

DK 666.11-404.2:666.1.031.2:66.041.22:66.046.594

## Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Verdampfung aus Glasschmelzen

Von Klaus Peter Hanke und Horst Scholze, Würzburg

(Mitteilung aus dem Institut für Silicatforschung der Fraunhofer-Gesellschaft, Würzburg)

(Eingegangen am 19. Juli 1977)

In Abhängigkeit von der Atmosphärenzusammensetzung wurde der Gewichtsverlust von sechs Glasschmelzen mit breit gestreuter Zusammensetzung bei Temperaturen zwischen 1100 und 1450 °C bestimmt. In Abhängigkeit von der Glas-

zusammensetzung wirken die verschiedenen Atmosphärenzusammensetzungen (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) nicht nur unterschiedlich stark, sondern auch in unterschiedlicher Weise.

### Influence of furnace atmosphere on volatilization from glass melts

The effect of composition of furnace atmosphere on the weight loss of six glass melts covering a wide range of compositions was determined at temperatures between 1100 and 1450 °C. Dependent on the glass composition the

different compositions of the furnace atmosphere (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>) affected not only the loss to varying extents but also acted in different ways.

### Influence de l'atmosphère du four sur l'évaporation à partir de fontes de verre

La perte de poids de six fontes de verre obtenues à partir d'une large gamme de compositions à des températures comprises entre 1100 et 1450 °C est déterminée en fonction de

la composition de l'atmosphère. Selon la composition du verre, les différentes atmosphères (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) agissent de façon plus ou moins marquée et bien différenciée.

Bei der technischen Glasschmelze sind die Temperaturen nahezu immer so hoch, daß ein nennenswerter Dampfdruck auftritt. Da die Zusammensetzung des Dampfes meist anders ist als die der Schmelze, spricht man manchmal auch von Zersetzungs-, Dissoziations- oder inkongruentem Dampfdruck. Da aber in jedem Falle der Materialtransport über die Dampfphase erfolgt, sollen hier nur die Begriffe Dampfdruck und Verdampfung verwendet werden.

Die Verdampfung wirft einige wichtige technologische Probleme auf:

1. Die Zusammensetzung der gesamten Schmelze bzw. des Glases kann sich ändern, wodurch sich auch viele Eigenschaften ändern können.
2. Die Verdampfung kann zu einer lokalen Verarmung der Schmelzoberfläche an der verdampften Substanz führen. Dies kann dann Inhomogenitäten im verarbeiteten Glas, wie Schlieren, Knoten und Entglasungen, zur Folge haben.
3. Die verdampfenden Substanzen können in den dem Schmelzraum nachgeordneten Aggregaten kondensieren, wo es dann zu Korrosionserscheinungen kommen kann, oder sie gelangen in die Atmosphäre.

### 1. Literaturübersicht

Eine kritische Durchsicht der Literatur zeigt, daß bisher der Einfluß der Ofenatmosphäre auf die Verdampfung nur wenig berücksichtigt wurde und daß darüber teilweise unterschiedliche Angaben vorliegen. So erhöht Wasserdampf in der Atmosphäre die Verdampfung bei nahezu allen Gläsern [1 bis 7]; aber bei einigen Blei- und Borosilicatgläsern wurden Ausnahmen gefunden [6 und 7]. Die Resultate an den meisten Alkalisilicatgläsern zeigen einen linearen Zusammenhang zwischen der Wurzel des H<sub>2</sub>O-Partialdrucks und der verdampften Menge, jedoch ist nach Holá u. a. [5] bei einer Na<sub>2</sub>O·2 SiO<sub>2</sub>-Schmelze die Verdampfung direkt proportional p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>.

### 2. Versuchsdurchführung

Wegen der in der Literatur beschriebenen Unterschiede bei verschiedenen Glastypen wurden für die Versuche sechs Gläser ausgewählt, die in Tabelle 1 aufgeführt sind. Als Probengefäße dienten flache Tiegel aus Platin mit jeweils etwa 13 cm<sup>2</sup> Oberfläche bei einer Glaseinwaage, die in Abhängigkeit von der Tiefe des Tiegels zwischen 7 und 8 g lag. Bei der Verwendung von Tiegeln ist damit zu rechnen, daß die Schmelzoberfläche

Tabelle 1. Versuchsgläser

Glas Nr.	Zusammensetzung (in Gew.-%)								Schmelztemperatur in °C	Schmelzzeit <sup>1)</sup> in h
	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	PbO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
1	72,0	—	18,0	—	10,0	—	—	—	1420	1,0 + 0,5
2	73,7	—	14,8	0,7	5,8	3,9	—	1,1	Handelsprodukt	
3	70,0	—	30,0	—	—	—	—	—	1300	2,0
4	70,0	15,0	15,0	—	—	—	—	—	1250	1,0 + 0,5
5	67,0	22,0	5,0	4,0	—	—	—	2,0	1420	1,0 + 0,5
6	61,7	—	5,0	7,6	—	—	25,7	—	1350	2,0

<sup>1)</sup> zweite Angabe = Zeit des Rührens.

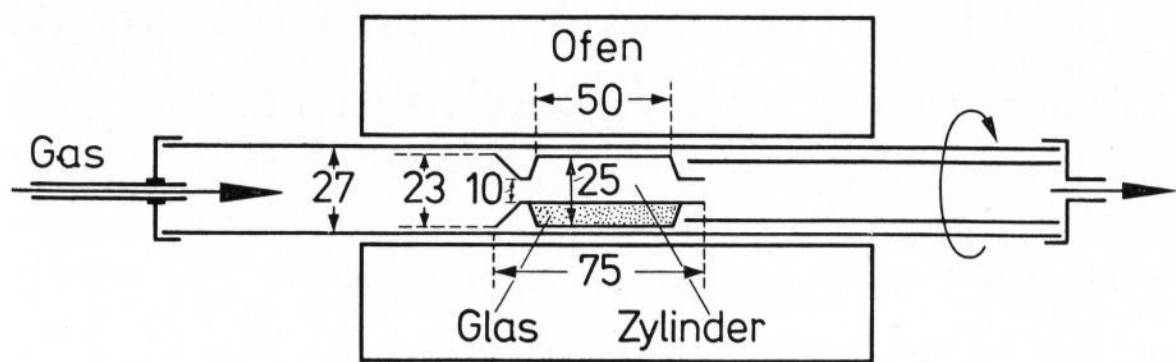


Bild 1. Versuchsanordnung (Maße in mm).

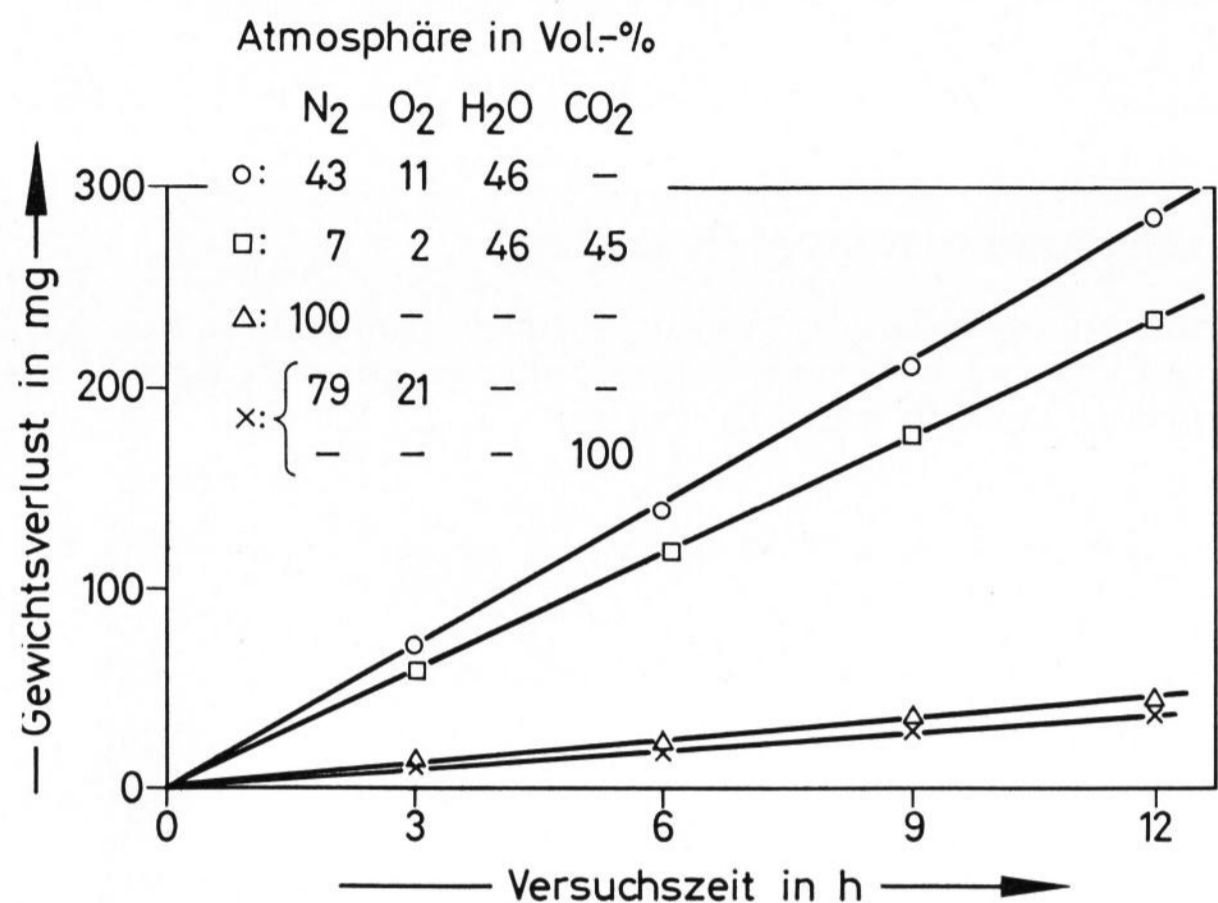


Bild 2. Verdampfung aus Kalk-Natronglasschmelze Nr. 1 bei 1450 °C (rotierender Zylinder).

an einzelnen Komponenten im Laufe der Zeit verarmt. Daher wurde auch mit einem zylinderförmigen Gefäß gearbeitet, das um seine Längsachse dadurch gedreht werden konnte, indem das ganze Ofenschutzrohr in Rotation versetzt wurde (Bild 1). Hierdurch sollte in den Schmelzen eine Konvektion und damit ein Konzentrationsausgleich erzwungen werden. Die Einwaage betrug beim Zylinder 11 g. Bei ruhendem Zylinder hatte die Glasschmelze eine freie Oberfläche von 11 cm<sup>2</sup> und beim rotierenden Zylinder von 37 cm<sup>2</sup>, unter der Annahme, daß sich das Glas gleichmäßig über die gesamte Innenoberfläche verteilt.

Die Versuchstemperaturen wurden in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung so gewählt, daß genügend große verdampfte Mengen gefunden wurden. Andererseits durfte die Temperatur auch nicht zu hoch gewählt werden, weil sonst eine zu starke Veränderung der Glaszusammensetzung stattgefunden hätte.

Der Auswahl der Strömungsgeschwindigkeit gingen folgende Überlegungen voraus: Über den Schmelzen stellt sich ein bestimmter Dampfdruck ein. Ist die Verdampfungsgeschwindigkeit groß, dann wird bei kleiner Gasströmungsgeschwindigkeit der Gewichtsverlust der Strömungsgeschwindigkeit proportional sein. Erhöht man die Strömungsgeschwindigkeit weiter, dann kommt man zu einem Grenzwert der Geschwindigkeit, oberhalb dessen die verdampfte Menge unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit wird. Diese Strömungsgeschwindigkeit sollte erreicht werden, aber nicht zu weit überschritten werden, weil sonst die Gefahr einer zu starken Abkühlung des Ofens durch das Gas bestand. Als optimale Gasmengen wurden für die eigenen Versuche unter diesen Prämissen 120 bis 220 l/h gefunden. Nach dem Versuch wurde jeweils durch Differenzwägung nach definierten Zeiten, meistens 3 h, der

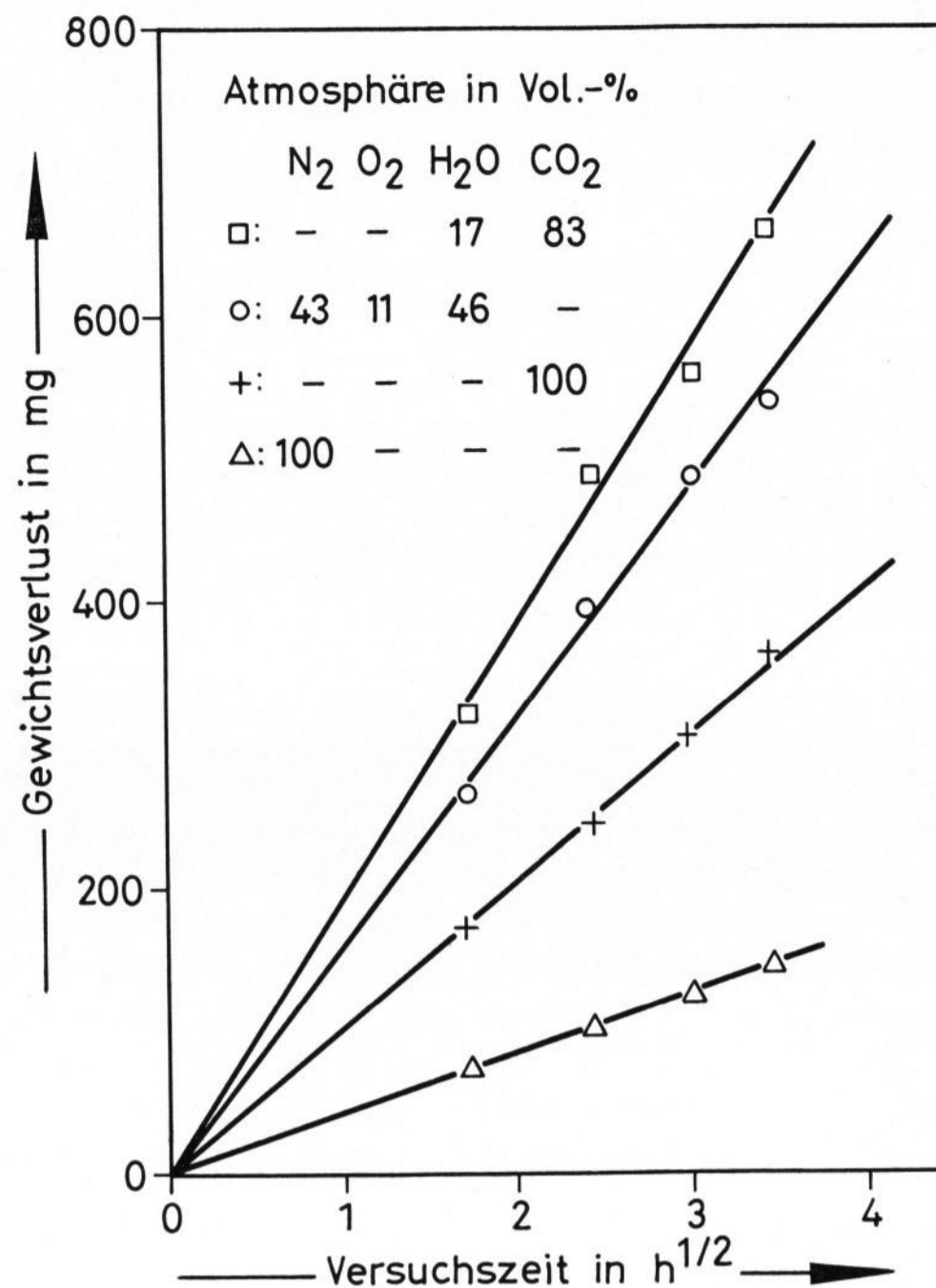


Bild 3. Verdampfung aus Borosilicatglasschmelze Nr. 4 bei 1100 °C (rotierender Zylinder).

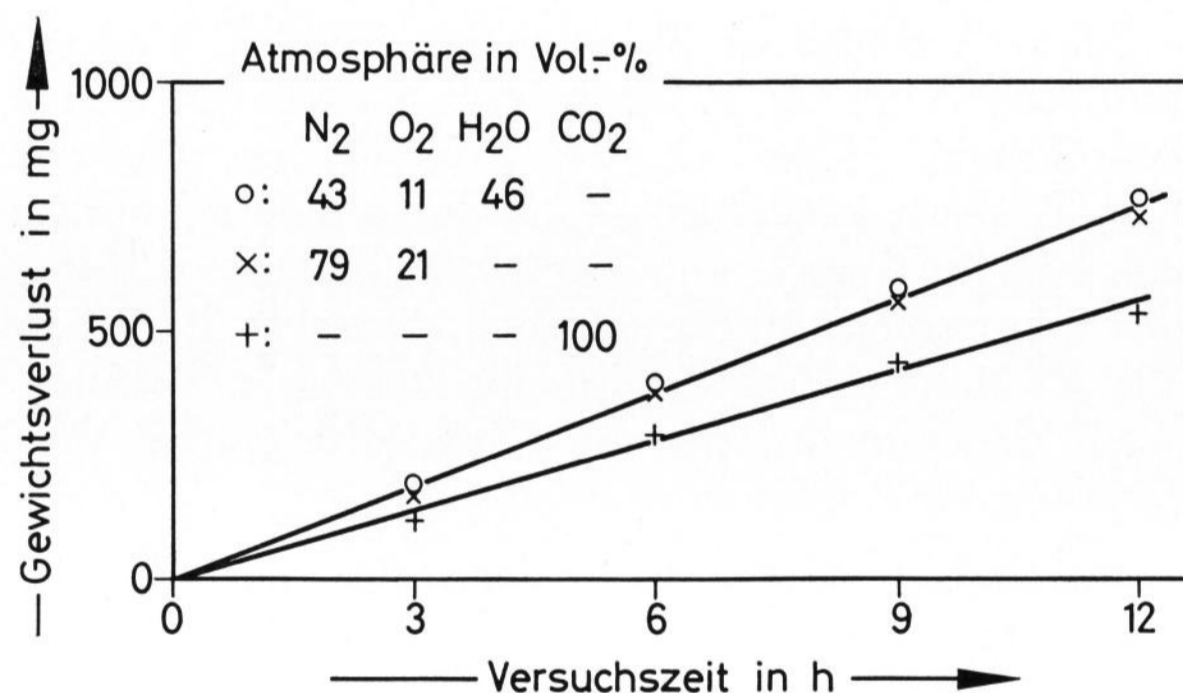


Bild 4. Verdampfung aus Bleiglasschmelze Nr. 6 bei 1250 °C (Tiegel).

Gewichtsverlust ermittelt. Die Menge der verdampften Glaskomponenten wurde hieraus unter Berücksichtigung der Platinverdampfung ermittelt.

### 3. Versuchsergebnisse und Diskussion

Beim Auftragen der Gewichtsverluste über der Zeit ergaben sich für die jeweils ersten Zeiten einer Meßreihe überproportional hohe Verluste. Kontrollversuche zeigten, daß diese Verluste um so höher lagen, je geringer die Korngröße des eingewogenen Glases war, d. h., daß sie auf adsorbiertes Wasser zurückzuführen waren. Die in den Bildern 2 bis 4 gezeigten Meßergebnisse von drei typischen Gläsern sind deshalb so dargestellt worden, daß die Extrapolation auf die Zeit Null durch den Nullpunkt geht. Weiterhin ist die Zeitachse so gewählt worden, daß sich Geraden ergaben. Eine zusammenfassende Darstellung der wichtigsten Meßergebnisse bringt Tabelle 2, wobei als typischer Wert jeweils der Gewichtsverlust nach 6 h herausgegriffen wurde. Meist stellen diese Werte Mittelwerte aus mehreren Messungen dar. Die Genauigkeit der Einzelmessung lag bei ± 10% vom Wert.

Tabelle 2. Verdampfungsverluste  $\Delta m$  nach 6 h (Glaszusammensetzung siehe Tabelle 1; Gläser Nr. 1 bis 5 im rotierenden Zylinder, Glas Nr. 6 im Tiegel)

Glas Nr.	Temperatur in °C	Versuch Nr.	Atmosphäre (in Vol.-%)				$\Delta m$ in mg
			N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	
1	1450	1,1	100	—	—	—	20
		1,2	79	21	—	—	17
		1,3	43	11	46	—	134
		1,4	—	—	—	100	15
		1,5	7	2	46	45	117
2	1450	2,1	100	—	—	—	29
		2,2	43	11	46	—	80
		2,3	21	6	46	27	99
3	1200	3,1	100	—	—	—	37
		3,2	79	21	—	—	37
		3,3	80	—	20	—	50
4	1100	4,1	100	—	—	—	100
		4,2	79	21	—	—	100
		4,3	43	11	46	—	398
		4,4	—	—	—	100	245
		4,5	—	—	17	83	487
5	1100	5,1	100	—	—	—	75
		5,2	79	21	—	—	73
		5,3	43	11	46	—	68
		5,4	—	—	—	100	110
		5,5	—	—	17	83	72
6	1250	6,1	100	—	—	—	397
		6,2	79	21	—	—	380
		6,3	43	11	46	—	399
		6,4	—	—	—	100	287

Tabelle 2 zeigt, daß der Atmosphäreneinfluß von der Glaszusammensetzung abhängig ist. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die Glaszusammensetzung auch die Art der Zeitabhängigkeit der Verdampfung bestimmt. Eine lineare Zunahme des Gewichtsverlustes mit der Zeit bedeutet, daß bei diesen Gläsern und Versuchsbedingungen der Nachtransport der verdampfenden Komponenten aus dem Innern der Schmelze mindestens ebenso schnell erfolgt wie der Abtransport von der Glasoberfläche. Dies gilt für die hier untersuchten Gläser Nr. 1, 2, 3 und 6. Beim umgekehrten Fall, d. h., wenn der Nachtransport langsamer wird und dann die Geschwindigkeit bestimmt, kann beim Vorliegen einer einfachen Diffusion eine  $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit eintreten, wie beim Glas Nr. 4 beobachtet. Oft sind die experimentellen Ergebnisse mit einer so einfachen Darstellung nicht verträglich, weshalb Matoušek und Hlaváč [8] eine zusätzliche Oberflächenreaktionskonstante eingeführt haben, die auch von Cable u. a. [9 und 10] übernommen wurde, während von Ehrig [7] eine Konvektion angenommen wurde. Diese empirischen Ansätze wurden hier nicht weiter verfolgt, aber möglicherweise liegt das Glas Nr. 5 bei den verwendeten Versuchsbedingungen im Übergangsbereich der  $t$ - zur  $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit.

Der große Einfluß der Atmosphäre auf die Verdampfung ist bemerkenswert. Die Ursache muß in einer Wechselwirkung der Atmosphäre mit der Schmelze oder der verdampfenden Komponente liegen. Zur Deutung ist es angebracht, kurz auf die Grundlagen der Verdampfung hinzuweisen. Die Versuche waren so angelegt, daß die austretenden Komponenten abgeführt wurden. Dadurch wird die Verdampfungsgeschwindigkeit (= Gewichtsverlust) direkt proportional dem Dampfdruck  $p$ .

Langmuir hat gezeigt, daß für die verdampfende Menge  $m$  in der Zeit  $t$ , also für die Verdampfungsgeschwindigkeit  $dm/dt$ , gilt:

$$\frac{dm}{dt} = k \cdot p \cdot F \cdot \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \quad (1)$$

mit  $k$  = Koeffizient, der die Rückkondensation berücksichtigt,  $F$  = Fläche,  $M$  = Molgewicht der verdampfenden Komponente,  $R$  = Gaskonstante und  $T$  = absolute Temperatur. Leider sind Werte für den Koeffizienten  $k$  bisher noch nicht bekannt geworden, und Dampfdruckwerte liegen nur sehr wenige vor, z. B. von Kröger u. a. [11 und 12]. Aus letzteren Arbeiten kann man entnehmen, daß sich für das binäre Natriumsilicatglas Nr. 3 bei 1200 °C ein Dampfdruck von  $2 \cdot 10^{-3}$  mbar einstellen würde. Nimmt man an, daß Na<sub>2</sub>O die verdampfende Substanz ist, dann führt Gleichung (1) zu  $dm/dt = k \cdot 1,8 \cdot 10^{-5}$  g/(s·cm<sup>2</sup>). Experimentell ergibt sich nach Tabelle 2 bei der Verdampfung in N<sub>2</sub>-Atmosphäre  $dm/dt = 4,6 \cdot 10^{-8}$  g/(s·cm<sup>2</sup>), wonach  $k = 2,55 \cdot 10^{-3}$  sein müßte.

Mit  $k$ -Werten in dieser Größenordnung wird bei Glasschmelzen zu rechnen sein. Nimmt man an, daß sich  $k$  und  $M$  in ähnlichen Systemen nur wenig ändern, dann wird bei konstanter Temperatur die Verdampfungsgeschwindigkeit nach Gleichung (1) von  $p$  bestimmt. Man muß sich daher der Frage nach den Werten von  $p$  und deren Abhängigkeiten von den Versuchsbedingungen zuwenden. Dies erlaubt die Thermodynamik, wenn die benötigten Daten bekannt sind. Für natriumoxidhaltige Gläser wird die Reaktion

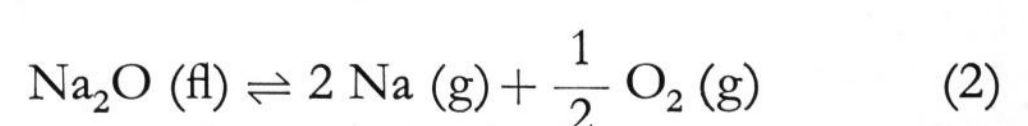


Tabelle 3. Berechnete Dampfdrücke und Verdampfungsgeschwindigkeiten (nach Gleichung (3))

Versuch Nr.	Reaktions-Gleichung	Bedingungen (Drücke in mbar)	Gleichgewichtsdrücke in mbar	dm/dt (= V) in g/(s·cm <sup>2</sup> )	log $\frac{V_{\text{ber}}}{V_{\text{exp}}}$
1,1	(2)	$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,18; p_{\text{O}_2} = 0,25 p_{\text{Na}}$	$p_{\text{Na}} = 27 \quad p_{\text{O}_2} = 7$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	4,4
1,2	(2)	$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,18; p_{\text{O}_2} = 213$	$p_{\text{Na}} = 12$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	4,1
1,3	(4)	$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,18; p_{\text{H}_2\text{O}} = 466$	$p_{\text{NaOH}} = 2355$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	5,3
1,-	(4)	$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,18; p_{\text{NaOH}} = 1013$	$p_{\text{H}_2\text{O}} = 86$	—	—
3,1	(2)	$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,3; p_{\text{O}_2} = 0,25 p_{\text{Na}}$	$p_{\text{Na}} = 2 \quad p_{\text{O}_2} = 0,5$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	3,0
3,2	(2)	$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,3; p_{\text{O}_2} = 213$	$p_{\text{Na}} = 0,4$	$0,9 \cdot 10^{-5}$	2,3
3,3	(4)	$c_{\text{Na}_2\text{O}} = 0,3; p_{\text{H}_2\text{O}} = 203$	$p_{\text{NaOH}} = 675$	$9,7 \cdot 10^{-3}$	5,2
4,1	(5)	$c_{\text{NaBO}_2} = 0,3$	$p_{\text{NaBO}_2} = 0,4$	$7,7 \cdot 10^{-6}$	1,8
5,1	(5)	$c_{\text{NaBO}_2} = 0,1$	$p_{\text{NaBO}_2} = 0,13$	$2,5 \cdot 10^{-6}$	1,4
6,1	(6)	$c_{\text{PbO}} = 0,09$	$p_{\text{PbO}} = 7$	$2,3 \cdot 10^{-4}$	2,1

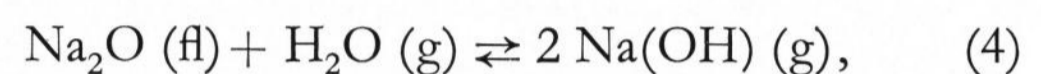
bestimmend, da experimentell, u. a. von Hildenbrand und Murad [13], gezeigt wurde, daß Na<sub>2</sub>O in der Gasphase weitgehend dissoziiert ist. Die thermodynamischen Daten für die Komponenten der Gleichung (2) sind tabellarisch erfaßt. Für 1473 K beträgt die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta G = +189$  kJ/mol, und für 1723 K  $\Delta G = +116$  kJ/mol. Damit wird es möglich, die sich einstellenden Gleichgewichtsdrücke über einer Na<sub>2</sub>O-haltigen Schmelze zu berechnen unter Berücksichtigung der vorgegebenen Atmosphäre. Solche Werte enthält Tabelle 3, wobei jeweils die flüssige Komponente entsprechend ihrer Konzentration eingesetzt und die Gasatmosphäre variiert wurden.

Diese Drücke kann man zur Berechnung der Verdampfungsgeschwindigkeit nach Gleichung (1) verwenden. Setzt man in dieser Gleichung  $k = 2 \cdot 10^{-3}$ , dann ergibt sich pro Flächeneinheit

$$\frac{dm}{dt} = 8,75 \cdot 10^{-5} \cdot p \cdot \sqrt{\frac{M}{T}} \text{ g/(s} \cdot \text{cm}^2\text{)}, \quad (3)$$

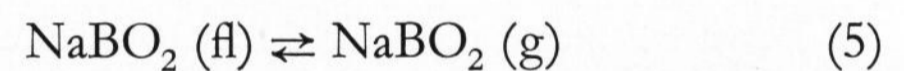
wenn man  $p$  in mbar einsetzt. Die danach ermittelten Werte sind für einige Versuche ebenfalls in Tabelle 3 enthalten. Man erkennt sofort, daß die so berechneten Werte wesentlich höher als die experimentellen Werte der Tabelle 2 liegen, was quantitativ durch die Verhältnisse in der letzten Spalte der Tabelle 3 ausgedrückt werden kann. Die Ursache dafür kann in anderen  $k$ -Werten liegen, aber es ist unwahrscheinlich, daß sich  $k$  um mehrere Größenordnungen ändern soll. Es ist wahrscheinlicher, daß die verdampfenden Komponenten in der Glasschmelze nicht so vorliegen, daß mit einem Aktivitätskoeffizienten = 1 gerechnet werden kann, wie für Tabelle 3 geschehen, sondern die an Stelle der Konzentration zu verwendenden Aktivitäten werden wesentlich kleiner sein. Zu dem gleichen Schluß sind kürzlich auch Sanders und Haller [14] gekommen, die aus Verdampfungsmessungen an Natriumsilicatglasschmelzen Na<sub>2</sub>O-Aktivitäten in der Größenordnung von  $10^{-8}$  abschätzten. (Bei diesen Messungen wurde auch eine Zunahme der Verdampfung proportional der Wurzel von  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  gefunden.)

Bisher ist es nur möglich, an Hand der thermodynamischen Daten Tendenzen zu erkennen. Damit wird verständlich, daß nach Gleichung (2) die Zugabe von Sauerstoff zur Atmosphäre die Verdampfung reduziert. Der starke H<sub>2</sub>O-Dampf-Einfluß bei den Sodagläsern beruht auf der Reaktion zum Hydroxid nach

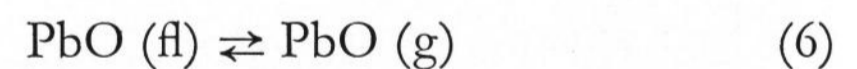


wofür die Thermodynamik für 1473 K eine freie Reaktionsenthalpie von  $\Delta G = -24,7$  kJ/mol und für 1723 K von  $\Delta G = -60,3$  kJ/mol liefert, d. h., das Gleichgewicht liegt ganz auf der rechten Seite. Nach Tabelle 3 müßte sich unter den gemachten Annahmen über der Glasschmelze beim Versuch Nr. 1,3 ein NaOH-Druck von über 2 bar einstellen, und bereits ein  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 86$  mbar genügt für einen  $p_{\text{NaOH}}$  von einer Atmosphäre. Auch hier bewirken die geringeren Aktivitäten die tatsächlich viel kleineren Verdampfungsgeschwindigkeiten.

Bei den Borosilicatgläsern ist bekannt, daß aus den Schmelzen bevorzugt NaBO<sub>2</sub> nach



verdampft, wofür bei 1373 K die freie Enthalpie  $\Delta G = +76,2$  kJ/mol beträgt. Dieser Wert ist zwar stark positiv, aber es bildet sich noch ein merkbarer Dampfdruck aus, der nach Tabelle 3 für die Gläser Nr. 4 und 5 zu berechneten Verdampfungsgeschwindigkeiten führt, die deutlich geringer als die der vorherigen Gläser sind. Das Experiment zeigt dagegen höhere Werte. Als Ursache kann man annehmen, daß bei diesen Glasschmelzen die Aktivitätskoeffizienten nicht so gering wie bei den bisher behandelten Glasschmelzen sind, was ähnlich auch für das Bleiglas Nr. 6 gilt, bei dem nach

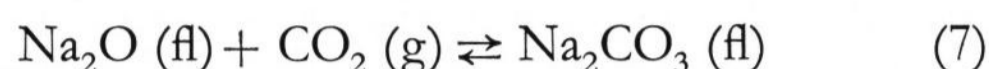


ebenfalls eine direkte Verdampfung einer Glaskomponente eintritt. Für letztere Reaktion beträgt bei 1523 K  $\Delta G = +32,2$  kJ/mol.

Ein Einfluß der Atmosphäre ist immer dann zu erwarten, wenn eine Reaktion mit einer günstigeren freien Enthalpie ablaufen kann. Mit H<sub>2</sub>O-Dampf sind solche Reaktionen mit PbO nicht bekannt, weshalb die Verdampfungsgeschwindigkeit nicht beeinflusst wird. Entsprechendes gilt für NaBO<sub>2</sub>, so daß man auch bei den beiden untersuchten Borosilicatgläsern keinen H<sub>2</sub>O-Dampf-Einfluß erwarten sollte. Dies trifft für das Glas Nr. 5 zu, aber nicht für das Glas Nr. 4, bei dem H<sub>2</sub>O-Dampf die Verdampfungsgeschwindigkeit erhöht. Bei diesem Glas haben Analysen der aufgefangenen verdampfenden Substanz ergeben, daß darin das Molverhältnis Na<sub>2</sub>O:B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1:0,8 ist, d. h., im Verhältnis zur Glaszusammensetzung verdampft mehr Na<sub>2</sub>O, das nach der Reaktionsgleichung (4) dem H<sub>2</sub>O-Dampf-Einfluß unterliegt. Beim Glas Nr. 5 ist der B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt

in der Schmelze höher, weshalb in der Dampfphase kein  $\text{Na}_2\text{O}$ -Überschuß vorhanden sein wird.

Während die Einflüsse von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf im Rahmen der bekannten Daten erklärbar sind, bereitet eine Deutung des Einflusses von  $\text{CO}_2$  auf die Verdampfung Schwierigkeiten. Nach Tabelle 2 macht sich  $\text{CO}_2$  auf die Verdampfung von Kalk-Natrongläsern kaum oder nicht bemerkbar, erhöht sie bei den Borosilicatgläsern und erniedrigt sie beim Bleiglas. Thermodynamische Daten für  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Dampf fehlen leider, aber die Reaktion



hat stark negative freie Enthalpien, die mit sinkender Temperatur noch negativer werden. Möglicherweise fördert daher bei den tieferen Temperaturen das sich intermediär bildende  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  die Verdampfung. Stabil ist  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sicher nicht; denn es setzt sich mit der silicatischen Schmelze wieder um zu einem Natriumsilicat +  $\text{CO}_2$ . Nicht geklärt werden kann damit jedoch das Ergebnis des Versuchs Nr. 6,4, der eine Behinderung der Verdampfung des Bleiglasses durch  $\text{CO}_2$  anzeigt.

Es muß weiteren Untersuchungen überlassen bleiben, den Mechanismus letzteren Versuchs aufzuklären. Auch bei den anderen Versuchen sind noch viele Fragen offen, da wichtige notwendige thermodynamische Daten fehlen. Dies betrifft vor allem die Aktivitäten der verdampfenden Komponenten in der Schmelze. Die obige Diskussion hat gezeigt, daß dann ein besseres Verständnis der Verdampfung möglich werden wird.

#### 4. Folgerungen für die Praxis — Zusammenfassung

Die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Werte stellen Maximalwerte für die Verdampfung bei den betreffenden Gläsern und Temperaturen dar. Es hat sich

dabei gezeigt, daß bei den Kalk-Natrongläsern und dem Bleiglas im untersuchten Bereich die Verdampfung direkt proportional der Zeit ist, woraus folgt, daß die verdampfenden Komponenten mindestens ebenso schnell an die Schmelzoberfläche transportiert werden wie sie verdampfen. Es kann daher nicht zu Inhomogenitäten kommen, die durch eine Verarmung der Schmelzoberfläche hervorgerufen werden, wenn man von den von Schaeffer und Sanders [15 und 16] angenommenen Oberflächenschichten im Nanometerbereich absieht.

Die Verdampfung wird immer dann von der Ofenatmosphäre beeinflusst, wenn die verdampfenden Komponenten mit der Gasphase reagieren können. Das tritt besonders bei den Kalk-Natrongläsern mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf ein, wodurch die Verdampfung wesentlich erhöht wird. Dieselbe Erscheinung ist auch bei einigen Borosilicatgläsern zu beobachten, aber nicht bei solchen Borosilicatgläsern, aus denen im wesentlichen nur  $\text{NaBO}_2$  verdampft. Es ist daher möglich, durch Variation der Zusammensetzung den Einfluß der Ofenatmosphäre zu verringern.

Mit Hilfe der Thermodynamik ist es möglich, einige der Meßergebnisse qualitativ zu deuten. Quantitative Aussagen sind erst dann zu erwarten, wenn weitere Daten, insbesondere über die Aktivitäten der verdampfenden Komponenten, zur Verfügung stehen werden.

Der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), und der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, sei auch an dieser Stelle bestens für die finanzielle Unterstützung gedankt.

Der Dank der Autoren gilt ferner Herrn D. Schirdewahn für die sorgfältige Durchführung der Messungen sowie den Herren Dipl.-Min. K. Krumbholz und Dr. H.-J. Hoffmann für die zeitweise Betreuung dieser Arbeit.

#### 5. Literatur

- [1] Angenot, P.: La volatilisation de composants du verre. In: Congrès Internat. Chim. ind. **27** (1954) S. 78–82.
- [2] Dietzel, A. und Merker, L.: Entstehung von Inhomogenitäten in der Glasschmelze durch Verdampfung einzelner Glasbestandteile. I. Glastechn. Ber. **30** (1957) S. 134–138.
- [3] Weyl, W. A.: Volatility of glass components from the melt. Canad. ceram. Soc. J. **37** (1968) Nr. 19, S. 19–24. [Ref. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 521.]
- [4] Barlow, D. F.: Volatilisation of fluorides, borates, and arsenic from glass. In: VII<sup>e</sup> Congrès Internat. Verre, Bruxelles, 1965. C. r. I.2/19. S. 1–14. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 208.]
- [5] Holá, M.; Matoušek, J. und Hlaváč, J.: Volatilization of  $\text{Na}_2\text{O}$  from molten sodium disilicate. Silikáty **18** (1974) S. 209–215. [Ref. Glastechn. Ber. **48** (1975) 75R0632.]
- [6] Terai, R. und Ueno, T.: Volatilization of components from glasses containing high lead oxide at high temperature. J. ceram. Assoc. Japan **74** (1966) S. 283–295.
- [7] Ehrig, R.: Zum Problem der Oberflächenverdampfung aus Alkaliborosilikatglasschmelzen. Silikattechn. **24** (1973) S. 296–298. [Ref. Glastechn. Ber. **47** (1974) 74R1026.]
- [8] Matoušek, J. und Hlaváč, J.: Verdampfung flüchtiger Bestandteile aus Silicatgläsern. (Orig. tschech.) Sklár a Keram. **24** (1974) S. 258–262. [Ref. Glastechn. Ber. **48** (1975) 75R0631.]
- [9] Cable, M.; Apak, C. und Chaudhry, M. A.: The kinetics of volatilization from lead glasses. Glastechn. Ber. **48** (1975) S. 1–11.
- [10] Cable, M.; Apak, C. und Chaudhry, M. A.: The kinetics of volatilization of soda from sodium silicate melts. Glastechn. Ber. **48** (1975) S. 127–134.
- [11] Kröger, C. und Stratmann, J.: Dampf- und Zersetzungsdrucke einiger an der Glasschmelze beteiligter Alkaliverbindungen. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 311–320.
- [12] Kröger, C. und Sörström, L.: Dampfdruck von Silicatgläsern und deren Bestandteilen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 313–322.
- [13] Hildenbrand, D. L. und Murad, E.: Dissociation energy of  $\text{NaO(g)}$  and the heat of atomization of  $\text{Na}_2\text{O(g)}$ . J. chem. Phys. **53** (1970) S. 3403–3408.
- [14] Sanders, D. M. und Haller, W. K.: Effect of water vapor on sodium vaporization from two silica-based glasses. J. Amer. ceram. Soc. **60** (1977) Nr. 3–4, S. 138–141.
- [15] Schaeffer, H. A. und Sanders, D. M.: Verdampfungsvorgänge an einem  $\text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2$ -Glas. Glastechn. Ber. **49** (1976) Nr. 5, S. 95–102.
- [16] Sanders, D. M. und Schaeffer, H. A.: Reactive vaporization of soda-lime-silica glass melts. J. Amer. ceram. Soc. **59** (1976) Nr. 3–4, S. 96–101.