusion in binären und ternären Systemen eingegangen. Bei binären und ternären Silicatgläsern kann unterschieden werden zwischen Diffusionsprozessen, bei denen keine wesentliche Beteiligung des Sauerstoffs stattfindet (quasi-starres Netzwerkgerüst, somit Ionenaustauschprozesse zwischen Netzwerkwandlern) und Transportvorgängen, bei denen die

Wanderung von Netzwerkbildnern eine Rolle spielt. Es wird eine Übersicht über die wichtigsten chemischen Transportprozesse in bzw. an Glasphasen gegeben, wobei sich die Einteilung nach dem Aggregatzustand des an die Glasphase angrenzenden Mediums (gasförmig, flüssig, fest) richtet. Ausgewählte Transportphänomene (Verdampfungsprozeß, wäßriger Angriff, chemisches Vorspannen, Glasverschmelzungen) werden hinsichtlich ihres geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes erörtert.

### Chemical diffusion in oxide glasses

After introducing the basic transport equations for uncharged and charged particles the phenomenological description of multicomponent diffusion in two and three component systems is considered. In binary and ternary silicate glasses one can distinguish between diffusion processes in which essentially no redistribution of oxygen occurs (quasi-rigid network structure or ion exchange processes be-

tween modifiers) and those in which movement of the network formers plays a part. A review is made of the most important chemical transport processes involving glasses and the various adjoining media (gas, liquid, solid). Other transport phenomena (volatilization, attack by aqueous solutions, chemical toughening, sealing) are discussed in terms of the rate controlling step.

### Diffusion chimique dans les verres d'oxydes

Après avoir déduit les principales équations caractérisant le transport de particules neutres et chargées, on donne une description phénoménologique de la diffusion à plusieurs composants dans les systèmes binaires et ternaires. Dans les verres de silicates binaires et ternaires, on distingue les processus de diffusion auxquels l'oxygène ne participe que de façon très limitée (réseau quasi-rigide, donc processus d'échange ionique entre modificateurs de réseau) et ceux où le

transport de modificateurs joue un rôle essentiel. On donne un aperçu des principaux processus chimiques de transport dans et à la surface des phases vitreuses. On établit un classement d'après la nature de la phase limitrophe de la phase vitreuse (phase gazeuse, liquide, solide). On discute des phénomènes de transport (évaporation, attaque aqueuse, trempe chimique, soudure verre-verre) sous l'angle de leur influence sur la vitesse.

Im Gegensatz zur Selbstdiffusion, bei der kein „Netto“-Materietransport auftritt, stellt die chemische Diffusion einen Materietransport dar. Während die Selbstdiffusion einer bestimmten Spezies für das jeweils vorliegende System an Hand eines konstanten Diffusionskoeffizienten beschrieben werden kann, führt die chemische Diffusion auf Grund des sich ändernden Diffusionsmediums zu orts- bzw. konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, die in komplizierter Weise von den Selbstdiffusionskoeffizienten der einzelnen Spezies (mindestens zwei) abhängen. Je mehr Komponenten das Diffusionssystem dabei besitzt, desto größer wird der experimentelle und mathematische Aufwand. Bei der chemischen Diffusion in mehrkomponentigen Gläsern wird daher in vielen Fällen nur durch vereinfachende Annahmen (Reduzierung der Anzahl unabhängiger Diffusionsspezies, quasi-statisches Glasnetzwerk) eine Beschreibung ermöglicht. Die vollständige Behandlung ternärer Oxidsysteme stößt bereits auf große Schwierigkeiten.

Neben der Schwierigkeit der phänomenologischen Beschreibung chemischer Diffusionsprozesse existiert das Problem, den Diffusionsmechanismus aufzuklären. Damit wird die Frage nach der geschwindigkeitsbestimmenden Spezies gestellt. Bei chemischen Diffusionsprozessen, die im wesentlichen keine strukturellen Umlagerungen des Glasnetzwerkes hervorrufen (z. B. Ionenaustauschvorgänge), gehört die geschwindigkeitsbestimmende Spezies der Gruppe der Netzwerkwandler an (Alkali-, H<sup>+</sup>-Ionen). Ist dagegen die chemische Diffusion mit einer strukturellen Umlagerung des Glasnetzwerkes verknüpft (z. B. Glasverschmelzungen, Glasphasenbildung an oxidischen Grenzflächen, Entmischungs- und Entglasungserscheinungen), so wird eine Netzwerkbildnerspezies für den Gesamtprozeß geschwindigkeitsbestimmend, d. h. in Silicatgläsern meist Sauerstoff oder Silicium.

\*) Jetzt: Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg.

Im folgenden wird versucht, einen Überblick über die theoretischen Grundlagen chemischer Diffusionsprozesse zu vermitteln sowie für einige Anwendungsbeispiele die Transportvorgänge an Glasoberflächen zu deuten.

### 1. Grundgleichungen des Teilchentransportes [1 bis 3]

Aus der Mechanik ist bekannt, daß die Kräfte  $K$ , die auf ein Teilchen in einem zähen Medium einwirken, diesem im stationären Zustand eine gleichförmige Geschwindigkeit  $v$  verleihen (Stokessches Gesetz, z. B. Absinken eines Körpers in einer Glasschmelze unter dem Einfluß der Schwerkraft).

$$v = u \cdot K. \quad (1)$$

( $v$  und  $K$  sind Vektoren; im folgenden wird darauf nicht näher eingegangen.)

Der Proportionalitätsfaktor ist die Beweglichkeit  $u$  des Teilchens im betreffenden Medium. Wird eine Gesetzmäßigkeit auf atomare Teilchen in Festkörpern oder Gläsern übertragen, so muß lediglich berücksichtigt werden, daß außer mechanischen Kräften auch andere „physikalische“ oder „chemische“ Kräfte einwirken können.

Die Kraft  $K$  ist allgemein darstellbar als der negative Gradient eines Potentials

$$K = - \text{grad } \Phi. \quad (2)$$

Als treibende Kräfte für Transportvorgänge kommen z. B. in Frage

$$K = - \text{grad } \mu, \quad (3)$$

wobei  $\mu$  das chemische Potential ist,

$$K = q E = - q \text{ grad } \phi, \quad (4)$$

hier sind  $\phi$  das elektrische Potential<sup>1)</sup> und  $q$  die elektrische Ladung.

Der eigentliche Teilchentransport möge als Teilchenfluß  $j$  charakterisiert werden, d. h. als die Anzahl der Teilchen, die pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit hindurchtreten; somit folgt

$$j = c v = c u K \quad (5)$$

mit  $c$  = Konzentration = Teilchenzahl/Volumeneinheit.

Im folgenden soll zunächst unterschieden werden zwischen der Diffusion ungeladener und geladener Teilchen.

<sup>1)</sup> Für den Transport geladener Teilchen gilt  $v = u q E$ , d. h.  $u q$  ist als „elektrische“ Beweglichkeit  $u_e$  anzusehen.

### 1.1. Diffusion ungeladener Teilchen

Für die Diffusion ungeladener Teilchen gilt phänomenologisch das 1. Ficksche Gesetz

$$j = - D(\partial c / \partial x). \quad (6)$$

Die Konstante  $D$  wird als Diffusionskoeffizient bezeichnet.

Das 1. Ficksche Gesetz stellt den Transportvorgang vereinfacht dar, denn als Triebkraft wird das Konzentrationsgefälle angesehen. Aus der Thermodynamik folgt, daß als treibende Kraft (bei konstantem Druck und konstanter Temperatur) die freie Enthalpie ( $\Delta G$ ) anzusehen ist; im Falle eines aus mehreren Teilchen (Komponenten) zusammengesetzten Systems ist dies die partielle molare freie Enthalpie des betreffenden Teilchens, also

$$(\partial G / \partial n_i)_{p, T, n_j} \equiv \mu_i$$

mit:  $n_i, n_j$  = Molzahlen,  $p$  = Druck,  $T$  = Temperatur,  $\mu_i$  wird als chemisches Potential des  $i$ -ten Teilchens bezeichnet.

Statt Gleichung (6) gilt daher exakter nach Gleichung (5)

$$j_i = - c_i u_i \text{ grad } \mu_i. \quad (7)$$

Der Vergleich der Gleichungen (6) und (7) liefert:

$$- D_i (\partial c_i / \partial x) = c_i u_i (\partial \mu_i / \partial x), \quad (8)$$

$$D_i = c_i u_i (\partial \mu_i / \partial c_i) = u_i (\partial \mu_i / \partial \ln c_i). \quad (9)$$

Aus der Einführung des Molenbruchs  $x_i = c_i / \sum c_i$  folgt, daß  $d \ln c_i = d \ln x_i$  ist.

Wird ferner berücksichtigt, daß gilt:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i, \quad (10)$$

wobei  $a_i$  die Aktivität des  $i$ -ten Teilchens ist und mit der Konzentration  $c_i$  bzw.  $x_i$  nach  $x_i \cdot \gamma_i = a_i$  ( $\gamma_i \triangleq$  Aktivitätskoeffizient) zusammenhängt, so wird aus Gleichung (9):

$$D_i = u_i \frac{\partial}{\partial \ln x_i} (\mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i),$$

$$D_i = u_i RT \left( 1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right) = u_i RT \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right). \quad (11)$$

Der Vergleich der Gleichungen (6) und (7) liefert also einen Diffusionskoeffizienten  $D_i$ , der sich aus einem kinetischen Anteil  $u_i RT$  und einem thermodynamischen Anteil  $(\partial \ln a_i / \partial \ln x_i)$  zusammensetzt.

Nur wenn  $\gamma_i = \text{const.}$  ist, wird der thermodynamische Anteil 1. Dies tritt für stark verdünnte oder ideale Lösungen ein (Raoult'sches Gesetz), und nur dann läßt sich  $(\partial\mu_i/\partial x)$  durch  $(\partial c_i/\partial x)$  ersetzen, d. h. es gilt hier das 1. Ficksche Gesetz mit

$$D_i = u_i RT \quad (12)$$

(„Einstein-Beziehung“).

Im allgemeinen Fall gilt nach den Gleichungen (8) und (11)

$$(\partial\mu_i/\partial x) = (RT/c_i)(\partial c_i/\partial x)(\partial \ln a_i/\partial \ln x_i). \quad (13)$$

Der partielle chemische Diffusionskoeffizient  $D_i$  hängt dabei wie folgt vom Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_i^*$  ab:

Wird in einem System, in dem keine Konzentrationsgradienten vorliegen ( $dc_i/dx = 0$ ), eine bestimmte Teilchenart teilweise durch deren radioaktive Isotope mit der Konzentration  $c_i^*$  ersetzt, so liegt ein Isotopengradient vor ( $dc_i^*/dx \neq 0$ ).

Nach Gleichung (11) gilt dann für den Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_i^*$

$$D_i^* = u_i^* RT (1 + (\partial \ln \gamma_i^*/\partial \ln x_i^*)) ; \quad x_i^* = \frac{c_i^*}{c_i + c_i^*}.$$

Da die stabilen und radioaktiven Isotope chemisch identisch sind, sollte  $\gamma_i^*$  nur von der Summe  $c_i + c_i^* = \text{const.}$  abhängen und nicht von den relativen Anteilen von  $c_i$  und  $c_i^*$ , d. h.

$$(\partial \ln \gamma_i^*/\partial \ln x_i^*) = 0.$$

Somit folgt, daß  $D_i^* = u_i^* RT$  ist (dieser der Einstein-Beziehung analoge Zusammenhang gilt folglich für die Tracerdiffusion auch in nicht-idealen Lösungen).

Zur Übersicht:

$$\overbrace{j = c v = -c u \text{ grad } \Phi}^{\text{ungeladene Teilchen}} \quad \overbrace{\hspace{10em}}^{\text{geladene Teilchen}}$$

$$j_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} \quad (1. \text{ Ficksches Gesetz})$$

$$j_i = -u_i RT \frac{\partial c_i}{\partial x} \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right)$$

$$j_i = -D_i^* \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right) + c_i z_i \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right)$$

(Nernst-Planck-Beziehung)

$$D_i^* = u_i RT \quad (\text{Einstein-Beziehung})$$

## 2. Mehrkomponentendiffusion

### 2.1. Partielle chemische Diffusionskoeffizienten

Es werden Atome der Sorte 1 betrachtet, auf die der Gradient eines chemischen Potentials einwirkt (ein derartiges chemisches Potential wird in der Regel bei der

Auf Grund der chemischen Identität der Isotope sollten dann auch (abgesehen vom Isotopie-Effekt) die Beweglichkeiten der Isotopen übereinstimmen, d. h.  $u_i^* = u_i$  sein.

Gleichung (11) geht dann über in

$$D_i = D_i^* (1 + (\partial \ln \gamma_i/\partial \ln x_i)), \quad (14)$$

d. h. nur in idealen oder verdünnten Lösungen ist  $D_i = D_i^*$ .

### 1.2. Diffusion geladener Teilchen

Für die Beschreibung der Diffusion geladener Teilchen wird zunächst auf Gleichung (5) zurückgegriffen und als Potential das sogenannte elektrochemische Potential  $\tilde{\mu}$  eingesetzt:

$$\tilde{\mu}_i = u_i + z_i F \phi ; \quad (15)$$

dabei sind  $z_i$  die Ladungszahl der Teilchensorte  $i$  und  $F$  die Faraday-Konstante.

Für den Teilchenfluß geladener Partikel (Ionen) ergeben sich dann:

$$j_i = -c_i u_i (\partial \tilde{\mu}_i/\partial x), \quad (16)$$

und mit

$$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial x} = \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i F \frac{d\phi}{dx}, \quad (17)$$

$$j_i = -c_i u_i \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial x} + z_i F \frac{d\phi}{dx} \right) \quad (18)$$

(„Nernst-Planck-Beziehung“).

$\partial \mu_i/\partial x$  ist nach Gleichung (13) gegeben. Gleichung (18) kann dann auch geschrieben werden als:

$$j_i = -D_i^* \left( \frac{\partial c_i}{\partial x} \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln x_i} \right) + c_i z_i \frac{F}{RT} \frac{d\phi}{dx} \right). \quad (19)$$

Kontaktierung zweier chemisch verschiedener Materialien aufgebaut). Als Folge beginnen die Atome zu diffundieren, wobei ihr Verhalten sich durch das 1. Ficksche Gesetz nach Gleichung (5) beschreiben läßt:

$$j_1 = -D_1 \text{ grad } c_1. \quad (20)$$

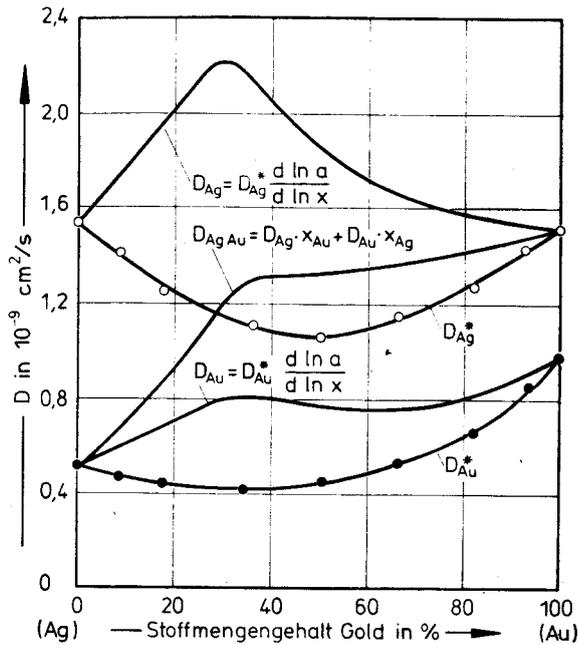


Bild 1. Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D_{Ag}^*$ ,  $D_{Au}^*$ ), partielle chemische Diffusionskoeffizienten ( $D_{Ag}$ ,  $D_{Au}$ ) und gemeinsamer chemischer Diffusionskoeffizient  $D_{AgAu}$  für Silber-Gold-Legierungen bei 875 °C [5].

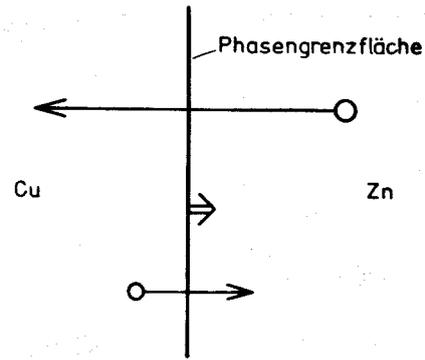


Bild 2. Verschiebung der Phasengrenzfläche auf Grund unterschiedlicher partieller chemischer Diffusionskoeffizienten von Kupfer und Zink (Kirkendall-Effekt).

Die diffundierenden Mengen von 1 und 2 sind in der Regel verschieden, obwohl die Gradienten für beide Spezies dem Betrag nach an jeder Stelle gleich groß sind. Nach Darken [4] sind die Beiträge beider Atomsorten im Endergebnis des Diffusionsprozesses in einem gemeinsamen chemischen Diffusionskoeffizienten  $D_{12}$  (siehe Bild 1) enthalten:

$$d_{12} = x_2 D_1 + x_1 D_2 \tag{24}$$

$D_1$  wird als partieller chemischer Diffusionskoeffizient der Atomsorte 1 bezeichnet; nach Gleichung (10) gilt:

$$D_1 = D_1^* (\partial \ln a_1 / \partial \ln x_1) \tag{21}$$

mit  $D_1^* = u_1 RT$  (Selbstdiffusionskoeffizient von 1).

Die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten sind experimentell in einfacher Weise nicht meßbar, es sei denn, daß „Mischkristalle“, bestehend aus verschiedenen Isotopen (radioaktiv oder stabil) desselben Elementes vorliegen. Dann ist  $\nu_1$  konstant (= 1) für alle Konzentrationen, und es folgt:

$$j_1 = D_1^* \text{grad } c_1 \tag{22}$$

Dieser Fall der Selbstdiffusion wird hier nicht weiter behandelt, es sei aber darauf hingewiesen, daß nach dem oben besprochenen die Selbstdiffusion nicht vom Mengenverhältnis der Isotope konzentrationsabhängig ist.

### 2.2. Binäre Systeme

Der einfachste Fall echter chemischer Diffusion kann in binären Systemen erfolgen, vereinfachend wird zuerst ein System aus zwei verschiedenen Atomsorten 1 und 2 behandelt (z. B. zwei Metalle).

An der Grenzfläche zwischen 1 und 2 entsteht in der Regel ein chemisches Potential, unter dessen Einfluß 1- und 2-Atome diffundieren

$$\begin{aligned} j_1 &= - D_1 \text{grad } c_1, \\ j_2 &= - D_2 \text{grad } c_2. \end{aligned} \tag{23}$$

Als nächstes stellt sich die Frage nach der Bestimmbarkeit der partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten aus Diffusionsexperimenten. Die Auswertung des experimentell beobachtbaren Kirkendall-Effektes hilft hier weiter. Dieser Effekt erklärt sich am Beispiel der Kupfer-Zink-Diffusion wie folgt (Bild 2):

Die Diffusion des Zinks ist schneller als die des Kupfers, dadurch können auf der Zinkseite Löcher entstehen, auf der Kupferseite findet dann eine Anlagerung von Atomen statt. Bei großen flächenhaften Proben ist das nicht möglich, es kommt dann zu einer Verschiebung der Phasengrenzfläche (Kirkendall-Effekt). Zur Registrierung dieser Verschiebung muß die ursprüngliche Phasengrenzfläche mit Material (Edelmetalldrähte) markiert werden, das an der Diffusion nicht teilnimmt. Aus dem gemeinsamen chemischen Diffusionskoeffizienten und der Kirkendall-Verschiebung lassen sich nun die partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten errechnen [4].

Wird ferner berücksichtigt, daß der gemeinsame chemische Diffusionskoeffizient  $D_{12}$  konzentrationsabhängig sein kann, so lassen sich bei Diffusionsprozessen in binären Systemen prinzipiell vier Fälle unterscheiden.

a) Kein Kirkendall-Effekt; konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten:

Es gilt  $D_1 = D_2 = D_{12}$ .

b) Kein Kirkendall-Effekt; aber konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten:

$D_{12}$  (c) bestimmbar nach Boltzmann-Matano (siehe [2]),

$D_1 = D_2 = D_{12}$  gilt außerdem.

c) Kirkendall-Verschiebung  $x_k$  liegt vor; konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizienten.

Aus  $D_{12}$  und  $x_k$  sind  $D_1$  und  $D_2$  bestimmbar.

d) Kirkendall-Verschiebung und konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten liegen vor; dieser Fall ist mathematisch und experimentell sehr kompliziert; so müssen im Experiment mehrere Ebenen markiert und ihre Verschiebungen ermittelt werden, um dann iterativ das Diffusionsgeschehen zu ermitteln.

### 2.3. Binäre Oxidsysteme

Diffusionsvorgänge in binären Oxidsystemen sind wie folgt charakterisiert:

Zwei Oxide  $A_mO$ ,  $B_nO$ , d. h. drei diffusionsfähige Ionen A, B, O, sowie als einschränkende Bedingung das Vorliegen der Elektroneutralität. Ferner ist zu berücksichtigen, daß Sauerstoff im wesentlichen die Raumerfüllung bewirkt.

Wegen der Elektroneutralität ist nach Abschluß der Diffusion zu jedem Kation die zugehörige Menge an Sauerstoffanionen in dessen näherer Umgebung vorhanden. Für die phänomenologische Behandlung kann man daher so vorgehen wie im allgemeinen binären Fall und einen gemeinsamen chemischen Diffusionskoeffizienten bestimmen. Da über die atomaren Schritte keine Aussage gemacht werden kann, muß offenbleiben, ob z. B. A oder  $A_mO$  diffundiert.

Die Diskussion der Diffusion im Sinne partieller chemischer Diffusionskoeffizienten muß die mögliche Diffusion des Sauerstoffes mitberücksichtigen. Die Behandlung des Problems richtet sich wesentlich danach, ob der Sauerstoff ein festes Gerüst bildet, in dem Kationen diffundieren, oder ob er selbst mitdiffundiert.

#### 2.3.1. Diffusion ohne Beteiligung des Sauerstoffes (Ionenaustausch)

Der Fall einer Kationenbeweglichkeit bei unbeweglichen Sauerstoffanionen, also das Vorliegen eines Ionenaustausches, ist z. B. bei einem Glas realisiert, das in eine Salzschnmelze taucht. Es kann zu einem Austausch des Kations 1 (Ladungszahl  $z_1$ ) im Glas (Alkaliion) mit einem Kation 2 (Ladungszahl  $z_2$ ) (z. B. ebenfalls ein Alkaliion) der Salzschnmelze kommen.

Bei diesem Austausch muß die Gesamtkonzentration der Alkalien im Glas konstant bleiben, d. h. es gelten zwei Einschränkungen:

a) „Erhaltung der Stöchiometrie“

$$z_1 c_1 + z_2 c_2 = c = \text{const.} \quad (25)$$

Ferner muß aus Gründen der Elektroneutralität die Summe beider Ionenströme verschwinden,

b) „Erhaltung der Elektroneutralität“<sup>2)</sup>

$$z_1 j_1 + z_2 j_2 = 0. \quad (26)$$

Da es sich um den Transport geladener Teilchen handelt, müssen zur Beschreibung der betreffenden Teilchenflüsse  $j_1$  und  $j_2$  die Nernst-Planck-Beziehungen (Gleichung (18)) herangezogen werden.

$$j_1 = -D_1^* \left[ (\partial c_1 / \partial x) (\partial \ln a_1 / \partial \ln x_1) + c_1 z_1 \frac{F}{RT} (d\phi/dx) \right], \quad (27)$$

$$j_2 = -D_2^* \left[ (\partial c_2 / \partial x) (\partial \ln a_2 / \partial \ln x_2) + c_2 z_2 \frac{F}{RT} (d\phi/dx) \right].$$

Sind die Beweglichkeiten der Kationen 1 und 2 verschieden, so baut sich an der Grenzfläche Glas/Salzschnmelze eine elektrische Potentialdifferenz auf, die die beiden Kationen koppelt, d. h. das schnellere Kation abbremst, das langsamere beschleunigt. Es bildet sich über die elektrostatische Kopplung (Diffusionspotential) ein stationärer Zustand aus, wobei dieses elektrische Potential aus Gleichung (27) berechnet werden kann und sich somit aus den Nernst-Planck-Beziehungen eliminieren läßt [6].

Es folgt aus Gleichung (25), daß  $\text{grad } c_1 = -\text{grad } c_2$  ist; nach weiterer Rechnung werden

$$j_1 = -\bar{D}_{12} (\partial c_1 / \partial x), \quad (28)$$

$$j_2 = -\bar{D}_{12} (\partial c_2 / \partial x) = \bar{D}_{12} (\partial c_1 / \partial x),$$

wobei  $\bar{D}_{12}$  der sogenannte Interdiffusionskoeffizient (für den Fall, daß ideales Verhalten vorliegt) ist:

$$\bar{D}_{12} = \frac{D_1^* D_2^* (z_1^2 x_1 + z_2^2 x_2)}{D_1^* z_1^2 x_1 + D_2^* z_2^2 x_2}; \quad (29)$$

wird  $z_1 = z_2$ , so ist:

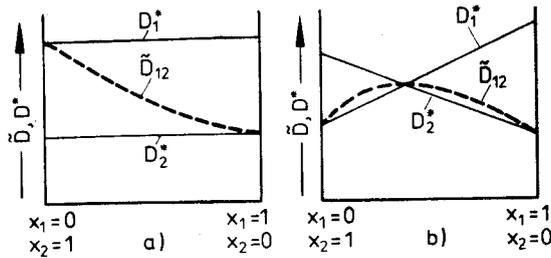
$$\bar{D}_{12} = \frac{D_1^* D_2^*}{D_1^* x_1 + D_2^* x_2} \quad (30)$$

(Helfferich-Plesset-Beziehung) [6].

<sup>2)</sup> Bei Dielektrika ist die Elektroneutralität lediglich in Bereichen erfüllt, die von der Größe der Debyeschen Länge  $l_D$  sind. Dabei stellt  $l_D$  die Ausdehnung der Polarisationserscheinung des Mediums um einen Ladungsträger dar. Je kleiner die Ladungsträgerkonzentration, desto größer wird  $l_D$  sein.

$$l_D = \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{e^2 z_i^2 c_i} \right)^{1/2}$$

Z. B. errechnet sich für  $\text{SiO}_2$ -Glas (Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 4$ ) bei  $T = 1273 \text{ K}$  für eine angenommene Natriumionenkonzentration von  $2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ( $= 0,1 \text{ ppm}$ ) eine Debye-Länge von etwa  $100 \text{ nm}$ .



Bilder 3a und b. Schematischer Verlauf der Selbstdiffusionskoeffizienten ( $D_1^*$ ,  $D_2^*$ ) und des Interdiffusionskoeffizienten ( $\tilde{D}_{12}$ ) als Funktion der Zusammensetzung ( $x_1, x_2 \cong$  Molenbrüche;  $x_1 + x_2 = 1$ );  
 a) von der Zusammensetzung unabhängige Selbstdiffusionskoeffizienten,  
 b) von der Zusammensetzung abhängige Selbstdiffusionskoeffizienten („Mischalkali-Effekt“).

Aus dieser Beziehung läßt sich ablesen, daß bei Kenntnis der Selbstdiffusionskoeffizienten der experimentell bestimmbare Interdiffusionskoeffizient auch berechnet werden kann. Ferner ist erkennbar, daß stets dasjenige Ion, das in der Minorität vorliegt, den größeren Einfluß auf den Interdiffusionskoeffizienten besitzt, denn ist z. B.  $x_1 \ll x_2$ , dann dominiert der Einfluß von  $D_1^*$  auf  $\tilde{D}_{12}$ .

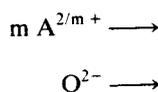
In vielen praktischen Fällen sind die Selbstdiffusionskoeffizienten im interessierenden Zusammensetzungsbereich nicht konstant, sondern konzentrationsabhängig,  $D^*(c)$ . Die Beziehung für  $\tilde{D}_{12}$  gilt dann aber weiterhin (Bilder 3a und b). Der Fall b) in Bild 3 trifft im wesentlichen auf den Natrium-Kaliumionenaustausch zu, also auf das chemische Vorspannen natriumhaltiger Gläser.

Allerdings treten beim Ionenaustausch unterhalb  $T_g$  strukturelle Besonderheiten auf, die zu Abweichungen von den in Bild 3b skizzierten Verhältnissen führen [7].

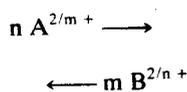
2.3.2. Diffusion mit Beteiligung des Sauerstoffes

Wegen der Erhaltung der Elektroneutralität lassen sich für die Diffusion im System  $A_mO/B_nO$  folgende Grenzfälle angeben, und zwar unter der Annahme, daß keine elektrische Leitung über Elektronen oder Löcher erfolgt sowie kein Transport über die Gasphase stattfindet.

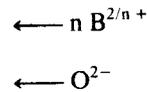
a) B diffundiert (praktisch) nicht:  
 dann müssen zum Ladungsausgleich Sauerstoffatome mit den A-Atomen mitdiffundieren:



b) O diffundiert nicht (Ionenaustausch, in Festkörpern wird dieser Fall als Gegendiffusion bzw. als „Wagner-Mechanismus“ bezeichnet):



c) A diffundiert (praktisch) nicht:



In keinem der drei Fälle ist das langsamste Teilchen geschwindigkeitsbestimmend. Der Materietransport wird bewerkstelligt über die beiden schnellsten Ionenarten, d. h. das Ion mit der zweitgrößten Beweglichkeit ist geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang.

Die Häufigkeit der Reaktionsschritte a) und c) relativ zueinander ist unbekannt. Wegen der vorherrschenden Raumerfüllung durch den Sauerstoff erscheint makroskopisch im Laborsystem nur eine resultierende Diffusion  $A \leftrightarrow B$ .

Die Situation erscheint zunächst recht kompliziert, es läßt sich aber – wenigstens vom Prinzip her – über Kirkendall-Verschiebungen ein Ansatzpunkt finden. Diese machen wegen der vorherrschenden Raumerfüllung durch den Sauerstoff direkte Aussagen über die diffundierte Sauerstoffmenge, und somit können die Beiträge der Reaktionsschritte a) und c) angegeben werden.

Soweit bekannt ist, sind Kirkendall-Verschiebungen an Gläsern bisher nicht gemessen worden. Diffusionsaussagen an binären Oxidsystemen müssen sich daher auf die Angabe eines „gemeinsamen chemischen Diffusionskoeffizienten“ beschränken, in dem auch der gegebenenfalls geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sauerstoffdiffusion implizit enthalten ist.

2.4. Ternäre Systeme

2.4.1. Praktische Diffusionskoeffizienten

Im einfachsten Fall sind drei ungeladene Atomsorten an der Diffusion beteiligt, für sie soll gelten:  $c_1 + c_2 + c_3 = \text{const}$ . Damit folgt für jede Stelle und für alle Diffusionszeiten:

$$\text{grad } c_1 + \text{grad } c_2 + \text{grad } c_3 = 0, \tag{31}$$

d. h. es gibt nur zwei linear unabhängige Konzentrationsgradienten.

Im Laborsystem muß die Summe der Teilchenströme Null ergeben:

$$J_1 + J_2 + J_3 = 0,$$

damit sind auch nur zwei Teilchenströme linear unabhängig.

Zur phänomenologischen Beschreibung reichen daher zwei Ströme, zwei Gradienten und vier sogenannte „praktische Diffusionskoeffizienten“ aus [8]:

$$J_1 = -D_{11}^{(3)} \text{grad } c_1 - D_{12}^{(3)} \text{grad } c_2,$$

$$J_2 = -D_{21}^{(3)} \text{grad } c_1 - D_{22}^{(3)} \text{grad } c_2. \tag{32}$$

$D_{ik}^{(3)}$  beschreibt dabei die Diffusion der Atomsorte  $i$  im Konzentrationsgradienten von  $k$ , die hochgestellte (3) erinnert daran, daß sowohl die Diffusion von Atomsorte 3 im erweiterten Sinne einer gemeinsamen chemischen Diffusion enthalten ist wie auch der Einfluß des Konzentrationsgradienten von Atomsorte 3.

Zur Bestimmung der vier  $D_{ik}^{(3)}$  werden die Ergebnisse von zwei unabhängigen Diffusionsexperimenten benötigt, da aus jedem Experiment nur zwei Bestimmungsgleichungen gewonnen werden können. Bei Verwendung von Sandwichproben werden die Ausgangszusammensetzungen der Diffusionsproben derart gewählt, daß sich ihre „Diffusionswege“, das sind die Aneinanderreihungen aller in der Probe vorkommenden chemischen Zusammensetzungen im Dreistoffsystem, kreuzen (Bild 4). (Diffusionswege sind nur in Sonderfällen Geraden, siehe Abschnitt 3.3.3.)

#### 2.4.2. Innere Diffusionskoeffizienten

Weitere Informationen über das Diffusionsgeschehen in ternären Systemen liefern die „inneren“ (intrinsic) Diffusionskoeffizienten; sie stellen die Erweiterung der partiellen chemischen Diffusionskoeffizienten für den ternären Fall dar [8]. Zur Aufstellung der Diffusionsgleichungen wird davon ausgegangen, daß das elektrochemische Potential, in dem die Atome diffundieren, seine Ursache in den Konzentrationsgradienten hat. Dafür werden Teilchenflüsse durch eine Netzwerk- oder Gitterebene senkrecht zur Diffusionsrichtung auf ein an dieser Ebene angebundenes Koordinationssystem bezogen:

$$\begin{aligned} j_1 &= -d_{11} \text{grad } c_1 - d_{12} \text{grad } c_2 - d_{13} \text{grad } c_3, \\ j_2 &= -d_{21} \text{grad } c_1 - d_{22} \text{grad } c_2 - d_{23} \text{grad } c_3, \\ j_3 &= -d_{31} \text{grad } c_1 - d_{32} \text{grad } c_2 - d_{33} \text{grad } c_3. \end{aligned} \quad (33)$$

Während die Teilchenströme hier voneinander unabhängig sind, gilt für die Konzentrationsgradienten weiterhin Gleichung (31), damit folgt:

$$\begin{aligned} j_1 &= -(d_{11} - d_{13}) \text{grad } c_1 - (d_{12} - d_{13}) \text{grad } c_2, \\ j_2 &= -(d_{21} - d_{23}) \text{grad } c_1 - (d_{22} - d_{23}) \text{grad } c_2, \\ j_3 &= -(d_{31} - d_{33}) \text{grad } c_1 - (d_{32} - d_{33}) \text{grad } c_2. \end{aligned} \quad (34)$$

Die Klammerausdrücke sind als „innere“ Diffusionskoeffizienten aufzufassen, wobei abkürzend eingeführt wird  $d_{ik}^{(3)} = d_{ik} - d_{i3}$ ;  $d_{ik}^{(3)}$  beschreibt damit bezüglich einer Netzwerkebene die Diffusion der Atomsorte  $i$  im Gradienten von  $k$ , die hochgestellte 3 weist auf den implizit enthaltenen Einfluß von  $\text{grad } c_3$  hin.

Die „inneren“ Diffusionskoeffizienten können aus den „praktischen“ Diffusionskoeffizienten errechnet werden, wenn in den zu ihrer Bestimmung verwendeten Proben auch noch die Kirkendall-Ströme oder -Verschiebungen bestimmt wurden.

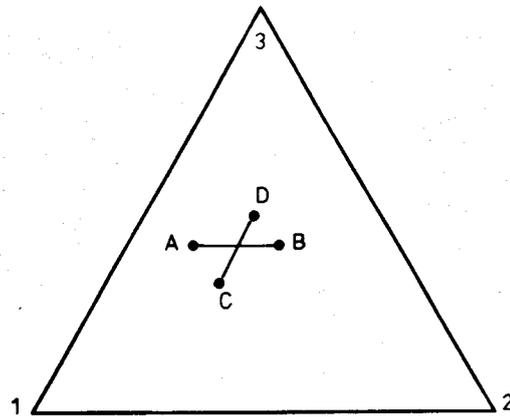


Bild 4. Unterschiedliche Diffusionswege im Dreistoffsystem zur Ermittlung der praktischen Diffusionskoeffizienten. Diffusionspaar I: Ausgangszusammensetzungen A und B, Diffusionspaar II: Ausgangszusammensetzungen C und D.

#### 2.5. Ternäre Oxidsysteme

Diffusionsvorgänge in ternären Oxidsystemen sind wie folgt charakterisiert:

drei Oxide:  $A_mO$ ,  $B_nO$ ,  $C_pO$ , d. h. vier diffusionsfähige Komponenten A, B, C, O, sowie als einschränkende Bedingung das Vorliegen der Elektroneutralität. Ferner wird davon ausgegangen, daß für die Raumerfüllung im wesentlichen der Sauerstoff verantwortlich ist, wobei jedoch Änderungen der Molvolumina eintreten können.

Die Elektroneutralität bewirkt, daß am Ende des Diffusionsprozesses zu jedem Kation die zugehörige Sauerstoffanionenmenge in seiner näheren Umgebung vorhanden ist. Für die phänomenologischen Aussagen im Sinne der praktischen Diffusionskoeffizienten wird die in Abschnitt 2.4.1. erwähnte Behandlungsweise für ternäre Systeme anzuwenden sein. Da über die Einzelschritte der Diffusion keine Aussagen gemacht werden können, bleibt auch offen, ob es sich um die Diffusion von beispielsweise A oder  $A_mO$  handelt.

Die Diskussion des Diffusionsgeschehens im Sinne der „inneren“ Diffusionskoeffizienten läßt auch Aussagen über Einzelschritte der Diffusion zu; in diesem Fall sind das Diffusionsverhalten des Sauerstoffes und die sich daraus ergebenden Konsequenzen im einzelnen zu diskutieren.

##### 2.5.1. Diffusion ohne Beteiligung des Sauerstoffes

Im einfachsten Fall ändern sich die Molvolumina der durch die Diffusion veränderten Oxide nicht. Dann gilt neben  $j_0 = 0$  (keine Sauerstoffdiffusion) auch  $J_0 = 0$  (Sauerstoffatome werden auch nicht durch die Bewegung ganzer Netzebenen im Laborsystem verschoben).

Für den Kationenstrom gilt hier:

$$j_i = J_i.$$

Die Wahrung der Elektroneutralität liefert:  $\sum z_i j_i = 0$  bzw.  $\sum z_i J_i = 0$  und somit eine Aussage über die Konzentrationsgradienten. Aus

$$\sum z_i c_i = \text{const. folgt } \sum z_i \text{grad } c_i = 0.$$

Somit resultieren dann vier linear unabhängige innere Diffusionskoeffizienten, die sich aus den im Laborsystem ermittelten vier praktischen Diffusionskoeffizienten direkt angeben lassen.

Ändern sich die Molvolumina der durch die Diffusion veränderten Oxide, so muß man die Molvolumina getrennt ermitteln und kann dann diesen Effekt nach Verfahren aus der Literatur eliminieren [9 bis 11].

### 2.5.2. Diffusion mit Beteiligung des Sauerstoffes

Für die vollständige Behandlung von Diffusionsvorgängen in ternären Systemen liegen bisher keine vollständigen Meßdatensätze vor, insbesondere fehlen Bestimmungen von Kirkendall-Verschiebungen. Deshalb soll der allgemeine Gang der Rechnungen nur kurz skizziert werden.

Es wird davon ausgegangen, daß entweder keine (merklichen) Änderungen der Molvolumina der durch

die Diffusion veränderten Oxide stattfand oder daß die gegebenenfalls stattgefunden Änderung (nach den in Abschnitt 2.5.1. angeführten Verfahren) vorab korrigiert wurde.

Es sind zwei Proben mit gekreuzten Diffusionswegen herzustellen und zu untersuchen. Aus den Messungen werden zwei Kirkendall-Verschiebungen und vier praktische Diffusionskoeffizienten erhalten. Aus den Kirkendall-Verschiebungen kann die Sauerstoffdiffusion bestimmt werden. Wegen  $\sum z_i c_i = 0$  bzw.  $\sum z_j j_i = 0$  diffundieren neben Sauerstoff nur zwei der drei Kationensorten unabhängig voneinander. Es gibt auch nur zwei unabhängige Konzentrationsgradienten.

In einem nächsten Schritt können dann aus den vier „praktischen“ Diffusionskoeffizienten die vier unabhängigen „inneren“ Diffusionskoeffizienten bestimmt werden; die beiden noch verbleibenden (abhängigen) Diffusionskoeffizienten können dann in einfacher Weise angegeben werden.

Zur Übersicht:

ungeladene Teilchen	geladene Teilchen	
	festes Sauerstoffgerüst (keine Sauerstoffdiffusion)	bewegliche Sauerstoffionen
a) binäres System:		
$D_{AB} = x_B D_A + x_A D_B$	$\bar{D}_{AB}, D_A, D_B$	$D_A, D_B$ $D_0$ (Kirkendall-Effekt)
b) ternäres System:		
4 $D_k^{(3)}$ (praktische DK)	4 $D_k^{(3)}$ (praktische DK)	4 $D_k^{(3)}$ (praktische DK)
2 Kirkendall-Verschiebungen	Kirkendall-Verschiebungen = 0	2 Kirkendall-Verschiebungen $\neq 0$
↓	↓	↓
6 $d_k^{(3)}$ (innere DK)	4 $d_k^{(3)}$ (innere DK)	6 $d_k^{(3)}$ (innere DK)

### 3. Chemische Diffusionsvorgänge in praktischen Fällen

Zur Veranschaulichung chemischer Transportvorgänge sollen aus der Praxis einige Beispiele aufgeführt werden, wobei versucht wird, Hinweise auf die gesetzmäßigen Zusammenhänge und auf die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte zu geben sowie unterschiedliche Meßmethoden vorzustellen.

#### 3.1. Transportvorgänge zwischen verschiedenen Aggregatzuständen

Die wichtigsten chemischen Diffusionsvorgänge werden im folgenden nach dem Aggregatzustand des an das Glas angrenzenden Mediums zusammengestellt.

##### a) Phasengrenze fest/gasförmig:

Oxidation von Silicium (Bildung von amorphem  $\text{SiO}_2$ ), Angriff auf Glasoberflächen (Verwitterung, Bildung von Reaktionsprodukten),

Gaspermeation im Glas (Löslichkeit und Diffusionskoeffizient von Gasen),

Verdampfung aus Glasschmelzen (Diffusion und Verflüchtigung von Glasbestandteilen);

##### b) Phasengrenze fest/flüssig:

Ionenaustausch mit Salzsämelzen (Vorspannen von Glasoberflächen),

Korrosion von Glasoberflächen in wäßrigen Lösungen (Auslaugung, Auflösung);

##### c) Phasengrenze fest (zäh)/fest (zäh):

chemische Diffusion zwischen Gläsern (Homogenisierung der Glasschmelze, Glasverschmelzungen),

Kristallisation, Phasentrennung (Glaskeramik, Vycor-Prozeß),

chemische Diffusion und Reaktion von Glasschmelzen mit Oxiden bzw. Metallen (Korrosion von feuerfestem Material, Metalleinschmelzungen, Glasieren, Emaillieren).

Der Vollständigkeit wegen seien noch diejenigen Transportvorgänge erwähnt, die nicht auf einem chemischen Transport beruhen, sondern im wesentlichen von der Eigenbeweglichkeit (Selbstdiffusion) bestimmter Glasbestandteile abhängen, wie elektrische Ionenleitfähigkeit im Glas bzw. in Glasschmelzen, innere Reibung (mechanische und elektrische Relaxations- bzw. Retardationsvorgänge) sowie viskoses Fließen.

### 3.2. Problem der geschwindigkeitsbestimmenden Teilchen

Nach der phänomenologischen Beschreibung eines Transportvorganges (z. B. mathematische Formulierung des gemessenen Diffusionsprofils und Ermittlung „effektiver“ Diffusionskoeffizienten) stellt sich für das tiefere Verständnis und damit für die Möglichkeit gezielter Eingriffe in das Diffusionsverhalten die Frage nach dem Diffusionsmechanismus und nach den diffusionsbestimmenden Spezies. Die Frage nach dem Diffusionsmechanismus in Gläsern ist komplex und umstritten, sie soll hier nicht behandelt werden. Dagegen läßt sich die Frage nach den diffusionsbestimmenden Spezies eines Transportvorganges oft leichter beantworten, wie an einigen Beispielen aufgezeigt werden soll. Geschwindigkeitsbestimmende Spezies können sein a) Gasmoleküle, b) Netzwerkwanderionen, c) Netzwerkbildnerionen bzw. -atome.

#### Zu a)

Als Beispiel für die Fest/gasförmig-Transportreaktionen möge die thermische Oxidation von Silicium näher behandelt werden. Experimentell ist beobachtet worden, daß das Wachstum der sich bildenden amorphen (glasigen)  $\text{SiO}_2$ -Schicht nach einem  $\sqrt{t}$ -Gesetz erfolgt, also auf einen Diffusionsschritt hinweist ( $x^2 = k t$ ,  $x \triangleq \text{SiO}_2$ -Schichtdicke,  $k \triangleq$  parabolische Wachstumskonstante,  $t \triangleq$  Diffusionszeit). Unter der Annahme, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oxidation auf der Gaspermeation von molekularem Sauerstoff durch die sich bildende  $\text{SiO}_2$ -Schicht beruht, ist berechnet worden [12], daß  $k = 2(c_{\text{O}_2}/c_0) \cdot D_{\text{O}_2}$ , wobei  $c_{\text{O}_2}$  die Sauerstofflöslichkeit in  $\text{SiO}_2$  und  $c_0$  der Anteil von Gittersauerstoff in  $\text{SiO}_2$  sind. Dieser Zusammenhang ist experimentell an Hand von Messungen von  $k$ ,  $c_{\text{O}_2}$  und  $D_{\text{O}_2}$  bestätigt worden [13], so daß als geschwindigkeitsbestimmendes Teilchen das  $\text{O}_2$ -Molekül angesehen werden kann. Da die  $\text{O}_2$ -Beweglichkeit in  $\text{SiO}_2$ -Glas mit dem Sauerstoffselbstdiffusionskoeffizienten  $D_{\text{O}}$  eindeutig korreliert ist, wird dann die parabolische Wachstumskonstante direkt von der Beweglichkeit des Netzwerksauerstoffs abhängig ( $k = 2 D_{\text{O}}$ ) [14].

#### Zu b)

Die Gleichung (29) beschreibt einen Ionenaustauschvorgang, wenn lediglich ein Transport von Netzwerkwanderionen stattfindet. Die Frage nach dem diffusionsbestimmenden Teilchen ist nach den Gleichungen (29) bzw. (30) oder aus den Bildern 3a und b leicht zu beantworten: Dasjenige Netzwerkwanderion, das in der Minorität vorliegt, ist bestimmend für den Interdiffusions-

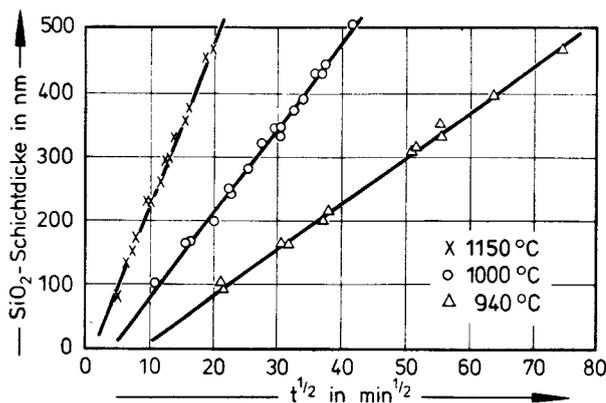


Bild 5. Parabolische Oxidation von Silicium zu amorphem  $\text{SiO}_2$  [16]. Meßmethode: Vielstrahlinterferenz.

koeffizienten  $\tilde{D}$  und somit für den Gesamtprozeß. Je nach der Zusammensetzung ändert sich beim Ionenaustausch das geschwindigkeitsbestimmende Kation. In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, daß bei der elektrischen Ionenleitfähigkeit das jeweils schnellere Kation den geschwindigkeitsbestimmenden Ladungsträger darstellt (Mischalkali-Effekt der elektrischen Leitfähigkeit).

#### Zu c)

Bei Mehrkomponentendiffusion (siehe Abschnitt 2.3.2.) wurde bereits darauf hingewiesen, daß das langsamste Teilchen nicht geschwindigkeitsbestimmend für den Gesamtvorgang ist, sondern daß beispielsweise bei drei diffusionsfähigen Teilchen das zweitschnellste Teilchen zusammen mit dem schnellsten für die Geschwindigkeit des Materietransportes verantwortlich ist. In Siliciumsystemen zählen die Netzwerkbildnerionen zu den unbeweglichsten, so daß die Frage nach den geschwindigkeitsbestimmenden Teilchen sehr häufig auf die Größe des Diffusionskoeffizienten von Sauerstoff und Silicium hinausläuft. Die Frage, ob Sauerstoff oder Silicium geschwindigkeitsbestimmend ist, kann dann nur an Hand von Tracermessungen von Sauerstoff und Silicium gelöst werden [15] bzw. indirekt über die Messung des Kirkendall-Effektes in Glaspaaren. Festzuhalten ist, daß die in Abschnitt 3.1. aufgeführten Transportvorgänge an Fest/fest-Grenzflächen in ihren geschwindigkeitsbestimmenden Schritten häufig von der Beweglichkeit des Sauerstoffs oder des Siliciums abhängen.

### 3.3. Ausgewählte Beispiele

#### 3.3.1. Transportvorgänge an der Phasengrenze fest/gasförmig

Auf siliciumhaltigen Werkstoffen (wie Silicium,  $\text{MoSi}_2$ ,  $\text{SiC}$ ) bildet sich unter oxidierenden Bedingungen eine glasige  $\text{SiO}_2$ -Reaktionsschicht, die den weiteren Oxidationsvorgang hemmt (Schutzschichtwirkung). Am Beispiel der trockenen Oxidation von Silicium wird in Bild 5 das parabolische Wachstum der  $\text{SiO}_2$ -Schicht ( $\sqrt{t}$ -Gesetz) gezeigt. Wie bereits erwähnt (siehe Abschnitt

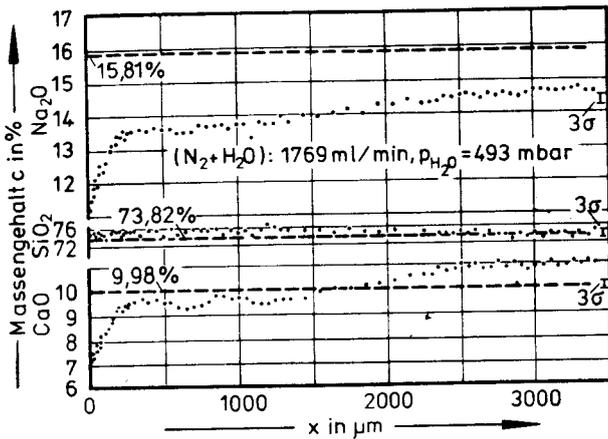


Bild 6. Konzentrationsprofile an einer durch Natriumverdampfung chemisch veränderten Glasoberfläche ( $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas) [17] nach 25,5 h bei 1315 °C. Gestrichelte Geraden  $\triangleq$  ursprüngliche Glaszusammensetzung; Meßmethode: Elektronenstrahlmikrosonde.

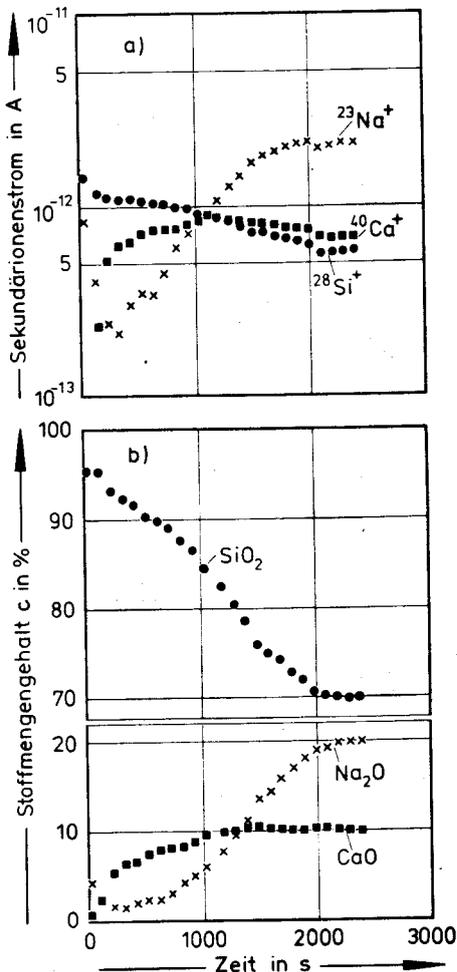
3.2.) ist die Diffusion des Sauerstoffmoleküls für den Oxidationsprozeß geschwindigkeitsbestimmend, d. h. die Oxidation erfolgt an der Grenzfläche  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ . Die Dicken der aufgewachsenen  $\text{SiO}_2$ -Schichten lassen sich an abgeätzten Stufen mit Hilfe der Vielstrahlinterferenz bestimmen.

Ein weiteres Beispiel für einen Transportvorgang an einer fest/gasförmigen Phasengrenze stellt die Verdampfung von Alkalien aus Glasschmelzen dar. In Bild 6 sind die unter Einsatz der Elektronenstrahlmikrosonde erhaltenen Konzentrationsprofile in oberflächennahen Bereichen aufgeführt. Während die Natriumverarmung durch die Verdampfung von  $\text{Na}_2\text{O}$  hervorgerufen wird, steht die Calciumverarmung an der Glasoberfläche eine Calciumanreicherung im Glasinneren gegenüber. Der Verdampfungsprozeß hängt von der Kinetik des Nachtransportes an  $\text{Na}_2\text{O}$  zur Oberfläche ab. Dabei bildet sich in oberflächennahen Bereichen eine an  $\text{Na}_2\text{O}$  verarmte Zone, die für die  $\text{Na}_2\text{O}$ -Nachdiffusion eine Barriere darstellt bzw. wie eine Schicht mit kleinen Diffusionskoeffizienten wirkt [17]. Die Diffusionsmechanismen, die den Nachtransport des Natriums zur Oberfläche bewerkstelligen, sind noch nicht völlig geklärt. Neben einer  $\text{Na}_2\text{O}$ -Moleküldiffusion bzw. einer gleichgerichteten Diffusion von Natrium und Sauerstoff scheint auch ein Natriumtransport auf Grund eines inneren Ionenaustausches zwischen Calcium- und Natriumionen vorzuliegen, wie aus dem Calciumprofil abzulesen ist, siehe Bild 6.

3.3.2. Transportvorgänge an der Phasengrenze fest/flüssig

Zu den wichtigsten Transportvorgängen an einer fest-flüssigen Phasengrenze zählt der wäßrige Angriff an einer Glasoberfläche. Es handelt sich dabei im wesentlichen um einen Austausch der Alkaliionen und teilweise auch der Erdalkaliionen gegen  $\text{H}^+$ -Ionen der wäßrigen Lösung, siehe Abschnitt 2.3.1. Aus den Bildern 7a und b ist abzulesen, daß bei den vorgegebenen Behandlungsparametern der Ionenaustausch bis zu Tiefen von etwa 100 nm erfolgt. Der s-förmige Verlauf des Natrium-Tiefenprofils (Bild 7a) deutet auf einen konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten hin (siehe Bilder 3a und b). Auf Grund der Natrium- und Calciumverarmung der Oberfläche wirkt die Glasoberfläche  $\text{SiO}_2$ -reicher, d. h. das  $\text{SiO}_2$ -Konzentrationsprofil resultiert somit nicht aus einem Transport des Siliciums.

In den Bildern 8a und b sind chemische Veränderungen der Glasoberfläche dargestellt, wie sie sich nach Ionenaustauschprozessen in  $\text{KNO}_3$ -Schmelzen mit dem Ziel der Festigkeitssteigerung durch Einbringen von Druckspannungen (chemisches Vorspannen) ergeben. Es konnte gezeigt werden, daß der Vorbehandlungszustand einen Einfluß auf den Kalium-Natrium-Ionenaustausch ausübt [19]. In Bild 9 sind die aus den gemessenen Konzentrationsprofilen ermittelten Interdiffusionskoeffizienten  $\bar{D}$  wiedergegeben, deren Konzentrationsabhängigkeit (Durchlaufen eines Maximums) den in Bild 3b skizzierten Verhältnissen entspricht.

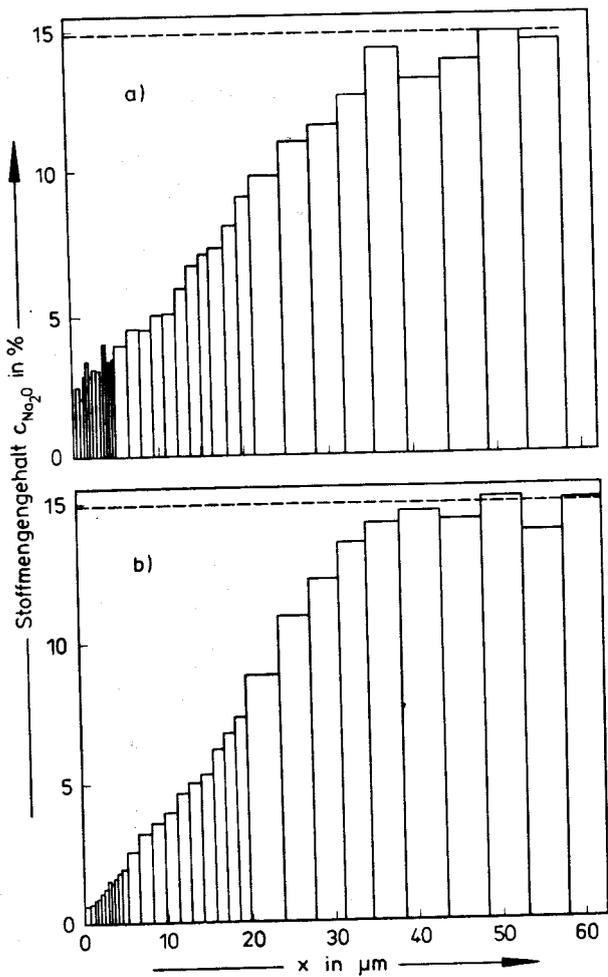


Bilder 7a und b. Chemische Veränderungen an der Oberfläche eines Glases der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 20  $\text{Na}_2\text{O}$ , 10  $\text{CaO}$  und 70  $\text{SiO}_2$  nach wäßrigem Angriff (pH 6,3; 75 °C, 30 min) [18];

a) massenspektrometrische Tiefenprofile von  $^{23}\text{Na}^+$ ,  $^{40}\text{Ca}^+$  und  $^{28}\text{Si}^+$  (Ätzrate etwa 0,05 nm/s),

b) Konzentrationsprofile von  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  und  $\text{SiO}_2$  (aus Bild 7a berechnet).

Meßmethode: Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS) unter Verwendung von  $\text{O}^-$ -Ionen zur Materialabtragung und einer Tantalblende zur Vermeidung elektrostatischer Aufladung.



Bilder 8a und b. Natriumkonzentrationsprofile in kaliumionenaustauschtem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas nach Behandlung in  $\text{KNO}_3$ -Schmelze ( $480^\circ\text{C}$ , 4 h) [19];  
 a) nicht vorbehandeltes Glas,  
 b) vorbehandeltes Glas (6 h in 0,1 n HCl).  
 Meßmethode: Schichtabtragung mit Flußsäure, Natriumbestimmung durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS).

3.3.3. Transportvorgänge an der Phasengrenze fest/fest

Als Beispiel für Transportvorgänge an fest/festen Phasengrenzen dient der Vorgang der Mehrkomponentendiffusion zwischen Glaspaaren eines ternären Oxidsystems [20] (Bild 10). Wird vereinfachend Silicium als weitgehend abhängige Ionensorte aufgefaßt, so ergeben sich die Teilchenstromgleichungen nach Gleichung (32) zu

$$J_K = - D_{KK}^{(Si)} \text{grad } c_K - D_{KCa}^{(Si)} \text{grad } c_{Ca},$$

$$J_{Ca} = - D_{CaK}^{(Si)} \text{grad } c_K - D_{CaCa}^{(Si)} \text{grad } c_{Ca}.$$

Die Unterschiedlichkeit von  $\text{grad } c_K$  und  $\text{grad } c_{Ca}$  (das Calciumprofil ist fast eine Stufenfunktion, siehe Bild 10) führt zu dem Schluß, daß  $D_{KCa}$  und  $D_{CaK}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar klein sind; somit lassen sich  $D_{KK}$  und  $D_{CaCa}$  aus den Konzentrationsprofilen von Kalium und Calcium direkt ermitteln. Die weitreichende Änderung im Konzentrationsprofil des Silici-

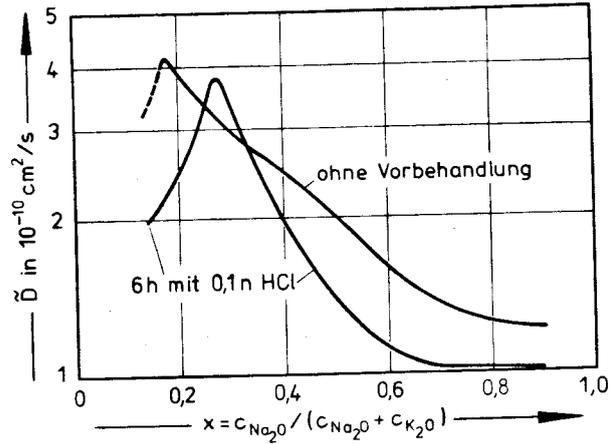


Bild 9. Nach der Boltzmann-Matano-Methode ermittelte konzentrationsabhängige Interdiffusionskoeffizienten der Konzentrationsprofile in Bild 8 [19].

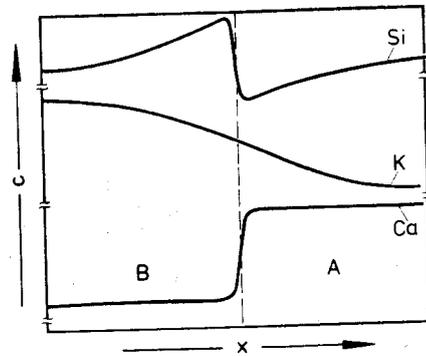


Bild 10. Schematische Darstellung der Konzentrationsprofile von Kalium, Calcium und Silicium nach Diffusionsvorgängen zwischen zwei unterschiedlich zusammengesetzten Ausgangsglasproben bei  $650^\circ\text{C}$  [20].

Zusammensetzungen (Massengehalt in %): Glas A: 74  $\text{SiO}_2$ , 15,5  $\text{K}_2\text{O}$ , 10  $\text{CaO}$ ; Glas B: 74  $\text{SiO}_2$ , 19,5  $\text{K}_2\text{O}$ , 6  $\text{CaO}$ .  
 Meßmethode: interferometrische Brechungsindexmessung und Umrechnung auf Konzentrationsprofile.

ums deutet auf einen ( $4\text{K}^+ \leftrightarrow \text{Si}^{4+}$ )-Diffusionsprozeß hin. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß bei einer gleichgerichteten Diffusion von  $2\text{K}^+$  und  $\text{O}^{2-}$  sich nahezu das gleiche Siliciumkonzentrationsprofil einstellen würde. Das beobachtete Siliciumprofil ließe sich dann an Hand des größeren Raumbedarfs für Sauerstoff und der daraus resultierenden „Siliciumverdünnung“ erklären [20 und 21]. Danach muß offenbleiben, ob eine gleichgerichtete Diffusion von Kalium und Sauerstoff oder eine Gegendiffusion von Kalium und Silicium vorliegt. Ebenso läßt sich keine Aussage über den Mechanismus des Ladungsausgleichs bei der Calciumdiffusion treffen. Die Aufklärung des Diffusionsmechanismus erfordert somit die Kenntnis von Silicium- und Sauerstoff-Selbstdiffusionskoeffizienten. Inzwischen durchgeführte Tracermessungen von Sauerstoff in einem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas deuten an, daß bei entsprechenden Diffusionsmessungen zwischen Glaspaaren im System  $\text{Na}_2-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  die gleichgerichtete Diffusion von Natrium bzw. Calcium und Sauerstoff am wahrschein-

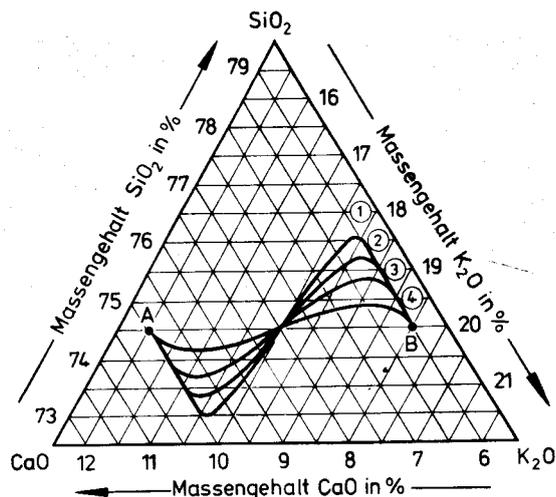
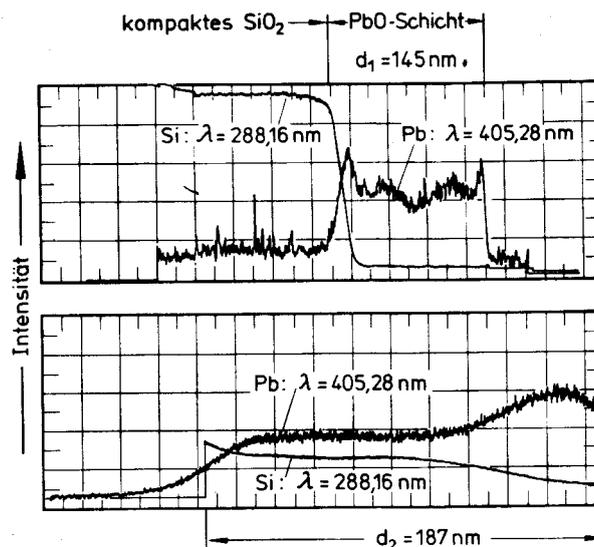


Bild 11. Diffusionswege zwischen zwei Ausgangsgläsern (A und B, siehe Bild 10) im Dreistoffsystem  $K_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  für unterschiedliche Diffusionstemperaturen [23].

1: 650 °C, 2: 750 °C, 3: 800 °C, 4: 920 °C.

lichsten erscheint [22]. Werden die in Bild 10 auftretenden Konzentrationen in das entsprechende Dreiphasendiagramm eingetragen, so resultiert ein bestimmter Diffusionsweg. Für Messungen im System  $K_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$  sind diese Diffusionswege bei verschiedenen Temperaturen in Bild 11 dargestellt. Die Diffusionswege beginnen bei den Ausgangszusammensetzungen (A und B) und laufen zunächst in eine Richtung, die den schnellsten Diffusionsvorgang (Änderung im  $K_2O$ -Gehalt) widerspiegelt. Der Diffusionsweg biegt sodann in Richtung des langsamsten Diffusionsvorganges ab (Änderung im  $CaO$ -Gehalt) und schneidet dabei die Verbindungsgerade zwischen A und B. Die Abweichung des Diffusionsweges von der Verbindungsgeraden ist dabei um so größer, desto stärker sich  $D_{KK}$  von  $D_{CaCa}$  unterscheidet.

Da mit zunehmender Temperatur die Unterschiede der Diffusionskoeffizienten von Kalium und Calcium geringer werden, nehmen die Abweichungen der Diffusionswege von der Verbindungsgeraden ab (siehe Bild 11). Die Diffusionswege vereinfachen sich zu Geraden, wenn sämtliche Komponenten gleich schnell diffundieren [24] oder wenn eine Komponente, die in beiden



Bilder 12a und b. Reaktion zwischen amorpher  $PbO$ -Schicht und  $SiO_2$ -Glas [25].

a) Konzentrationsverteilung von Silicium und Blei vor der Reaktion.

Dicke der  $PbO$ -Aufdampfschicht  $d_1 = 145$  nm;

b) Konzentrationsprofile von Silicium und Blei nach der Reaktion (500 °C, 0,5 h). Bildung einer Interdiffusionsschicht aus Bleisilicatglas (Stoffmengengehalt etwa 50 %  $PbO$ ) auf Grund einer Gegendiffusion von Blei und Silicium;  $d_2 \cong$  korrigierte Ionenätztiefe.

Meßmethode: Argonionenätzen (5,6 keV) und Registrierung der induzierten Lumineszenzstrahlung (405,28 nm für Blei, 288,16 nm für Silicium).

Ausgangsgläsern in gleicher Konzentration vorkommt, am Diffusionsprozeß nicht teilnimmt.

Als ein weiteres Beispiel für die Mehrkomponentendiffusion an fest/festen Phasengrenzen sind die Reaktionsvorgänge zwischen einer amorphen  $PbO$ -Schicht und  $SiO_2$ -Glas anzusehen (Bilder 12a und b). Es wurde festgestellt, daß sich als Interdiffusionsschicht ein Bleisilicatglas mit nahezu metasilicatischer Zusammensetzung bildet [25]. Der Reaktionsmechanismus beruht auf einer Gegendiffusion von Blei und Silicium (siehe Fall b) in Abschnitt 2.3.2.), d. h. Blei und Silicium diffundieren in der Reaktionsschicht schneller als Sauerstoff und bestimmen somit den Materietransport. Dieses Resultat stimmt mit der relativen Größe der Diffusionskoeffizienten von Blei, Silicium und Sauerstoff im Blei-metasilicatglas überein ( $D_{Pb}^* > D_{Si}^* > D_O^*$ ) [25].

#### 4. Literatur

- [1] Shewmon, P. G.: Diffusion in solids. New York: McGraw-Hill 1963.
- [2] Jost, W. und Hauffe, K.: Diffusion. Methoden der Messung und Auswertung. 2. Aufl. Darmstadt: Steinkopff 1972.
- [3] Frischat, G. H.: Ionic diffusion in oxide glasses. Bay Village, Ohio (USA), Aedermannsdorf (Schweiz): Trans Tech Publ. 1975. [Ref. Glastechn. Ber. 49 (1976) 76R0345.]
- [4] Darken, L. S.: Diffusion, mobility and their interrelation through free energy in binary metallic systems. Trans. AIME 175 (1948) S. 184–201.
- [5] Heumann, T.: Korngröße und Diffusion. Z. Metallkde. 59 (1968) S. 455–459.
- [6] Helfferich, F. und Plesset, M. S.: Ion exchange kinetics. A nonlinear diffusion problem. J. chem. Phys. 28 (1958) S. 418–424.
- [7] Tomandl, G. und Schaeffer, H. A.: Relation between the mixed-alkali effect and the electrical conductivity of ion-exchanged glasses. In: Frischat, G. H. (Hrsg.): The physics of non-crystalline solids. 4th Int. Conf., Clausthal-Zellerfeld 1976. Aedermannsdorf (Schweiz): Trans Tech Publ. 1977. S. 480–485.
- [8] Guy, A. G. und Smith, C. B.: Analysis of diffusion phenomena in three-component metallic systems. Trans. Amer. Soc. Metals 55 (1962) S. 1–9.

- [9] Balluffi, R. W.: On the determination of diffusion coefficients in chemical diffusion. *Acta metallurg.* **8** (1960) S. 871–873.
- [10] Sauer, F. und Freise, V.: Diffusion in binären Gemischen mit Volumenänderung. *Z. Elektrochem.* **66** (1962) S. 353–363.
- [11] Wagner, C.: The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. *Acta metallurg.* **17** (1969) S. 99–107.
- [12] Danckwerts, P. V.: Unsteady-state diffusion or heat-conduction with moving boundary. *Trans. Faraday Soc.* **46** (1950) S. 701–712.
- [13] Motzfeldt, K.: On the rates of oxidation of silicon and of silicon carbide in oxygen, and correlation with permeability of silica glass. *Acta chem. Scand.* **18** (1964) S. 1596–1606.
- [14] Schaeffer, H. A. und Muehlenbachs, K.: Correlations between oxygen transport phenomena in non-crystalline silica. *J. Mater. Sci. Letters* **13** (1978) S. 1146–1148.
- [15] Schaeffer, H. A.: Einsatz stabiler Isotope zur Diffusionsmessung in Gläsern. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) Nr. 7, S. 155–163.
- [16] Burkhardt, P. J. und Gregor, L. V.: Kinetics of the thermal oxidation of silicon in dry oxygen. *Trans. metallurg. Soc. AIME* **236** (1966) S. 299–305.
- [17] Schaeffer, H. A. und Sanders, D. M.: Verdampfungsvorgänge an einem  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$ -Glas. Dampfdruck- und Konzentrationsprofilmessungen. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) S. 95–102.
- [18] Gossink, R. G.; Grefte, H. A. M. de und Werner, H. W.: SIMS analysis of aqueous corrosion profiles in soda-lime-silica glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **62** (1979) Nr. 1, S. 4–9.
- [19] Schaeffer, H. A. und Heinze, R.: Spannungsaufbau beim Ionenaustausch von Gläsern. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) S. 199–208.
- [20] Engelke, H. und Oel, H. J.: Brechungsindexübergänge infolge von Diffusionsvorgängen beim Verschmelzen von Gläsern. *Glastechn. Ber.* **47** (1974) S. 85–89.
- [21] Cooper, A. R. und Varshneya, A. K.: Diffusion in the system  $\text{K}_2\text{O}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$ : I, Effective binary diffusion coefficients. *J. Amer. ceram. Soc.* **51** (1968) S. 103–106.
- [22] Wakabayashi, H. und Oishi, Y.: Liquid-state diffusion of  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  system. *J. chem. Phys.* **68** (1978) S. 2046–2052.
- [23] Engelke, H.: Chemische Diffusion und Brechungsindexverlauf in zusammengeschmolzenen Gläsern. Univ. Erlangen-Nürnberg, Techn. Fak., Dr.-Ing.-Diss. 1972.
- [24] Oishi, Y.: Analysis of ternary diffusion: solutions of diffusion equations and calculated concentration distribution. *J. chem. Phys.* **43** (1965) S. 1611–1620.
- [25] Bach, H.; Schröder, H. und Schaeffer, H. A.: The reaction behavior of thin lead oxide layers on silica glass. *Thin solid Films* **48** (1978) S. 201–213. [Ref. *Glastechn. Ber.* **52** (1979) Nr. 3, 79R0519.]