

- [7] YOKOTA, R., NAKAJIAMA, S., FUKUI, T. und FUKUDA, K.: Glass element for dosimeters. USA-Pat. Nr. 3463664 vom 26. 8. 1969.
- [8] KÄS, H. H., MAY, A. und SCHARMANN, A.: Einfluß der Schmelz- und Tempertechnologie auf die Dosimereigenschaften silberaktivierter Phosphatgläser. Glastechn. Ber. **45** (1972) Nr. 5, S. 182–189.
- [9] YOKOTA, R., NAKAJIAMA, S. und OSOWA, H.: Radiophotoluminescence dosimetry. Toshiba Rev. **17** (1962) S. 42–43.
- [10] YOKOTA, R. und IMAGAWA, H.: Radiophotoluminescent centers in silver-activated phosphate glass. J. phys. Soc. Jap. **23** (1967) S. 1038–1048. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) S. 422.]
- [11] FELDMANN, T. und TREININ, A.: Inorganic radicals trapped in glasses at room temperature. Part IV: Silver radicals in metaphosphate glass. J. chem. Phys. **47** (1967) S. 2754–2758. [Ref. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 106.]
- [12] WESTMAN, A. E. R.: Constitution of phosphate glasses. In: MACKENZIE, J. D. (Hrsg.): Modern aspects of the vitreous state. London: Butterworth 1960. S. 63–91.
- [13] YOKOTA, R. und MUTO, Y.: Silver-activated phosphate dosimeter glasses with low energy dependence and higher sensitivity. Health Physics **20** (1971) S. 662–663.
- [14] KURKJIAN, C. R., GALLAGHER, P. K., SINCLAIR, W. R. u. a.: The absorption and fluorescence spectra of trivalent europium in silicate glasses. Physics Chem. Glasses **4** (1963) S. 239–256. [Ref. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 501.]
- [15] KREIDL, J. H.: Recent studies on the fluorescence of glass. J. opt. Soc. Amer. **35** (1945) S. 249–257.

72-0857

DK 543.544.25:533:666.1.031.13:666.1.031.15:666.11.019.234:546.264-13:546.21-13:666.11.01

Zum Verhalten von Blasen in Glasschmelzen

VON HANS-OTTO MULFINGER, Mainz

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

(Eingegangen am 7. April 1972)

Die Bestimmung der Ursache und des Entstehungsortes von Blasen in Glasschmelzwannen aus der Analyse ihres Inhaltes bedarf der Kenntnis seiner zeitlichen Veränderung. Diese wird für Sauerstoff-, Stickstoff-, Kohlendioxid- und Luftblasen in einem Alkali-Bariumsilicatglas bei 1100, 1200 bzw. 1250 °C untersucht. Aus der gemessenen Abhängigkeit des CO₂-Gehaltes von Zeit und Temperatur und dem CO₂-Gleichgewichtsgehalt des Glases kann man das Alter der Blasen abschätzen. Das Volumen von Kohlendioxid-

und besonders von Sauerstoffblasen nimmt bei Untersättigung der Schmelze rasch durch Auflösung dieser Gase ab. Die Stickstoffmenge in Blasen > 0,1 mm Durchmesser ändert sich unter den Versuchsbedingungen praktisch nicht. Stickstoffblasen können nur durch Aufsteigen, Kohlendioxid- und Sauerstoffblasen durch Aufsteigen und Auflösung aus der Schmelze entfernt werden. Werte für die Abnahme des Blasenvolumens durch Aufstieg bzw. Auflösung werden mitgeteilt.

On the behaviour of bubbles in glass melts

Determination of the cause and place of formation of bubbles in glass tanks depends on the analysis of their contents and knowledge of the change with time. This has been investigated for O₂, N₂, CO₂ and air bubbles in an alkali barium silicate glass at 1100, 1200 and 1250 °C. From the measured dependence of CO₂ content on time and temperature and the CO₂ equilibrium in the glass one can determine the age of bubbles.

The volume of CO₂ and particularly of O₂ bubbles decreases in the case of an undersaturated melt rapidly by the dissolution of these gases. N₂ bubbles > 0,1 mm diameter scarcely changed size at all in the experimental conditions. Nitrogen bubbles can be removed only by rise to the surface but CO₂ and O₂ bubbles can be removed by both rise and dissolution. Data are given for change of bubble volume during rise and dissolution.

Contribution au comportement des bulles dans les fontes de verre

La détermination de la cause et la localisation de l'origine des bulles dans les fours à bassin à partir de l'analyse de leur contenu requiert la connaissance de l'évolution de celui-ci dans le temps. Cette évolution est étudiée pour des bulles de O₂, N₂, CO₂ et des bulles d'air dans un verre alcali-barium-silice à 1100, 1200 et 1250 °C. A partir de la mesure de la relation entre la teneur en CO₂ d'une part, le temps, la température et la teneur en CO₂ du verre à l'état d'équilibre d'autre part, il est possible d'évaluer l'âge des bulles. Le volume des bulles de CO₂ et en particulier, des bulles de O₂,

décroit rapidement lors d'une sous-saturation de la fonte, par dissolution de ces gaz. La quantité d'azote dans les bulles de diamètre supérieur à 0,1 mm ne se modifie pratiquement pas dans les conditions des essais. Les bulles de N₂ ne peuvent être éliminées qu'en remontant à la surface, les bulles de CO₂ et de O₂ peuvent l'être en remontant à la surface et par dissolution dans la fonte. Des valeurs relatives à la diminution de volume des bulles par ascension ou dissolution sont fournies.

Bei Glasschmelzwannen, die keine oder wenige Möglichkeiten zur Entnahme von Glasproben aus verschiedenen Wannenbereichen bieten, ist die Analyse von Blasen im fertigen Produkt die wichtigste Informationsquelle zur Diagnose ihrer Ursache. Nur selten kann vom Ergebnis der Blasenanalyse auf die Ursache oder den Entstehungsort der Blasen geschlossen werden. Die bei erhöhtem Auftreten von Blasen durchgeführten Analysen ihrer Zusammensetzung ergeben nur selten einen einheitlichen Inhalt, häufig sind zwei oder mehrere Blasen-kategorien zu erkennen, die auf mehrere Fehlerursachen hindeuten. Dadurch wird eine Zuordnung auf die im

fraglichen Zeitraum an Wanne und Speiserrinnen vorgenommenen Manipulationen (z. B. Änderungen von Durchsatz, Wannen- und Rinnentemperaturen, Rührerdrehzahl, Glasstand usw.) so kompliziert, daß sie nur in Ausnahmefällen möglich ist.

Häufig treten trotz guter Läuterung eines Glases unzulässig hohe Blasen-zahlen im Produkt auf. Ursachen können u. a. Verunreinigungen im Glas, Risse und Poren im Feuerfestmaterial oder auch Einschlagen von Ofenatmosphäre durch Nadel oder Rührer sein. Wenn solche Blasen nicht sofort im Produkt „eingefroren“ werden, verändert sich ihre Zusammensetzung in der

Glasschmelze u. U. so wesentlich, daß nur bei Kenntnis der zeitlichen Veränderung von Blaseninhalten bei verschiedenen Temperaturen mit Hilfe des bekannten Durchsatzes die Zusammensetzung der Blase an bestimmten Orten der Speiserrinne oder der Arbeitswanne und damit die Fehlerursache und der Entstehungsort abgeschätzt werden können.

EPSTEIN und PLESSET [1] haben eine Differentialgleichung für die zeitliche Änderung des Blasenradius bei konstanter Temperatur abgeleitet. Für die Lösung dieser Gleichung wurde von CABLE [2] eine Reihenentwicklung vorgeschlagen, deren Ableitungen von SCHOLZE [3] modifiziert wurden. Ihre Anwendung setzt die Kenntnis der Diffusionskonstante des Gases in der Schmelze (D), der Sättigungslöslichkeit des Gases (c_s) und der jeweiligen Konzentration (c_a) in der Schmelze bei den entsprechenden Temperaturen voraus. Diese Werte sind jedoch nur für wenige Gase und keinesfalls für die interessierenden Gläser und Temperaturen bekannt.

Der Aufwand für die Messung von D , c_s und c_a für mehrere Gase und Temperaturen ist vermutlich größer als die gasanalytische Verfolgung des Blaseninhaltes mit der Zeit. Außerdem wird c_a von Fall zu Fall verschieden sein und müßte jeweils neu gemessen werden. Zur Untersuchung der Veränderung von Blaseninhalten mit der Zeit wird im Laborversuch die Entstehung von Blasen bestimmter Zusammensetzungen durch Einblasen von reinen Gasen, wie z. B. Stickstoff, Sauerstoff und Kohlendioxid, oder von Gasmischungen, wie z. B. Luft, in die Glasschmelze bei bestimmten Temperaturen simuliert.

Die vorliegende Arbeit dient dem Zweck, Informationen über die zeit- und temperaturabhängige Veränderung dieser Blaseninhalte an Hand ihrer Analysen sowie über das Läuterverhalten von Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlendioxidblasen zu erarbeiten.

1. Theoretische Betrachtungen

Der Blaseninhalt wird sich durch Eindiffundieren und Herausdiffundieren verschiedener Komponenten so lange verändern, bis für jede Gaskomponente das Gesamtgleichgewicht Gas in der Blase/Gas in der Schmelze/Gas in der Atmosphäre (kurz: Blase/Schmelze/Atmosphäre) eingestellt ist und damit der Partialdruck der Komponenten in der Blase gleich ihrem Partialdruck in der Ofenatmosphäre ist. Dieses Gesamtgleichgewicht wird in Schmelzwannen selten eingestellt, da die Einstellung des Teilgleichgewichtes Schmelze/Atmosphäre bei großen Glasbadtiefen ein zu langsamer Prozeß ist (lange Diffusionswege), um den Veränderungen in der Zusammensetzung der Ofenatmosphäre folgen zu können. Sehr viel schneller wird sich dagegen das Teilgleichgewicht Blase/Schmelze einstellen, weil in diesem Falle die Diffusionswege kurz sind.

In einer Blase aus einem reinen Gas (z. B. Stickstoff) kann sich dessen Konzentration (c_g) nur durch Eindiffundieren weiterer Komponenten ändern. Bild 1 zeigt die theoretische Zeitabhängigkeit der Konzentration einer in die Blase eindiffundierenden Komponente für den Fall, daß die Schmelze gegenüber der Atmosphäre übersättigt ist (Kurve 1), untersättigt ist (Kurven 3, 3a und 3b) bzw. mit diesem Gas im Gleichgewicht steht (Kurve 2). Der Kurvenverlauf bei Übersättigung ist ge-

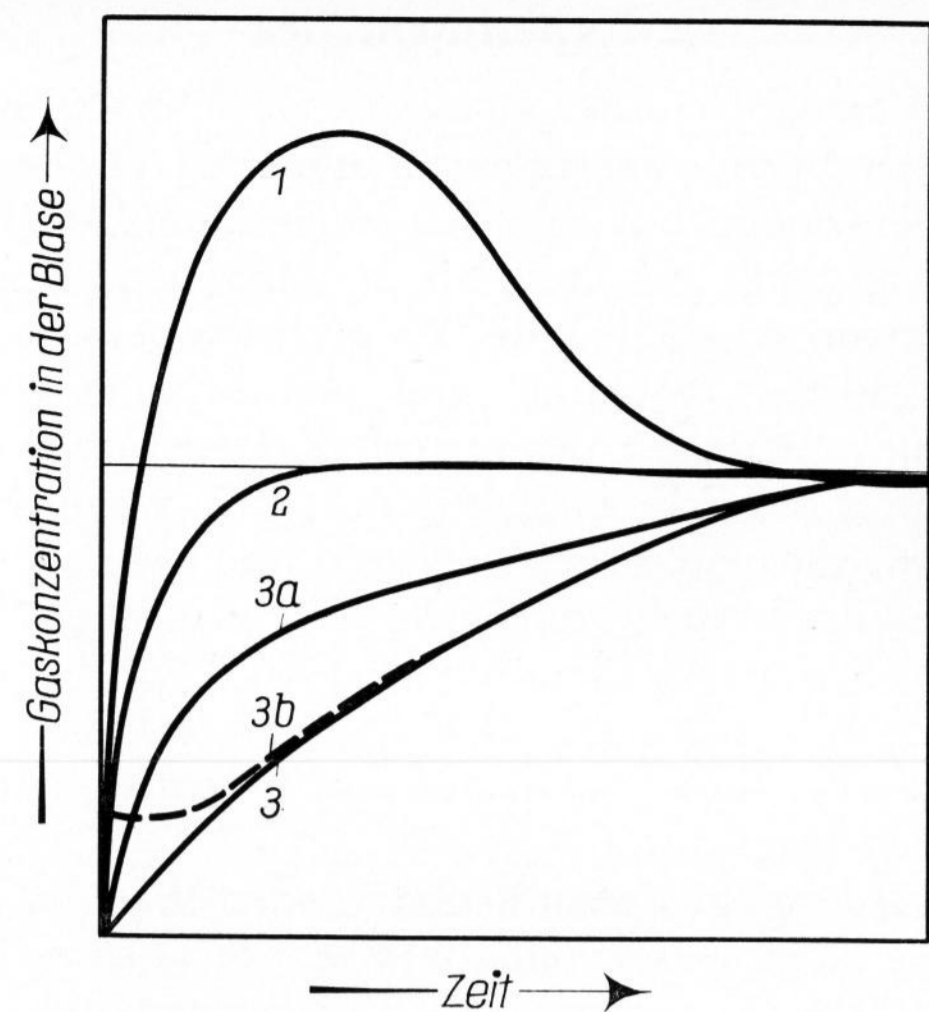


Bild 1. Theoretische Abhängigkeit der Konzentration einer in die Blase eindiffundierenden Komponente von der Zeit.

Kurve 1: Schmelze gegenüber der Atmosphäre übersättigt,

Kurve 2: Schmelze und Atmosphäre im Gleichgewicht,

Kurven 3, 3a und b: Schmelze gegenüber der Atmosphäre untersättigt.

kennzeichnet durch ein Maximum infolge der konkurrierenden Teilgleichgewichte Blase/Schmelze (ansteigende Kurve) und Schmelze/Atmosphäre (abfallende Kurve). Der Gasgehalt in der Blase ist wegen der Gasabgabe der übersättigten Schmelze an die Atmosphäre im Maximum etwas kleiner, als er bei unendlich schneller Einstellung des Gleichgewichtes Blase/Schmelze im Zeitpunkt $t = 0$ sein würde. Im Falle eines Gleichgewichtes zwischen den Gaskonzentrationen der Schmelze (c_a) und der Atmosphäre (c_0) verläuft die c/t -Kurve nach einem steilen Anstieg (Teilgleichgewicht Blase/Schmelze) horizontal. Bei Untersättigung der Schmelze ist der Kurvenverlauf nur durch die langsame Einstellung des Teilgleichgewichtes Schmelze/Atmosphäre bestimmt (Kurve 3; $c_a \ll c_0$ bei $t = 0$), es sei denn, c_a ist zu Beginn ungleich Null (Kurve 3a). Für den Fall, daß die Hauptkomponente bereits Spuren der fraglichen Gaskomponente enthält, daß also c_g zu Anfang einen höheren Wert besitzt, als es dem Gasgehalt der Schmelze c_a entspricht, geht die Kurve (3b) nicht durch den Nullpunkt und weist einen Wendepunkt auf.

Die Einstellzeit des Gleichgewichtes Blase/Schmelze hängt von der Temperatur und damit von Diffusion (D) und Löslichkeit (c_s) des Gases in der Glasschmelze sowie vom Blasenradius und den Gaskonzentrationen in der Blase (c_g) und der Glasschmelze (c_a) ab. Bei konstanter Temperatur und Glaszusammensetzung sowie gegebenem Radius ($c_g = 0$ bei $t = 0$) nimmt mit steigendem Gasgehalt der Schmelze (c_a) nicht nur die Einstellzeit, sondern auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zu, d. h. der Anstieg der c/t -Kurve ist für ein größeres c_a zu allen Zeiten größer als für ein kleineres c_a . Die Berechnung der Einstellzeit mit angenommenen Werten für D , c_s , r und c_g ergab für die c_a -Werte 0,1, 0,2 und 0,9 relative Einstellzeiten von 5, 7 und 300.

Nach Einstellung des Gleichgewichtes Blase/Schmelze ist die Konzentration des Gases in der Blase proportional dem Gasgehalt der Schmelze und kann (bei konstanter Temperatur) als relatives Maß für den letzteren verwendet werden.

2. Experimentelles

Alle Versuche wurden an mit $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{Sb}_2\text{O}_3$ geläutertem Alkali-Bariumsiliicatglas durchgeführt. Dieses wurde im 3-l-Platintiegel aus Scherben eingeschmolzen und bei 1450°C so lange gehalten, bis es weitgehend blasenfrei war. Sodann wurde auf die Versuchstemperatur (1100 , 1200 , 1250°C) abgekühlt und das zu untersuchende Gas (Luft, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid) 3 min lang durch die Schmelze gespült. Nach 5 min Abstezeit wurde die erste Probe gegossen und gleichzeitig das restliche Glas in mehrere, gleichgroße Platintiegel umgefüllt. Nach weiteren 60 min wurde der erste Platintiegel und nach 120, 240, 360 und 480 min die weiteren Tiegel ausgegossen. Die Versuchsofenatmosphäre während der Abstezeit war Luft.

Von jeder gegossenen Probe wurden 10 bis 20 Blasen mit Hilfe eines Gaschromatografen mit Helium-Ionisationsdetektor [4] analysiert. Wasserdampf konnte unter den angewandten Analysenbedingungen nicht bestimmt und der normale Argonanteil der Luft konnte nicht vom Sauerstoff getrennt werden. Alle für die verschiedenen Abstezeiten angegebenen Blasenanalysen stellen einen Mittelwert von 10 bis 20 an dieser Probe durchgeführten Blasenanalysen dar.

Zur Bestimmung des CO_2 -Gleichgewichtsgehaltes des Glases in der Arbeitswanne wurde Glasschmelze aus dem Ablauf derselben unter Einschluß zahlreicher Luftblasen (durch Überlappen des Glasstranges) in einen Platintiegel eingefüllt und im Gasofen (der Wanne vergleichbarer CO_2 -Partialdruck) 4 h auf 1200°C erhitzt. Anschließend wurden Tiegel und Glas zusammen getempert und nach Erkalten das Platin vom Glas abgezogen. Von den erhaltenen Proben wurden jeweils 15 Blasen analysiert.

Zur Analyse der Blasenanzahl und des Blasen Volumens pro cm^3 Glas wurden nach dem von CABLE [5] vorgeschlagenen Verfahren Platten der Abmessungen 24×36 mm und einer — von der Blasenanzahl abhängigen — Dicke von 4 bis 8 mm fotografisch vergrößert und die erhaltenen Bilder mit Hilfe eines Teilchengrößenanalysators ausgewertet.

3. Diskussion der Ergebnisse

3.1. Veränderung des Inhaltes von Luft- und Stickstoffblasen

3.1.1. Sauerstoffkomponente

† Tabelle 1 enthält die Analysen zusammen mit den Versuchsbedingungen und dem mittleren Durchmesser der analysierten Blasen. Hiernach ist in Blasen, die durch Einblasen von Luft in die Schmelze bei 1200 bzw. 1100°C hergestellt wurden, bereits nach 5 min Abstezeit der Sauerstoffgehalt von anfänglich 20 auf 0,5% abgefallen. Tatsächlich ist der Sauerstoffgehalt geringer, da die nachgewiesenen 0,5% teilweise aus Argon (in der Luft enthalten) bestehen. Der Inhalt von Luftblasen nach 5 min Abstezeit ist praktisch identisch mit dem von Stickstoffblasen nach derselben Abstezeit. Auch nach 2 h ist der Sauerstoffgehalt in Luft- und Stickstoffproben noch $< 1\%$ (Tabelle 1). Das Gleichgewicht Blase/Schmelze wird im Falle von Sauerstoff bei den Versuchstemperaturen unabhängig von der Blasengröße (untersuchter Bereich 0,1 bis 1,6 mm Durchmesser) innerhalb von 5 min eingestellt. Dies bedeutet (siehe Abschnitt 1.), daß der Sauerstoffgehalt in Blasen, deren

Tabelle 1. Gasinhalte von Luft-, N_2 -, CO_2 - und O_2 -Blasen nach verschiedenen Abstezeiten

Spülgas	Abstezeit		Mittlerer Durchmesser der analysierten Blasen in mm	Gasinhalte in Vol.-%		
	Zeit in min	Temperatur in $^\circ\text{C}$		N_2	O_2	CO_2
Luft	5	1200	0,80	99,3	0,5	0,2
	60	1200	0,56	93,6	0,4	5,9
	120	1200	0,32	89,5	0,9	9,6
	240	1200	0,17	84,3	3,5	12,2
	480	1200	0,28	89,4	5,1	5,5
Luft	5	1100	0,43	99,3	0,5	0,2
	60	1100	0,43	97,6	0,6	1,8
	120	1100	0,45	96,1	0,5	3,4
	240	1100	0,22	92,7	1,8	5,5
	360	1100	0,20	91,9	2,9	5,2
N_2	5	1200	0,58	99,0	0,1	0,9
	60	1200	0,39	93,4	0,3	6,3
	120	1200	0,20	92,6	0,6	6,8
	240	1200	0,16	93,3	0,9	5,8
CO_2	3	1250	0,66	4,5	0,3	95,2
	120	1250	0,35	10,7	1,2	88,1
	240	1250	0,32	19,1	1,2	79,7
	360	1250	0,19	32,9	1,9	65,8
CO_2 + Ofen mit CO_2 gespült	5	1250	—	1,1	—	98,9
O_2	3	1250	0,67	0,4	99,5	0,1
	120	1250	0,52	70,1	0,1	29,8
	240	1250	0,39	82,1	0,1	17,8
	360	1250	0,34	85,0	—	15,0

Abstezeit > 5 min war, bei konstanter Temperatur proportional dem Sauerstoffgehalt der Schmelze ist.

In Bild 2 sind die Sauerstoffgehalte von Stickstoff- und Kohlendioxidblasen in Anhängigkeit von der Abstezeit eingetragen. (Um den Argonfehler auszuschließen, wurde auf die Auswertung der Luftblasen verzichtet.) Ihre Zunahme mit zunehmender Abstezeit zeigt, daß die Schmelze gegenüber dem Sauerstoffpartialdruck der Ofenatmosphäre (Luft, 20% O_2) untersättigt ist. Auch nach 6 h Abstezeit ist die Schmelze noch weit von der Gleichgewichtseinstellung entfernt. Der Kurvenverlauf entspricht der in Abschnitt 1. besprochenen Kurve 3b.

3.1.2. Kohlendioxidkomponente

In Bild 3 sind die Kohlendioxidgehalte von Luft- und Stickstoffblasen gegen die Abstezeit aufgetragen. Das Maximum der drei Kurven zeigt an, daß die Schmelze gegenüber der Versuchsofenatmosphäre (Luft) an Kohlendioxid übersättigt ist (siehe Abschnitt 1.).

Die Maxima werden beim Luft- bzw. Stickstoffversuch bei 1200°C nach 4 bzw. 2 h erreicht. Dies hat nichts mit dem Spülgas zu tun, sondern liegt an den verschiedenen Gasgehalten der Schmelze (c_a), die durch Maximalwerte von 12,2 bzw. 6,8% Kohlendioxid angezeigt werden. Die anschließende Abnahme der Kohlendioxidgehalte wird durch die Gasabgabe der übersättigten Schmelze an die Ofenatmosphäre verursacht. Bei vergleichbarem c_a -Wert (Kurven II, III) dauert die Einstellung des Teilgleichgewichts Blase/Schmelze bei 1100°C mehr als doppelt so lang als bei 1200°C (5 bzw. 2 h). Bei einem der Kurve I vergleichbaren c_a -Wert würde die Gleichgewichtseinstellung bei 1100°C ebenfalls mehr als doppelt so lang, d. h. länger als 8 h dauern.

Zum Zeitpunkt der Maxima ist das Gleichgewicht Blase/Schmelze eingestellt, und der Kohlendioxidgehalt der Blasen ist dem Kohlendioxidgehalt der Schmelzen proportional. Ist dieser Gleichgewichts-Kohlendioxid-

gehalt für ein Produktionsglas bekannt, so kann man das Alter von Blasen an Hand der Kurven in Bild 3 bestimmen. Der Kohlendioxidgehalt dieser Blasen muß jedoch kleiner als der Gleichgewichts-Kohlendioxidgehalt sein. Der Kohlendioxidgehalt von Blasen, deren Entstehung in der Speiserrinne vermutet wird, ändert sich bei den üblichen mittleren Temperaturen (etwa 1000 °C) und bei kurzen Verweilzeiten (etwa 1 h) praktisch nicht, so daß der analysierte Kohlendioxidgehalt demjenigen zum Zeitpunkt ihrer Entstehung entspricht. Durch Analyse des Kohlendioxidgehaltes in der Speiserrinnenatmosphäre an verschiedenen Stellen kann man damit den Entstehungsort der Blasen einkreisen. Blasen, deren Kohlendioxidgehalt höher ist als der Gleichgewichtsgehalt, sind nur dann möglich, wenn kohlenstoffhaltige Verunreinigungen in die Schmelze gelangt sind, oder wenn die in die Rinne gelangte Schmelze aus Teilen der Wanne stammt, wo der mittlere Kohlendioxidgehalt der Schmelze noch nicht eingestellt ist (Strömungsproblem).

3.1.3. Kohlendioxid-Gleichgewichtsgehalt

Man kann aus den Kohlendioxidgehalten der Wannens- bzw. Speiserrinnenatmosphäre abschätzen, daß der durchschnittliche Kohlendioxidgehalt des untersuchten Glases (c_a) beim Austritt aus der Rinne einem Kohlendioxidgehalt in den Blasen (c_g) von 8 bis 12% entsprechen müßte. Mit Hilfe der bekannten Einstellzeit des Gleichgewichtes bei 1200 °C (4 h; Kurve I, Bild 3) kann man den Kohlendioxid-Gleichgewichtsgehalt bestimmen. Entsprechende Versuche (siehe Abschnitt 2.), die mit großem zeitlichem Abstand durchgeführt wurden, ergaben die folgenden Analysenwerte:

Versuch A:	Versuch B:
O ₂ = 1,3 Vol.-%	O ₂ = 1,6 Vol.-%
N ₂ = 87,4 Vol.-%	N ₂ = 89,0 Vol.-%
CO ₂ = 11,3 ± 0,82 Vol.-%	CO ₂ = 9,5 ± 0,86 Vol.-%

Die Kohlendioxidgehalte der einzelnen Analysen zeigten maximale Abweichungen von etwa ± 35%, deren Ursache möglicherweise die im Tiegel noch vorhandene Konvektion ist. Die Fehlerrechnung ergibt jedoch für die mittleren Abweichungen des Mittelwertes die Werte ± 0,82 und ± 0,86%. Dies zeigt, daß bei ausreichender Anzahl von Einzelmessungen trotz ihrer Schwankungen der Kohlendioxid-Gleichgewichtsgehalt eines Wannenglases mit guter Genauigkeit ermittelt werden kann.

3.2. Verhalten von Stickstoff in Blasen

Nach Tabelle 1 ändert sich der Stickstoffgehalt von durch Einblasen von Luft oder Stickstoff bei 1200 °C hergestellten Blasen zwischen 5 und 240 min Abstehezeit von 99,3 auf 84,3% bzw. 99,0 auf 93,3%. Diese Änderungen sagen nichts darüber aus, ob nur Sauerstoff und Kohlendioxid in die Blase diffundiert sind oder ob auch Stickstoff aus der Blase herausdiffundiert ist. Wenn letzteres der Fall wäre, dann müßten innerhalb von 4 h 13,5 N₂/cm³ Schmelze gelöst worden sein, da der aus der Blasengrößenverteilungsanalyse bestimmte mittlere Blasendurchmesser¹⁾ von 0,42 mm auf 0,14 mm abgenommen hat, während die Kohlendioxid- und Sauerstoffgehalte angestiegen sind (siehe Tabellen 1 und 2). In einem oxydierend geschmolzenen

¹⁾ Mittlerer Blasendurchmesser = $2 \times \sqrt[3]{\frac{3V_m}{4 \cdot \pi}}$, wobei

V_m = mittleres Blasenvolumen = Blasenvolumen/Blasenzahl ist.

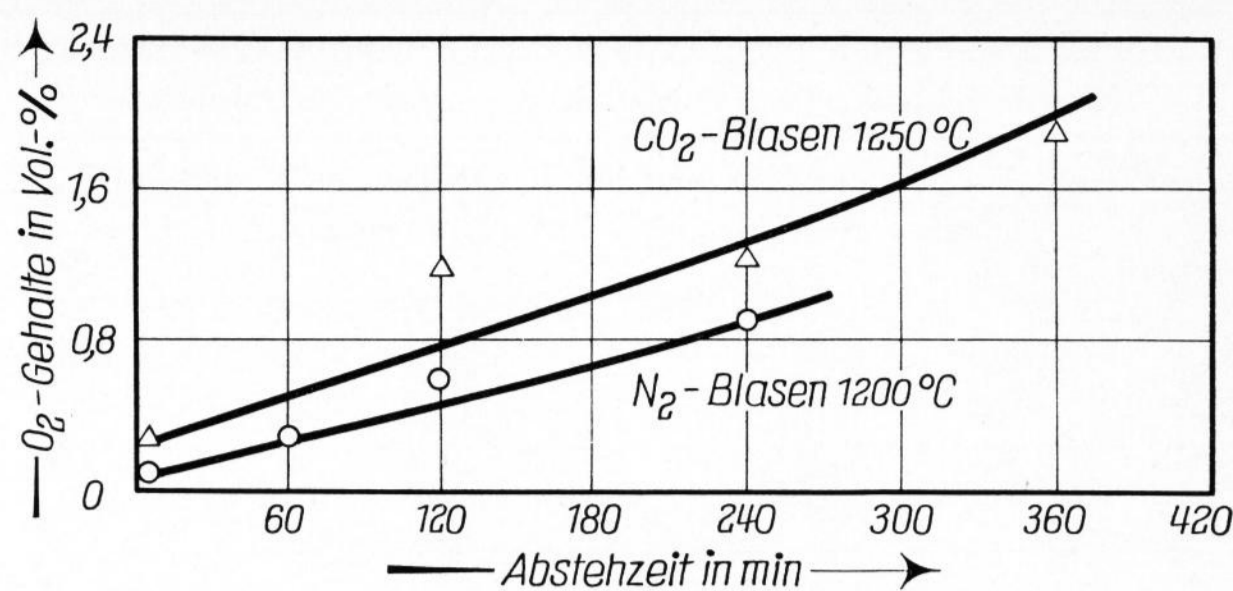


Bild 2. Änderung des Sauerstoffgehalts in Stickstoff- und Kohlendioxidblasen mit der Zeit.

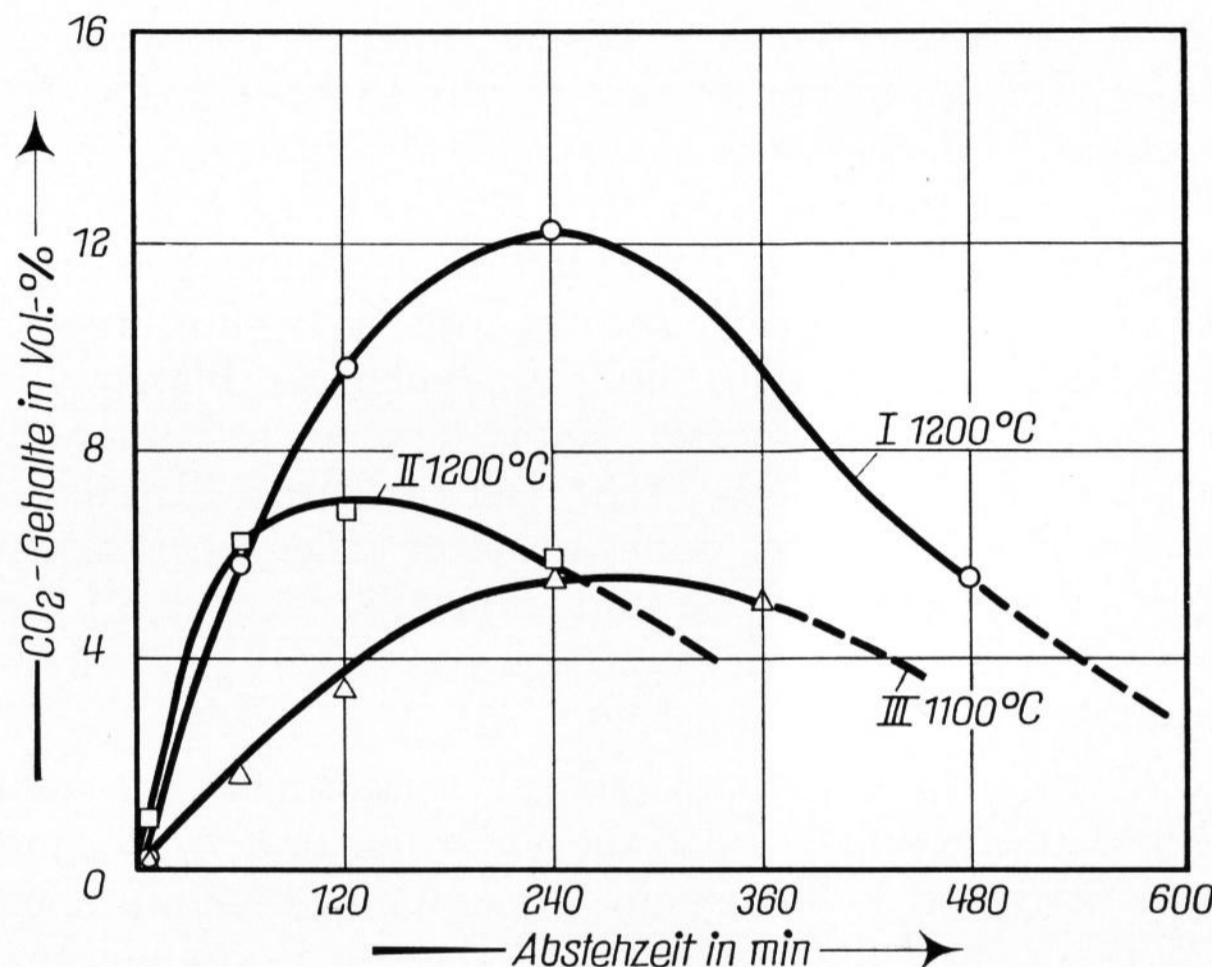


Bild 3. Änderung des Kohlendioxidgehalts in Luft- und Stickstoffblasen mit der Zeit. Kurven I, III: Luftblasen, Kurve II: Stickstoffblase.

Tabelle 2. Ergebnisse der Blasengrößen-Verteilungsanalyse

Spül-gas	Abstehen Zeit in min	Temp. in °C	Blasen-zahl pro cm ³ Glas	Blasen-volumen in µl/cm ³ Glas	mittlerer Blasen-durchm. berechn. in mm	Gasvolumen in den Blasen in Nµl Gas/cm ³ Glas
Luft	5	1200	1042	40,9	0,42	13,7
	60	1200	640	3,1	0,21	1,0
	120	1200	368	0,86	0,16	0,3
	240	1200	160	0,25	0,14	0,08
CO ₂	3	1250	154	15,4	0,58	
	120	1250	63	0,19	0,18	
	240	1250	9	0,01	0,13	
	360	1250	4	0,002	0,10	
N ₂	3	1250	350	27,9 (15,4)	0,53	
	120	1250	130	0,39 (0,21)	0,18	
	240	1250	99	0,20 (0,11)	0,16	
	360	1250	53	0,06 (0,03)	0,13	
O ₂	3	1250	102	10,4 (15,4)	0,61	3,5
	120	1250	16	0,086 (0,128)	0,21	0,029
	240	1250	13	0,026 (0,0384)	0,16	0,009
	360	1250	11	0,017 (0,025)	0,14	0,006

Tabelle 3. Berechnete Gasinhalte von CO₂-Blasen
(berechnet aus der Zusammensetzung nach 120 min Abstezeit)

Abstehen Zeit in min	Temp. in °C	für Blasendurchm. in mm	berechnete Gasinhalte in Vol.-%		
			N ₂	O ₂	CO ₂
240	1250	0,13	28,1	1,2	70,7
360	1250	0,10	61,9	1,9	36,2
240	1250	0,14	19,1	1,2	79,8
360	1250	0,124	32,9	1,9	65,2

Glas ist dies jedoch nicht möglich, weil die Größenordnung seiner physikalischen Löslichkeit [6] bei $0,4 \text{ N}\mu\text{l N}_2/\text{cm}^3$ Schmelze liegt. Die Stickstofflöslichkeit widerlegt damit die Annahme, die Abnahme des mittleren Blasendurchmessers könnte durch Schrumpfen infolge Auflösung von Stickstoff verursacht sein. Die Berechnung mittels der bekannten Gleichungen, einer Diffusionskonstante von $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}^2$) und $c_a = 0,8 \cdot c_s$ ergibt eine Änderung des Durchmessers einer 0,42-mm-Blase um etwa $10^{-2}\%$ infolge Auswärtsdiffusion von Stickstoff nach 4 h bei 1200 °C. Auch für Blasen von nur 0,1 mm Durchmesser ist die berechnete Änderung noch $< 0,2\%$. Erst bei sehr viel kleineren Blasen gewinnt die Diffusion von Stickstoff einen merklichen Einfluß auf Blasengröße und -inhalt. So schrumpft der Durchmesser einer Stickstoffblase von z. B. 10 μm Durchmesser während 4 h um 23%.

Diese Überlegungen zeigen zusammen mit den Analyseergebnissen, daß die Diffusion und Auflösung von Stickstoff — in einem oxydierend geschmolzenen Glas — keinen nennenswerten Beitrag zur Verminderung des Blasenvolumens mit der Zeit und damit zur Läuterung leisten. Die kleinen Blasen waren bereits zu Beginn der Abstezeit in der Schmelze vorhanden und verblieben dort, während die größeren Blasen durch Aufstieg entfernt wurden. Sie hatten nach 5 min Abstezeit die in Tabelle 1 angegebene Zusammensetzung, deren Änderung mit der Abstezeit durch Eindiffundieren von Kohlendioxid und Sauerstoff bei gleichbleibender Stickstoffmenge bewirkt wurde.

3.3. Veränderung des Inhaltes von Kohlendioxidblasen

Blasen, die ein Gas hoher Löslichkeit und Diffusionsgeschwindigkeit enthalten, schrumpfen durch Auflösung, bis sie verschwunden sind, wenn sie nicht durch Eindiffundieren eines anderen Gases stabilisiert werden.

Im Laborversuch läßt sich eine Blase mit 100% CO₂ nur schwer erzeugen. Die nach 5 min Abstezeit vorhandenen 4,5% N₂ (Tabelle 1) müssen bereits beim Spülen mit CO₂ in die Blase gelangt sein. Ein Versuch, bei dem auch die Ofenatmosphäre mit CO₂ gespült wurde, ergab mit 1,1% zwar einen geringeren, doch immer noch deutlichen Stickstoffgehalt.

Glücklicherweise sind Blasen mit 100% CO₂ auch in der Praxis selten. Denn nur mittels der Stickstoffgehalte können Aussagen über Alter und Ursache der Blasen gemacht werden. So enthalten auch Blasen, die durch reinen Kohlenstoff, z. B. Ruß, gebildet werden, Stickstoffspuren, da die Kohlenstoffpartikel meistens porös sind. Blasen, die durch Kohlenstoff im Eisen ent-

stehen, enthalten wegen des dort ebenfalls gelösten Stickstoffs von vornherein größere Stickstoffmengen.

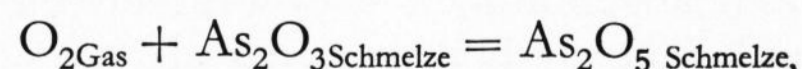
Die Diffusion und Löslichkeit von Kohlendioxid ist sehr viel größer als diejenige von Stickstoff. Blaseninhalte, wie sie nach 4 und 6 h Abstezeit (Tabelle 1) vorliegen, sind demnach (und nach Abschnitt 3.2.) nicht durch Eindiffundieren von Stickstoff, sondern durch Hinausdiffundieren von Kohlendioxid bei gleichbleibender Stickstoffmenge entstanden. Wenn man die Blaseninhalte unter der Annahme einer konstanten Stickstoffmenge und eines konstanten Sauerstoffgehaltes für Durchmesser von 0,13 und 0,10 mm aus der Zusammensetzung nach 120 min Abstezeit berechnet, ergeben sich zunächst Abweichungen zwischen den analysierten (Tabelle 1) und berechneten (Tabelle 3) Werten. Gute Übereinstimmung wurde erhalten, wenn für die Berechnung mittlere Blasendurchmesser von 0,14 anstatt 0,13 mm ($t = 240$ min) und von 0,12 anstatt 0,10 mm ($t = 360$ min) verwendet wurden.

Zwischen 240 und 360 min wird demnach die Abnahme der Blasendurchmesser nicht nur durch die Auflösung von Kohlendioxid, sondern z. T. auch noch durch den Aufstieg von Blasen bestimmt. Um die Größenordnung der am Verschwinden von Kohlendioxidblasen beteiligten Aufstiegskomponente und Auflösungskomponente abzuschätzen, werden in Abschnitt 3.5. die Analysen der Blasenanzahl und des Blasenvolumens von Stickstoff-, Kohlendioxid- und Sauerstoffblasen miteinander verglichen.

3.4. Veränderung des Inhaltes von Sauerstoffblasen

Sauerstoffblasen können wie Kohlendioxidblasen nur durch ein anderes Gas stabilisiert werden, das entweder eindiffundiert oder von Anfang an als Spurenkomponente vorhanden war und durch Auswärtsdiffusion von Sauerstoff in der Blase angereichert wurde. Nach Tabelle 1 enthalten die Blasen nach 3 min nur Spuren an N₂ und CO₂ neben 99,5% O₂. Nach 2 h ist der Sauerstoff von der Schmelze gelöst, und die Stickstoff- bzw. Kohlendioxidgehalte sind bei gleichzeitiger Abnahme des mittleren Blasendurchmessers (Tabelle 2) von 0,61 auf 0,21 mm auf 70 bzw. 30% angestiegen. Im folgenden ändert sich der Blaseninhalt nur noch durch Auswärtsdiffusion von Kohlendioxid.

Nach Tabelle 2 nimmt das Gasvolumen³⁾ in den Blasen der Sauerstoffproben zwischen 3 und 120 min von 3,5 auf 0,029 $\mu\text{l}/\text{cm}^3$ Glas ab entsprechend einer Absorption von 3,47 $\mu\text{l O}_2/\text{cm}^3$ Glas. 3,3 $\mu\text{l O}_2/\text{cm}^3$ Glas wurden beim Versuch mit Luft innerhalb von 5 min von der Schmelze gelöst (13,6 $\mu\text{l N}_2 = 80\%$ des Anfangsvolumens, Rest O₂). Der erstgenannte Wert steht mit einem Sauerstoffpartialdruck von < 1 Torr (Sauerstoffgehalt 0,1%) in der Blase im Gleichgewicht, d. h. es können noch sehr viel größere Mengen von der Schmelze gelöst werden. Dafür kommt aber nur die chemische Reaktion mit (bzw. Oxydation von) Glas-komponenten, z. B. nach



in Frage, wie sie u. a. von GREENE und PLATTS [8] beschrieben wird, da die physikalische Löslichkeit von

²⁾ FRISCHAT [7] hat die Diffusionskonstante von Stickstoff bei 1100 °C zu $< 6,5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ abgeschätzt.

³⁾ Das Gasvolumen der Blasen entspricht im Normalfall etwa $1/3$ des geometrischen Blasenvolumens.

Sauerstoff etwa von derselben Größenordnung wie die physikalische Löslichkeit von Stickstoff (siehe Abschnitt 3.2.) und damit viel zu klein ist.

3.5. Vergleich des Läuterns von Stickstoff-, Kohlendioxid- und Sauerstoffblasen durch Analyse des Blasenvolumens und der Blasenanzahl

Der Auftrag der Blasen volumina/cm³ Glas gegen die Abstehtzeit in Bild 4 zeigt, daß bis zu einer Abstehtzeit von 120 min kein Unterschied von Stickstoff- und Kohlendioxidblasen im Hinblick auf die Änderung des Blasen volumens festzustellen ist. Auch für die Änderung der Blasenanzahl mit der Zeit besteht bis 120 min weitgehend Übereinstimmung zwischen Stickstoff- und Kohlendioxidblasen. Die übereinstimmende Abnahme von Blasen volumens und Blasenanzahl bei Stickstoff- und Kohlendioxidblasen bis 120 min Läuterzeit bedeutet, daß der Läutermechanismus bis zu diesem Zeitpunkt bei Stickstoff und Kohlendioxid identisch ist. Diese Identität ist keine Frage der Läuterzeit, sondern der dieser Läuterzeit entsprechenden Blasen gröÙe und damit des Auftriebs. Solange noch große Blasen vorhanden sind, ist für ihre Entfernung das Aufsteigen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Die Kurve für die Abnahme des Sauerstoffblasen volumens ist nur bis 120 min Abstehtzeit eingetragen. Da die Blasen nach Tabelle 1 zu diesem Zeitpunkt schon keinen Sauerstoff mehr enthalten (und wegen der Erfahrungen des Versuches mit Luft), ist es sehr wahrscheinlich, daß der Sauerstoff schon zu einem früheren Zeitpunkt absorbiert war und daß die Abnahme des Blasen volumens mit der Zeit noch steiler ist, als es den angegebenen Werten entspricht. Im Gegensatz zu den Kohlendioxid- und Stickstoffblasen, für deren Entfernung bei Durchmessern > 0,2 mm das Aufsteigen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, trägt bei entsprechenden Sauerstoffblasen auch das Schrumpfen infolge Auflösung von Sauerstoff in der Schmelze zur Abnahme des Blasen volumens bei. Nach 120 min Abstehtzeit unterscheiden sich auch Blasen volumens und Blasenanzahl von Stickstoff- und Kohlendioxidblasen ganz deutlich voneinander. Aus Abschnitt 3.2. ist bekannt, daß Stickstoffblasen > 0,1 mm Durchmesser praktisch nur durch Aufsteigen aus der Schmelze entfernt werden. Die Abweichung der CO₂- von der N₂-Kurve in Bild 4 wird durch Schrumpfen der Blasen infolge der Auflösung von Kohlendioxid in der Schmelze bewirkt. Wenn man in Analogie zum kubischen Ausdehnungskoeffizienten nach

$$A = \frac{2}{V_2 + V_1} \cdot \frac{V_2 - V_1}{t_2 - t_1} \text{ s}^{-1}$$

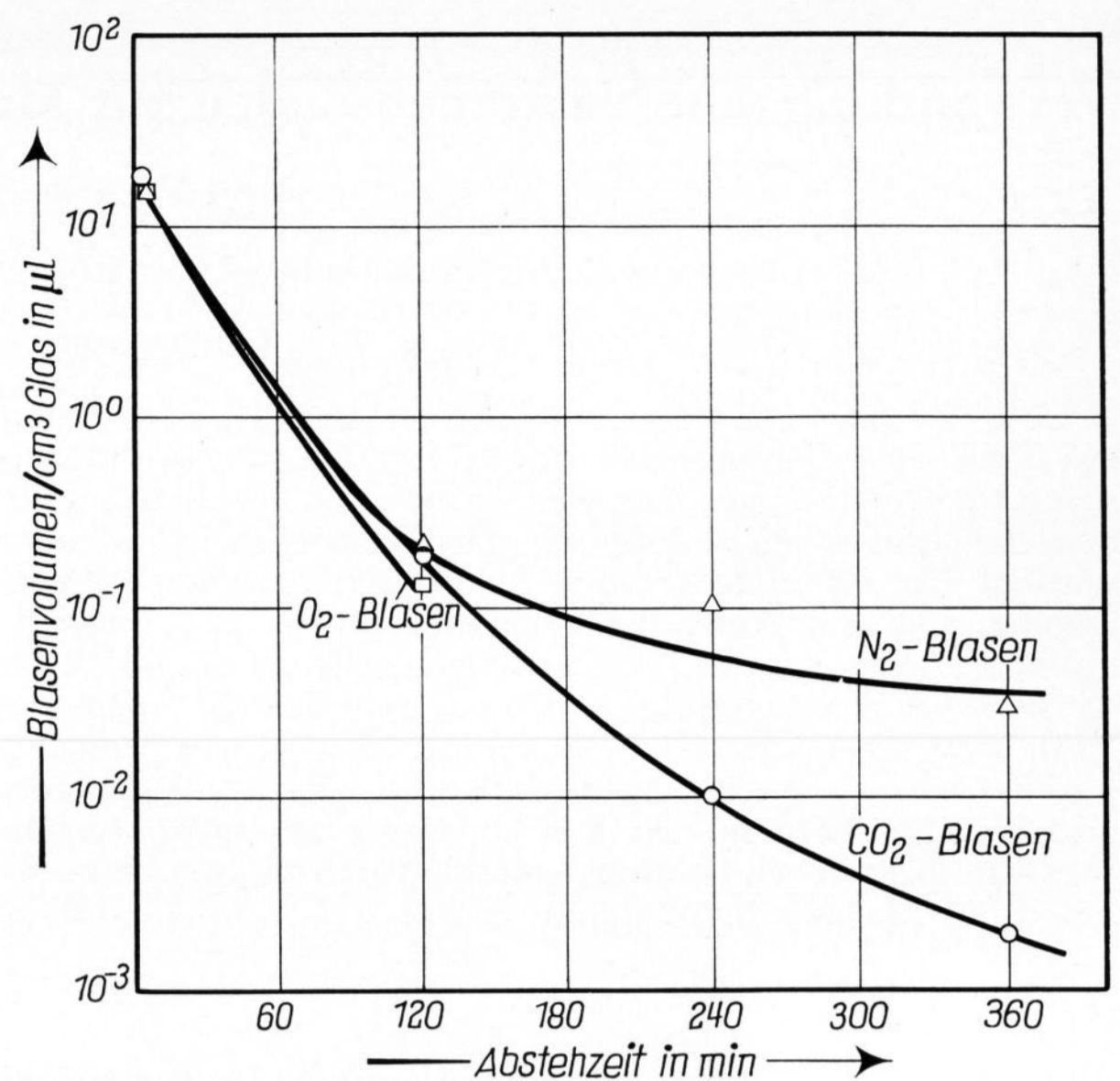


Bild 4. Blasen volumens/cm³ Glas als Funktion der Abstehtzeit.

die Abnahme des mittleren Blasen volumens/s (A) für den Zeitraum von 120 bis 360 min Abstehtzeit (dies entspricht Blasen < 0,2 mm Durchmesser) berechnet, so erhält man die Werte $-13,0 \cdot 10^{-5}/\text{s}$ für CO₂ und $-5,3 \cdot 10^{-5}/\text{s}$ für N₂.

Die Differenz zwischen beiden Werten ($-7,7 \cdot 10^{-5}/\text{s}$) ist gleich der Abnahme des Kohlendioxidblasen volumens durch Schrumpfen infolge Auflösung von Kohlendioxid in der Schmelze.

Bis herunter zu Blasen gröÙen von etwa 0,2 mm ist nach dem Gesagten das Läuterverhalten von Stickstoff- und Kohlendioxidblasen identisch und durch den Aufstieg der Blasen bestimmt, während bei Sauerstoffblasen auch das Schrumpfen zur Abnahme des Blasen volumens beiträgt. Unterhalb dieser Blasen gröÙe ist die Abnahme des Blasen volumens bei Kohlendioxidblasen mehr als doppelt (2,5mal) so groß wie für Stickstoffblasen. Die Werte für das Aufsteigen ($5,3 \cdot 10^{-5}/\text{s}$) und für das Schrumpfen infolge Auflösung von Kohlendioxid ($7,7 \cdot 10^{-5}/\text{s}$) sind etwa von derselben Größenordnung.

Der Autor dankt Herrn Dr. E. FRANZ und Herrn Dr. F. KRÄMER für die anregende Diskussion. Herrn Dr. F. KRÄMER sei außerdem für die Durchführung einiger Berechnungen gedankt.

4. Literatur

- [1] EPSTEIN, P. S. und PLESSET, M. S.: On the stability of gas bubbles in liquid gas solutions. *J. chem. Phys.* **18** (1950) S. 1505 – 1509.
- [2] CABLE, M.: A study of refining. Part 2: Mechanisms of refining. *Glass Technol.* **2** (1961) S. 60 – 70. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 259.]
- [3] SCHOLZE, H.: Das Verhalten von Gasblasen, insbesondere Wasserdampfblasen, in Glasuren. *Ber. Dt. keram. Ges.* **39** (1962) S. 162 – 167.
- [4] MULFINGER, H.-O.: Analyse des Inhaltes von Gasblasen im Glas. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) Nr. 11, S. 467 – 473.
- [5] CABLE, M.: A study of refining. Part 1: Measurements of the refining of a soda-lime-silica glass with and without refining agents. *Glass Technol.* **1** (1960) S. 144 – 154. [Ref. *Glastechn. Ber.* **34** (1961) S. 291.]
- [6] MULFINGER, H.-O.: Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts. *J. Amer. ceram. Soc.* **49** (1966) S. 462 – 467. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 312.]
- [7] FRISCHAT, G. H.: Diffusion von N₂ in Glasschmelzen. (Fachausschußvortrag.) [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 78.]
- [8] GREENE, C. H. und PLATTS, D. R.: Behaviour of bubbles of oxygen and sulphur dioxide in soda-lime glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **52** (1969) S. 106 – 109. [Ref. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 425.]