

# Reinigung und chemischer Angriff von Glas

von Edda Rädlein, TU-Ilmenau, Fachgebiet Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe

Zu diesem Thema hielt Frau Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Edda Rädlein anlässlich der VDG-Tagung in Berlin einen sehr interessanten Vortrag. Freundlicherweise machte Sie sich anschließend die Arbeit und stellte ihn uns auch in Schriftform zum Abdruck zur Verfügung. Auf Grund der umfangreichen Informationen erscheint dieser Artikel auf mehrere Zeitschriften verteilt.

## Abstract:

Im Beitrag werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede im Reinigungsverhalten verschiedener Glasarten wie Kalknatronglas, Borosilicatglas und Bleisilicatglas diskutiert. Von der Spülmaschinenbeständigkeit im Haushalt bis hin zu technischen Spezialanwendungen werden Ergebnisse aus aktuellen Forschungsprojekten vorgestellt.

## Gliederung

Einleitung

Warum und wie wird Glas gereinigt?

2.1 Reinigungsaufgaben

2.2 Reinigungsmethoden

Chemische Reaktionen von Glas mit Wasser: positive Folgen und Korrosion

3.1 Lehrbuchwissen

3.2 Die Gelschicht

3.3 Warum bleibt die Oberfläche nicht homogen?

Besonderheiten der Glasarten

4.1 Bleisilicatglas in der Geschirrspülmaschine

4.2 Borosilicatglas für sterile Pharmaverpackung

4.3 Kalknatronglas: Mehrwegflaschen und glattes Flachglas

Zusammenfassung

## Einleitung

Glas hat für uns, die wir damit Geld verdienen wollen, einen entscheidenden Nachteil: man sieht es nicht. Glas wird gerade deshalb genutzt, weil es transparent ist: als Fenster oder als Weinglas, durch das man Himmel oder Wein in unverfälschter Farbe begutachten kann. Man will Glas am liebsten gar nicht sehen, gar nicht wahrnehmen – auch in technischen Anwendungen wie als Deckscheibe auf Photovoltaik-Modulen oder als Gefäß im Chemielabor. Nicht bemerkbar machen soll es sich als Reaktionspartner im Becherglas, im Medizinfläschchen oder in der Dünnschichtsolarzelle.

Die Charakterisierung von Glas erfolgt vielfach über die Verneinung: es ist anorganisch, nichtmetallisch, unsichtbar, nicht reaktiv, nicht leitfähig...

Glasdächer und -fassaden sind ein gutes Beispiel, was das für Folgen hat: weil das Glas unsichtbar ist, sieht man nur den Schmutz, der darauf liegt. Schmutz haftet genauso an Ziegeln, aber da stört er nicht. Damit Glas unsichtbar bleibt, putzt die Hausfrau ihre Fenster, poliert der Sommelier seine Weingläser und spült der Brauer seine Mehrwegflaschen. Putzen hat nicht nur ästhetische Gründe: Bei Photovoltaik-Anlagen hängt der Ertrag von der Transparenz



des Deckglases ab. Spätestens, wenn die Festigkeit durch Korrosion beeinträchtigt ist, stellt der Nutzer fest, dass die Perfektion der Glasoberfläche – und dazu gehört ihre Reinheit – nicht nur eine Sache der Optik ist.

Reinigungsprozesse spielen angesichts der steigenden Relevanz der Oberflächenqualität in modernen technischen Anwendungen eine immer wichtigere Rolle. Man denke nur an die Silberschichten in Wärmeschutzfenstern, deren Funktion von der exakten Schichtdicke im Bereich von etwa 10 nm abhängt. Jede Abweichung von der glatten Glasoberfläche im Nanometermaßstab kann diese Funktion beeinträchtigen. Fast jedes Glasprodukt wird in irgendeiner Form veredelt: beschichtet, laminiert, gefügt usw.. Deshalb werden maßgeschneiderte Reinigungsprozeduren entwickelt, angepasst an die jeweilige Glasart und Veredelungsmethode. Dabei können Nutzer und Hersteller durchaus voneinander lernen, oft sind Teilschritte erfolgreich von einem Produkt auf andere zu übertragen.

Hier soll ein Überblick über Reinigungsmethoden für Untersuchung, Herstellung und Gebrauch gegeben und auf die besonderen Anforderungen verschiedener Produkte wie Flachglas, Flaschen und Wirtschaftsglas eingegangen werden.

## Warum und wie wird Glas gereinigt?

### 2.1 Reinigungsaufgaben

Alle Reinigungsprozesse müssen unerwünschte Stoffe auf der Oberfläche auflösen und abspülen oder mechanisch entfernen. Zu den „unerwünschten Stoffen“ gehören sowohl Verschmutzungen, die man nicht immer restlos vermeiden kann, als auch absichtlich applizierte Produktionshilfsmittel und –rückstände. Dazu kommen noch die nicht zu vermeidenden Reaktionsprodukte aus Bestandteilen von Glas und seiner Umgebung, die auch wenn sie nur submikroskopisch sein mögen, nicht mehr vernachlässigt werden können.

Maßgeschneiderte Reinigungsprozesse können Glasoberflächen vor der Veredelung wieder homogenisieren, falls diese sich aufgrund unterschiedlicher Lagerbedingungen verändert haben. Reinigung kann eine neue Oberfläche schaffen und dient so der Vorkonditionierung vor der Weiterverarbeitung und dem Schutz vor Korrosion. Anforderungen an die Reinigungsprozesse sind vielfältig. Sie sollen möglichst ohne Belastung der Umwelt erfolgen, vor allem keine neuen gefährlichen Rückstände über den eigentlichen Schmutz hinaus produzieren. Insgesamt soll der Aufwand an Energie, Wasser, Zeit und Geld so gering wie möglich gehalten werden.

### 2.2 Reinigungsmethoden

Handelsübliche Gläser sind glatt, porenfrei und chemisch stabil – alles Vorteile, wenn es um die Reinigung geht. Glas wird deshalb in Form von z.B. Glasuren und Emails auf andere Werkstoffe wie Keramik und Metall aufgebracht, damit sie aggressiven Umgebungen widerstehen. Dass die Reaktivität von Silicatglas zwar niedrig aber nicht völlig gleich Null ist, bietet große Vorteile: Reinigungsprozesse können sowohl ohne als auch mit Glasabtrag erfolgen. Im zweiten Falle nutzt man die Tatsache, dass Glasoberflächen sozusagen lebendig sind – sie können sich immer wieder neu bilden. Außerdem lassen sich Reinigungsmethoden in nasse und trockene einteilen. Beispiele, in denen chemische, mechanische und physikalische Schritte im Vordergrund stehen, werden in Tabelle 1 genannt.

Tabelle 1: Chemische, mechanische und physikalische Reinigungsmethoden

chemisch	mechanisch	physikalisch
Wasser + Additive	Mikrofasertücher	Ultraschall
Säuren (HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Bürsten	Glimmentladung
Flusssäure, HF	Wasserstrahl	Plasma
Laugen (NaOH)	CO <sub>2</sub> „snow jet“	Sputtern
Alkohol	Transferlack	Laser

Tabelle 2 fasst die wesentlichen Aspekte der in diesem Beitrag dargestellten Reinigungsprozesse zusammen.

Anwendung	Wirtschaftsglas	Pharma- verpackung	Mehrweg- flaschen	Flachglas
Glasart	Kalknatronglas Borosilicatglas Bleisilicatglas ...	Borosilicatglas	Kalknatronglas	Kalknatronglas
Methode	Geschirrspüler	Sterilisieren	Mehrweg- Spülanlage	Flachglas-Waschanlage
Reinigungsmittel	Leitungswasser	H <sub>2</sub> O-Dampf	Leitungswasser (Hochdruck)	H <sub>2</sub> O demin.
Zusätze	evtl. Ionentauscher Ca <sup>2+</sup> ↔ 2 Na <sup>+</sup>  +Tenside + Klarspüler + Glasschutzmittel +...	keine	+ NaOH + ...	selten: + Poliermittel + Tenside
Verwendung der Spülflotte	einmal	einmal	im internen Kreis- lauf	im internen Kreislauf
Temperaturen	40...70°C	121; 145°C	80°C	18...80°C typ. ~40°C
Trockenschritt	Temperaturerhöhung in der Maschine	keiner	keiner	Gebläse
Reinigungszyklen im Leben des Produkts	100 – 1000 x	1 x	< 60 x	1 x

Tabelle 2: Häufig eingesetzte Glasreinigungsmethoden

Die Bandbreite der Ansprüche an erfolgreiche Reinigung reicht von möglichst ökonomischen Methoden für große Flächen in Fassaden bis zu atomarer Reinheit für Schichtentwicklung und Oberflächenanalyse.



So heizen Physiker vor der Untersuchung im Vakuum ihre Anlagen inklusive der Proben auf, um wirklich atomar saubere Oberflächen zu erhalten. Im Ultrahochvakuum können die meisten Gläser bis auf 450°C geheizt werden. Aber so werden nur Stoffe entfernt, die sich thermisch zersetzen oder verdampfen lassen. Fest haftende Oxide, wie sie im gewöhnlichen Laborstaub vorkommen, müssen vorher herkömmlich entfernt werden.

Chemiker bezeichnen Schwefelchromsäure als beste Möglichkeit, „komplett alles“ herunter zu bekommen, sie oxidiert Organik. Dazu werden verschmutzte Laborglasgeräte in eine Mischung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konz und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  eingelegt und anschließend mit destilliertem Wasser gespült. Ein weiteres Spülbad in Salzsäure dient der Entfernung von chromhaltigen Resten. Es muss noch ein weiteres Mal mit destilliertem Wasser nachgespült und im Stickstoffstrom getrocknet werden. Laborglas – meist also Borosilicatglas – überlebt diese Behandlung und kommt wie neu heraus. Aber man hat mit der Schwefelchromsäure einen zusätzlichen Abfall produziert, dessen korrekte Entsorgung nicht jeder beherrscht und sich auch nicht jeder leisten kann.

Im Maschinenbau hat sich eine große Umstellung durchgesetzt: Metallteile müssen zuverlässig von Fetten und Ölen befreit werden. Hier musste für die stark umweltgefährdenden PCB (polychlorierte Biphenyle) Ersatz gefunden werden. Der „snow jet“, eine Art Sandstrahlpistole mit Trockeneis war die Lösung. In speziellen Düsen wird entweder  $\text{CO}_2$ -Gas so verdüst, dass es zu Trockeneis gefriert, oder man füllt Trockeneisperlen in Spritzpistolen, wie sie fürs Lackieren üblich sind. Trockeneis trägt Verschmutzungen zuverlässig mechanisch ab und hat gegenüber Sand oder anderen Strahlmitteln entscheidende Vorteile. Es sublimiert und so entsteht kein zusätzlich zu entsorgender Staub über die Verschmutzung hinaus. Beim Sublimieren explodiert das Volumen regelrecht und unterstützt den mechanischen Abtrag. Lacke verspröden durch den Kälteeintrag, sie lassen sich sogar einfacher abtragen als mit herkömmlichen Strahlmitteln. Auch atomar reine Probenoberflächen für Laboruntersuchungen lassen sich so ohne Vakuum, Hitze oder Schwefelchromsäure leicht erzeugen.

Für die Reinigung großer Flächen in automatisierten Abläufen sind alle drei Maßnahmen jedoch nicht geeignet. Im Massengeschäft und bei der Reinigung im Gebrauch muss man sich weiterhin auf die reinigende Kraft des Wassers verlassen.

Wasser benetzt Glas gut und kann so auch nicht-lösliche Fremdstoffe unterwandern. Mit Tensid-Zusätzen werden auch Fette abgetragen. Nur bei Silicon-Belägen versagt es: selbst monomolekulare Lagen stellen ein echtes Problem dar: hierfür hat sich chemisch-mechanische Politur, also Abtrag von Glas inklusive Verunreinigung, bewährt.

Egal, welche Reinigungsmethode man genutzt hat, gilt für alle, dass nachfolgende Verarbeitungsschritte sofort erfolgen sollten, denn die frische Oberfläche beginnt sofort wieder, Teilchen aus der Umgebung zu adsorbieren. In manchen Fällen ist es sogar nötig, das Glas mit sauberer ionisierter Luft zu entladen, um diese Adsorption zu bremsen. Wenn Lagerung bis zum Veredeln unumgänglich ist, dann in staubfreien Räumen oder Verpackungen. Für kleine Chargen und Labormengen können frisch oxidierte Aluminiumkoffer eine Hilfe sein – sie adsorbieren Kohlenwasserstoffe stärker als Glas.

Glas ist gegenüber radikalen Reinigungsschritten sehr reaktionsträge, es ist inert gegen Wasserangriff. Genaugenommen ist es nur fast inert, und das ist sehr gut so. Wie diese geringe Reaktivität den Reinigungsprozess unterstützt und was man für fehlerfreie Reinigung tun muss und kann, soll mit einer genauen Betrachtung der chemischen Reaktion erläutert werden.

Tabelle 3: Glasreinigung für verschiedene Anwendungsbereiche

Typ	Methode	Mittel, Produkte
chemisch, ohne Glasangriff	organische Lösungsmittel: entfernen organische Verunreinigungen, nicht jedoch anorganische	
	aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe: entfernen auch molekular gebundenes Wasser, <i>brennbar!</i>	Toluol, Xylen, Benzen
	polare organische Lösemittel, <i>brennbar!</i>	Alkohole: Methanol, Ethanol, Isopropanol... Ketone: Aceton
	Halogenkohlenwasserstoffe, <i>Umwelt!</i>	Chloroform, $\text{CCl}_4$ , ...
chemisch, mit Glasangriff	Wasser : destilliert / entmineralisiert / teilchenarm: löst vor allem bei leicht erhöhter Temp. gut anorgan. Salze und Oberflächenbeläge, bildet $\text{SiO}_2$ -reiche Schutzschicht	Floatglaswaschanlagen (in Verbindung mit Bürsten)
	Wasser mit Zusätzen: senken Oberflächenenergie des Wassers hydrophilieren Schmutz bilden Komplexe	Polyphosphate, Citrate
	anionische Detergenzien: Grenzflächenenergie ↓ tauschen z.T. $\text{Na}^+$ in der Oberfläche gegen höherwertige Ionen aus	Salze langkettiger Fettsäuren, Sulfonate
	kationische Detergenzien: für Glas wenig geeignet, zu fest an die Oberfläche gebunden	quarternäre Ammoniumsalze
	nichtionische Detergenzien: gute Löslichkeit in Wasser und Öl Grenzflächenenergie ↓ vermeiden korrosiven Glasangriff	Polyglycoether
chemisch, mit Glasangriff	Komplexbildner	Titriplex III = EDTA = Dinatriumsalz der Ethylen-diamintetraessigsäure
	Laugen: lösen silicatisches Netzwerk auf	$\text{NaOH}$ , $80^\circ\text{C}$ ; mit Fett → Seifen Alkalische $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Ammoniak
	Säuren: Ionenaustausch, geringe Auflösung	Essigsäure. $\text{HCl}$ , $\text{HNO}_3$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ $60 - 85^\circ\text{C}$ , nicht für hohe Pb-/Ba-Gehalte Chromschwefelsäure = $\text{H}_2\text{SO}_4$ konz + $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
	Flusssäure: löst silicatisches Netzwerk auf, bildet neue Glasoberfläche	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$ + $\text{H}_2\text{SO}_4$ / $\text{HNO}_3$ / $\text{NH}_4\text{F}$ / $\text{HCl}$ / Ethanol

Typ	Methode	Mittel, Produkte
chemisch ohne Glasabtrag	Dampfentfetten: lädt auf! → anschließend mit sauberer ionisierter Luft entladen	dichter Isopropyl-Dampf (oder FCKW) löst Fette, kondensiert an kaltem Glas und tropft ab, (oben Kühlschlange)
	Ausheizen im Vakuum, 100...350°C, UHV > 450°C für atomar reine Oberflächen	aber: Kohlenwasserstoffe können auch weiter polymerisieren!
mechanisch mit Glasabtrag	„grob“: Abreiben/Abbürsten mit wässriger Poliermittelsuspension, „fein“: Politur	CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Alumosilicate, Wiener Kalk, Feinstsand
	„sanft“: Abbürsten mit weichen Bürsten / Tüchern (mit Wasser) Abwischen mit / Andrücken von Spezialpapier oder -tüchern	„Jacobspapier“ Mikrofasertücher
	Hochdruck-Wasserstrahl	bis 350 kPa, Abstand < 100 x Düsen-Ø
	Snowjet	CO <sub>2</sub>
mechanisch ohne Glasabtrag	Abziehlack	Opticlean ®: Nitro-cellulose in Amylacetat
	Ultraschall (mit Flüssigkeiten): lockert Schmutzpartikel und fördert die Auflösung in geeigneten Lösemitteln	25; 40 KHz zugelassen, Kavitation= Implosion 1000 atm, oft mit Detergenzien, entfernt Pech und Poliermittel
physikalischer Materialabtrag	Glimmentladung („glow discharge cleaning“)	0,5...5.kV, ac oder dc, bombardiert mit e <sup>-</sup> , Ionen <sup>+</sup> , Atomen*
	H <sub>2</sub> -Flamme	Glasoberfläche ~ 100°C
	Niederdruck-Plasma, Sputtern	Edelgasionen; Ar <sup>+</sup>
	Laser, z.B. 248 nm; 355 nm Nd:YAG Excimer	für archäologische Artefakte: Alterungsprodukte, Korrosionskrusten
<b>Beispiele für außergewöhnliche Anwendungen:</b>		
chemisch	Wasser-Alkohol-Mischungen für wassergelagerte Fundstücke	Alterungsprodukte, Korrosionskrusten
mechanisch	Ammoniumsulfat	... von Kirchenfenstern
physikalisch	UV-Bestrahlung unter O <sub>2</sub> -Strom (→ O <sub>3</sub> ), ~ 15 h	für Oberflächenanalyse: org. Verunreinigungen werden angeregt und/oder dissoziiert
chemisch	„RCA“-Reinigungslösung: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :NH <sub>4</sub> OH:H <sub>2</sub> O 1:1:5 HF + HNO <sub>3</sub> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	„alles“

Lesen Sie in der nächsten Ausgabe weiter in diesem interessanten Vortrag!