

SILVER-CONTAINING SURFACE LAYERS IN SIMAX GLASS

JOSEF MATOUŠEK, MARTIN MARYŠKA

Department of Glass and Ceramics, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 166 28 Prague 6

Received 22. 4. 1991

Silver-enriched surface layers in Simax glass can be prepared by long-term interaction of the glass surface with AgNO_3 melt at 335°C . The growth of this type of surface layers can be substantially accelerated by the effect of a DC electric field. The dependence of the layer thickness on time for various current intensities, as well as the dependence of the layer growth rate on the current intensity were determined experimentally.

INTRODUCTION

Surface layers in glasses with a low content of alkali oxides are difficult to prepare by diffusion from a source of foreign ions. In these types of glasses, the diffusion coefficients exhibit relatively low values [1, 2] so that the diffusion layer can only be produced by long-term interaction of the glass surface with the source of foreign ions. The intensity of the diffusion flow through the boundary between the glass and the source cannot even be promoted by raising the driving force of diffusion, i.e. the concentration gradient. The value is given by the saturated surface concentration of the ion being incorporated, which usually does not attain the value of total concentration of alkali ions in the glass [3]. For a given system, the value of the coefficient of diffusion is a material constant, so that the diffusion flow intensity can only be influenced by changing the driving force, that is by replacing the concentration gradient by a gradient of some other driving force.

If also other driving forces are involved in the system apart from the concentration gradient, the following holds generally for the diffusion flow intensity J_i :

$$J_i = \sum_{i=1}^n D_i \nabla \Phi_i \quad (1)$$

or, for unidirectional diffusion in a system where one component moves as a result of the effects of the concentration gradient and a direct-current electric field E ,

$$J_A = D_A \left(\frac{EC_A}{kT} - \frac{\partial C_A}{\partial x} \right) \quad (2)$$

Application of an electric potential gradient was successfully verified on a number of glasses in order to increase the rate of incorporation of foreign ions into the surface layers [4]. The present study had the purpose to investigate the effect of a DC electric field on the course of incorporation of foreign ions into the surface layer of Simax glass, whose chemical composition is very unfavourable with respect to diffusion. The use of silver nitrate as a source of ions for the

incorporation was motivated by the relatively high mobility of the silver ion in silicate glasses, and by its easy analytical detection.

EXPERIMENTAL

In the incorporation of silver ions into the surface layer of Simax glass, use was made of the experimental arrangement already described earlier in [4]. The Simax glass, which had the chemical composition 80.4 SiO_2 , 13.0 B_2O_3 , 2.4 Al_2O_3 , 3.6 Na_2O , 0.4 K_2O , 0.06 CaO , 0.04 MgO , 0.02 Fe_2O_3 (wt. %) was used in the form of test tubes approx. 12 mm is outside diameter and a wall thickness of 1 mm. The silver nitrate was molten and tempered at $335 \pm 5^\circ\text{C}$. The test tube was immersed into the melt to a depth of approx. 90 mm. Following the exposure, the specimen was removed, cooled down to room temperature and washed with distilled water. The concentration profile in the specimens exposed for 4 and 6 hours without the influence of the electric field was determined by gradual etching off the glass surface in a mixture of 30 ml 6% HF and 0.7 ml conc. HNO_3 , and by assaying silver in the solution by means of ionically selective electrodes [3].

During incorporation of silver ions under the effect of the electric field, the negative pole was passed into the AgNO_3 melt inside the test tube, while the positive one was led outside the test tube into the AgNO_3 melt placed inside a stainless crucible. using two parallel connected stabilized sources of DC voltage; the current intensity was maintained at a constant value for the time of exposure desired. The exposure temperature was again $335 \pm 5^\circ\text{C}$, the current intensity 10–40 mA, and the time of exposure 10–45 min. Rings about 0.3 mm in height were cut from the specimens, the surface layer was ground off, and the thickness of the layer enriched with silver was determined. The measurements were carried out by means of the optical microscope in an immersion liquid (paraffin oil).

RESULTS AND DISCUSSION

The concentration profiles of silver in the surface layer of Simax glass, obtained by thermal exposure without the effect of the electric field, are plotted in

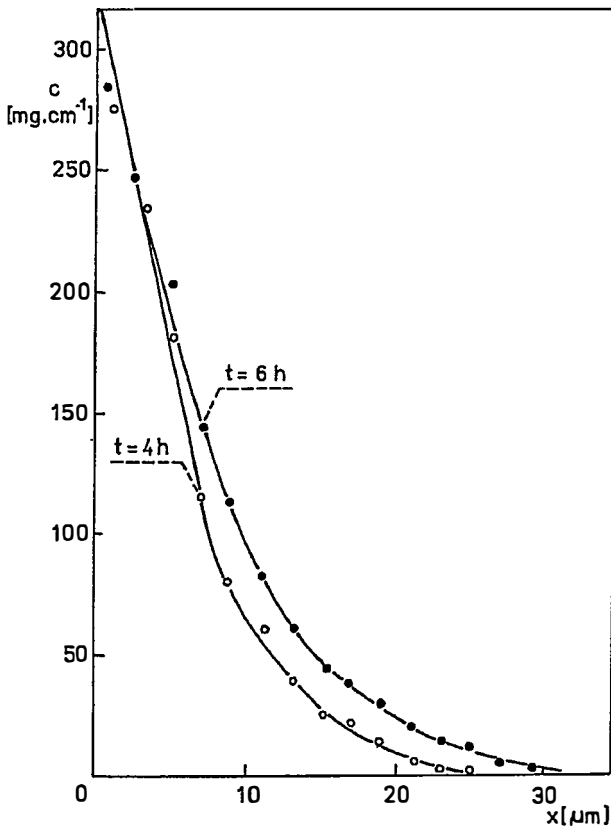


Fig. 1. Concentration profile of silver in the surface layer of Simax glass after thermal exposure for 4 and 6 hours, without the effect of electric field, at 335°C.

Fig. 1. The diagram shows that following a four-hour exposure, the thickness of the diffusion layer amounts to about 25 μm, and during additional two hours of exposure, the thickness increases up to about 30 μm. The surface concentration of Ag in glass C_0 is identical for both times of exposure, amounting to about 320 mg cm⁻³. The experimental data are well described by the equation

$$C = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (3)$$

while the value of the diffusion coefficient D amounts to $2.7 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. This value is in a satisfactory agreement with the data published so far, which are within the range of $2.4 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ to $3.0 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [1, 5, 6].

The time dependence of the microscopically established thickness of surface layer enriched with silver is plotted in Fig. 2. The dependences are linear and imply that the rate of growth of the layers, μ , is independent of time. The rate obviously depends on current density, as demonstrated by Fig. 3. The dependence on current density is at first linear, deviating from linearity only at higher current densities.

The negative deviation of the surface layer growth rate from the linear course (roughly from 30 mA upwards) is probably associated with the braking effect of the spatial arrangement of Ag⁺ ions in the glass, which restricts further movement of the cations in the structural lattice of glass.

The constant rate of growth of the surface layer thickness in terms of time implies a uniform movement of the concentration boundary in the surface layer of glass. On neglecting the effect of diffusion, the assumptions indicate a frontal advance of the layer in which the silver concentration is constant and equal to the surface concentration of silver in glass, C_0 , so that it holds that

$$C(x, t) = C_0$$

for all $x \leq h$, where h is the layer thickness. The concentration profile then should have a rectangular shape, with a decrease of concentration from value C_0 down to zero value at point $x = h$. The conclusion

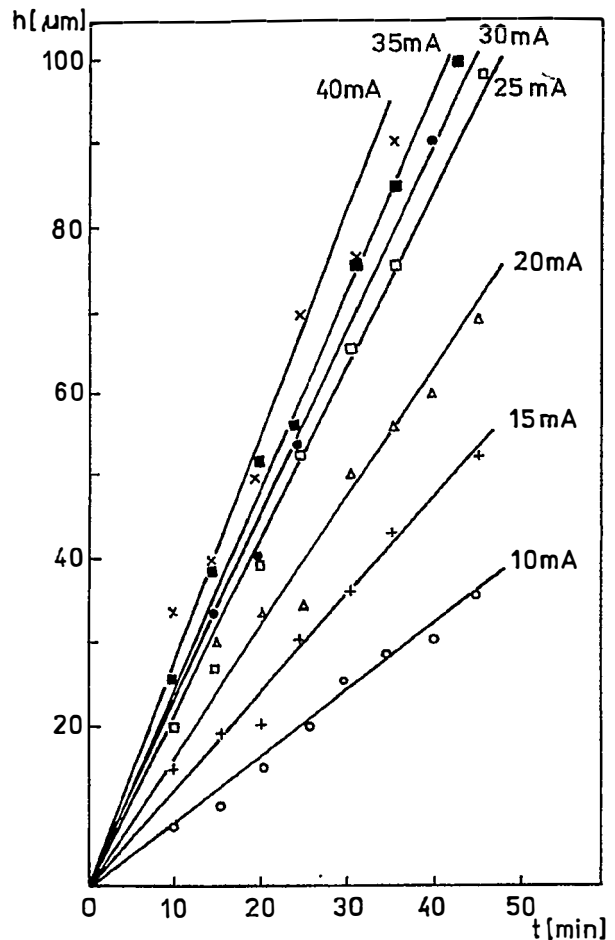


Fig. 2. Time dependence of the thickness of the surface layer enriched with silver, at various current intensity values.

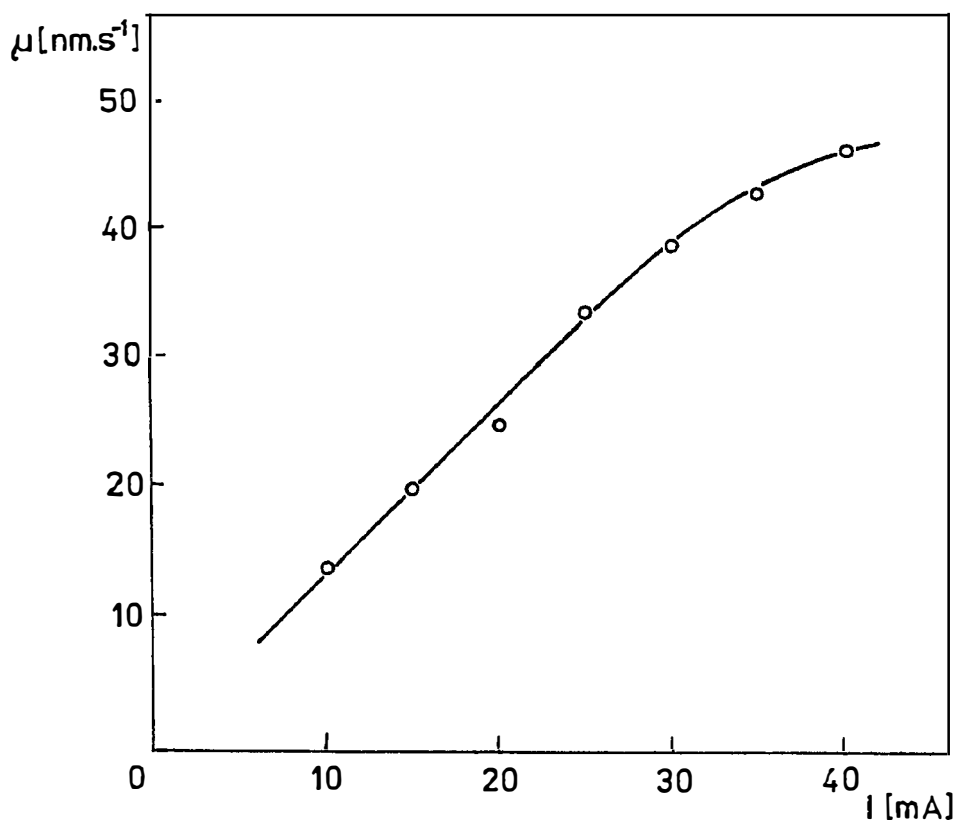


Fig. 3. The dependence of the rate of the surface layer thickness growth on current intensity.

is to be investigated with respect to its validity by a subsequent experimental study.

CONCLUSION

The time course of formation of a silver-enriched surface layer in Simax glass was studied. The diffusion layers formed during 4-hour and 6-hour exposure at 335°C exhibited a thickness of 25 μm and 30 μm respectively. With the use of a DC electric field with an intensity of 10–40 mA, the thickness of the silver-enriched layer attains up to 100 μm, while the time of heat exposure does not exceed 45 minutes.

The time dependence of the thickness of the diffusion layer is linear under the effect of the electric field. The dependence of the rate of growth of the layer thickness on current intensity is at first also linear. The rate of growth of the layer thickness decreases in terms of time at the higher values of current intensity.

References

- [1] Maryška M., Matoušek J., Hulínský V.: *Silikáty* 27, 289 (1983).
- [2] Spierings G.A.C.M., Van Bommel M.J.: *Journ. Non-Cryst. Solids* 113 (1989).

- [3] Matoušek J., Hlaváček F.: *Silikáty* 23, 203 (1979).
- [4] Matoušek J.: *Silikáty* 29, 13 (1985).
- [5] Sjöblom C.A.; Anderson J.: *Zeitschr. Naturforschung* 21a, 274 (1966).
- [6] Doremus R.H.: *Phys. Chem. Glasses* 9, 128 (1968).

POVRCHOVÉ VRSTVY S OBSAHEM STŘÍBRA VE SKLE SIMAX

JOSEF MATOUŠEK, MARTIN MARYŠKA

Ústav skla a keramiky, VŠCHT Praha, Technická 5,
166 28 Praha 6

Vznik a rychlost růstu povrchových vrstev s obsahem stříbra byl sledován experimentálně použitím skla Simax ve tvaru zkumavek, které byly ponořeny do roztaveného AgNO₃ za teploty 335°C. Koncentrační profil u vzorků exponovaných bez vlivu elektrického pole byl určen postupným leptáním povrchové vrstvy skla a stanovením stříbra v roztoku pomocí iontové selektivní elektrody. U vzorků exponovaných za působení stejnosměrného elektrického pole byla mikroskopicky stanovena tloušťka povrchové vrstvy.

Koncentrační profily stříbra v povrchové vrstvě skla získané při tepelné expozici bez účinku elektrického pole mají difúzní charakter a jsou znázorněny na obr. 1.

Experimentální data dobře vystihuje rovnice (3), přičemž hodnota difúzního koeficientu činí $2,7 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Časové závislosti tloušťky povrchové vrstvy u vzorků exponovaných při působení stejnosměrného elektrického pole jsou uvedeny na obr. 2. Je patrné, že pro danou hodnotu proudové intenzity je tato závislost lineární a indikuje tak konstantní rychlost růstu vrstvy s časem.

Na obr. 3 je znázorněna závislost rychlosti růstu vrstvy na proudové intenzitě. Tato závislost má až do jisté hodnoty (cca 30 mA) lineární charakter. Nad touto hodnotou dochází k negativní odchylce rychlosti růstu od lineární závislosti.

Z experimentálních dat lze dedukovat, že koncentrační profil stříbra v povrchové vrstvě skla má rektangulární tvar a vykazuje lineární frontální postup s časem.

Obr. 1. Koncentrační profil stříbra v povrchové vrstvě skla Simax po tepelné expozici v trvání 4 a 6 hodin bez účinku elektrického pole za teploty 335°C .

Obr. 2. Časová závislost tloušťky povrchové vrstvy obohacené stříbrem při různých hodnotách proudové intenzity.

Obr. 3. Závislost rychlosti růstu povrchové vrstvy na proudové intenzitě.

Zajímavosti

TAVENÍ SKLA VE VESMÍRU způsobem „containerless“ umožňuje zvýšení sklotvornosti na základě eliminace možných nukleačních oblastí, které vznikají právě v důsledku přítomnosti tavicího kontejneru. Jedním ze skel, která jsou v současné době zkoumána a která byla použita při pokusech s tímto druhem tavení na palubě kosmické lodi NASA je i sklo se složením 18,0 CaO.68,2 Ga₂O₃.13,8 SiO₂ (hm. %). Pracovníci střediska pro výzkum materiálů university v Missouri utavili sklo této soustavy i za běžných podmínek. Výchozí suroviny – CaCO₃, Ga₂O₃ a SiO₂ – byly taveny při 1550°C v platinovém kelímku a odlity do ocelových forem s rozměry 4,0 cm × 1,5 cm × 1,5 cm. Úbytek hmotnosti skloviny následkem těkání byl menší než 1 hm. %. Byla stanovena oblast sklotvornosti této skelné soustavy a měřeny některé vlastnosti – měrná hmotnost – 3–4 g/cm³, index lomu – 1,6–1,73, Abbého číslo – 35–58, koeficient lineární teplotní roztažnosti – $6,5 \times 10^{-7}$ – $11,5 \times 10^{-7} / ^\circ \text{C}$, teploty měknutí 730° – 790°C a tvrdost podle Vickerse – 5,2–7,3 GPa.

(J. Am. Cer. Soc., 73, č. 10, 1990, s. 2965–2969)

Fryntová

INFORMACE O ČINNOSTI LABORATOŘE CHEMIE KERAMIKY ÚSTAVU PRO CHEMICKÝ VÝZKUM KYOTO UNIVERSITY

Laboratoř chemie keramiky Ústavu pro chemický výzkum Kyoto University se zabývá výzkumem v následujících oblastech:

A. Sol-gel metoda

B. Oxynitridová skla – studium přípravy, struktury, fyzikálně-chemické vlastnosti

C. Skla z fluoridů těžkých kovů obsahující ionty alkalic-
kých prvků – iontová výměna a transportní vlastnosti

D. Skla získaná na základě netradičních sklotvorných oxidů (Ga₂O₃, TiO₂, Bi₂O₃, Cu₂O) – studium struktury.

V oblasti metody sol-gel se laboratoř zabývá těmito tématy:

1. Studium přípravy monolitických křemičitých gelů a skel (témata: monolitické gely a skla z čistého SiO₂; příprava monolitických gelů o složení Li₂O.Al₂O₃.nSiO₂ s nízkým koeficientem teplotní roztažnosti; SiO₂ gely s nelineárními optickými vlastnostmi).

2. Tažení vláken (témata: keramická vlákna na základě vysokoteplotních supravodivých materiálů typu Y-Ba-Cu-O, Bi-Ca-Sr-Cu-O; vlákna s elektrickou vodivostí z β-Al₂O₃ pro chemické senzory).

3. Vytváření tenkých vrstev – filmů (témata: TiO₂ a NiFe₂O₄ filmy s fotoelektrochemickými vlastnostmi na přípravu elektrod; tenké filmy z vysokoteplotních supravodivých materiálů typu Y-Ba-Cu-O, Bi-Ca-Sr-Cu-O; feroelektrické filmy z amorfního Li₂B₄O₇).

V oblasti aplikací spolupracuje tato laboratoř zejména s Asahi Glass company (příprava monolitů a skel) a firmou Toyota, která v současné době vyrábí automobily s antireflexními skly vyvinutými touto laboratoří.

Vedoucím laboratoře je prof. Sumio Sakka. Pracuje v ní 5 stálých zaměstnanců, asi 8 aspirantů a postgraduálních studentů, 6 studentů ze zahraničí (Čína) a v současné době 1 stážista z Bulharska.

M. Kubečková