

## Zum Kristallisationsverhalten der Glaslote

Von WERNER SACK, HERWIG SCHEIDLER und JÜRGEN PETZOLDT, Mainz

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 3. Januar 1968)

Auf Grund des unterschiedlichen Kristallisationsverhaltens teilt man heute in der Fachliteratur [1 bis 17] die Glaslote in zwei Klassen ein: 1. stabile, beim Verschmelzvorgang nicht kristallisierende Glaslote und 2. beim Verschmelzvorgang kristallisierende Glaslote. Eigenschaften und Anwendungstechnik werden bestimmt durch die Kristallisationsneigung der als feinkörnige Pulver verwendeten Lote. Es wird gezeigt, daß viele der bisher als stabil angesehenen Glaslote beim Verschmelzvorgang kristallisieren und dabei eine deutliche Verminderung in der Wärmedehnung erfahren. Die Differential-Thermoanalyse (DTA) ist im Hinblick auf die Anwendung und die Produktionskontrolle ein wertvolles Hilfsmittel zur Bestimmung des Entglasungsverhaltens der kristallisierenden Glaslote.

### 1. Das Kristallisationsverhalten der Gläser

Alle Gläser und damit auch alle Glaslote sind bekanntlich metastabil; d. h. sie sind bestrebt, sich in bestimmten Temperaturbereichen in den stabilen, kristallinen Zustand umzuwandeln. Unterschiedlich sind die Keimbildungsgeschwindigkeiten (bzw. Kristallkeimzahlen) und die Kristallisationsgeschwindigkeiten der Gläser. Außer bei den Trüb- und bei den Anlaufgläsern, die hier nicht interessieren, ist die Keimzahl der meisten klar durchsichtigen Gläser gering.

Für die Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeiten mit der nachfolgend beschriebenen Gradientenmethode ist dies eine notwendige Voraussetzung, ebenso wie eine nicht zu hohe Kristallisationsgeschwindigkeit selbst, weil sich hierdurch nur wenige Einzelkristalle in der Glasmasse bilden, die einwandfrei vermessen werden können.

Die Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit, die in den weitaus meisten Fällen von größerer Wichtigkeit ist als die der Kristallkeimzahl, erfolgt an homogenen und aufgeschmolzenen Glaskörnern mit einem Volumen von 3 bis 5 mm<sup>3</sup>. Als Unterlage dient ein längliches Platinblech mit definiert angebrachten kleinen trichterförmigen Vertiefungen zur Aufnahme der Glasproben. Jede Vertiefung hat unten ein Loch von etwa 1 mm Durchmesser, und jeder Probe ist eine definierte Temperatur zugeordnet. In einem elektrisch beheizten Temperaturgradientenofen werden die Proben entsprechend ihrem Zähigkeitsverhalten in einem vorbestimmten Temperaturintervall getempert. Dieser Temperaturbereich liegt im allgemeinen zwischen dem Transformationspunkt  $T_g$  ( $\eta$  etwa  $10^{13,5}$  P) und dem Verarbeitungspunkt  $V_a$  ( $\eta = 10^4$  P). Für die Labor-, Geräte- und Flachgläser genügt meistens eine Temperzeit von 60 min zur Entwicklung ausmeßbarer Kristallite. Je nach der Entglasungsgeschwindigkeit kann diese Zeit verlängert oder verkürzt werden. Eine etwa 5 min dauernde Temperung stellt das Minimum dar. Die Ausmessung der Kristallitgröße in den verschiedenen Proben erfolgt mikroskopisch. Aus der Kristallitgröße und der Temperzeit wird die Kristallisationsgeschwindigkeit in  $\mu\text{m}/\text{min}$  errechnet und den jeweiligen Temperaturen zugeordnet. Mit dieser Methode ist es somit möglich, die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit sowie die obere und untere Entglasungsgrenze zu bestimmen — Faktoren, welche für die Fertigung der Gläser von erheblicher Bedeutung sind.

Mit der beschriebenen Methode können Kristallisationsgeschwindigkeiten bis etwa 100  $\mu\text{m}/\text{min}$  (z. B. in gewissen optischen Gläsern) bestimmt werden, sofern

die Glasproben wenige Kristallisationskeime enthalten und sich nur wenige Einzelkristallite bilden.

Für Gläser, die zur merklichen Oberflächenkristallisation neigen, wie solche aus der technisch wichtigen Gruppe der Borosilicatgläser vom Typ des Duran 50 (8330), einem Glas mit der Zusammensetzung in Gew.-% 80,7 SiO<sub>2</sub>, 12,8 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2,3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,6 Na<sub>2</sub>O und 0,6 K<sub>2</sub>O, wird die Probenhalterung so verändert, daß nach dem Entglasungsvorgang die undurchsichtigen kristallinen Oberflächenschichten abgeschliffen werden können und so die im Kern entstandenen Kristallite der Auswertung zugänglich werden. Die starke Oberflächenkristallisation verdeckt in diesen Gläsern die schwache Volumenkristallisation. Die hier vorliegende günstige Möglichkeit, Volumenkristallisation von der Oberflächenkristallisation zu trennen, ist z. B. bei den kristallisierenden Glasloten und den Glaskeramiken nicht möglich.

Unabhängig vom Kristallisationsverhalten versagt die Gradientenmethode bei sehr feinen Glaspulvern aus experimentellen Gründen. Sie versagt auch dann, wenn bei geeigneter Körnung die jeweiligen Gläser bei starker Oberflächenkristallisation gleichzeitig eine starke Volumenkristallisation oder nur eine starke Volumenkristallisation aufweisen. Das trifft zu für die kristallisierenden Glaslote und für die Glaskeramikausgangsgläser. Letztere sind infolge zusätzlich eingeführter Keimbildner und der Wahl geeigneter Zusammensetzungen durch eine hohe Keimkonzentration und eine starke Volumenkristallisation gekennzeichnet. Durch die große Oberfläche der kristallisierenden Glaslotpulver, die im allgemeinen keine zusätzlichen Keimbildner enthalten, kommt es durch die Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Keimbildung an Grenzflächen zu einer starken Oberflächenkristallisation, die sich der ebenfalls starken Volumenkristallisation überlagert. Damit wird es in solchen Fällen unmöglich, die wahre Kristallisationsgeschwindigkeit solcher Lote, nämlich die Volumenkristallisation, zu bestimmen. Für die summarische Ermittlung der Oberflächen- und der Volumenkristallisation, die bei der Verwendung von kristallisierenden Glaslotpulvern in der Praxis von Bedeutung ist, stellt die Differential-Thermoanalyse (DTA) ein geeignetes Hilfsmittel dar.

Hieraus folgt aber auch, daß die DTA nicht die Gradientenmethode ersetzen kann, weil die für letztere geeigneten Gläser meistens nur zu einem geringen prozentualen Volumenanteil kristallisieren, d. h. der mit der Kristallisation verbundene exotherme Temperatureffekt ist zu gering und wird von der DTA nicht oder nur andeutungsweise erfaßt.

Tabelle 1. Entglasungsverhalten verschiedener Glas-typen nach der Gradientenmethode  
Temperaturzeit 60 min (außer Optische Gläser).

| Glastyp   | obere Entglasungsgrenze<br>in °C | untere Entglasungsgrenze<br>in °C | Kristallisationsmaximum<br>in °C | Maximale Kristallisationsgeschwindigkeit<br>KG <sub>max</sub><br>in μm/min |
|---|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|--|
| Borosilicatgläser, erdalkalifrei  | 1045—1060                        | < 800                             | 935—970                          | 0,3—0,5  |
| Borosilicatgläser, erdalkalihaltig  | 1025—1160                        | < 900                             | 910—1015                         | 0,2—1,9  |
| Phosphathaltige Erdalkalialumosilicatgläser u. Erdalkalialumoborosilicatgläser      | 1200—1225                        | < 1025                            | 1090—1150                        | 0,20   |
| Borosilicat-einschmelzgläser f. Wolfram, Molybdän u. Eisen-Kobalt-Nickellegierungen | 985—1160                         | < 900                             | 885—1015                         | bis 2,1  |
| Hochisolierende Bleigläser mit 28—30 Gew.-% PbO f. d. Lampenindustrie               | > 700 °C keine Entglasung        |                                   |                                  |  |
| BaO-haltige Fernsehschirmgläser   | 915                              | < 715                             | 880                              | 1,4  |
| Thermometergläser   | 940—1070                         | 770—825                           | 865—960                          | 0,3—0,9  |
| Natron-Kalk-Gläser  | > 700 °C keine Entglasung        |                                   |                                  |  |
| Nicht kristallisierende Glaslote  | 635—875                          | 375—525                           | 400—500                          | etwa 1,0   |
| Optische Gläser (Temperaturzeit 5 bis 60 min)                                       | 650—1250                         | 450—850                           | 600—1050                         | 0,02—100   |

Tabelle 1 enthält von verschiedenen technischen Glas-typen die mit der Gradientenmethode bestimmten Entglasungscharakteristiken. Man erkennt, daß diese Gläser eine maximale Kristallisationsgeschwindigkeit von etwa 2,0 μm/min nicht überschreiten. Die Werte der optischen Gläser zeigen dagegen eine deutlich breitere Streuung. Das ist verständlich bei der Mannigfaltigkeit der Zusammensetzungen für optische Gläser.

Bild 1 zeigt die nach der Gradientenmethode bestimmten Kristallisationsgeschwindigkeiten des Duran 50 sowie den Gehalt an Cristobalit, der sich als einzige Kristallphase aus diesem Glas ausscheidet, in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Cristobalitgehalt wurde röntgenografisch bestimmt an Duran 50-Pulver mit einer Korngröße < 60 μm, welches bei den jeweiligen Temperaturen 60 min getempert wurde (Langzeit-Pulversintermethode). Aus dieser vergleichenden Darstellung wird der Unterschied zwischen Volumen- und Oberflächenkristallisation deutlich sichtbar. Der Kurvenverlauf ist für beide ähnlich, nur liegt das Maximum der Cristobalitbildung gegenüber dem Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit um 60 grd tiefer, bedingt durch die höhere Kristallkeimzahl des feinkörnigen Duran 50-Pulvers im Vergleich zu dem größeren Korn, wie es für die Gradientenmethode benötigt wird. Der Einfluß der Korngröße auf das Kristalli-

sationsverhalten der Gläser ist schon in früheren Untersuchungen [18, 19] festgestellt worden.

Trotz des relativ hohen Cristobalitgehaltes von maximal 24 Gew.-% läßt sich am gleichen Duran 50-Pulver der exotherme Temperatureffekt der Cristobalitbildung mit der DTA nicht erfassen, auch nicht mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2 grd/min. Es ist offensichtlich, daß dies nur dann möglich ist, wenn die Oberflächenkristallisation gleichzeitig gekoppelt ist mit einer hohen Kristallisationsgeschwindigkeit bzw. starken Volumen-kristallisation, was aber bei Duran 50 mit einer maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit KG<sub>max</sub> von 0,3 μm/min nicht der Fall ist. Eine starke Volumen-kristallisation zeigen die Glaskeramikausgangsgläser und die kristallisierenden Glaslote, so daß hierfür die DTA ein unentbehrliches Hilfsmittel ist zur Bestimmung der Kristallisationsmaxima dieser Glas-typen. Die DTA-Kurven in Bild 2 bestätigen in anschaulicher Weise das Gesagte.

Die Kenntnis von Lage, Breite und Höhe der hierbei erhaltenen exothermen Temperatur-Peaks ist unerlässlich sowohl für die Produktion und die Anwendung der kristallisierenden Glaslote als auch für die Beurteilung der Umwandlungsprozesse von dem glasigen in den kristallinen Zustand der Glaskeramiken.

Die beschriebene Langzeit-Pulversintermethode (s. oben) ist überall dort von Nutzen, wo feinkörniges Pulver (< 60 μm) zur Anwendung gelangt. Durch Anwendung der Röntgenanalyse kann man mit großer Sicherheit feststellen, in welchem Maße eine Kristallisation stattfindet, welche Kristallphasen sich bilden und ob ein Zeiteinfluß vorhanden ist auf Menge und Art der Kristallphasen und damit auch auf die Wärmedehnungskoeffizienten dieser gesinterten Gläser. Für die Anwendung der kristallisierenden Glaslote sind diese Kenntnisse unerlässlich.

## 2. Das Kristallisationsverhalten der Glaslote

### 2.1. Stabile und kristallisierende Glaslote

Kristallisierende Glaslote gibt es nicht erst seit etwa zehn Jahren, wie man aus der Fach- und Patentliteratur [9 bis 17] schließen könnte. Viele der bisher als entglasungsfest angesehenen Glaslote sind nach dem Verschmelzprozeß nicht mehr glasig, sondern mehr oder weniger kristallin. Diese Tatsache wurde bisher nicht erkannt, vermutlich deshalb, weil nach dem Verschmelzprozeß die Lotnaht meistens nicht näher, speziell auf ihren Gehalt an kristalliner Phase untersucht wurde.

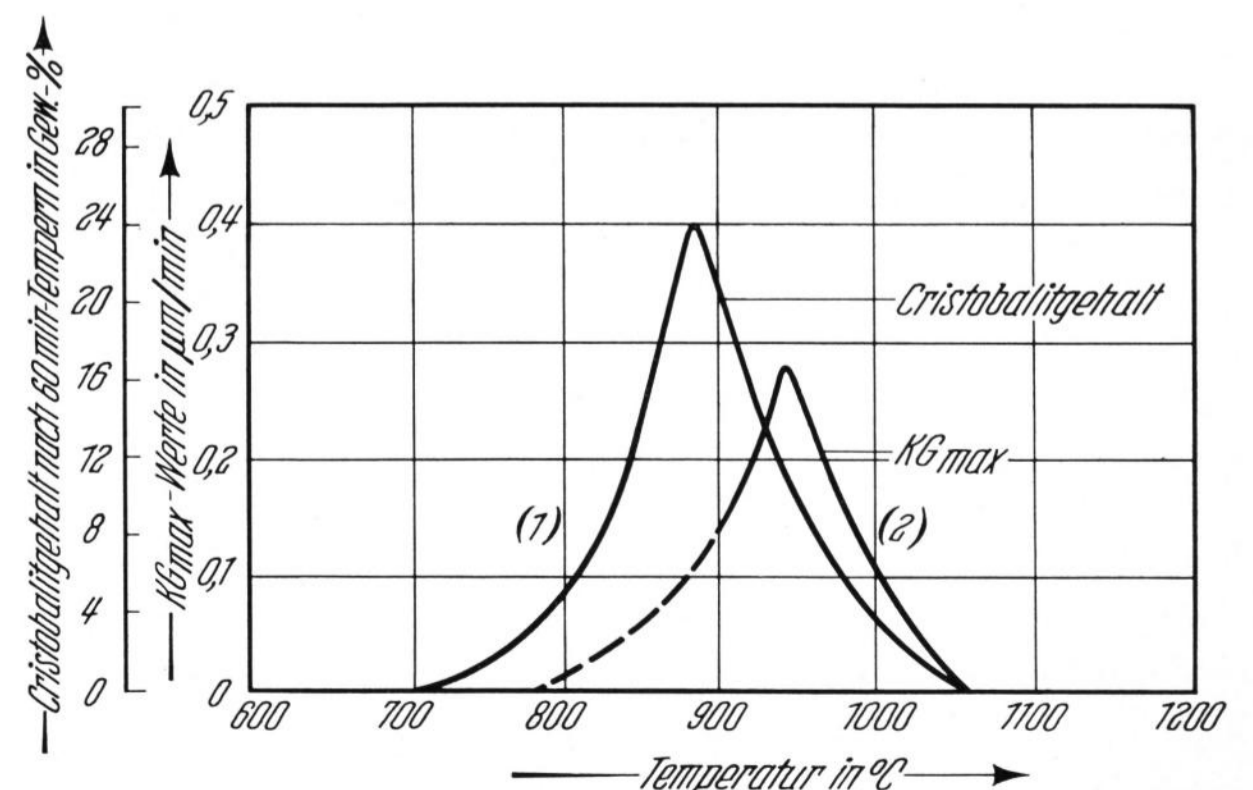


Bild 1. Kristallisationsgeschwindigkeit KG und Cristobalitgehalt von Duran 50 in Abhängigkeit von der Temperatur.

Kurve 1: Körnung < 60 μm, 60 min Temperaturzeit,  
Kurve 2: Körnung 1 bis 2 mm, Gradientenmethode, 60 min Temperaturzeit.

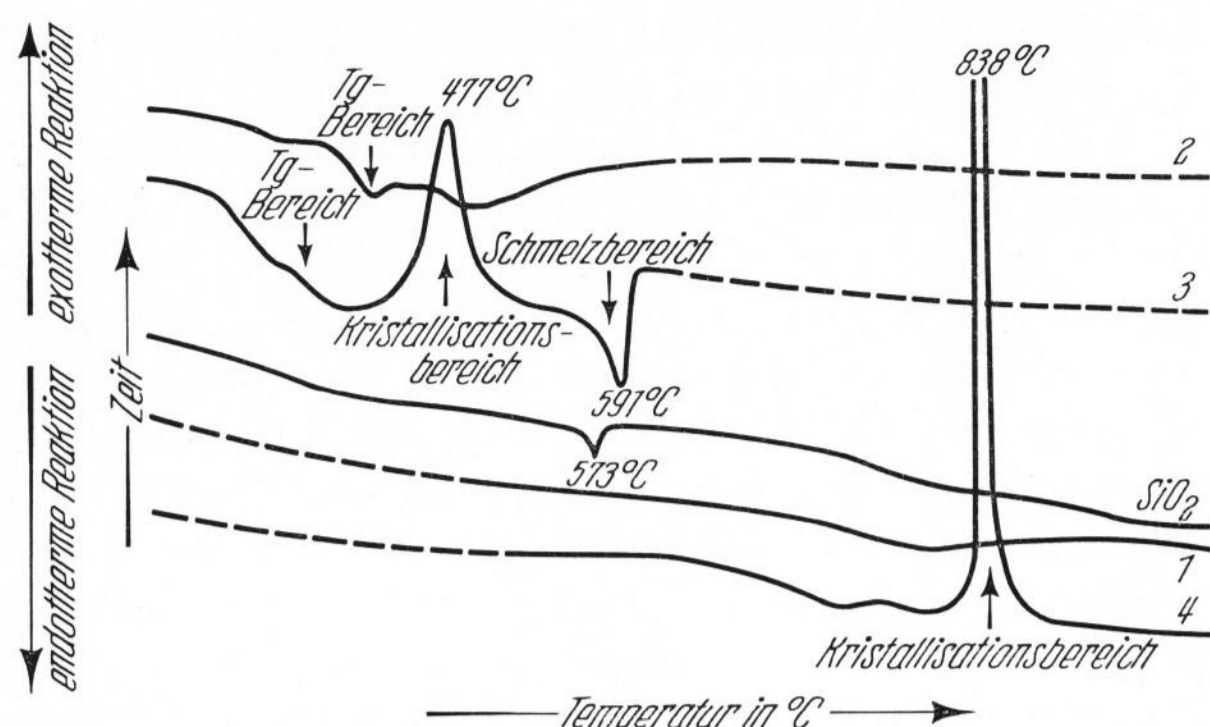


Bild 2. DTA-Kurven von Duran 50, verschiedener Glaslote und einer Glaskeramik.

Kurve 1: Duran 50, Kurve 2: stabiles Glaslot,  
Kurve 3: kristallisierendes Glaslot, Kurve 4: Glaskeramik.

Körnung < 60  $\mu\text{m}$ , Aufheizgeschwindigkeit 5  $\text{grd}/\text{min}$ , Vergleichssubstanz:  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  < 60  $\mu\text{m}$ .

Es ist daher verständlich, daß bei genauer Untersuchung viele der als stabil angesehenen Glaslote sich als kristallisierende Lote erweisen. Das ist auch nicht überraschend, wenn man den metastabilen Charakter des glasigen Zustandes in Betracht zieht. Die Glaslote machen hier keine Ausnahme.

Zum Beweis der Auffassung der Autoren wurden aus der Literatur [3, 4, 6, 9, 11, 12] 33 als stabil angesehene Glaslote ausgewählt, in Platintiegeln nachgeschmolzen und kompakte Gußstücke sowie Pulver (< 60  $\mu\text{m}$ ) hergestellt. Von den gekühlten Gußstücken wurden die Eigenschaften, wie Wärmedehnungskoeffizient ( $\alpha$ ), Transformationstemperatur ( $T_g$ ), Erweichungstemperatur ( $E_w$ ), Verarbeitungstemperatur ( $V_a$ ) und Dichte ( $D$ ), im glasigen Zustand bestimmt. Die entsprechenden Pulver wurden mit Amylacetat angefeuchtet, zu etwa 70 mm langen Vierkantstäben von  $4 \times 4$  mm verpreßt und anschließend oberhalb der zuvor ermittelten Verschmelztemperatur ( $T_v$ ) 10 und 60 min lang dicht zusammengesintert. Von diesen Stäben wurden im Erhitzungsmikroskop (Leitz) die Schmelztemperaturen bestimmt, ferner der kristalline Phasengehalt und die Wärmedehnungskoeffizienten.

Die Tabelle 2 enthält die Zusammensetzungen der 33 untersuchten Glaslote in Gew.-%. In Tabelle 3 sind die entsprechenden physikalischen Eigenschaftswerte aufgeführt.

2.2. Einfluß der Verschmelzzeit auf den Gehalt an kristallinen Phasen, auf die Wärmedehnungskoeffizienten und auf die Schmelztemperaturen der dicht gesinterten Glaslotpulver

In Vorversuchen wurden zunächst die angenäherten Temperaturen ermittelt, die für eine Verschmelzung der Glaslotpulver notwendig sind. Zu diesem Zweck wurden die Pulver (< 60  $\mu\text{m}$ ) in zwei Versuchsreihen auf einem Platin-Rillenblech in den heißen Gradientenofen geschoben und einmal 10 min und einmal 60 min getempert. Der Temperaturgradient war für jedes Glaslot so eingestellt worden, daß das jeweilige Temperaturgebiet von  $E_w$  bis  $V_a$  in der Mitte des Gradienten lag. Zwischen  $E_w$  und  $V_a$  wurde so die Temperatur gefunden, die für den Verschmelzvorgang nötig ist. Diese Verschmelztemperatur ist dadurch gekennzeichnet, daß oberhalb dieser Temperatur das Pulver dicht gesintert ist. Röntgenauf-

nahmen von Proben aus diesem Temperaturbereich zeigten an, ob beim Verschmelzen des Glaslotpulvers eine Kristallisation auftrat oder nicht.

Zur Simulierung des Verschmelzvorganges wurden dann von allen Glaslotpulvern die in 2.1. beschriebenen Preßlinge hergestellt, in einem elektrisch beheizten Luftumwälzofen mit 10  $\text{grd}/\text{min}$  auf die jeweilige Verschmelztemperatur  $T_v$  aufgeheizt und einmal 10 min und zum anderen 60 min bei dieser Temperatur gehalten. Die Temperaturen  $T_v$  (siehe Tabelle 4) der Preßlinge werden deutlich beeinflusst von der Aufheizgeschwindigkeit und der angewandten Haltezeit. Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß die Preßlinge hierbei zu erweichen beginnen und damit einen dichten Sinterkörper ergeben, wie er in der Praxis gefordert wird. Diese Temperaturen liegen um etwa 50 bis 70  $\text{grd}$  über den nach der obigen Rillenblechmethode bestimmten Verschmelztemperaturen; der Unterschied ist um so größer, je kürzer die Verschmelzzeit ist. Die Abkühlung der Proben auf Zimmertemperatur erfolgte mit etwa 5  $\text{grd}/\text{min}$ . Die so erhaltenen dicht gesinterten Proben wurden auf ihren Gehalt an kristallinen Phasen röntgenografisch untersucht, ihre Schmelztemperaturen ( $T_s$ ) im Erhitzungsmikroskop (Leitz) festgestellt und die Ausdehnungswerte gemessen. Die Tabellen 4, 5 und 6 enthalten die Ergebnisse dieser Untersuchungen.

Die Grundlagen zur Ermittlung der kristallinen Phasen in Glasloten der Zinkbleiboratorgruppe wurden durch eigene Untersuchungen geschaffen [20].

Aus den Meßwerten und Untersuchungsbefunden in den Tabellen 2 bis 6 ergeben sich folgende Erkenntnisse:

Tabelle 2. Zusammensetzungen von 33 ausgewählten Glasloten

| Glaslot Nr. | Zusammensetzung in Gew.-% |       |                               |                  |                                |   |
|-------------|---------------------------|-------|-------------------------------|------------------|--------------------------------|---|
|             | PbO                       | ZnO   | B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | andere Oxide  |
| 1           | 82,79                     |       | 17,21                         |                  |                                |   |
| 2           | 13,42                     | 48,91 | 37,67                         |                  |                                |   |
| 3           | 68,62                     | 9,96  | 21,41                         |                  |                                |   |
| 4           | 72,13                     | 14,15 | 14,41                         |                  |                                |   |
| 5           | 72,09                     | 2,92  | 24,99                         |                  |                                |   |
| 6           | 71,67                     | 6,96  | 21,36                         |                  |                                |   |
| 7           | 75,61                     | 5,51  | 18,87                         |                  |                                |   |
| 8           | 71,60                     | 14,00 | 14,40                         |                  |                                |   |
| 9           | 63,50                     | 14,00 | 22,50                         |                  |                                |   |
| 10          | 65,00                     | 19,00 | 16,00                         |                  |                                |   |
| 11          | 85,00                     | 5,00  | 10,00                         |                  |                                |   |
| 12          | 79,50                     | 8,00  | 12,50                         |                  |                                |   |
| 13          | 80,00                     | 4,00  | 16,00                         |                  |                                |   |
| 14          | 80,00                     | 10,00 | 10,00                         |                  |                                |   |
| 15          | 75,00                     | 10,00 | 15,00                         |                  |                                |   |
| 16          | 80,00                     | 5,00  | 15,00                         |                  |                                |   |
| 17          | 25,22                     | 27,59 | 47,19                         |                  |                                |   |
| 18          | 87,00                     | 5,00  | 8,00                          |                  |                                |   |
| 19          | 64,13                     | 18,97 | 11,92                         | 4,98             |                                |   |
| 20          | 77,20                     | 7,80  | 12,10                         | 2,90             |                                |   |
| 21          | 68,40                     | 17,50 | 12,40                         | 1,80             |                                |   |
| 22          | 74,00                     | 10,00 | 9,00                          | 3,00             | 1,00                           | 3,00 BaO  |
| 23          | 77,00                     | 11,00 | 9,00                          | 2,00             | 1,00                           |   |
| 24          | 71,52                     | 5,21  | 22,30                         |                  |                                | 0,95 Li <sub>2</sub> O  |
| 25          | 73,24                     | 4,44  | 19,00                         |                  |                                | 3,31 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                            |
| 26          | 60,33                     | 19,74 |                               | 19,97            |                                |   |
| 27          | 76,60                     |       | 9,20                          | 9,27             | 5,00                           |   |
| 28          | 70,36                     |       | 14,63                         | 9,47             |                                | 5,52 Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>                         |
| 29          |                           | 60,00 | 40,00                         |                  |                                |   |
| 30          |                           | 38,20 | 32,66                         |                  |                                | 29,20 Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                          |
| 31          |                           | 56,50 | 30,39                         |                  |                                | 13,13 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                           |
| 32          |                           | 59,90 | 34,90                         |                  |                                | 5,07 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                            |
| 33          |                           | 52,34 | 30,43                         |                  |                                | 8,59 V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ,<br>8,64 ZnF <sub>2</sub> |

- a) Von den 33 als stabil angesehenen Glasloten kristallisiert bei der Verschmelzung in Pulverform ( $< 60 \mu\text{m}$ ) der überwiegende Teil, nämlich 27. Die entstehenden und in den meisten Fällen identifizierten kristallinen Verbindungen bilden sich dabei erstaunlicherweise schon nach 10 min Haltezeit auf den jeweiligen Verschmelztemperaturen  $T_v$ . Mit einer Verlängerung der Haltezeit auf 60 min erniedrigen sich die notwendigen Verschmelztemperaturen bis zu  $90^\circ\text{C}$ , bedingt durch die Viskosität der in den Sinterproben noch vorhandenen Restglasphase. Mit zunehmender Haltezeit tritt in einigen Fällen eine Änderung des Gehaltes an kristallinen Phasen auf, da nach 10 min Temperung der Glaslotpulver bei der Verschmelztemperatur noch keine Gleichgewichtseinstellung eingetreten ist. Das Verhältnis kristalline Phase zu Restglasphase ändert sich dabei nicht wesentlich.
- b) Durch die teilweise Kristallisation der Glaslotpulver während des Verschmelzvorganges nimmt die Temperaturbelastbarkeit gegenüber nicht kristallisierenden Glasloten zu. Als Maß kann dafür die Temperaturdifferenz  $T_v - E_w$  angesehen werden. Die Zunahme beträgt 46 bis 60 grd, und  $T_v$  liegt damit über den Erweichungstemperaturen der Lote im glasigen Ausgangszustand. Z. T. kann die Temperaturbelastbarkeit je nach Menge und Art der ausgeschiedenen Kristallphasen noch erheblich über  $T_v$  liegen. Bis zum völligen Aufschmelzen im Erhitzungsmikroskop ergibt sich für die Lote ein Schmelzintervall  $T_s - T_v$  von 35 bis 270 grd. Die Schmelztemperaturen  $T_s$  liegen z. T. über den  $V_a$ -Werten ( $\eta = 10^4 \text{ P}$ ). Das ist nicht verwunderlich, wenn man die Bestimmungsmethoden berücksichtigt. Die  $T_s$ -Werte werden von gesinterten und hierbei teilweise kristallisierten Proben erhalten, während die  $V_a$ -Werte aus Viskositätsmessungen resultieren, beginnend bei hohen Temperaturen im schmelzflüssigen Zustand, bei denen infolge Fehlens von Kristallkeimen keine Kristallisation stattfindet.
- c) Durch die partielle Kristallisation der Lote erniedrigen sich bis auf drei Fälle die Wärmedehnungskoeffizienten der dicht gesinterten Proben z. T. ganz beträchtlich gegenüber dem glasigen Ausgangszustand, da die Ausdehnungswerte der  $\text{ZnO}$ -haltigen kristallinen Phasen deutlich unter den  $\alpha$ -Werten der Gläser liegen, aus denen sie kristallisieren. Wie bei der Röntgenanalyse des kristallinen Phasenanteils der Sinterproben zeigt sich auch hier, daß die prozentualen Änderungen der Wärmedehnungskoeffizienten nicht sehr verschieden sind zwischen den Proben mit einer Haltezeit von 10 und 60 min. Im ersten Falle beträgt die Erniedrigung bis zu 40,5% und im zweiten Falle bis zu 42%. Die teilweise Erhöhung der Wärmedehnungskoeffizienten ist wesentlich geringer; sie erreicht maximal 6,3%.

Für die Verwendung der Glaslote in Tabelle 2 und sicherlich auch für andere kristallisierende Glaslote sind diese Erkenntnisse sehr wichtig. Es ist bekannt, daß für eine mechanisch feste Verschmelzung die resultierenden Spannungen in den Verschmelzpartnern so niedrig wie möglich zu halten sind. Das ist aber nur dann möglich, wenn die Wärmedehnungskoeffizienten der Partner einander angeglichen sind. Für die Glaslote, speziell für die kristallisierenden Lote, genügt daher die Kenntnis der

Wärmedehnungskoeffizienten im glasigen Zustand nicht; sie müssen ergänzt werden durch die Werte im kristallinen Zustand nach der Verschmelzung.

2.3. Die DTA als Hilfsmittel zur Produktionsüberwachung von kristallisierenden Glasloten

Die Glaslote werden in der Praxis in den meisten Fällen in angepasteter Form verwendet. Zu diesem Zweck werden sie als Pulver ( $< 60 \mu\text{m}$ ) vielfach mit etwa 3% nitrocellulosehaltigem Amylacetat in die gewünschte Konsistenz gebracht.

Der Nitrocellulosezusatz dient als Binde- und Oxydationsmittel zugleich. Zur Erzielung einer vakuumdichten Sinterung bzw. Verschmelzung müssen vor dem Erreichen der jeweiligen Verschmelztemperatur  $T_v$  alle organischen Zusätze vollständig ausgebrannt sein. Das gilt sowohl für die stabilen als auch für die kristallisierenden Glaslote.

Ein weiterer wichtiger Faktor für die Anwendung, speziell von kristallisierenden Loten, ist die Konstanz der Glaslotpulver selbst. Verstanden wird darunter das Entglasungsverhalten; d. h. die Lage des Kristallisationsmaximums und damit die Verschmelztemperatur  $T_v$ , die Schmelztemperatur  $T_s$ , sowie die Gleichmäßigkeit der Korngrößenverteilung des verwendeten Glaslotpulvers. Es zeigte sich, daß letztere bei Verwendung der gleichen Ausgangsglaslotschmelze einen deutlichen Einfluß auf die vorgenannten Faktoren ausübt. Zur

Tabelle 3. Physikalische Eigenschaften der Glaslote aus Tabelle 2

| Glaslot Nr. | $\alpha \cdot 10^7 \text{ grd}$ | $T_g$ in $^\circ\text{C}$<br>$\eta \approx 10^{13,5} \text{ P}$ | $E_w$ in $^\circ\text{C}$<br>$\eta = 10^{7,6} \text{ P}$ | $V_a$ in $^\circ\text{C}$<br>$\eta = 10^4 \text{ P}$ | D in $\text{g/cm}^3$ |
|-------------|---------------------------------|---|--|--|----------------------|
| 1           | 103,9*)                         | 335   | 381  | 415  | 6,32                 |
| 2           | 50,1*)                          | 516   | —  | 682  | 3,80                 |
| 3           | 85,7*)                          | 383   | 440  | 494  | 5,63                 |
| 4           | 94,2*)                          | 337   | —  | —  | 6,08                 |
| 5           | 87,6*)                          | 397   | 462  | 525  | 5,49                 |
| 6           | 90,3*)                          | 373   | 424  | 493  | 5,70                 |
| 7           | 97,3*)                          | 352   | 406  | 461  | 5,97                 |
| 8           | 89,8*)                          | 332   | 390  | —  | 6,10                 |
| 9           | 80,8*)                          | 386   | 451  | 535  | 5,41                 |
| 10          | 84,4*)                          | 351   | —  | —  | 5,80                 |
| 11          | 117,9**)                        | 280   | 330  | 390  | 6,90                 |
| 12          | 104,3*)                         | 306   | 356  | 423  | 6,51                 |
| 13          | 106,5*)                         | 321   | 374  | 425  | 6,30                 |
| 14          | 104,0***)                       | 290   | —  | —  | 6,68                 |
| 15          | 99,8*)                          | 320   | 379  | 456  | 6,18                 |
| 16          | 107,6*)                         | 314   | 366  | 413  | 6,36                 |
| 17          | 53,1*)                          | 510   | 602  | 692  | 3,60                 |
| 18          | 121,0***)                       | 275   | —  | —  | 7,16                 |
| 19          | 81,5*)                          | 369   | 427  | 499  | 5,79                 |
| 20          | 97,0*)                          | 330   | 380  | 428  | 6,31                 |
| 21          | 80,4***)                        | 342   | n. b.  | n. b.  | 6,03                 |
| 22          | 96,3***)                        | 322   | 384  | 464  | 6,31                 |
| 23          | 94,6***)                        | 316   | 373  | 469  | 6,47                 |
| 24          | 95,8*)                          | 354   | 420  | 485  | 5,51                 |
| 25          | 97,8*)                          | 367   | 439  | 504  | 5,80                 |
| 26          | 64,6*)                          | 440   | —  | —  | 4,34                 |
| 27          | 89,2*)                          | 369   | 442  | 538  | 5,68                 |
| 28          | 107,2*)                         | 353   | 440  | 489  | 5,31                 |
| 29          | 46,4*)                          | 547   | 636  | 710  | 3,54                 |
| 30          | 57,7*)                          | 506   | —  | —  | 4,23                 |
| 31          | 50,1*)                          | 476   | n. b.  | n. b.  | 3,58                 |
| 32          | 48,0*)                          | 509   | —  | 689  | 3,58                 |
| 33          | 49,1*)                          | 485   | n. b.  | n. b.  | 3,69                 |

\* Meßbereich 20 bis  $300^\circ\text{C}$ ,  
 \*\* Meßbereich 20 bis  $200^\circ\text{C}$ ,  
 \*\*\* Meßbereich 20 bis  $125^\circ\text{C}$ ,  
 — = nicht meßbar, Glas kristallisiert während der Messung,  
 n. b. = nicht bestimmt.

Überwachung dieser Größen sind die physikalischen Eigenschaftswerte sowie die chemische Analyse des Ausgangsglases nicht ausreichend und deren Bestimmung z. T. auch zu zeitraubend. Wesentlich aussagekräftiger und auch schnell in der Durchführung ist dagegen die Differential-Thermoanalyse (DTA), die daher ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Produktionsüberwachung von kristallisierenden Glasloten darstellt. Mit ihrer Hilfe können sowohl der Transformationsbereich (endothermer Peak) als auch das Kristallisationsmaximum (exothermer Peak) und die Schmelztemperatur  $T_s$  (endothermer Peak) bestimmt werden. Für die verwendete DTA-Apparatur beträgt die Reproduzierbarkeit der Bestimmung des Kristallisationsmaximums und der Schmelztemperatur  $\pm 2$  grad. Darüber hinaus ist es schließlich noch möglich, aus den DTA-Kurven den Einfluß einer unterschiedlichen Körnung auf das Kristallisationsmaximum zu erkennen. Es

hat sich gezeigt, daß mit zunehmendem Kornradius das Kristallisationsmaximum zu höheren Temperaturen verschoben wird, wobei gleichzeitig eine Verbreiterung des Kristallisationsbereiches eintritt, gekennzeichnet durch eine Abnahme der Peakhöhe und eine Zunahme der Halbwertsbreite. Bei Verwendung einer Körnung von  $< 60 \mu\text{m}$  und von 0,5 bis 1,0 mm z. B. des Glaslotes Nr. 22 aus Tabelle 2 verschiebt sich das Kristallisationsmaximum von 481 auf 519 °C.

Die Schmelztemperatur  $T_s$  bleibt dagegen konstant bei 582 °C, was auf Grund der identischen chemischen Zusammensetzung und der gleichen Kristallphasen auch zu erwarten ist. Die DTA-Kurven 1 und 2 in Bild 3 (S. 144) zeigen diese Zusammenhänge in anschaulicher Weise.

Nach der in 1. beschriebenen Gradientenmethode wurde für das Glaslot Nr. 22 folgendes Entglasungsverhalten nach einer Temperzeit von 5 min bestimmt: obere Entglasungsgrenze 825 °C, untere Entglasungs-

Tabelle 4. Verschmelztemperaturen  $T_v$  für 10 und 60 min Haltezeit und Kristallphasengehalt der Glaslote aus Tabelle 2

| Glaslot Nr. | $T_v$ in °C für 10 min Haltezeit | Kristallphasengehalt nach 10 min Haltezeit   | gesch. Kristallphasengehalt | $T_v$ in °C für 60 min Haltezeit | Kristallphasengehalt nach 60 min Haltezeit   | gesch. Kristallphasengehalt |
|-------------|----------------------------------|--|-----------------------------|----------------------------------|--|-----------------------------|
| 1           | 510                              | metastab. kristalline Phasen   | mst                         | 490                              | metastab. kristalline Phasen   | m                           |
| 2           | $> 660^*)$                       | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | ms                          | $> 660^*)$                       | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | m                           |
| 3           | 640                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | mst                         | 590                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | mst                         |
| 4           | 570                              | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ | ms                          | 550                              | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ | ms                          |
| 5           | 580                              | metastab. kristalline Phasen   | m                           | 570                              | metastab. kristalline Phasen   | m                           |
| 6           | 570                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           | 480                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           |
| 7           | 510                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | ms                          | 480                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           |
| 8           | 570                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | ms                          | 550                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | ms                          |
| 9           | 630                              | $\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ | m                           | 550                              | $\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ | m                           |
| 10          | 580                              | $\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ | m                           | 570                              | $\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ | mst                         |
| 11          | 470                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | ms                          | 435                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           |
| 12          | 470                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | ms                          | 435                              | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$                  | ms                          |
| 13          | 470                              | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | ss                          | 420                              | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | ss                          |
| 14          | 570                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$               | m                           | 540                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$               | m                           |
| 15          | 520                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | ms                          | 520                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | ms                          |
| 16          | 490                              | nicht kristallisiert   |                             | 440                              | nicht kristallisiert   |                             |
| 17          | n. b.                            | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | ms                          | $> 660^*)$                       | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | ms                          |
| 18          | n. b.                            | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$               | ms                          | 435                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           |
| 19          | 570                              | $\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           | 480                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | s                           |
| 20          | 520                              | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | s                           | 500                              | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | s                           |
| 21          | 650                              | $\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$     | m                           | 600                              | $\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | ni                          |
| 22          | n. b.                            | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$   | ss                          | 470                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$               | ms                          |
| 23          | n. b.                            | $2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$               | m                           | 530                              | $\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$2 \text{PbO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$               | ms                          |
| 24          | 570                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           | 535                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$\text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ | m                           |
| 25          | 580                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$ ;<br>$\alpha 4 \text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$           | ms                          | 570                              | $4 \text{PbO} \cdot 2 \text{ZnO} \cdot 5 \text{B}_2\text{O}_3$   | m                           |
| 26          | n. b.                            | nicht kristallisiert   |                             | 660                              | nicht kristallisiert   |                             |
| 27          | n. b.                            | nicht kristallisiert   |                             | 550                              | nicht kristallisiert   |                             |
| 28          | n. b.                            | nicht kristallisiert   |                             | 550                              | nicht kristallisiert   |                             |
| 29          | $> 660^*)$                       | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | ss                          | $> 660^*)$                       | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | st                          |
| 30          | n. b.                            |  |                             | 675                              | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | ms                          |
| 31          | $> 670^*)$                       | nicht kristallisiert   |                             | 670                              | nicht identifizierbar  | ss                          |
| 32          | $> 675^*)$                       | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | st                          | $> 675^*)$                       | $\text{ZnO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ; $\text{ZnO} \cdot 2 \text{B}_2\text{O}_3$  | st                          |
| 33          | n. b.                            | nicht kristallisiert   |                             | 660                              | nicht kristallisiert   |                             |

\*) Verschmelztemperaturen  $> 680$  °C konnten in dem verwendeten elektrischen Ofen nicht bestimmt werden.

Erklärung der Zeichen: ss = sehr schwach, s = schwach, ms = mittelschwach, m = mittel, mst = mittelstark, st = stark. Die metastabilen Phasen wandeln sich nach 50 h Tempern in stabile Phasen um.

Tabelle 5. Verschmelzungstemperaturen  $T_v$ , Schmelztemperaturen  $T_s$ , Schmelzintervalle  $T_s - T_v$  und Zunahme der Temperaturbelastbarkeit  $T_v - E_w$  der dicht gesinterten Glaslote aus Tabelle 2

| Glaslot Nr. | Erweichungstemperatur $E_w$ in °C | $T_v$ in °C für 60 min Haltezeit | $T_s$ in °C | Zunahme d. Temp.-Belastbarkeit $T_v - E_w$ in grd | Schmelzintervall $T_s - T_v$ in grd |
|-------------|-----------------------------------|----------------------------------|-------------|---|-------------------------------------|
| 1           | 381                               | 490                              | 550         | + 109   | + 60                                |
| 2           | —                                 | > 660                            | 970         |   | < + 310                             |
| 3           | 440                               | 590                              | 650         | + 150   | + 60                                |
| 4           | —                                 | 550                              | 580         |   | + 30                                |
| 5           | 462                               | 570                              | 695         | + 108   | + 125                               |
| 6           | 424                               | 480                              | 650         | + 56  | + 170                               |
| 7           | 406                               | 480                              | 635         | + 74  | + 155                               |
| 8           | 390                               | 550                              | 600         | + 160   | + 50                                |
| 9           | 451                               | 550                              | 640         | + 99  | + 90                                |
| 10          | —                                 | 570                              | 660         |   | + 90                                |
| 11          | 330                               | 435                              | 525         | + 105   | + 90                                |
| 12          | 356                               | 435                              | 515         | + 79  | + 80                                |
| 13          | 374                               | 420                              | 500         | + 46  | + 80                                |
| 14          | —                                 | 540                              | 575         |   | + 35                                |
| 15          | 379                               | 520                              | 590         | + 141   | + 70                                |
| 16          | 366                               | 440                              | 510         | + 74  | + 70                                |
| 17          | 602                               | > 660                            | 950         |   | < + 290                             |
| 18          | —                                 | 435                              | 540         |   | + 105                               |
| 19          | 427                               | 480                              | 648         | + 53  | + 168                               |
| 20          | 380                               | 500                              | 560         | + 120   | + 60                                |
| 21          | —                                 | 600                              | 665         |   | + 65                                |
| 22          | 384                               | 470                              | 600         | + 86  | + 130                               |
| 23          | 373                               | 530                              | 600         | + 157   | + 70                                |
| 24          | 420                               | 535                              | 624         | + 115   | + 89                                |
| 25          | 439                               | 570                              | 630         | + 131   | + 60                                |
| 26          | —                                 | 660                              | 730         |   | + 70                                |
| 27          | 442                               | 550                              | 635         | + 108   | + 85                                |
| 28          | 440                               | 550                              | 600         | + 110   | + 50                                |
| 29          | 636                               | > 660                            | 985         |   | < + 325                             |
| 30          | —                                 | 675                              | 945         |   | + 270                               |
| 31          | —                                 | 670                              | 760         |   | + 90                                |
| 32          | —                                 | > 660                            | 1030        |   | < + 370                             |
| 33          | —                                 | 660                              | 730         |   | + 70                                |

grenze etwa 425 °C, Kristallisationsmaximum 475 bis 540 °C, Entglasungsgeschwindigkeit im Maximum etwa 13  $\mu\text{m}/\text{min}$ .

Das ermittelte Kristallisationsmaximum zwischen 475 und 540 °C entspricht in etwa der Verschmelztemperatur  $T_v$  von 470 °C desselben Lotes als Pulverpreßling in 2.1. und in der Tabelle 4 mit einer Haltezeit von 60 min. Die Übereinstimmung ist als gut zu bezeichnen, wenn man die unterschiedlichen Bestimmungsmethoden und die unterschiedlichen Temperzeiten von 5 und 60 min in Betracht zieht.

Aus Bild 3 (S. 144) ist zu erkennen, daß die DTA-Kurven 1 und 2 des Glaslotes Nr. 22 neben der Schmelztemperatur und dem Kristallisationsmaximum auch den Transformationsbereich als deutlichen endothermen Temperatureffekt anzeigen, während dies nicht der Fall ist bei dem spontan kristallisierenden Glaskeramikausgangsglas 8562 und bei dem stabilen Duran 50 in Bild 2. Die Ursache hierfür ist in dem unterschiedlichen Viskositätsverhalten dieser Gläser begründet. Das Glaskeramikausgangsglas 8562 und das Duran 50 sind sogenannte lange Gläser mit einem breiten Transformationsbereich, so daß der hier auftretende endotherme Temperatureffekt von der DTA nicht erfaßt wird, im Gegensatz zu den kurzen Glasloten mit einem wesentlich enger begrenzten Transformationsbereich.

Tabelle 6. Wärmedehnungskoeffizienten  $\alpha^*$ ) der Glaslotsinterkörper nach 10 min und 60 min Haltezeit bei der Verschmelztemperatur  $T_v$

| Glaslot Nr. | $\alpha \cdot 10^7$ grd Glas | $\alpha \cdot 10^7$ grd nach 10 min Haltezeit | $\alpha \cdot 10^7$ grd nach 60 min Haltezeit | $\Delta \alpha$ in %, bezogen auf $\alpha_{\text{Glas}}$ (10 min-Vers.) | $\Delta \alpha$ in %, bezogen auf $\alpha_{\text{Glas}}$ (60 min-Vers.) |
|-------------|------------------------------|---|---|---|---|
| 1           | 103,9                        |   | 91,1  |   | — 12,3  |
| 2           | 50,1                         |   | 42,5  |   | — 15,0  |
| 3           | 85,7                         |   | 51,6  |   | — 40,0  |
| 4           | 94,2                         | 84,5  | 87,3  | — 10,3  | — 7,3   |
| 5           | 87,6                         |   | 90,6  |   | + 3,4   |
| 6           | 90,3                         | 70,4  | 73,8  | — 22,0  | — 18,4  |
| 7           | 97,3                         |   | 65,5  |   | — 32,7  |
| 8           | 89,8                         |   | 80,3  |   | — 10,3  |
| 9           | 80,8                         |   | 58,0  |   | — 28,2  |
| 10          | 84,4                         | 50,2  | 49,8  | — 40,5  | — 41,0  |
| 11          | 117,9                        | 112,0   | 113,3   | — 5,0   | — 3,9   |
| 12          | 104,3                        | 99,6  | 99,9  | — 4,5   | — 4,2   |
| 13          | 106,5                        |   | 107,0   |   | $\approx$ 0   |
| 14          | 104,0                        | 93,0  | 92,3  | — 10,7  | — 11,2  |
| 15          | 99,8                         |   | 91,8  |   | — 8,0   |
| 16          | 107,6                        |   |   |   |   |
| 17          | 53,1                         | 51,4  | 51,7  | — 3,2   | — 2,6   |
| 18          | 121,0                        | 119,6   | 120,1   | — 1,2   | — 0,7   |
| 19          | 81,5                         | 69,0  | 78,9  | — 15,3  | — 3,2   |
| 20          | 97,0                         |   | 97,0  |   | 0   |
| 21          | 80,4                         | 77,3  | 46,4  | — 3,9   | — 42,0  |
| 22          | 96,3                         |   | 96,9  |   | $\approx$ 0   |
| 23          | 94,6                         |   |   |   |   |
| 24          | 95,8                         | 60,3  | 59,5  | — 37,1  | — 37,9  |
| 25          | 97,8                         | 82,4  | 82,4  | — 15,7  | — 15,7  |
| 26          | 64,6                         | 66,9  |   | + 3,6   |   |
| 27          | 89,2                         |   |   |   |   |
| 28          | 107,2                        |   |   |   |   |
| 29          | 46,4                         |   | 35,1  |   | — 24,0  |
| 30          | 57,7                         |   | 42,3  |   | — 26,8  |
| 31          | 50,1                         | 47,2  |   | — 5,8   |   |
| 32          | 48,0                         |   | 51,0  |   | + 6,3   |
| 33          | 49,1                         |   | 40,9  |   | — 16,7  |

\*) Meßbereiche wie in Tabelle 3.

Interessant ist weiterhin, daß in den DTA-Kurven 3 und 4 in Bild 3 die exothermen Peaks des Kristallisationsmaximums des Glaskeramikausgangsglases 8562 sehr scharf ausgeprägt sind, sowohl für die Körnung  $< 60 \mu\text{m}$  als auch für die Körnung 0,5 bis 1,0 mm, und beide zusammenfallen. Auch das ist verständlich nach den Ausführungen in 1. über die Volumen kristallisation (identisch mit der Kristallisationsgeschwindigkeit) und die Oberflächenkristallisation der Gläser. Die Glaskeramikausgangsgläser mit ihrem hohen Gehalt an Keimbildnern kristallisieren spontan, unabhängig von der Körnung. Die kristallisierenden Glaslote mit ihren niedrigeren Kristallisationsgeschwindigkeiten enthalten dagegen keine absichtlich eingeführten Keimbildner. Eine Erhöhung der Keimzahl tritt bei diesen alleine mit zunehmender Oberfläche, also mit kleiner werdender Korngröße ein, d. h. die Lage des Kristallisationsmaximums ist hier korngrößenabhängig (siehe die Kurven 1 und 2 in Bild 3). Ist die Kristallisationsgeschwindigkeit zu gering, wie bei den stabilen Glasloten, so ist trotz hoher Keimzahl mit der DTA kein Kristallisations-Peak festzustellen. Für die kristallisierenden Glaslote ergibt sich daraus, daß es vorteilhaft und notwendig ist, mit feinkörnigen Pulvern zu arbeiten und stets eine konstante Korngrößenverteilung einzuhalten.

Zur Produktionskontrolle eines kristallisierenden Glaslotes unterschiedlicher Fertigungszeiten ist nach den

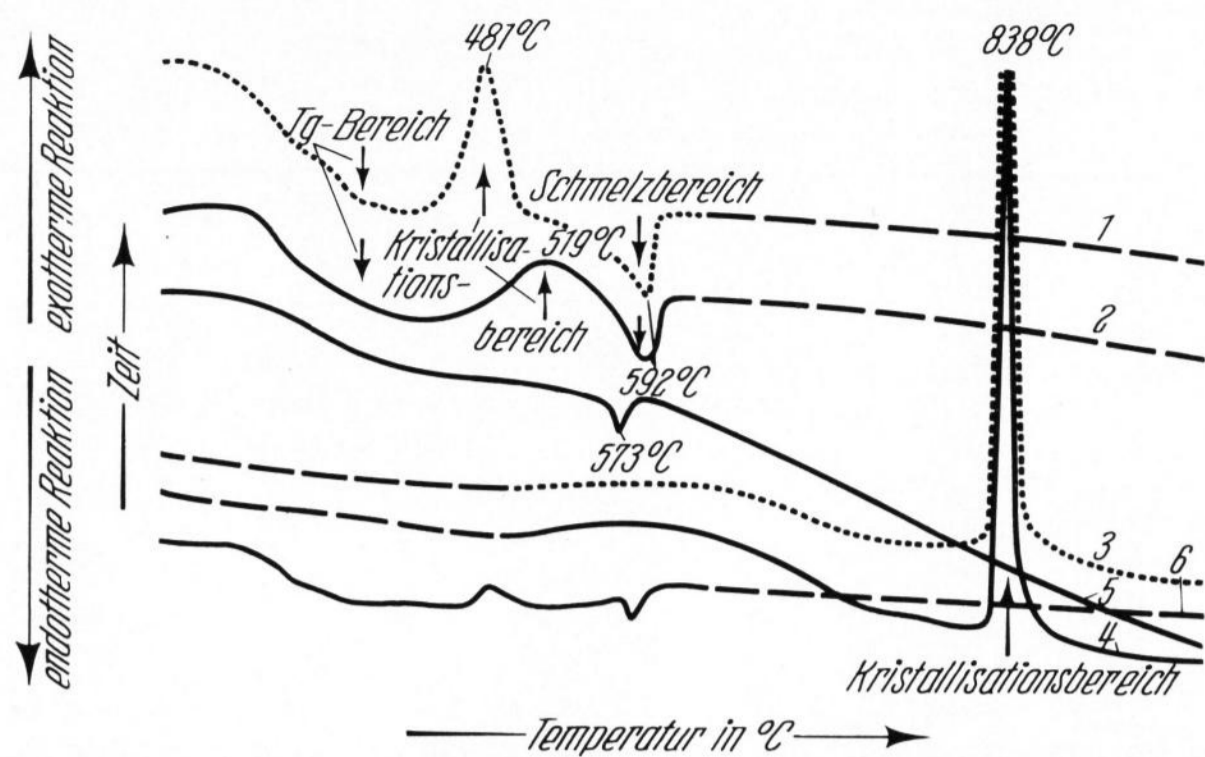


Bild 3. DTA-Kurven des Glaslotes Nr. 22 aus Tabelle 2, der Glaskeramik 8562 und von  $\text{SiO}_2$ -Pulver als Eichsubstanz. Kurve 1: Glaslot Nr. 22, Körnung  $< 60 \mu\text{m}$ , Kurve 2: Glaslot Nr. 22, Körnung 0,5 bis 1,0 mm, Kurve 3: Glaskeramik 8562, Körnung  $< 60 \mu\text{m}$ , Kurve 4: Glaskeramik 8562, Körnung 0,5 bis 1,0 mm, Kurve 5:  $\text{SiO}_2$ -Pulver  $< 60 \mu\text{m}$  mit der  $\alpha/\beta$ -Umwandlung bei  $573^\circ\text{C}$ , Kurve 6: Glaslot Nr. 22, Körnung  $< 60 \mu\text{m}$ , gegen das gleiche Lot  $< 60 \mu\text{m}$  einer anderen Fertigung als Vergleichssubstanz.

Vergleichssubstanz:  $\text{Al}_2\text{O}_3 < 60 \mu\text{m}$ .

obigen Ausführungen die DTA die einfachste und schnellste Methode. Zu diesem Zweck wird Pulver  $< 60 \mu\text{m}$  der jeweiligen Fertigung gegen ein Pulver der gleichen Zusammensetzung einer anderen Fertigung, das als Standard gewählt wurde, in der DTA-Apparatur gefahren. Bei völliger Identität resultiert eine Gerade. Auftretende Abweichungen sind ein Kriterium für die Verwendbarkeit der Produktionscharge. Kurve 6 in Bild 3 zeigt am Lot Nr. 22 aus Tabelle 2 ein solches Beispiel.

### 3. Zusammenfassung

Nach den heutigen Kenntnissen unterscheidet man zwischen stabilen und kristallisierenden Glasloten. Viele der in der Literatur bisher als stabil angesehenen Glaslote erweisen sich bei genauerer Untersuchung als kristallisierende Lote. Die Wärmedehnungskoeffizienten im glasigen Ausgangszustand und im kristallinen Endzustand nach der Verschmelzung sind meistens nicht identisch. Von 33 untersuchten Beispielen ist in den weitaus meisten Fällen mit der Kristallisation eine deutliche Verminderung der Wärmedehnungskoeffizienten eingetreten, die gegenüber dem glasigen Ausgangszustand bis zu 42% beträgt. Die nur in wenigen Fällen erhaltene Zunahme der Wärmedehnungskoeffizienten ist gering; sie beträgt etwa 6%. Für die Anwendungstechnik der kristallisierenden Glaslote sind feinkörnige Pulver etwa  $< 60 \mu\text{m}$  besser geeignet als grobe Pulver, weil letztere einen breiteren Kristallisationsbereich aufweisen mit einem zur höheren Temperatur verschobenen Maximum. Aus dieser Korngrößenabhängigkeit des Kristallisationsverhaltens folgt die Notwendigkeit zur Einhaltung einer konstanten Kornverteilung der verwendeten Glaslotpulver. Für den Verschmelzvorgang und der damit verbundenen Kristallisation genügt eine Haltezeit von 10 bis 60 min auf der Verschmelztemperatur. Zur Produktionsüberwachung von kristallisierenden Glaslotpulvern erweist sich bei konstanter Zusammensetzung die DTA als schnellste und aussagekräftigste Methode.

Die Autoren danken Herrn Dipl.-Min. N. MÜLLER für die Entglasungsuntersuchungen nach der Gradientenmethode.

### 4. Literatur

- [1] GELLER, R. F. und BUNTING, E. N.: The system  $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . J. Res. nat. Bur. Stand. **23** (1939) S. 275 bis 283. [Ref. Glastechn. Ber. **18** (1940) S. 131.]
- [2] DALE, A. E. und STANWORTH, J. E.: A note of very soft glasses and some of their electrical applications. J. Soc. Glass Technol. **32** (1948) S. 147–153. [Ref. Glastechn. Ber. **23** (1950) S. 28.] The development of some very soft glasses. J. Soc. Glass Technol. **33** (1949) S. 167 bis 175. [Ref. Glastechn. Ber. **24** (1951) S. 71.]
- [3] STANWORTH, J. E. und DALE, A. E.: Improvements relating to glass compositions. Brit. Pat.-Nr. 625 466. 28. 6. 1949. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. P 4.]
- [4] UMBLIA, E.: Glaslote. (Orig. schwed.) Glastechn. T. **8** (1953) S. 71–78. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 344.]
- [5] DALTON, R. H.: Solder glass sealing. J. Amer. ceram. Soc. **39** (1956) S. 109–112. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 327.]
- [6] DENTON, E. P. und RAWSON, H.: Low expansion „solder“ glasses in the system  $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{V}_2\text{O}_5$ . J. Soc. Glass Technol. **40** (1956) S. 252 T–259 T. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 197.]
- [7] GALLUP, J. und DINGWALL, A. G. F.: Properties of low-temperature solder glasses. Amer. ceram. Soc. Bull. **36** (1957) S. 47–51. [Ref. Glastechn. Ber. **31** (1958) S. 155.]
- [8] KNAPP, O.: Die Lötgläser. Silikattechn. **9** (1958) S. 153 bis 155. [Ref. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 71.]
- [9] ESPE, W.: Glaslote. In: Werkstoffkunde der Hochvakuumtechnik. Bd. 2. Berlin: VEB Dt. Verl. der Wissensch. 1960. S. 389–400.
- [10] MARTIN, F. W. und ZIMAR, F.: Properties and applications of devitrifying solder glasses. EARLEY, K. D. und GEORGE, D. E.: The use of devitrifiable solder glass in experimental vacuum devices. HEYN, H. M. und ROHRER, K. L.: A solder glass sealed vacuum envelope to operate at  $500^\circ\text{C}$  ambient temperature. GALLUP, J. L.: Low temperature solder glasses in the electron tube industry. KEGG, R. R.: Mechanical requirements for solder glass seals on glass. In: Proc. 6. Symp. on the Art of Glassblowing. New York: Amer. Soc. Sci. Glassblowers 1961. S. 32, 61, 66, 90, 154.
- [11] GYPSER, J.: Anwendung der Glaslote. Informationsdienst Glastechn. **5** (1962) S. 44–51. [Ref. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 417.]
- [12] BROUKAL, J.: Beitrag zur Untersuchung der in der Vakuumelektronik verwendeten Sondergläser (Glaslote). Silikattechn. **13** (1962) S. 428–433. [Ref. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 223.] Einfluß der Zusammensetzung von thermisch entglasbaren Glasloten aus dem System  $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  auf ihr Verschmelzen mit der Kovar-Legierung. Symposium sur le contact du Verre chaud avec le métal. Scheveningen 1964. Compte rendu. Charleroi: Union Sci. Cont. Verre 1965. S. 697–717. Thermisch entglasbare Glaslote. Silikattechn. **17** (1966) S. 242–248. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 368.]
- [13] LUSHER, K. G.: Review of the solder glass situation. Proc. 9. Symp. on the Art of Glassblowing. Philadelphia (Pennsylvania): Amer. Soc. Sci. Glassblowers 1964. S. 70–78.
- [14] SCHARF, P.: Verfahren, Glashütten zu Glühlampen aus trennbaren Teilen herzustellen. DRP-Nr. 930 68. Kl. 32 a, Pat. ab 12. 8. 1896.
- [15] ZINCKE, A. und NEUMÜLLER, H.: Herstellen von Glas/Glas-, Glas/Metall- und Glas/Keramik-Verbindungen. DBP-Nr. 761 322. Kl. 32 b, Gr. 10. Pat. ab 15. 7. 1951, ausgeg. 15. 3. 1954. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. P 17.]
- [16] STANWORTH, J. E. und DALE, A. E.: Gläser, insbesondere Zwischengläser. DBP-Nr. 845 247. Kl. 32 b, Gr. 1. Pat. ab 3. 10. 1950, ausgeg. 31. 7. 1952.
- [17] CLAYPOOLE, St. A.: Zusammengesetzter Gegenstand aus mittels Glas miteinander verbundenen, vorgeformten Teilen und Verfahren zu seiner Herstellung. DBP-Nr. 1 085 305. Kl. 32 b, Gr. 10. Pat. ab 28. 1. 1957, ausgeg. 5. 1. 1961. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. P 9.] Thermisch entglasbares Verschmelzglas. DAS-Nr. 1 082 710. Pat. ab 23. 3. 1959.

MARTIN, F. W.: Thermisch entglasbare Zink-Silicium-Boratgläser für die Abdichtung vorgeformter Teile aus Glas, Metall oder Keramik. DBP-Nr. 1176325. Kl. 32b, Gr. 3/22. Pat. ab 24. 1. 1961, ausgeg. 22. 4. 1965. [Ref. Glastechn. Ber. 38 (1965) S. P 27.]

[18] SACK, W.: Die Herstellung kristalliner Körper durch Sinterung und Entglasung von Glaspulver unter Verwendung von Mineralisatoren. In: SCHOTT, E. (Hrsg.): Beiträge zur angew. Glasforschung. Stuttgart: Wiss. Verlagsges. 1959. S. 111–120. [Ref. Glastechn. Ber. 35 (1962) S. 161.]

Glas, Glaskeramik und Sinterglaskeramik. Chem.-Ing. Techn. 37 (1965) S. 1154–1165. [Ref. Glastechn. Ber. 39 (1966) S. 379.]

[19] SCHÖNBORN, H.: Die Eigenschaften von porösem Sinterglas. Silikattechn. 13 (1962) S. 419–424. [Ref. Glastechn. Ber. 37 (1964) S. 159.]

[20] PETZOLDT, J.: Röntgenografische Untersuchungen im Oxidsystem PbO-ZnO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Glastechn. Ber. 39 (1966) S. 130–136. (46920)

DK 543.423:666.1.031.13:66.046.594:666.113.33'284:546.284

## Emissionsspektroskopische Untersuchungen der Verdampfung von Gläsern\*)

Von FALKO V. UNGER und WALTHER KESSLER, München

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München)

(Eingegangen am 29. Dezember 1967)

Mit Hilfe der Emissionsspektroskopie wird die Verdampfung von Natriumsilicatgläsern untersucht. Es werden zwei Verdampfungsmethoden angewandt: 1. aus einem Tantalschiffchen im Vakuumgefäß, 2. von der Anode eines Kohlegleichstrombogens. Die quantitative Auswertung ergibt, daß der Anteil des Siliciums an der Gesamtverdampfung etwa 2,5% beträgt.

Zur Überwachung der Qualität von Stahl wird heute in Hüttenwerken vor allem die emissionsspektroskopische Analyse angewendet. Sie hat gegenüber den anderen Analysenmethoden den Vorteil, daß die Ergebnisse sehr schnell vorliegen und deshalb die Charge durch spezielle Zugaben noch verbessert werden kann. Obwohl in der Glasindustrie auf Grund des Herstellungsprinzips eine ähnliche Perfektion nicht erreichbar ist, besteht großes Interesse an einer schnellen Analysenmethode, da selbst minimale Abweichungen der Glaszusammensetzung vom Sollwert die Eigenschaften des Produktes stark verändern können.

Für die Entwicklung genauer Verfahren zur Emissionsspektroskopie von Gläsern erwies sich ein eingehendes Studium der Glasverdampfung als notwendige Voraussetzung. Bei der Emissionsspektroskopie muß die zu untersuchende Substanz durch eine elektrische Entladung von einer Elektrode verdampft und angeregt werden. Die Intensität einer emittierten Linie eines Elementes ist ein Maß für seine Konzentration in einer Probe. Für Proben mit gleichem Gehalt dieses Elementes sollte sich unabhängig von der Matrix immer dieselbe Linienintensität ergeben. Dies trifft jedoch nicht zu; es treten teilweise erhebliche Abweichungen vom Sollwert

auf [1], die ihre Ursache in einer fraktionierten Verdampfung haben können.

Die thermodynamische Berechnung der Verdampfung von Mehrkomponentensystemen läßt sich nur für die Grenzfälle einer gegenseitigen Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit exakt durchführen. Für Systeme wie Gläser mit ihrer komplexen Struktur ist der Verdampfungsablauf also nur durch Versuche zu ermitteln [2]. Der rein qualitative Ablauf der Verdampfung konnte im Rahmen einer Diplomarbeit [3] experimentell festgestellt werden (Bild 1), ebenso der Verlauf bei einer Pufferschmelze, in der die Fraktionierung fast vollständig aufgehoben ist (Bild 2).

Diesen qualitativ ermittelten Verlauf der Verdampfung auch quantitativ auszuwerten oder wenigstens eine Methode dafür zu entwickeln, ist das Ziel dieser Untersuchung. In der Literatur findet man immer wieder Ansätze zur Bearbeitung dieses Themas. Die Verfasser verfolgen die Absicht, die Technologie der Glasher-

\*) Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation über „Spektroskopische Untersuchungen der Verdampfung von Gläsern“ von Dipl.-Ing. FALKO V. UNGER. (Tag der Promotion 25. 7. 67.)

Bild 1. Verdampfung von Tafelglas im 8-A-Kohlebogen.

Bild 2. Verdampfung einer Pufferschmelze im 8-A-Kohlebogen.

