

DK 666.127.002.8; 666.127.004.8; 666.11.016.2; 666.119.22; 666.1.031.13; 666.1.031.15; 539.215.2

Einfluß von Scherbenzusätzen auf die Homogenität und Läuterung von Glasschmelzen¹⁾

Von Herbert Goerk²⁾, Gerd Georg Waldecker und Horst Scholze, Würzburg

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

(Eingegangen am 13. August 1980)

Die im Labormaßstab durchgeführten Untersuchungen zeigten als wichtiges Ergebnis, daß Zusätze von Eigenscherven, also Scherven einer der Schmelze vergleichbaren und gleichmäßigen Zusammensetzung, auch in hohen Anteilen keine Bildung von ausgeprägten Schlieren verursachen. Der Scherbengröße kommt im untersuchten Bereich keine Bedeutung zu; auf die Praxis übertragen gilt dies für Scherven einer Größe von mehreren Millimetern bis zu mehreren Zentimetern. Auch wiederholtes Durchnässen, z. B. während einer Freilagerung der Scherven, hat auf die Qualität der Schmelze keinen schädlichen Einfluß. Fremdscherbenzusätze mit Abweichungen ihrer chemischen Zusammensetzung im Rahmen der in deutschen Hohlglaswerken verwendeten Weißglasversätze erschweren die Homogenisierung,

sind aber auch in höheren Anteilen einsatzfähig. Scherven gänzlich anderer Zusammensetzung können bereits in sehr geringen Anteilen ausgeprägte Schlieren verursachen. Für die quantitative Auswertung des Homogenitätszustandes der Meßproben erwies sich die automatische Bildanalyse als präzise und aussagekräftige Methode. Sie wurde der Forderung nach Differenzierung zwischen ausgeprägten und feinen Schlieren gerecht, was ein wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten integrierenden Methoden ist. Der Läutervorgang erleidet durch hohe Schervenanteile in seinen Anfangsphasen eine Verzögerung. Dieser kommt jedoch in der Praxis kaum eine Bedeutung zu, um so mehr, als in der Regel mit Läutermitteln gefahren wird. Läutermittel beschleunigen wirkungsvoll den Läuterablauf, in noch erhöhtem Maße bei Zusatz eines Reduktionsmittels.

Influence of cullet additions on the homogeneity and refining of glass melts

Laboratory scale investigations have shown that additions of factory cullet to a melt of comparable and equivalent composition, even in high proportions, does not lead to the formation of bad cord. In the range investigated cullet size showed no effect; carried over into full scale practice this holds for sizes from some millimeters to many centimeters. Repeated soaking, for example by storing in the open, also had no adverse influence. Foreign cullet additions covering the range of compositions used by German manufacturers of colourless containers make homogenizing more difficult but they may be used even in higher

proportions. Only very small additions of cullet of completely different composition are needed to produce marked cord. Quantitative evaluation of homogeneity was done by a precise and powerful automatic image analysis method. It has important advantages over the well known integrated methods for distinguishing between pronounced and fine cord. High proportions of cullet adversely affect the initial states of refining but this is of little practical importance because it can usually be cured by use of refining agent. Refining agent considerably accelerates the rate of refining especially if a reducing agent is used.

Influence de l'addition de calcin sur l'homogénéité et l'affinage de fontes de verre

Le résultat important des études effectuées à l'échelle du laboratoire est que l'addition de calcin indigène, c'est-à-dire de composition comparable et homogène à celle de la fonte, même à des teneurs élevées, ne produit pas de stries prononcées. La granulométrie du calcin ne joue aucun rôle dans le domaine étudié; transposé à l'échelle industrielle, cela correspond à un calcin de granulométrie comprise entre quelques millimètres et quelques centimètres. Un mouillage répété comme c'est le cas du stockage hors abri n'exerce pas d'influence dommageable sur la qualité de la fonte. Le calcin étranger avec des différences de composition dans le cadre des compositions de verres blancs utilisées dans l'industrie allemande du verre creux, rend l'homogénéisation plus difficile

mais peut être employé à des teneurs élevées. Du calcin de composition chimique très différente peut, même à de faibles teneurs, être la cause de stries prononcées. Pour l'évaluation quantitative de l'homogénéité des échantillons, la technique d'analyse automatique des images s'est révélée précise et en mesure de fournir de nombreux renseignements. Elle est à même de différencier les stries prononcées des stries fines, ce qui est un avantage essentiel par rapport aux méthodes par intégration. L'affinage est retardé à ses débuts lorsqu'on utilise des teneurs élevées en calcin. Mais ceci n'a pas beaucoup d'importance dans la pratique d'autant plus que l'on utilise en général un affinant. Ce dernier accélère activement l'affinage et encore plus lorsqu'on utilise un réducteur.

In der Glaserzeugung war es seit jeher üblich, dem Glasrohstoffgemenge einen Anteil Scherven zuzufügen, da diese bei der Herstellung bzw. der Weiterverarbeitung des Glases anfallen und genutzt werden sollten. Diese Anteile bestanden im wesentlichen aus werkseigenen Scherven und hielten sich in Grenzen von 15 bis 35 %. Durch die organisierte und inzwischen gut funktionierende Altglassammlung stehen der Erzeugung von Behälterglas heute Scher-

ben in viel größeren Mengen zur Verfügung. Diese stellen allerdings ein Gemisch mehr oder weniger uneinheitlicher Scherven dar, die einer Aufbereitung

¹⁾ Unter dem Titel „Verfahren zur Charakterisierung von Schlieren zur Untersuchung des Einflusses von Scherven bei der Glasschmelze“ auszugsweise vorgetragen von G. G. Waldecker auf der 54. Glastechnischen Tagung am 13. Mai 1980 in Aachen.

²⁾ Jetzt: Schwangau-Waltenhofen.

durch Reinigen, Brechen und eventuell Farbsortieren bedürfen. Trotz des Aufwandes für die Sammlung und Aufbereitung ist die Glasindustrie bereit, Scherben in weit höherem Ausmaß, in Anteilen von 40 bis 100 %, einzusetzen. Die Gründe dafür sind folgende: Der Einsatz von Scherben ist volkswirtschaftlich von Bedeutung. Er erlaubt, wertvolle Rohstoffe, vor allem Soda, aber auch Dolomit, Kalk und Sand, einzusparen. Diese müssen nicht mehr hergestellt oder abgebaut, aufbereitet, transportiert und im Glaswerk manipuliert werden.

Die Scherbenschmelze ermöglicht Einsparungen an Energie. Die überwiegend endothermen Reaktionen zur Glasbildung sind bereits vorweggenommen, so daß der theoretische Wärmebedarf im Vergleich zu einer reinen Gemengesmelze bis etwa ein Drittel niedriger liegt. Scherben können auch im Vergleich zum Rohstoffgemenge billiger sein. Ob Einsparungen möglich sind, hängt von den örtlichen Gegebenheiten, im Einzelfall vor allem von den Kosten für den Rohstofftransport und für die Aufbereitung der Scherben, ab.

1. Problemstellung

Mit dem Einsatz von Scherben beschäftigen sich vor allem ältere Arbeiten [1 bis 5]. Übereinstimmend mit den Erfahrungen aus der Praxis kann gelten, daß sogenannte Eigenschерben, dem Glasrohstoffgemenge in Anteilen bis zu etwa 40 % zugesetzt, das Einschmelzen erleichtern. Eigenschерben besitzen eine der Schmelze vergleichbare und gleichmäßige Zusammensetzung. Ein höherer Zusatz von Eigenschерben, 40 bis über 90 %, wird unterschiedlich beurteilt. Das Schmelzverhalten der Wanne soll an Stabilität verlieren, es wird von Schwierigkeiten bei der Verarbeitung des Glases und von Verminderung seiner mechanischen Festigkeit berichtet, wobei der Begriff „Sprödigkeit“ des Glases auftaucht.

Eine Präzisierung des Begriffs „Sprödigkeit“ wird nicht gegeben. In einer älteren Arbeit beschreibt Ruß [6] die Sprödigkeit als eine Minderung der Widerstandsfähigkeit des Glases gegen Druck- und Stoßbeanspruchung und gegen jähen Temperaturwechsel. Labormäßig wird gezeigt, daß diese Qualitätseinbuße durch eine Zunahme der Schlierigkeit des Glases, also einen verminderten Homogenitätsgrad, bedingt ist, dessen Ursache wie folgt erklärt wird: Scherben benötigen zu ihrem „Auftauen“ im Vergleich zu einer Gemengesmelze eine geringere Menge Wärme, da keine Schmelzreaktionen mehr ablaufen. Scherben vermindern die Menge neu einzuschmelzenden Glases und wirken somit schmelzfördernd. Hohe Scherbenanteile können aber nicht mehr vom Gemenge umfaßt werden, und die geringeren Mengen freierwandler Gase reichen nicht aus, die Schmelze wirksam durchzuarbeiten, zu homogenisieren und zu läutern. Baltă und Stoicănescu [7] beobachteten sogar eine Erniedrigung der Biegefestigkeit, eine Zunahme von

Mikrorissen und eine Abnahme der Dichte schon bei Scherbenanteilen von 10 bis 40 %, die bislang als vorteilhaft galten. Im Gegensatz dazu fand Shelyubskii [8] auf Grund von Schmelzversuchen in einer kleinen Tageswanne wichtige physikalische, insbesondere die mechanischen, Eigenschaften des Glases als unabhängig von der Höhe des Scherbenzusatzes.

Von anderer Seite wurden als die Qualität vermindernde Ursachen auch strukturelle Veränderungen vermutet, die mit dem Schmelzalter in Verbindung stehen. Klein [9 und 10] wies auf die Abnahme des Gasgehaltes des Glases bei ansteigendem Schmelzalter hin; letzteres erhöht sich mit wachsenden Scherbenanteilen. Rindone [11 und 12] beobachtete gewisse Strukturveränderungen des Glases bei höherem Schmelzalter. Danach wäre vorstellbar, daß zwischen benachbarten Bereichen unterschiedlicher Schmelzvergangenheit des Glases Mikroinhomogenitäten auftreten, welche die Glaseigenschaften zu beeinträchtigen vermögen.

Als Beitrag zum unterschiedlichen Einschmelzverhalten von Scherben gegenüber Rohstoffgemenge stellten Manring und Conroy [13] durch Untersuchungen im Hochtemperaturmikroskop fest, daß eine reine Sodaschmelze mit dem Glasschmelzsand heftig unter Bildung von Metasilicaten reagiert, sich bei Anwesenheit von Scherben aber bevorzugt diesen zuwendet. Die Bildung von Metasilicaten und das Auflösen der restlichen Sandkörner in der Schmelze werden dadurch verzögert, ein Anlaß zum längeren Verbleiben von Inhomogenitäten.

Diese und andere Arbeiten begründen eine Minderung der Glasqualität durch hohe Scherbenanteile. Sie lassen somit Bedenken gegen ihren Einsatz im praktischen Betrieb berechtigt erscheinen. Diese können auch nicht durch Beispiele ausgeräumt werden, nach welchen schon vor Jahren hohe Scherbenzusätze, 50 bis 90 %, unter Beobachtung besonderer Vorsichtsmaßnahmen ohne Qualitätseinbußen verwendet wurden [14 und 15]. In Ausnahmefällen wurden auch reine Scherbenschmelzen ohne Gemengezusatz im betrieblichen Maßstab mit befriedigendem Ergebnis gefahren [16 bis 18]. In den letzten Jahren sind einige bedeutende Behälter- und Wirtschaftsglaswerke mit Erfolg auf den ständigen Einsatz hoher Scherbenanteile übergegangen [19 und 20]. Die guten Betriebsergebnisse könnten jedoch auf die Schmelzfähigkeit der Wannen, vor allem auf ihr hohes Homogenisierungsvermögen, zurückzuführen sein. Sie geben keinen eindeutigen Aufschluß über den Einfluß von Scherbenzusätzen auf den Ablauf der Schmelzvorgänge und somit auf die Homogenität und Läuterung einer Glasschmelze.

Aus diesem Grunde wurde der Einfluß von Scherbenzusätzen auf die Homogenität und Läuterung von Glasschmelzen untersucht. Vor allem sollte geklärt werden,

- a) wie die Glasschmelze, insbesondere ihre Homogenität und ihre Läuterung, durch Scherbenzusätze – vor allem hohe – beeinflusst wird,
- b) ob die Qualität der Schmelze bei Einsatz hoher Scherbenanteile zurückgeht und gegebenenfalls aus welchem Grunde,
- c) welche Maßnahmen empfohlen werden können, um bei verschiedenen, auch hohen, Scherbenzusätzen ein qualitativ hochwertiges Glas erschmelzen zu können.

2. Versuchsbeschreibung

2.1. Lösungsweg

Für die Untersuchungen wurde folgender Lösungsweg vorgeschlagen und beschriftet: Die Versuchsschmelzen wurden im Labormaßstab in Platintiegeln in Mengen von etwa 100 g durchgeführt. Ausgehend von der Arbeitshypothese, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Scherben vor allem die Homogenität und die Läuterung beeinflussen, mußten diese gemessen werden.

Als Maß für den Homogenitätsgrad der Schmelzreguli galt ihre Schlierigkeit. Für eine erste Beurteilung dienten Schattenbilder. Für die quantitative Auswertung der Schlierigkeit war die Entwicklung einer geeigneten Meßtechnik erforderlich, die es erlaubt, zwischen ausgeprägten und feinen Schlieren zu differenzieren. Dies erschien notwendig, da anzunehmen ist, daß die mechanischen Eigenschaften eines Glaserzeugnisses durch eine ausgeprägte Schliere stärker beeinflusst werden können als durch eine Mehrzahl feiner. Das resultierende Verfahren ist die quantitative Auswertung der optischen Verzerrung von Musterrasterbildern mit Hilfe einer rechnergestützten Bildanalyse (siehe Abschnitt 3.).

Zur Beurteilung des Läuterverhaltens wurden die unter definierten Bedingungen in einem Testvolumen verbliebenen Bläschen herangezogen. Für ihre qualitative Auswertung dienten Dunkelfeldaufnahmen, zu ihrer Bestimmung durch Zählung wurde eine Stereolupe verwendet (Abschnitt 2.3. und 4.).

Gegen die Durchführung von Tiegelschmelzen könnte eingewendet werden, daß die untersuchten Mengen um Größenordnungen kleiner sind als der Inhalt kontinuierlicher Glasschmelzwannen. Außerdem sind im Tiegel Glasströmungen nur in einem für die Homogenisierung vernachlässigbar geringen Ausmaß vorhanden, während ihre Mitwirkung in Wannenöfen außer Diskussion steht. Trotzdem ist es allgemein üblich, den Einfluß verschiedener technologischer Parameter, wie Änderungen der Glaszusammensetzung, des Zusatzes von Läuter- oder Entfärbungsmitteln u. a., vorab in Tiegelschmelzen zu untersuchen und die Ergebnisse dann mit aller Vorsicht auf die Wanne zu übertragen. Der in der Tiegelschmelze ermittelte Einfluß wird in der Wanne zumindest qualitativ in gleichem Sinne wirksam. Lyle

[21 und 22] ging noch einen Schritt weiter. Er setzte die Übertragbarkeit der Ergebnisse einer Laborschmelze als erwiesenes Erkenntnisgut voraus und versuchte eine Quantifizierung der Übertragungsbedingungen. Er schlug mathematische Beziehungen für die Übertragung von Parametern der Laborversuche auf Schmelzwannen vor. Bei Strömungsuntersuchungen mit markierten Rohstoffgemenge- oder Glasposten, z. B. unter Verwendung von fluoreszierenden Stoffen wie CeO_2 [23], wurde immer wieder festgestellt, daß sich die markierten Anteile nicht einfach mit der Glasschmelze vermischen. Sie bleiben im Gegenteil in der Schmelze und im Erzeugnis, wenn auch durch die Glasströmungen deformiert, zumindest in Teilstücken erhalten. Der Grund ist, daß die Wannenströmungen in viel größeren Bereichen wirken, während die Homogenisierung in viel kleineren Volumina stattfindet. Eine Tiegelschmelze ist ein vergleichbarer Bereich, der ebenso wie die gesamte Schmelze in gleichem Maße sensibel auf alle Einflußgrößen reagiert. Sie ist somit fähig, Schmelzvorgänge zu simulieren.

2.2. Versuchsschmelzen

Für die Untersuchungen diente als Grundglas ein typisches Weißhohlglas der Zusammensetzung (Massengehalt in %) 74 SiO_2 ; 1 Al_2O_3 ; 11 CaO ; 1 MgO ; 13 Na_2O , die als p.a.-Oxide, -Carbonate bzw. als Dörentrupe Quarzsand eingeführt wurden. Um der betrieblichen Praxis in der Behälterglaserzeugung Rechnung zu tragen, wurde alternativ ein Läutermittel, Na_2SO_4 , in einer Menge zugesetzt, daß 0,5 % Na_2O (Massengehalt) in das Glas als Sulfat eingeführt wurden.

Die Scherben wurden in besonderen Schmelzen unter sonst gleichen technologischen Bedingungen hergestellt. Ihre Größe betrug 1 bis 2 mm. In der betrieblichen Praxis werden Scherben einer Größe von mehreren Millimetern bis mehreren Zentimetern verwendet, d. h. etwa 100mal gröber als die Rohstoffe. Dieses Verhältnis wurde annähernd auch für die Bedingungen der Tiegelschmelzen gewahrt.

Für die anstehenden Serienversuche wurden die Scherben dem Gemenge grob zugemischt. Diese Vorgehensweise entspricht im wesentlichen der betrieblichen Praxis. In der Behälterglaserzeugung werden in der Mehrzahl der Fälle die Scherben über das Gemenge auf einen Bandförderer geschichtet und während des Einfüllens in den Aufgabebehälter der Einlegemaschine mit dem Gemenge grob vermischt.

Als Schmelzgefäße für die Versuchsserien dienten Platintiegel mit einem Fassungsvermögen von etwa 200 g Glas. Das Rohstoffgemenge mit oder ohne Scherbenzusatz wurde in nur einer Einlage niedergeschmolzen. Verwendet wurde ein elektrisch beheizter, mit Mosilit-Widerstandsstäben bestückter Ofen. Die Schmelztemperatur betrug 1450 °C.

Für die Beurteilung des Einflusses von Scherbenzusätzen auf die Homogenität wurde eine Schmelzzeit von 16 h gewählt. Diese ist im Hinblick auf übliche Behälterglaswannen durchaus realistisch. Nach noch längeren Schmelzzeiten war der Homogenisierungsprozeß bereits so weit fortgeschritten, daß der gesuchte Effekt zu wenig markant in Erscheinung trat.

Für eine Beurteilung des Einflusses von Scherbenzusätzen auf die Läuterung waren sehr viel kürzere Schmelzzeiten zu wählen, sollte der Läuterfortschritt in seinen aufschlußreichsten Phasen erfaßt werden. Es boten sich Schmelzzeiten von 1 bis 2 h an.

2.3. Vorbereitung der Meßproben

Die für die Auswertung bestimmten Meßproben müssen den Homogenitäts- und Läuterzustand der Versuchsschmelzen getreu wiedergeben. Dazu müssen die Schmelzreguli zunächst unversehrt dem Platintiegel entnommen werden, wozu man nach der vorgegebenen Schmelzzeit den Tiegel aus dem Schmelzofen nimmt und bis auf etwa 700 °C bis zur Dunkelrotglut abkühlen läßt. Dann wird er kurzzeitig in Wasser eingetaucht. Nach dem Herausnehmen wird die abgekühlte Tiegelwand von innen her wieder erwärmt, wobei sich das Platin stärker ausdehnt und vom Glas löst, so daß der Regulus als Ganzes ausgestülpt werden kann. Nach einer Feinkühlung wurde aus dem Regulus eine Platte ausgeschnitten, deren Oberflächen fein geschliffen und poliert wurden. Die Dicke dieser Proben betrug 5,0 mm.

Die wie beschrieben vorbereiteten Meßproben dienen zunächst für schlierenoptische Aufnahmen zu einer qualitativen Beurteilung der Homogenität, vor allem aber zur quantitativen Auswertung mit Hilfe der Bildanalyse. Sie wurden auch für Dunkelfeldaufnahmen zur qualitativen Bewertung der Läuterung

verwendet. Zu deren quantitativer Auswertung erwiesen sich Meßproben mit einer Dicke von nur etwa 1 mm als vorteilhaft.

3. Quantitatives Schlierenmeßverfahren

3.1. Vorbemerkung

Für die Charakterisierung der Schlierigkeit der Meßproben wurde eine quantitative Methode gesucht. Das einfachste Verfahren zur Beurteilung der Homogenität eines Glases ist die direkte Beobachtung seiner Abbildungsqualität. Die überwiegende Zahl der bekannten Schlierenmeßverfahren benutzt diese Grundidee, wobei man eine mittlere Homogenität mißt und nicht zwischen einer ausgeprägten und vielen feinen Schlieren unterscheiden kann. Genau diese Unterscheidung aber ist wichtig.

3.2. Meßverfahren

Das neuentwickelte Verfahren beruht ebenfalls auf einer Messung der Abbildungsqualität, wobei ein Raster aus gleichgroßen Kreispunkten durch eine zu untersuchende Probenscheibe abgebildet wird. Je nach Schlierigkeit der Probe werden die ursprünglich gleichgroßen Rasterpunkte verzerrt, was Punkt für Punkt gemessen wird.

Bild 1 zeigt in einem Blockschema den prinzipiellen Aufbau: Ein Eich- oder Punktraster wird im Durchlicht mit einem Mikroskop betrachtet. Die zwischen Mikroskopobjektiv und Raster eingebrachte zu untersuchende Probenscheibe stört die Abbildung. Eine Fernsehkamera überträgt das Mikroskopbild auf den Bildschirm des Bildanalysencomputers Quantimet 720. Die beobachtete Verzerrung des Eichrasters wird durch den Bildanalysencomputer in quantifizierbare Information umgesetzt. Das Fernsehbild wird elektronisch verarbeitet, und die Ergebnisse werden einem Tischrechner zugeführt.

Meßgröße ist die Fläche der Rasterpunkte. Hierbei wird die größte Empfindlichkeit der Methode erreicht, da die Lineardimensionen quadratisch in die Flächengleichungen eingehen. Ausgewertet wird die differentielle Flächengrößenverteilung.

Bei einem optischen Glas ist es unerheblich, wie groß der bei einer Messung erfaßte Bereich ist. Bei schlierigen Proben ist das anders. Für die Untersuchung von Probenscheiben hat es sich bewährt, eine Probe durch mehrere kleine sich berührende Einzelmeßfelder zu charakterisieren. Untersucht wurden 20 sich berührende und in drei Reihen übereinander angeordnete Einzelfelder. Für jedes Einzelfeld von $(3 \times 4) \text{ mm}^2$ gewinnt man eine Flächengrößenverteilungskurve der Rasterpunkte. Die reine Meßzeit für solch ein Einzelfeld beträgt 10 s. Etwa die 10fache Zeit benötigt man zum Ausdrucken der Ergebnisse. Anschließend wird die Probe verschoben und das

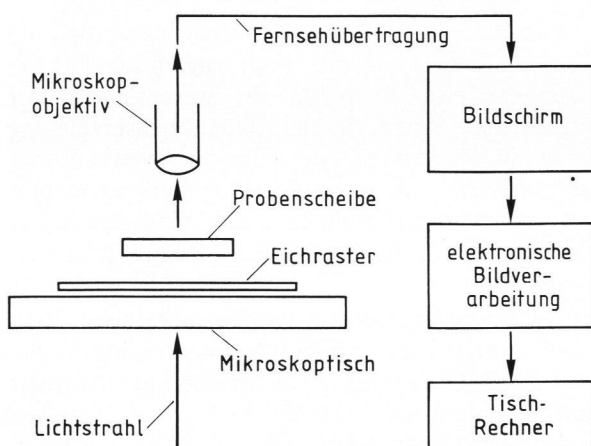
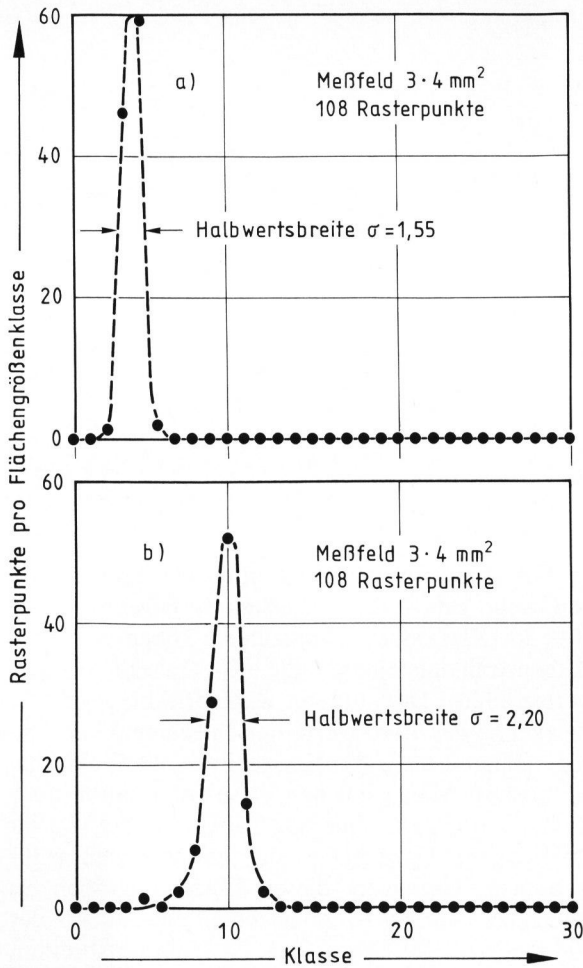


Bild 1. Prinzipische Skizze des Schlierenverfahrens mit Bildanalysencomputer Quantimet.



Bilder 2a und b. Bildanalyse der Abbildung eines Rasters durch
 a) optisches Glas, b) Tafelglas.

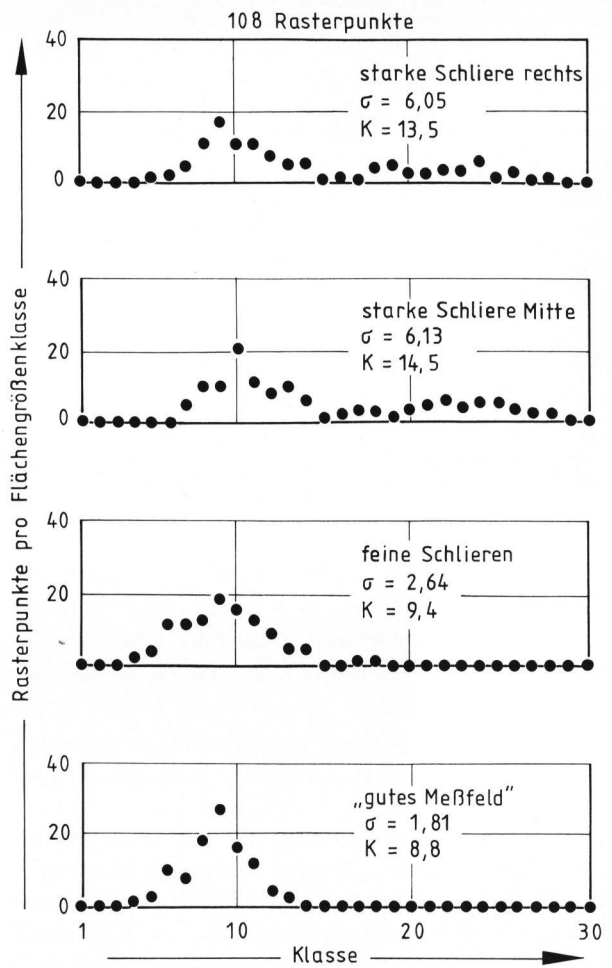


Bild 3. Bildanalyse der Abbildung verschiedener Schlierentypen.

nächste Feld gemessen. Raster und Optik sind dabei ortsfest. Der Arbeitsabstand beträgt zwischen 10 und 55 mm, die Objektivvergrößerung 2,5. Eine Probenscheibe ist in 40 min vollständig ausgemessen. Die Wahl des auszumessenden Bereichs im Mittelteil der Probenscheibe hat auch den Grund, eventuelle Effekte der Tiegelwand auszuschneiden.

Als Raster wurden handelsübliche Druckklichscheefolien verwendet. Bewährt haben sich solche, bei denen die Rasterpunkte Durchmesser von 150 µm haben; in ein Einzelfeld fallen dann 108 Punkte, die ganze Probenscheibe wird also an 2160 Stellen auf ihre Abbildungsqualität untersucht. Wird z. B. ein optisches Glas gemessen, so sind bei einer einwandfreien Abbildung alle Rasterpunkte in derselben Größenklasse zu erwarten. Bild 2a zeigt das Ergebnis. Im wesentlichen sind die Flächengrößenklassen 4 und 5 besetzt. Das hat seinen Grund darin, daß die Abbildung durch das Fernsehübertragungssystem nicht ganz ideal ist. Gestrichelt eingezeichnet ist eine berechnete Anpassungskurve, eine Gaußkurve. Als Meßgröße für die so angepaßte Verteilung wird die Halbwertsbreite σ verwendet, im Beispiel beträgt sie

1,55. Der Tischrechner berechnet auch noch die Lage des Maximums der Anpassungskurve, im Beispiel zwischen den Klassen 4 und 5.

Bild 2b zeigt die Bildanalyse der Abbildung durch ein Tafelglas. Für das Auge ist im Beobachtungsmikroskop diese Abbildung noch einwandfrei. Gestrichelt wieder die Anpassungskurve. Die Verteilung ist breiter geworden, σ ist jetzt 2,2. Das heißt, die Punkte werden jetzt in ihren Flächen unterschiedlich groß abgebildet. Es ist auch zu erkennen, daß sich die Verteilung zu größeren Klassen verschiebt, das Maximum liegt etwa bei Klasse 10. Dies bedeutet, daß die Punkte alle etwas größer, d. h. unschärfer, abgebildet werden.

Wesentlich für die Qualität der Messung ist die Gleichmäßigkeit der Rasterpunkte. Außerdem ist eine homogene Ausleuchtung des Meßfeldes wichtig; hierauf reagiert der Bildanalysencomputer sehr empfindlich.

Ein Rasterpunkt, der durch eine schlierige Stelle des untersuchten Feldes abgebildet wird, wird verzerrt werden, durch eine feine Schliere nur wenig,

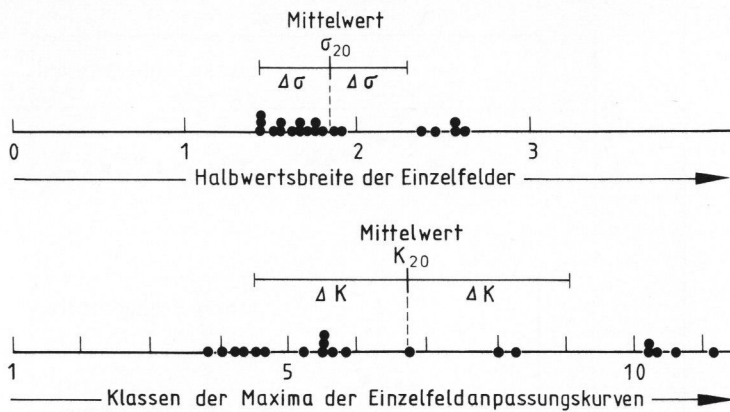


Bild 4. Auswertung der bildanalytischen Ergebnisse einer Tiegelschmelze mit 20 % Fremdscherben.

durch eine gröbere Schliere stärker. Je nach der „Dicke“ der Schliere, d. h. nach dem von ihr bedeckten Flächenbereich, wird eine unterschiedliche Anzahl von Rasterpunkten von dieser Verzerrung erfaßt.

In Bild 3 ist für ein Glas mit einer einzelnen starken Schliere die dazugehörige Verteilungskurve ganz oben wiedergegeben. Durch die starke Schliere sind jetzt auch hohe Klassen bis zur Klasse 30 besetzt. Die Halbwertsbreite σ beträgt jetzt ungefähr 6, mit K ist die Klassennummer des Maximums der Anpassungskurve angegeben; sie liegt bei 13,5. Verschiebt man nun die Probe und damit die Schliere derart, daß sie in einen anderen Teil des Meßfelds zu liegen kommt, so ergibt sich die Meßkurve unmittelbar darunter. Sie ist im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit der obersten Kurve. Im allgemeinen ist der Fehler der Messung $< 15\%$ und im wesentlichen bestimmt durch die Fluktuationen des Bildanalysencomputers.

Es wurde nun versucht, die Inhomogenität, die durch diese starke Schliere erzeugt wurde, durch Rühren auf eine Fläche zu verteilen, die etwa einem Meßfeld entspricht. Am Bildschirm sind durch diese so erzeugten vielen feinen Schlieren keine Verzerrungen mehr sichtbar. Die Verteilungskurve reagiert aber recht deutlich darauf, wie man beim Vergleich der entsprechend bezeichneten Kurve mit den beiden oberen Verteilungen erkennt. Die Halbwertsbreite ist jetzt wesentlich kleiner, auch der Klassenwert der Anpassungskurve verschiebt sich zu kleineren Klassen. Ganz unten ist noch ein gutes Meßfeld desselben Glases abgebildet; hier ist die Halbwertsbreite wesentlich kleiner und der K -Wert vermindert.

3.3. Auswertung

Damit liegen für jedes der 20 Einzelmeßfelder zwei charakteristische Zahlenwerte vor, die die Schlierigkeit beschreiben.

Für eine Tiegelschmelze mit 20 % Fremdscherben zeigt Bild 4 die verdichteten Ergebnisse der 20×30 Klassenbesetzungszahlen: oben in einer Zahlenstrahldarstellung alle 20 Einzelwert-Halbwertsbreiten. Der untere Zahlenstrahl zeigt die Verteilung der 20 K -Werte der einzelnen Verteilungen. Damit ist die Probenscheibe vollständig charakterisiert. Man kann nun diese Information noch einmal verdichten, ohne daß dabei allzuviel von ihr verlorengeht. Dazu hat es sich bewährt, den arithmetischen Mittelwert dieser Einzelwertgrößen zu berechnen. In Bild 4 oben eingezeichnet ist der arithmetische Mittelwert der 20 Halbwertsbreiten, bezeichnet als σ_{20} , und an der unteren Verteilung der arithmetische Mittelwert K_{20} der 20 K -Werte. Wenn ein Glas schnell beschrieben werden soll, können diese Mittelwerte verwendet werden, z. B.: Kleine Werte von σ_{20} beschreiben ein im allgemeinen gutes Glas, große Werte ein schlechtes. Durch einen Doppelpfeil, ausgehend von σ_{20} , ist in Bild 4 noch die Standardabweichung $\Delta\sigma$ dieses Mittelwertes σ_{20} angegeben. Diese Größe $\Delta\sigma$ – in Bild 4 also die Pfeillänge – gibt an, wie gleichartig die Einzelfelder sind. Kleine Standardabweichung $\Delta\sigma$ heißt: Alle Felder sind relativ gleichmäßig gut oder auch gleichmäßig schlecht; große Standardabweichung $\Delta\sigma$ heißt: Die Meßfelder sind sehr unterschiedlich in ihrem Homogenitätsgrad. Die gleiche Diskussion kann nun für die Verteilung der K -Werte angestellt werden. Kleine K -Werte heißen: Das Glas bildet im allgemeinen recht scharf ab. Die Standardabweichung ΔK dieses Mittelwertes K_{20} gibt wieder an, wie gleichartig die verschiedenen Felder sind.

Es hat sich gezeigt, daß manchmal auf die Diskussion der Größen K , die die Lage des Maximums der Anpassungskurven beschreiben, verzichtet werden kann. Das heißt, eine Probenscheibe wird lediglich durch die Verteilung der Halbwertsbreiten charakterisiert, indem die Größen σ_{20} und $\Delta\sigma$ angewendet werden. Dies wird im folgenden benutzt werden.

4. Versuchsergebnisse und Folgerungen

4.1. Einfluß von Scherbenzusätzen auf die Homogenität einer Glasschmelze

Der Homogenitätsgrad einer Glasschmelze verbessert sich mit zunehmender Schmelzzeit. Diese wurde als Einflußgröße für eine erste Schmelzserie gewählt, vor allem um die Aussagekraft und Empfindlichkeit der Bildanalysenergebnisse und der Schattenbilder zu testen. Schmelzen ohne Scherbenzusätze wurden unter gleichen technologischen Bedingungen bei Schmelzzeiten von 4 bis 25 h durchgeführt. Die mit anwachsender Schmelzzeit sich verbessernde Glashomogenität ist auf Schattenbildern deutlich erkennbar. Markant wird diese Verbesserung des Homogenitätsgrades durch Absinken der Kenngrößen angezeigt. Bild 5 verdeutlicht den steilen Abfall der Werte für σ_{20} bis zu Schmelzzeiten von etwa 8 h und damit eine Zunahme der Glashomogenität. Bei längeren Schmelzzeiten ist die Verbesserung des Homogenitätsgrades vergleichsweise nur mehr gering. Gleichzeitig wird auch die Standardabweichung $\Delta\sigma$ klein. Dies deutet auf eine zunehmende Annäherung des Homogenitätsgrades der einzelnen Meßfelder hin.

Bei einer weiteren Schmelzserie wurde der Gehalt an Eigenscherbzusätzen von 0 über 20, 50 und 80 % bis zu einer reinen Scherbensmelze variiert. Die Eigenscherbzusätze zeigten keinen signifikanten Einfluß auf die Glashomogenität. Die Schattenbilder deuteten zwar bei Scherbenanteilen von 20 und 50 % auf eine geringfügige Verbesserung hin. Dieser Befund wurde jedoch durch die Ergebnisse der Bildanalyse nicht bestätigt. Die Werte für σ_{20} zeigten mit zunehmenden Scherbenanteilen eine schwach abfallende Tendenz, als Zeichen für eine, wenn auch nur geringfügige Verbesserung der Homogenität (siehe Tabelle 1). Auch die Werte der mit \pm angegebenen Standardabweichung, $\Delta\sigma$, vermindern sich; die Schmelze wird mit steigenden Scherbenanteilen innerlich immer gleichmäßiger und homogener. Eigenscherven verursachen also auch in hohen Anteilen keine Einbußen der Glashomogenität und schon gar nicht das Auftreten ausgeprägter Schlieren. Sie verbessern im Gegenteil, wenn auch nur geringfügig, die Homogenität einer Schmelze.

Läutermittelzusätze, z. B. von Na_2SO_4 , brachten erkennbare, aber nur geringfügige Verbesserungen des Homogenitätsgrades. Sulfat wird als wirksames Läutermittel für Kalk-Natronsilicatgläser geschätzt, es fördert auch die Homogenisierung, wenn auch nur in vergleichsweise geringerem Maße [24]. Bis vierfach erhöhte Läutermittelzusätze bewirkten keine weitere Steigerung der Homogenität mehr.

Um den Einfluß der Korngröße der Scherven zu untersuchen, wurde im Vergleich zur gewählten Korngröße, 1 bis 2 mm, in zwei weiteren Schmelzserien der Einfluß feinerer, 0,2 bis 0,75 mm, und gröberer Scherven, 2 bis 4 mm, in Zusätzen von 20,

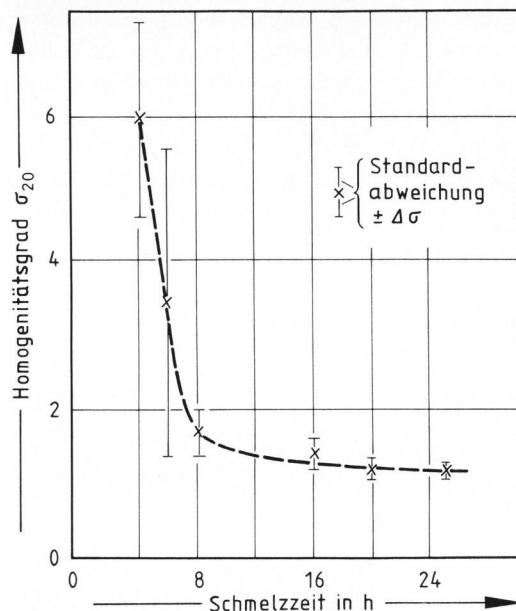


Bild 5. Einfluß der Schmelzzeit auf den bildanalytisch ermittelten Homogenitätsgrad σ_{20} einer Gemengeschmelze ohne Scherbenzusatz.

Tabelle 1. Einfluß von Eigen- und Fremdscherbenzusätzen auf die Homogenität einer Glasschmelze. Fremdscherben mit Abweichungen in Grenzen der Streubreite der in bundesdeutschen Hohlglaswerken verwendeten Weißglaszusammensetzungen

Scherbenart		Scherbenzusatz in %	Bildanalysen-Meßwerte	
Bezeichnung	Abweichungen vom Grundglas (Massengehalt in %)		σ_{20}	$\Delta\sigma$
Eigenscherven	keine	0	1,74	$\pm 0,26$
		20	1,76	$\pm 0,20$
		50	1,67	$\pm 0,13$
		80	1,60	$\pm 0,10$
		100	1,55	$\pm 0,07$
Modell-Fremdscherbentyp F ₁	SiO ₂ -1 Na ₂ O +1	20	1,78	$\pm 0,29$
		50	1,77	$\pm 0,21$
		80	1,70	$\pm 0,16$
Modell-Fremdscherbentyp F ₂	SiO ₂ +1 Na ₂ O -1	20	1,88	$\pm 0,26$
		50	1,65	$\pm 0,10$
		80	1,80	$\pm 0,55$
Modell-Fremdscherbentyp F ₃	SiO ₂ -1 Al ₂ O ₃ +1	20	1,93	$\pm 0,22$
		50	1,82	$\pm 0,08$
		80	2,13	$\pm 0,70$

50 und 80 % geprüft. Die Bildanalysenergebnisse und die Schattenbilder zeigten keine wesentlichen Unterschiede.

Der Einfluß von Fremdscherbenzusätzen, also von Scherven mit einer von der Gemengeschmelze abweichenden Zusammensetzung, auf die Glashomogenität wurde in verschiedenen Abwandlungen untersucht. Zunächst wurde der Einfluß von Fremdscherben mit Abweichungen in den Grenzen der Streubreite der in deutschen Hohlglaswerken ver-

wendeten Weißglaszusammensetzungen untersucht. Die zu erwartenden Schwankungen von Weißglascherben sind, abgesehen von Importscherben, durch die Streubreite der in bundesdeutschen Hohlglaswerken verwendeten Weißglasversätze gegeben [25].

Für die Untersuchungen wurden Modellfremdscherben in drei Abwandlungen der chemischen

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung der Modell-Fremdscherbentypen (Massengehalt in %)

Glaskomponente	Grundglas	Modell-Fremdscherbentyp		
		F ₁	F ₂	F ₃
SiO ₂	74	73	75	73
Al ₂ O ₃	1	1	1	2
CaO	11	11	11	11
MgO	1	1	1	1
Na ₂ O	13	14	12	13

Tabelle 3. Chemische Zusammensetzung (Massengehalt in %) der ausgewählten Fremdgläser

Glas-komponente	ausgewählte Fremdgläser		
	Kristallglas	Bleikristallglas	Borosilicatglas
SiO ₂	70	59,9	79,7
B ₂ O ₃	0,5	—	10,3
Al ₂ O ₃	0,2	—	3,1
CaO	7	1,5	0,8
MgO	—	—	0,9
BaO	5	—	—
PbO	—	24	—
Na ₂ O	10	2,4	5,2
K ₂ O	7	11,9	—
As ₂ O ₃	0,3	0,3	—

Zusammensetzung vorbereitet, die Abweichungen ihrer Gehalte (Massengehalt in %) an SiO₂ ± 1, Na₂O ± 1 und Al₂O₃ + 1 vorsahen. Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung der drei Modell-Fremdscherbentypen F₁, F₂ und F₃.

In Tabelle 1 ist der Einfluß von Zusätzen dieser Modell-Fremdscherbentypen auf die Homogenität von Glasschmelzen mit aufgenommen worden. Sie zeigt, daß Fremdscherbenzusätze mit Abweichungen vom Grundglas in den aufgezeigten Grenzen einen merklichen, sicher aber keinen schädlichen Einfluß auf die Homogenität haben. Dies gilt vor allem für den Modell-Fremdscherbentyp F₁, dessen Abweichungen vom Grundglas bei SiO₂ um -1 % und bei Na₂O um +1 % keine Schmelzerschwernis, eher eine -erleichterung bedeuten. Es gilt aber auch für den Modell-Fremdscherbentyp F₂, obwohl dessen höherer SiO₂-Gehalt und niedrigerer Na₂O-Gehalt auf ein schwerer zu homogenisierendes Glas hinweisen. Beim Modell-Fremdscherbentyp F₃ bewirkt der höhere Al₂O₃-Gehalt in Mischung mit dem Grundglas eine geringere Homogenität der Schmelze.

Zur Ermittlung des Einflusses von Fremdscherbenzusätzen einer grundsätzlich abweichenden Zusammensetzung auf die Homogenität von Glasschmelzen wurden drei Gläser anderer Glasgattungen ausgewählt: ein Kristallglas, ein Bleikristall- und ein Borosilicatglas. Tabelle 3 führt die Zusammensetzungen dieser Gläser auf.

Es kann unterstellt werden, daß solch extreme Fremdgläser im rückgeführten Altglas kaum in nennenswerten Konzentrationen anzutreffen sein werden. Für die Schmelzserien wurde deshalb ein konstanter Scherbenanteil von 30 % verwendet, bestehend aus 1 bis 10 % der angeführten Fremdscherben und dem Rest aus Eigenscherben. Bild 6

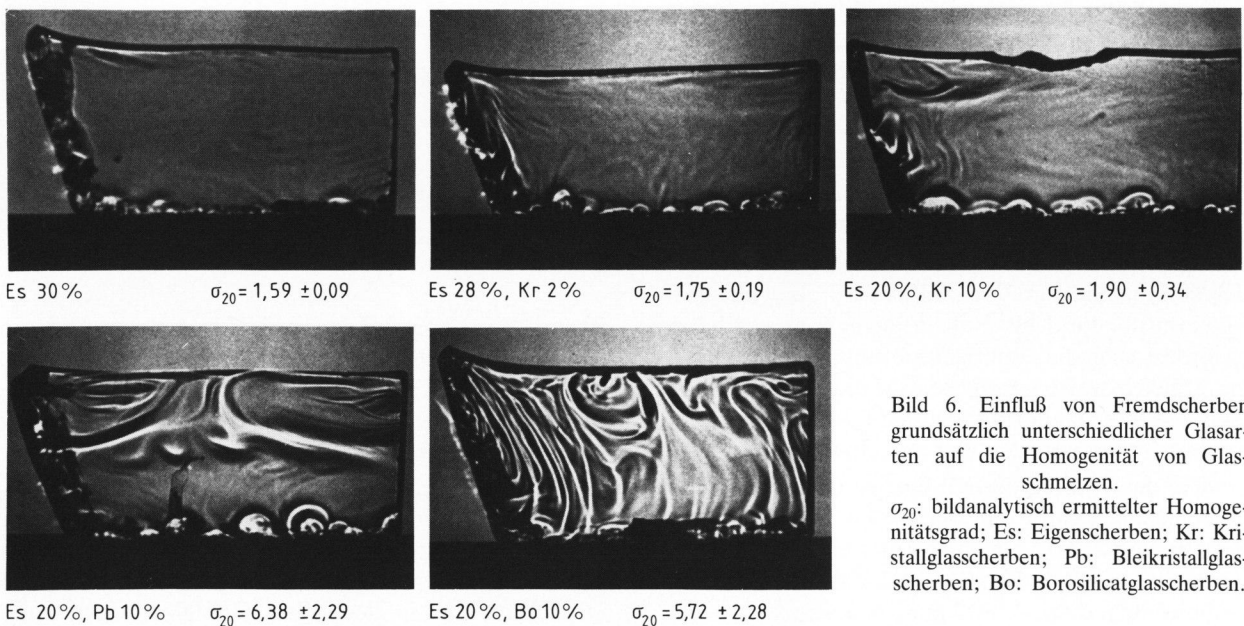


Bild 6. Einfluß von Fremdscherben grundsätzlich unterschiedlicher Glasarten auf die Homogenität von Glasschmelzen.

σ_{20} : bildanalytisch ermittelter Homogenitätsgrad; Es: Eigenscherben; Kr: Kristallglasscherben; Pb: Bleikristallglasscherben; Bo: Borosilicatglasscherben.

zeigt im Vergleich zu einer Schmelze mit 30 % Eigenscherben beim Ersatz von nur 2 % dieser Scherben durch Kristallglasscherben deutliche Inhomogenitäten und dies in verstärktem Maße bei einem Austausch von 10 % Eigenscherben gegen Kristallglasscherben. Auch die mit ± angegebene Standardabweichung wächst erheblich an. Bei Zusätzen von 10 % Bleikristall- oder Borosilicatglasscherben verblieben extreme Schlieren. Um diese Inhomogenitäten bildanalytisch überhaupt noch erfassen zu können, mußte der Meßabstand unter dem Mikroskop und damit die Empfindlichkeit verringert werden.

4.2. Einfluß von Scherbenzusätzen auf die Läuterung einer Glasschmelze

Der Einfluß von Scherbenzusätzen auf die Läuterung einer Glasschmelze ist wesentlich geringer als auf die Homogenität. Nach Schmelzzeiten von nur wenigen Stunden, die noch keine ausreichende Homogenisierung zulassen, ist die Läuterung praktisch vollendet oder bis auf einzelne Restbläschen abgeschlossen. Letztere können z. B. die mechanischen Eigenschaften eines Glaserzeugnisses nicht mehr beeinflussen.

Im Gegensatz zur Homogenisierung ist die Scherbengröße auf die Läuterung von erheblichem Einfluß. Wie aus Tabelle 4 hervorgeht, war bei einer 100%igen Scherbenschmelze mit einer Korngröße von 1 bis 2 mm die Läuterung nach 120 min bis auf einige Restbläschen abgeschlossen. Eine geringere Scherbengröße, 0,2 bis 0,75 mm, verzögerte erwartungsgemäß den Läuterfortschritt. Nach 120 min war in der Meßprobe noch eine Vielzahl von Bläschen zu beobachten; erst nach 180 min war das Glas praktisch blasenfrei. Zwischen den kleineren Scherbenkörnern waren viel mehr und kleinere Luftbläschen eingeschlossen, deren größere Anzahl und geringerer Auftrieb die Läuterung verzögerten. Während der Läuterung steigen die Blasen durch ihren eigenen Auftrieb zur Oberfläche. Sie nehmen im Bodenbereich ab und häufen sich im Oberflächenbereich. Für die Blasenanzahl wurden deshalb drei Bereiche gesondert ausgewertet, das obere Drittel (O), das mittlere Drittel (M) und das Drittel gegen den Boden (B).

Um den Einfluß von Scherben auf den Läutervorgang ungestört als Phänomen beobachten zu können, wurde dieser zunächst ohne die Wirkung eines Läutermittels verfolgt, obwohl dieser Fall in der betrieblichen Praxis kaum anzutreffen sein wird.

Nach einer Schmelzzeit von 90 min zeigte die Blasenanzahl mit steigendem Scherbenanteil eine abnehmende Tendenz (Tabelle 5). Herausragend bleibt die viel vollkommenere Läuterung der reinen Scherbenschmelze ohne Gemengeanteil mit einer vergleichsweise nur geringen Anzahl von Restblasen. Das Aufsteigen der Blasen während des Läutervorgangs zeigt sich in niedrigeren Blasenanzahlen im

Tabelle 4. Einfluß der Scherbenkorngröße auf die Läuterung einer 100%igen Scherbenschmelze

Schmelz- bzw. Läuterzeit	Scherbenkorngröße					
	1 bis 2 mm			0,2 bis 0,75 mm		
	Blasenanzahl/cm ³					
	O	M	B	O	M	B
120 min	10	5	3	142	104	59
180 min	0	0	0	1	0	0

O = oberes Drittel der Meßprobe (Oberflächenbereich)
M = mittleres Drittel der Meßprobe
B = unteres Drittel der Meßprobe (Bodenbereich)

Tabelle 5. Einfluß von Eigenscherbenzusätzen auf die Läuterung einer Glasschmelze ohne Läutermittelzusatz

Scherbenzusatz in %	Blasenanzahl/cm ³		
	O	M	B
Schmelz- bzw. Läuterzeit 90 min			
0	1579	1157	929
20	1195	991	682
50	887	687	414
80	374	335	217
100	50	29	33
Schmelz- bzw. Läuterzeit 105 min			
0	885	185	8
20	848	300	42
50	353	453	482
80	808	773	435
100	13	7	0

Tabelle 6. Einfluß von Eigenscherbenzusätzen auf die Läuterung einer Glasschmelze mit Läutermittelzusatz zum Rohstoffgemenge (0,5 % Na₂O als Sulfat in das Glas eingeführt)

Scherbenzusatz in %	Blasenanzahl/cm ³		
	O	M	B
Schmelz- bzw. Läuterzeit 90 min			
0	94	89	50
20	87	104	65
50	148	146	71
80	186	167	70
Schmelz- bzw. Läuterzeit 105 min			
0	83	76	63
20	119	85	50
50	124	95	59
80	125	96	54

unteren Drittel der Meßprobe gegenüber dem oberen Drittel. Nach dieser kurzen Schmelzzeit wirkt sich noch die Gasmenge aus dem viel mehr Gas abgebenden Gemenge aus.

Nach einer Schmelzzeit von 105 min ist die Läuterung naturgemäß weiter fortgeschritten, die Blasen zahlen sind deutlich niedriger. Nach Tabelle 5 ist jedoch auffallend, daß sich mit steigendem Scherbenanteil die Blasen zahl erhöht, bis wieder die reine Scherbenschmelze ohne Gemengeanteil eine viel vollkommenere Läuterung aufzeigt. Hohe Scherbenzusätze bewirken also bei diesen noch anfänglichen Läuterstadien eine Läuter verzögerung. Obwohl weniger gasabgebendes Rohstoffgemenge vorhanden war, lagen die Blasen zahlen höher. Dieses Ergebnis konnte bei längeren Schmelzzeiten bestätigt werden.

Ein Läutermittelzusatz, Na_2SO_4 , fördert beträchtlich den Läuterfortschritt. Dies geht aus den viel niedrigeren Blasen zahlen in Tabelle 6 hervor. Aber auch hier zeigten Schmelzen mit hohen Scherben- und geringen Gemengeanteilen einen höheren Blasen gehalt. Wurde außer dem Läutermittel in der angeführten Menge auch Kohlenstoff als Reduktionsmittel in einem Anteil von 6,4 %, auf Sulfat bezogen ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6,4 \% \text{ C}$) zugesetzt, zeigte sich erwartungsgemäß eine erhöhte Läuterwirkung. Bis vierfach erhöhte Läutermittelzusätze zum Gemenge brachten keine weitere Intensivierung des Läutervorganges. Der Bereich des optimal wirkenden Läutermittelzusatzes war bereits überschritten. In allen Fällen konnte der läuterhemmende Einfluß hoher Scherbenanteile bestätigt werden.

Der aufgezeigte Effekt einer Läuter verzögerung durch hohe Scherbenanteile verliert an praktischer Bedeutung, bedenkt man die Verweilzeiten der Glasschmelze in einem Wannenofen. Bei den heute üblichen Schmelz- und Läutertemperaturen ist eine Zeit von nur wenigen Stunden für eine technische Läuterung ausreichend.

Im Vergleich zum Einfluß von frisch gebrochenen, d. h. oberflächlich nur unwesentlich korrodierten, Scherben sollte jener von Scherben mit künstlich veränderten Oberflächen auf die Läuterung einer Glasschmelze untersucht werden. Eigenscherben mit Korngrößen von 1 bis 2 mm wurden künstlich bewittert, d. h. 3 Wochen lang einer Atmosphäre von 84 % relativer Feuchte und 80 °C ausgesetzt. Eine andere Scherbenpartie wurde während 3 Wochen in 0,1 N HCl bei 80 °C ausgelaugt. Diese Versuchsreihen zeigten keine signifikanten Unterschiede gegenüber jenen mit frisch gebrochenen Scherben. Das Ergebnis ist verständlich, berücksichtigt man, daß durch den Auslauge- bzw. den Bewitterungsprozeß nur Oberflächenschichten im μm -Bereich verändert werden. Diese sind im Vergleich zur Masse des Scherbenkornes verschwindend klein.

Scherben, auch über längere Zeit atmosphärischen Einflüssen ausgesetzt und wiederholt durchnäßt, verändern im Vergleich zu frisch gebrochenen Scherben praktisch nicht den Läuterablauf einer Schmelze.

5. Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen zeigten als wichtiges Ergebnis, daß Zusätze von Eigenscherben auch in hohen Anteilen keine Bildung von ausgeprägten Schlieren verursachen. Hohe Eigenscherbenanteile können also ohne Bedenken unter der Voraussetzung zugesetzt werden, daß die technologischen Bedingungen der Schmelze den geänderten Verhältnissen angepaßt werden. Für dieses Anpassen muß gelten, daß jeder Übergang auf hohe Scherbenanteile, aber auch Änderungen des Scherbenzusatzes nicht plötzlich, sondern allmählich durchgeführt werden. Der Scherbengröße kommt im untersuchten Bereich im Labormaßstab von 0,2 bis 4 mm keine Bedeutung zu, auf die Praxis übertragen für Scherben mit einer Größe von mehreren Millimetern bis zu mehreren Zentimetern. Auch wiederholtes Durchnässen, z. B. während einer Freilagerung der Scherben, hat auf die Qualität der Schmelze keinen schädlichen Einfluß. Ein Zusatz von Läutermitteln hat auf die Homogenisierung eine günstige, wenn auch nur geringe Wirkung; überhöhte Läutermittelzusätze führen zu keinen weiteren Steigerungen der Homogenität.

Fremdscherbenzusätze mit Abweichungen ihrer chemischen Zusammensetzung im Rahmen der in deutschen Hohlglaswerken verwendeten Weißhohlglasversätze erschweren naturgemäß die Homogenisierung. Sie sind jedoch je nach den technologischen Bedingungen auch in höheren bis hohen Anteilen einsetzbar. Scherben gänzlich anderer Zusammensetzung können bereits in sehr geringen Anteilen ausgeprägte Schlieren verursachen. Ihr ausreichender Abbau hängt im konkreten Falle vom Homogenisierungsvermögen des Schmelzaggregates ab.

Für die quantitative Auswertung des Homogenitätszustandes der Meßproben erwies sich die Bildanalyse als präzise und aussagekräftige Methode. Sie wurde der Forderung nach Differenzierung zwischen ausgeprägten und feinen Schlieren gerecht – ein wesentlicher Vorteil gegenüber den bekannten integrierenden Methoden.

Der Läutervorgang wird bereits in seinen Anfangsphasen durch hohe Scherbenzusätze verzögert. Bei den üblichen Verweilzeiten der Glasschmelze in einer Wanne kommt dieser Verzögerung jedoch kaum eine praktische Bedeutung zu, um so mehr, als in der Regel mit einem Läutermittelzusatz gefahren wird. Läutermittel beschleunigen wirkungsvoll den Läuterablauf, in noch erhöhtem Maße bei einem Zusatz von Reduktionsmittel zum Läutermittel. Überhöhte Läutermittelzusätze fördern die Läuterung nicht weiter.

Diese Ergebnisse sind auch für die Altglassammlung von Wichtigkeit. Die Bevölkerung sollte weiterhin angespornt werden, möglichst viel anfallendes übliches Behälterglas nach Farben sortiert in die bereitgestellten Sammelbehälter abzuführen. Es soll-

te aber nachdrücklich darauf hingewiesen werden, völlig andere Glassorten, wie die Scherben einer Bleikristallvase oder eines zufällig zerbrochenen Kochgeschirrs aus Borosilicatglas, dem Altglas nicht zuzufügen.

Diese Untersuchungen wurden über die Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), durch die Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, finanziell unterstützt. Dafür sei auch an dieser Stelle gedankt.

6. Literatur

- [1] Hodkin, F. W.; Howes, H. W. und Turner, W. E. S.: Der Einfluß von Scherben auf die Schmelzgeschwindigkeiten und andere Eigenschaften des Natron-Kalk-Kieselsäure-Glases. *Glastechn. Ber.* **6** (1928/29) S. 681–692.
- [2] Childs, A. A.; Dimpleby, V.; Howes, H. W. u. a.: Wirkung des wiederholten Schmelzens von Scherben in Sillimanit- und Tonhöfen. *Glastechn. Ber.* **7** (1929/30) S. 511–514.
- [3] Dimpleby, V.; Howes, H. W.; Turner, W. E. S. u. a.: Wirkung des wiederholten Schmelzens im Platintiegel auf die Eigenschaften von Kalk-Natron-Glas. *Glastechn. Ber.* **7** (1929/30) S. 582–588.
- [4] Hodkin, F. W.; Turner, W. E. S. und Winks, F.: The influence of the addition of small quantities of alkaline salts on the ease of melting and on the working properties of soda-lime-silica glasses prepared from cullet. *J. Soc. Glass Technol.* **13** (1929) S. 47–56. [Ref. *Glastechn. Ber.* **7** (1929/30) S. 393.]
- [5] English, S.; Green, G. A.; Hodkin, F. W. u. a.: The effect of cullet on the melting and working properties of potash-lead oxide-silica glasses. *J. Soc. Glass Technol.* **13** (1929) S. 37–47. [Ref. *Glastechn. Ber.* **7** (1929/30) S. 392.]
- [6] Ruß, A.: Einfluß der Glas-Herstellung und -Verarbeitung auf seine Sprödigkeit. Teil 1 und 2. *Glastechn. Ber.* **9** (1931) S. 481–501, 529–543.
- [7] Baltă, P. und Stoicănescu, C.: Aspekte des Einflusses der chemischen und strukturellen Umwandlungen der Glasschmelze auf die Eigenschaften des Glases. (Orig. rum.) *Ind. Usoara* **18** (1971) S. 621–624.
- [8] Shelyubskii, V. I.: Influence of the batch-cullet ratio on the mechanical properties of glass. *Glass and Ceram.* **21** (1964) S. 388–389. [Ref. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 386.]
- [9] Klein, J.: Die Abhängigkeit des Gasgehaltes der Gläser vom Schmelzalter und die Auswirkungen auf die technische Scherbensmelze. *Silikattechn.* **24** (1973) S. 220–224. [Ref. *Glastechn. Ber.* **48** (1975) 75R1558.]
- [10] Klein, J.: Das Schmelzalter des Glases – eine charakteristische Kenngröße für den Glasschmelzprozeß. *Silikattechn.* **19** (1968) S. 277–278. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 207.]
- [11] Rindone, G. E. und Caporali, R. V.: Origin of structural defects affecting the strength of glass. In: Annual meeting of ICG: Symposium on defects of glass. Tokyo-Kyoto 1966. Preprint. *Ceram. Assoc. Japan* 1966. S. 166–175.
- [12] Rindone, G. E.: Die Auswirkungen der Schmelzvergangenheit auf die Eigenschaften des Glases. *Silikattechn.* **19** (1968) S. 246–250. [Ref. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 215.]
- [13] Manring, W. H. und Conroy, A. R.: Influence of cullet in the melting of soda-lime glasses. *Glass Ind.* **49** (1968) S. 199–203, 269–270. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 19.]
- [14] Horák, J.: Schmelzen des Glases aus Scherben. (Orig. tschech.) *Ceskosl. Skláf* **2** (1952) S. 145–146. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 334.]
- [15] Lauter, J.: Erfahrungen über den Einsatz von Altglasscherben bei der Glasschmelze. In: *Fachauschußbericht der DGG Nr. 71*. Frankfurt (Main) 1978. S. 1255–1257.
- [16] Broul, J.: Schmelzen von Tafelglas- und Flaschenscherben ohne Zugabe von Gemenge. (Orig. tschech.) *Ceskosl. Skláf* **2** (1952) S. 186–189. [Ref. *Glastechn. Ber.* **27** (1954) S. 334.]
- [17] Goerk, H.: Schmelzen mit einer vorgeschmolzenen Fritte in Wannenöfen. (Orig. tschech.) *Skláf a Keram.* **6** (1956) S. 90–92, 109–112. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 346.]
- [18] Schumacher, L.: Übergang von Gemengeschmelze auf 100 % Scherbenschmelze – Beobachtungen anlässlich eines Großversuches. Vortrag vor dem *Fachauschuß III der DGG* am 7. Oktober 1975 in Frankfurt (Main). [Ref. *Glastechn. Ber.* **49** (1976) 76R0273.]
- [19] Hubert, D.: Know-how de la Vetropack AG (Suisse) en ce qui concerne la collecte, la préparation et la fusion de très importants pourcentages de verre cassé et assurance de la qualité des produits fabriqués avec ces conditions. *Riv. Staz. Sperim. Vetro* **9** (1979) S. 250–258. [Ref. *Glastechn. Ber.* **53** (1980) Nr. 11, 80R2070.]
- [20] Buchmayer, P.: Technologie eines erhöhten Scherbeneinsatzes in der Hohlglasindustrie. Vortrag bei den HVG-Kursen „Einsatz von Altglasscherben bei der Glasschmelze“ 1979.
- [21] Lyle, A. K.: Design and development of glasses for manufacture of containers – a laboratory procedure. *Glass Ind.* **48** (1967) S. 252–258. [Ref. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 252.]
- [22] Lyle, A. K.: Method for measuring fining time of glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **28** (1945) S. 282–287.
- [23] Becker, H.: Eine neue Methode zur Erforschung der Strömung in Flachglaswannen. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 411–416.
- [24] Furuuchi, S.: Centrifugal density spread technique. Study of the homogenizing process of molten glass by centrifugal density spread technique. Part 1–4. *Rep. Res. Lab. Asahi Glass* **6** (1956) S. 24–34; **9** (1959) S. 30–35, 36–43, 44–48. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 268.]
- [25] Trier, W.: Schmelzverhalten in Glasschmelzwannen (kontinuierliche Glasschmelze) sowie in Hafenöfen. In: Trier, W.; Lauter, J. und Schumacher, L.: Einsatz von Altglasscherben zur Glasschmelze. *Fachauschußbericht der DGG Nr. 71*. Frankfurt (Main) 1978. S. 1246.

81R0763