



# Reinigung und chemischer Angriff von Glas

von Edda Rädlein, TU-Ilmenau, Fachgebiet Anorganisch-Nichtmetallische Werkstoffe  
2. Teil des Vortrages auf der VDG-Tagung 2012 in Berlin

## Chemische Reaktionen von Glas mit Wasser: positive Folgen und Korrosion

### 3.1 Lehrbuchwissen

Auf der Grundlage von Untersuchungsmethoden mit Auflösungen im  $\mu\text{m}$ -Maßstab teilte L. Hench Gläser in die Typen I bis V ein [1]: Gläser, die keine spürbare Reaktion mit wässrigen Umgebungen zeigen, fallen unter die Kategorie I. Kieselglas gehört hierzu. Gläser, die eine schützende Gelschicht entwickeln, bezeichnet man als Typ II. Liegen zwei Netzwerkbildner vor, z.B. Si und Al, so können sich auch zwei unterschiedliche Schutzschichten aufbauen, das sind Gläser von Typ III. Gleichzeitig mit der Schichtbildung findet auch eine Auflösung statt. Wenn diese schneller ist, als die Schutzschicht wachsen kann, so handelt es sich um lösliche Gläser vom Typ IV (löslich, trotz geringer Schutzschicht) oder Typ V (löslich, ohne messbare Schutzschicht). Auf diesen Ideen baute Hench seine Entwicklungen biokompatibler resorbierbarer Gläser für Implantate auf, deren Gelschichtbildung und Auflösung so eingestellt sind, dass sie Knochenwachstum fördern und in genau der Zeit abgebaut werden, in der sich neues Gewebe bildet.

Seit den 1970er Jahren sind Glasoberflächen mit wesentlich genaueren Methoden analysiert worden und neue Erkenntnisse dazu gekommen. Den zeitlichen Ablauf der ersten Reaktionsschritte mit Wasser auf atomarer Ebene beschreibt R. Conradt wie folgt [2]:

1. Zunächst stellt sich das elektrochemische Gleichgewicht ein: Ionen in der wässrigen Lösung bilden Doppelschichten um die Nichtleiter-Oberfläche zu entladen. Da sich Ionen in Wasser gut bewegen können, geschieht das sehr schnell.
2. Glasbestandteile lösen sich in Wasser.
3. „Wasser“ in unterschiedlichen Spezies ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ , ...) löst sich im Glas.

Die Geschwindigkeit, mit der die Schritte 2 und 3 ablaufen, kann stark variieren. Auflösung an sich erfolgt linear mit der Zeit. Wenn aber lösliche Bestandteile an der Grenzfläche verarmen, so bremst die Diffusion den Fortschritt, Grenzschichten wachsen mit der Wurzel aus der Zeit, also immer langsamer.

Ist die Löslichkeit von Reaktionsprodukten in der Flüssigkeit überschritten, so folgt ein vierter Schritt:

Neue Schichten lagern sich auf der Glasoberfläche ab.

Die DIN ISO 719 für die Bestimmung der hydrolytischen Klasse beschleunigt den Auflösungsprozess erheblich [3]. Man schafft durch Zerkleinerung frische Bruchflächen und kocht den Glasgrieß in  $98^\circ\text{C}$  heißem Wasser. Durch die stark vergrößerte Oberfläche lässt sich der wichtigste wasserlösliche Bestandteil der meisten Gläser im Eluat gut nachweisen: die  $\text{Na}^+$ -Ionen. Man nimmt an, der pH-Wert-Anstieg im Wasser wird nur durch diese hervorgerufen und rechnet so auf die ausgetretene Menge an Natrium zurück. Frische Bruchflächen mit vielen aufgebrochenen Bindungen entsprechen jedoch nicht dem Zustand, in dem die meisten Glasoberflächen im Gebrauch sind: sie sind glatter, durch Feuerpolitur oder Formgebung bereits an Alkalien verarmt und wesentlich reaktionsträger. Aus diesem Grunde kann die hydrolytische Klasse nur als grober Anhaltswert für das Oberflächenverhalten von Fensterscheiben oder Behältern dienen.

Die Messvorschriften für die Bestimmung der Säure- und Laugenbeständigkeit berücksichtigen dies: hier wird die Oberfläche mit ihrer realen Vorgeschichte betrachtet und das Probenstück so zugeschnitten, dass die frische Schneidkante möglichst wenig Einfluss auf das Messergebnis hat. Vereinfachte Formeln für die Auslaugung von Alkaliionen ( $\text{M}^+$ ) und die Auflösung des silicatischen Netzwerks sind in Abb. 1 dargestellt.

Beide Prozesse finden genaugenommen parallel statt, jedoch überwiegt im sauren und im neutralen Medium die Auslaugung bei weitem, im basischen Medium, ab etwa pH 9, überwiegt die Auflösung. Für die Auslaugung bestimmt die Diffusion die Geschwindigkeit: Alkaliionen müssen an die Glasoberfläche nachgeliefert werden, um in Lösung gehen zu können. Transportprozesse in Festkörpern erfolgen sehr viel langsamer als in Gasen oder

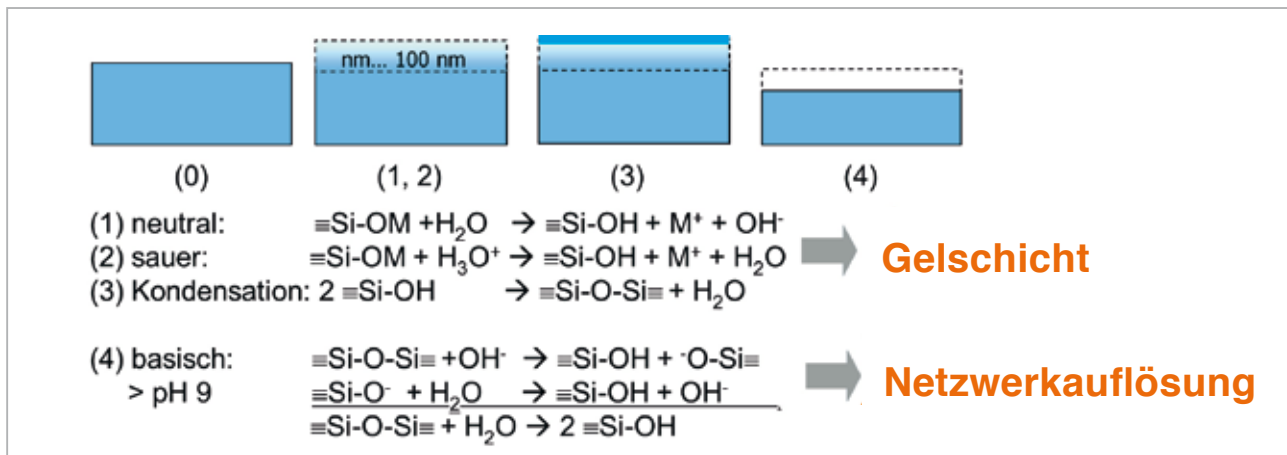


Abb. 1: Vereinfachte Darstellung der chemischen Reaktionen an Glasoberflächen in neutralen, sauren und basischen wässrigen Lösungen

Flüssigkeiten. Aus diesem Grund bildet sich eine Schutzschicht – ab einer gewissen Dicke schafft es kein Alkali mehr bis zur Glasoberfläche. Dieser Effekt zusammen mit der geringen Wasserlöslichkeit von Silicaten sorgt für die hervorragende Langzeitbeständigkeit archäologischer Glasobjekte und sogar natürlicher Gläser – selbst im Meerwasser und selbst über Jahrhunderte und Jahrtausende.

### 3.2 Die Gelschicht

Warum wird diese Schicht als Gelschicht bezeichnet? In der Kolloidchemie unterscheidet man zwischen Solen und Gelen. Sole sind Stoffgemische aus einer flüssigen und einer festen Phase, bei denen feine Feststoffteilchen in einer Flüssigkeit verteilt vorliegen. Trotz ihrer höheren Dichte setzen sie sich nicht ab, weil Oberflächenwechselwirkungen (der oben bereits erwähnten Doppelschicht gelingt die Entladung nicht vollständig) stärker als die Gravitation sind. In einem Gel verhält es sich umgekehrt: hier gibt es eine durch den ganzen Körper hindurch gehende feste Matrix, in der fein verteilt eine flüssige Phase vorliegt. Der Übergang zwischen Gel und Sol ist im wahrsten Sinne des Wortes fließend, je nach Anteil und Vernetzungsgrad der festen Phase. Einfach gesprochen ist ein Gel ein Stoff mit den Transporteigenschaften einer Flüssigkeit und den mechanischen Eigenschaften eines Festkörpers.

Im Falle alkali- und erdalkalihaltiger Gläser bildet sich die Gelschicht, weil Kationen aus dem Glas nicht beliebig in Lösung gehen können. Zum Ladungsausgleich müssen andere positive Ionen ihre Plätze im Silicatnetzwerk einnehmen. Am einfachsten geht das mit  $\text{H}^+$ , das z.B. als  $\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{H}_3\text{O}^+$  ins Glas transportiert wird.  $\text{H}_2\text{O}$  mit seinem Moleküldurchmesser von 0,28 nm passt in die größeren Netzwerkmaschen des Silicatgerüsts (mittlerer Durchmesser: 0,24 nm).

Durch den Ionenaustausch entstehen Silanolgruppen  $\equiv\text{Si-OH}$  (Gleichung (1) und (2) in Abb. 1). Sie können die Selbstschutzwirkung noch verstärken: sie kondensieren leichter als Trennstellen mit Alkalien oder Erdalkalien. Beim Trocknen können die obersten Lagen des alkaliarmen Gels einen Teil des aufgenommenen Wassers wieder abgeben und eine dem Kieselglas ähnliche „Haut“ bilden, siehe Gleichung (3).

Dass wir bei Glas im Kontakt zu Wasser sowohl das Wasser auf als auch das unter der Oberfläche berücksichtigen müssen, gilt nicht nur, wenn Glas beim Reinigen im Wasser liegt. Auf jeder Oxidoberfläche kondensiert in „normaler“ Luft immer ein dünner Wasserfilm. Selbst in der Flamme des Gasbrenners ist Wasser aus der Verbrennung des Kohlenwasserstoffs der wichtigste Reaktionspartner.

Ob Wasser im Überschuss vorhanden ist, oder als dünner Film nur ein eng begrenztes Reservoir darstellt, steuert ganz entscheidend die Veränderungen der Oberfläche. Am einfachsten veranschaulichen lässt sich das mit Fensterscheiben im Regen und alten Badezimmerspiegeln. Auf Fensterscheiben regnet immer wieder neues neutrales (oder nur leicht saures) Wasser, spült ausgelaugte Glasbestandteile weg und nach und nach verliert das Glas immer weniger Alkalien wegen der Schutzschichtbildung. Aus dem gleichen Grunde wird in manchen



chemischen Laborvorschriften die Nutzung alter oder mehrfach ausgekochter Glasgeräte empfohlen. Auf dem beschlagenen Badezimmerspiegel dagegen trocknen immer wieder kondensierte Wassertropfen ein. Im letzten Moment konzentrieren sich die Reaktionsprodukte in immer kleiner werdenden Tropfen. Nach Gleichung (1) gehören dazu  $\text{Na}^+$  und  $\text{OH}^-$ , also Natronlauge. Wenn andere Beteiligte nicht dagegen steuern, steigt der pH-Wert, und nach (3) wird Silicat aufgelöst. Dieses fällt beim weiteren Eintrocknen auf der Glasoberfläche wieder aus, als nichtkristalline feine Teilchen mit wenig Zusammenhalt untereinander. Dadurch wird die Oberfläche immer rauer und empfindlicher für weiteren Angriff.

Grundsätzlich ist also festzustellen: der Angriff von Silicatglas durch erhöhte Luftfeuchtigkeit ist schädlicher als der durch flüssiges Wasser im Überschuss. Das Abspülen von Reaktionsprodukten schützt vor weiterem Angriff.

### 3.3 Warum bleibt die Oberfläche nicht homogen?

Das gleichmäßige leichte Aufquellen der Gelschicht konnte bereits in situ beobachtet werden. Rasterkraftmikroskopie (AFM, „atomic force microscopy“) ist eine Methode, die genauer als andere Höhenunterschiede von Nanometern und weniger abbilden kann. Die flachen Wellen des sogenannten Glasmusters von frischen Bruchflächen werden innerhalb von Minuten immer flacher, gleichzeitig quillt die abgescannte Fläche leicht auf [4]. Auch Elektronenmikroskopie (REM) wurde inzwischen so weiter entwickelt, dass damit auf Nichtleitern Topographie und Massekontraste im Nanometer-Maßstab dargestellt werden können. AFM- und REM-Bilder zeigen, dass die Gelschichtbildung nicht gleichmäßig erfolgt.

Die Innenoberfläche von Glasrohr, das mehrere Jahre an Luft gelagert wurde, zeigt im REM eine Vielzahl unterschiedlicher Erscheinungen: adsorbierte Fremdteilchen, kristalline und nichtkristalline Reaktionsprodukte usw.

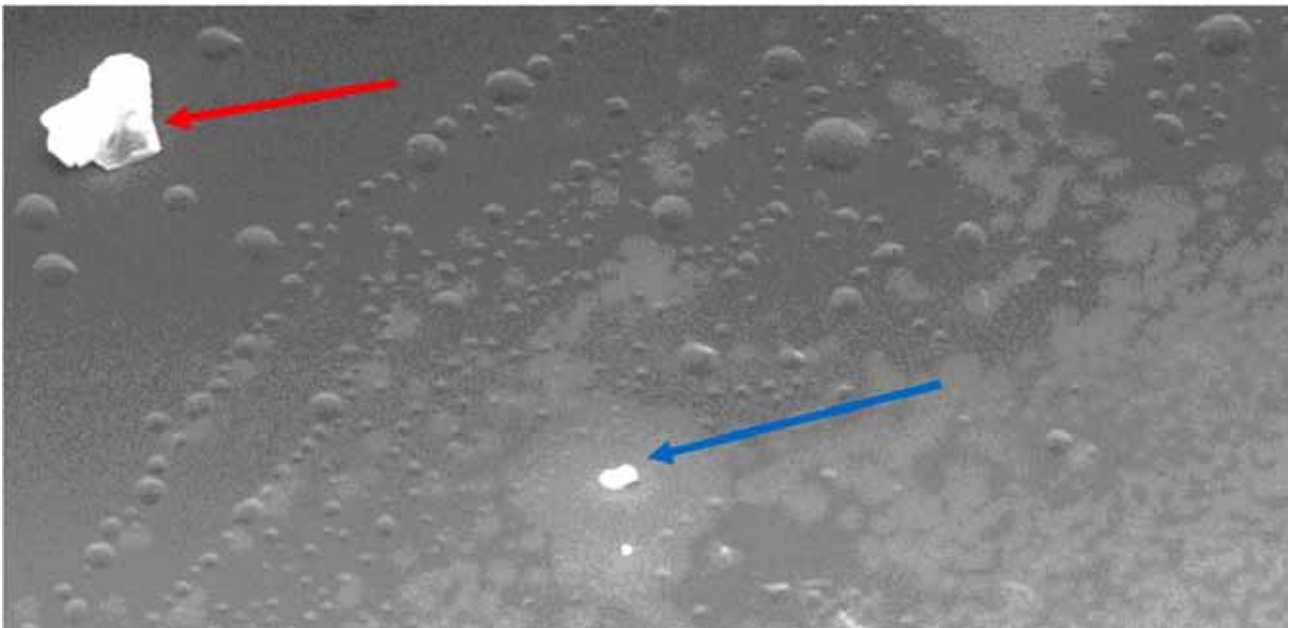


Abb. 2: Innenseite eines über 5 Jahre lang an Luft gelagerten Thermometerglasrohrs im Rasterelektronenmikroskop (REM). Beispiele für Fremdteilchen, die keine Glasveränderungen hervorgerufen haben (links oben, roter Pfeil) und solche, die zu einem Diffusionshof unter der Oberfläche geführt haben (Mitte, blauer Pfeil)

In Verbindung mit der Gelschichtbildung stehen helle runde Flecken unter der Oberfläche (keine Topographie, nur im REM sichtbar), die wir als Diffusionshöfe bezeichnen, und flache Beulen (im REM und im AFM sichtbar), für die wir noch keine bessere wissenschaftliche Bezeichnung gefunden haben. Auf frischen Bruchflächen kann man diesen Beulen im AFM beim Wachsen zusehen: sie bilden sich innerhalb von Stunden bis Tagen. Sie sind eindeutig etwas weicher als der Rest der Oberfläche, und mindestens eine feste Phase beginnt innerhalb von Stunden und Tagen in ihnen zu kristallisieren. Sie sind typisch für Glas, das erhöhter Luftfeuchtigkeit ausgesetzt war, man findet sie auf Glas aus der Laborwaschmaschine, aus der kommerziellen Flachglaswaschmaschine,

nach Bewitterung, und in seltenen Fällen entstehen sie offensichtlich bereits unter den Bedingungen im Kühllofen. Manchmal sind Fremdteilchen auf dem Glas (s. Abb. 2) der Grund für die verstärkte Differenzierung während der Lagerung, manchmal auch nicht. Worum es sich bei den Teilchen auf der Oberfläche handelt, sagen uns AFM und REM leider nicht – oft weiß man nicht einmal, ob es sich um Adsorbate aus der Umgebung oder Reaktionsprodukte des Glases handelt. Die Menge an kristallinem Material reicht bei weitem nicht für eine gesicherte Analyse. In günstigen Fällen, meist erst nach starker Korrosion, sind Flecken mit An- oder Abreicherungen von bestimmten Elementen wie z.B. Natrium oder Calcium identifizierbar. Sonst ist man auf den Vergleich mit bekannten Teilchen und mit nicht lateral auflösenden chemischen und kristallographischen Analysen angewiesen.

Nicht nur Luftfeuchtigkeit und pH-Wert des Wassers beeinflussen die Reaktionen auf der Glasoberfläche, auch die Temperatur. Wir lagerten mehrere Jahre altes Thermometerglasrohr fünf Tage in kaltem und warmem Wasser (Raumtemperatur und 80°C). Die bereits erheblich vorgeschädigten, mehrere Jahre alten Innenoberflächen von Abb. 2 entwickelten sich sehr unterschiedlich. Nach Lagerung in heißem Wasser (Abb. 3 b, d) waren keine großflächigen Flecken mehr zu finden: die Oberfläche war gleichmäßiger. Mit etwas höherer Auflösung erkannte man nur noch gleichmäßig verteilte Teilchen mit unter 100 nm Durchmesser, die für eine etwas höhere Grundrauheit sorgten. Von der ursprünglichen Schädigung war nichts mehr zu erkennen. Nach fünf Tagen in Wasser bei Raumtemperatur dagegen wurde die Differenzierung noch verstärkt (Abb. 3a, c). Die offensichtlichen Fremdteilchen sind entfernt, die zum Teil zusammengewachsenen Diffusionshöfe und die Beulen immer noch vorhanden. Bei erhöhter Auflösung erkennt man, dass ein Teil der Beulen aufgelöst wurde und Löcher hinterlassen hat und dass in den Beulen Kristallisation eingesetzt hat.

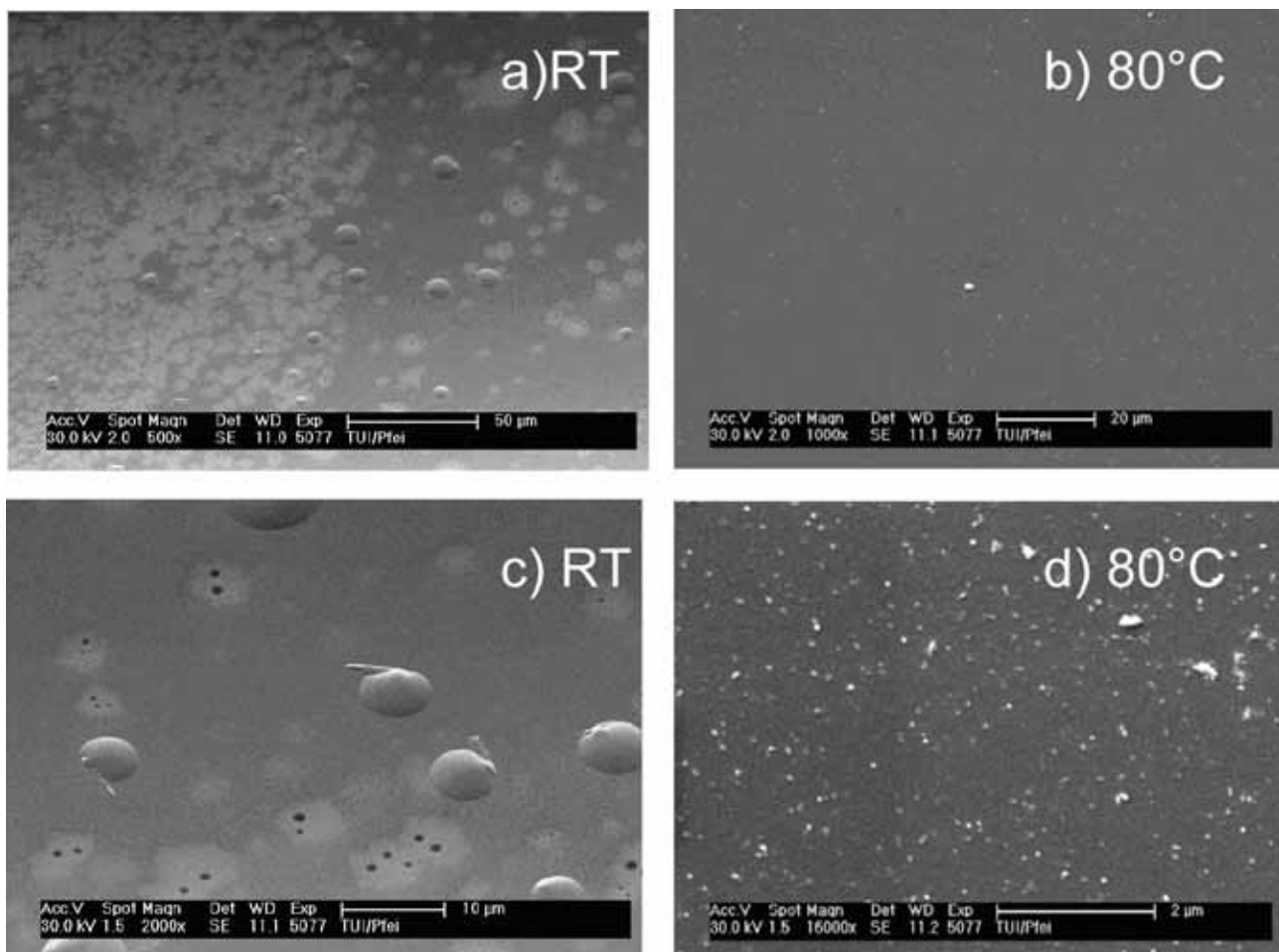


Abb. 3: REM-Aufnahmen des Thermometerglasrohres aus Abb. 2 nach fünf Tagen Lagerung im kalten und im warmen Wasser, mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Im 80°C heißen Wasser wird die Oberfläche zwar rau, aber gleichmäßiger, es gibt keine Flecken mit unterschiedlichen Stadien der Glasalterung mehr. Im kalten Wasser sind keine offensichtlichen Fremdteilchen mehr zu finden, ein Teil der „Beulen“ hat sich aufgelöst, Kristallisation hat eingesetzt und das fleckige Erscheinungsbild ist erhalten geblieben.



Lagert man Proben mit Beulen im Exsikkator in trockener Luft (z.B. 20% relative Luftfeuchtigkeit), so findet man eine weitere Bestätigung für den Gelcharakter der Beulen: dann können sie einen Teil des aufgenommenen Wassers wieder abgeben und fallen zu kraterförmigen Ringen zusammen. Warum das im Vakuum des REM nicht geschieht (und vorher, wenn im Vakuum mit einer leitfähigen Schicht bedampft werden muss), ist noch nicht wirklich verstanden. Offensichtlich spielt die Zeit hier auch eine Rolle.

Für die beginnende Kristallisation dagegen gibt es bereits Hypothesen. In allen bisherigen Überlegungen haben wir ja die restlichen Luftbestandteile noch nicht berücksichtigt.  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_2$  und weitere Gase sind wasserlöslich. Sie können mit im Wasser gelösten Glasbestandteilen reagieren und weitere Veränderungen der Glasoberfläche beeinflussen. Insbesondere wenn die Luftfeuchtigkeit oder die Temperatur sich ändern, kann die Löslichkeit von Carbonaten oder Sulfaten überschritten werden und Kristallisation einsetzen. Schon einfache Lichtmikroskopie kann gut unterscheiden zwischen Kristallen, die auf der Glasoberfläche liegen, und solchen, die sich in der Gelschicht bilden.

Worum es sich bei den ersten Kristallphasen genau handelt, kann wieder nur vermutet werden: Natrium(hydrogen-)carbonate und Calciumsilicathydrate gehören zu den Verdächtigen. Die früheste kristalline Phase, die auf gealtertem Glas bisher mit Röntgenbeugung sicher identifiziert wurde, ist ein Natriumhydrogencarbonat namens Trona,  $Na_3H[CO_3]_2 \cdot 2 H_2O$ . Dafür muss bereits mit bloßem Auge ein weißer Belag sichtbar sein. Dieser Belag ist gut wasserlöslich und muss nicht unbedingt als Schaden angesehen werden, weil er gut abgewaschen werden kann. Im nicht mehr zugänglichen Inneren von Glasbausteinen dagegen kann Trona bei tiefen Außentemperaturen immer wieder ausfallen, und als feine Perlenschnüre von Kristalliten das makellose Aussehen beeinträchtigen.

Zwei Gründe dafür, warum Glasoberflächen nicht homogen bleiben, sind somit klar:

Fremdstoffe und Reaktionsprodukte können durch Kapillarwirkung die Kondensation von Wasser in ihrer Umgebung beeinflussen.

Sie können lokal das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers verschieben: gelöste Sulfate senken den pH-Wert, gelöste Carbonate erhöhen ihn und führen zu Netzwerkauflösung und Mobilisierung von Silicaten.

Ein dritter Grund ist allerdings noch nicht erklärbar: in den allerersten Stufen des Veränderungsprozesses muss es im Glas bereits angelegte Reaktionszentren geben. Kanäle für den schnellen Diffusionstransport von  $Na^+$ -Ionen werden im Glas bereits lange diskutiert. Die ersten Na-reichen Peaks in der Glasoberfläche, die Diffusionshöfe und die weichen Gelbeulen sind jedoch mit wesentlich größeren Abständen auf der Oberfläche verteilt, als es die Kanäle mit nichtbrückenbindendem Sauerstoff und die Cluster dazwischen sein sollten.

Die Na-reichen Peaks in der Oberfläche von neuem Kalknatronglas (auf der Floatglas-Atmosphärenseite und im Inneren von Bierflaschen) sind typischerweise unter 50 nm im Durchmesser und in Abständen von mehreren 100 nm oder  $\mu m$  gleichmäßig verteilt. Beulen und Diffusionshöfe dagegen bilden sich selbst unter gut kontrollierbaren Laborbedingungen in großen Flecken unterschiedlich stark und sehr unregelmäßig verteilt. „Groß“ meint hier: das REM findet Flächen von mehreren 100  $\mu m^2$  bis  $mm^2$  völlig ohne neben solchen mit diesen Erscheinungen. Für eine ordentliche Statistik fehlt bisher die Datenbasis.

Zusammenfassend lässt sich also leicht erklären, warum sich hohe Luftfeuchtigkeit soviel schädlicher auswirkt als Wasser im Überfluss: wenn Reaktionsprodukte nicht abgespült werden, verstärken sie die lokale Differenzierung. Wo ein Wassertropfen einmal eingetrocknet ist, ist die Wahrscheinlichkeit höher, dass auch beim nächsten Mal der letzte Rest Wasser vor dem Eintrocknen hängen bleibt. Dies führt zu immer stärkeren „Wasserrändern“, die aus den im Wasser löslichen Resten bestehen. Bei Wasserüberschuss dagegen kann sich die eben nicht völlig inaktive Glasoberfläche durch den Aufbau der Gelschicht selbst renovieren und stabilisieren. Diese „Lebendigkeit“ müssen effektive Reinigungsprozesse für sich nutzen.

Ob diese irreversiblen Veränderungen als Korrosion zu bezeichnen sind, hängt vom jeweiligen Anwendungsfall ab. Korrosion ist definiert als eine von der Oberfläche ausgehende unerwünschte Zerstörung durch chemische, elektrochemische oder physikalische Vorgänge. Ob sich die Qualität von Glasprodukten in unerwünschter Weise ändert, ist also stets eine Einzelfallentscheidung. Für zuverlässiges präzises Trennen kleiner Bauteile kann das Kristallwachstum sogar von Vorteil sein, da viele kleine Defekte die Rissauslösung und –steuerung vereinfachen. Für die Langzeitbeständigkeit mancher Beschichtungen dagegen wirkte eine zu dicke Gelschicht mit geringer innerer Bindungskraft negativ.

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