

DK 541.12.034.6:546.212-13:666.1.031.13:546.226:533:66.069.85:66.066.8

## Einfluß des Wasserdampfes auf die Blasenbildung sulfathaltiger Glasschmelzen

Von KLAUS PETER HANKE und HORST SCHOLZE, Berlin

(Mitteilung aus dem Institut für Glas, Keramik und Bindemittel der Technischen Universität Berlin)

(Vortrag auf der 42. Glastechnischen Tagung am 15. Mai 1968 in Würzburg)

(Eingegangen am 15. Juli 1970)

Beim Aufheizen sulfathaltiger Glasschmelzen setzt Blasenbildung in Abhängigkeit vom Wasserdampfpartialdruck oberhalb bestimmter Temperaturen ein. Der Zusammenhang zwischen abgegebener Gasmenge und der Blasenbildung wurde untersucht. Bei den Versuchen wurden die Zusammensetzungen des Glases und der Ofenatmosphäre sowie Temperatur und Versuchszeit variiert. Die aufgenommenen H<sub>2</sub>O- und abgegebenen SO<sub>3</sub>-Mengen wurden bestimmt und daraus die Stöchiometrie einer angenommenen Reaktion ermittelt. Es werden Vorschläge zur Unterdrückung der Blasenbildung bzw. betrieblichen Nutzung gemacht.

Ein Ziel des Glasschmelzprozesses ist die Herstellung eines blasenfreien Glases. Dieses wird mit den heutigen Technologien in der Regel auch erreicht. Es sind jedoch einige Fälle aus der Praxis bekannt, bei denen bereits blasenfreie Glasschmelzen oder fertige Gläser beim Wiedererhitzen Blasen bildeten. Für einige dieser Sekundärblasenbildungen kennt man die Ursache, so z. B. für die Bildung von Spätgispn beim Kontakt von sulfat- und sulfidhaltigem Glas oder für die Blasenbildung durch elektrochemische Reaktionen. Bei den eigenen Versuchen wurde von der Beobachtung ausgegangen, daß sulfathaltige Glasschmelzen in wasserdampfhaltiger Atmosphäre Blasen bilden können, dagegen sulfatfreie blasenfrei bleiben.

### 1. Problemstellung

RASUL und CABLE [1, 2] erhitzen binäre Alkalisilicatschmelzen, bei 1150 °C beginnend, mit einer Geschwindigkeit von 3,5 grd/min in definierter Atmosphäre und beobachteten, ob und bei welchen Tempe-

raturen ein Schäumen eintrat. Schäumen trat nur auf, wenn Sulfat im Glas und Sauerstoff in der Atmosphäre vorhanden waren. Unterschiedlicher Sulfatgehalt beeinflusst die Schäumtemperatur. Bei Li<sub>2</sub>O-haltigen Schmelzen hat die Schäumtemperatur ein Maximum bei 1,0 Mol-% SO<sub>3</sub> und bei Na<sub>2</sub>O- und K<sub>2</sub>O-haltigen Schmelzen bei 1,2 Mol-% SO<sub>3</sub> ein Minimum. Mit steigendem Sauerstoff- und Wasserdampfpartialdruck sinkt die Schäumtemperatur. Die Ausdehnung der Versuche durch CABLE, RASUL und SAVAGE [3] auf das Dreistoffsystem CaO-Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> — was im Hinblick auf die eigenen Versuche besonders interessiert — brachte keine neuen Gesichtspunkte.

FRIEDRICH [4], der sulfathaltige Glasschmelzen mit Wasserdampf behandelte, formulierte aus seinen Ergebnissen folgende Reaktionsgleichung, die auch den eigenen Versuchen als Arbeitshypothese zugrunde gelegt wurde:



Tabelle 1. Zusammensetzung der Gemenge und H<sub>2</sub>O- und SO<sub>3</sub>-Gehalt der Gläser

Bezeichnung des Glases	Zusammensetzung des Gemenges in Gew.-%					H <sub>2</sub> O-Gehalt · 10 <sup>2</sup> in Gew.-%	SO <sub>3</sub> -Gehalt in Gew.-%
	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
0	62,08	22,95	—	14,97	—	1,17	—
A 1	61,60	20,52	3,02	14,86	—	1,06	1,020
A 2	61,60	20,52	3,02	14,86	—	1,19	0,997
A 3	61,60	20,52	3,02	14,86	—	1,20	0,578
A 4	61,60	20,52	3,02	14,86	—	1,79	0,761
A 5	61,60	20,52	3,02	14,86	—	1,17	1,032
A 6	61,07	20,33	3,02	14,73	0,85	1,66	0,709
A 7	61,60*)	20,52	3,02	14,86	—	1,13	0,877
A 8	60,01	19,92	3,03	14,48	2,56	1,33	0,540
A 9	61,60	20,52	3,02	14,86	—	—	0,796
B	61,84	21,75	1,49	14,92	—	—	0,657
C	61,96	22,35	0,75	14,94	—	—	0,375
D	62,04	22,72	0,28	14,96	—	—	0,154
E	54,68	28,12	2,85	14,35	—	1,46	1,018

\*) SiO<sub>2</sub> aus Bergkristall.

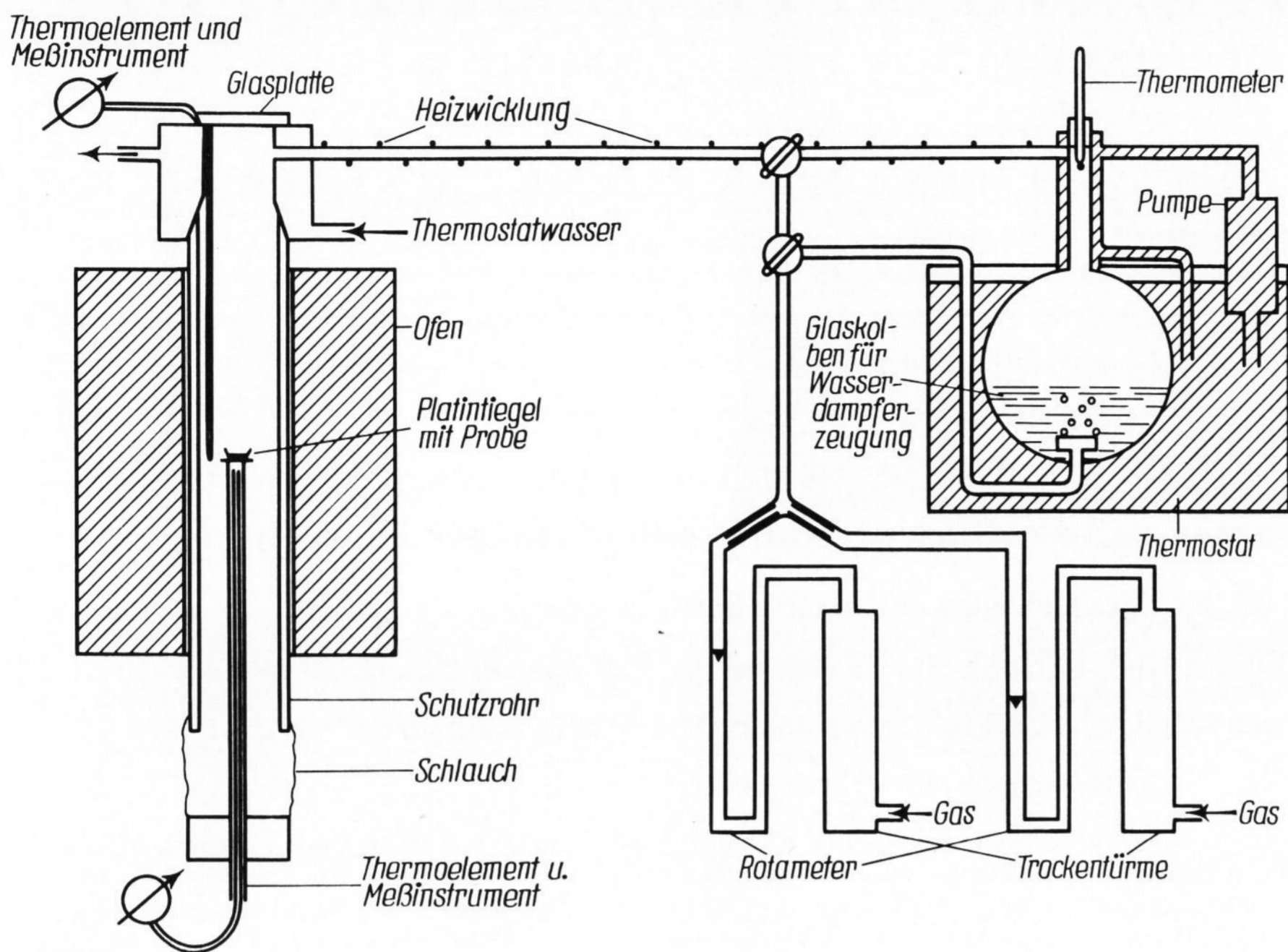


Bild 1. Versuchsanlage.

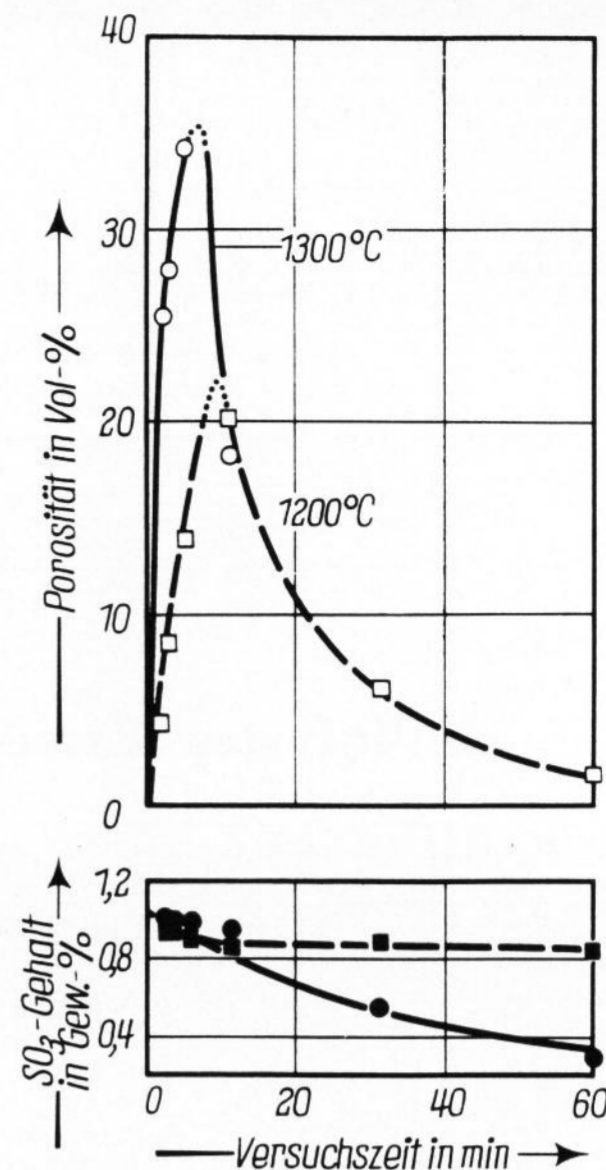


Bild 3. Zeitabhängigkeit der Porosität und des SO<sub>3</sub>-Gehaltes von Glas A 2 nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigem N<sub>2</sub> (p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at).

Alle bisherigen Ergebnisse erlauben jedoch keine Rückschlüsse auf die Stöchiometrie dieser Reaktion.

Nach Gleichung (1) müßte SO<sub>3</sub> die Ursache der Blasenbildung sein. SO<sub>3</sub> besitzt aber eine sehr hohe Löslichkeit im Glas und einen sehr hohen Diffusionskoeffizienten, so daß vermutlich die Zerfallsprodukte des SO<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub>, die Blasen bilden. Diese diffundieren einzeln langsamer als das SO<sub>3</sub> und werden nur dann chemisch gelöst, wenn Ionen im Glas sind, die eine unterschiedliche Wertigkeit haben können.

Um beweisen zu können, daß eine Reaktion nach Art der Gleichung (1) die Ursache der Blasenbildung sein kann, mußte daher der Zusammenhang zwischen Blasenbildung und SO<sub>3</sub>-Abgabe sowie zwischen SO<sub>3</sub>-Abgabe und H<sub>2</sub>O-Aufnahme untersucht werden.

### 2. Versuchsdurchführung

Für die meisten Versuche wurde ein Ausgangsglas der Zusammensetzung SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O:CaO = 74:16:10

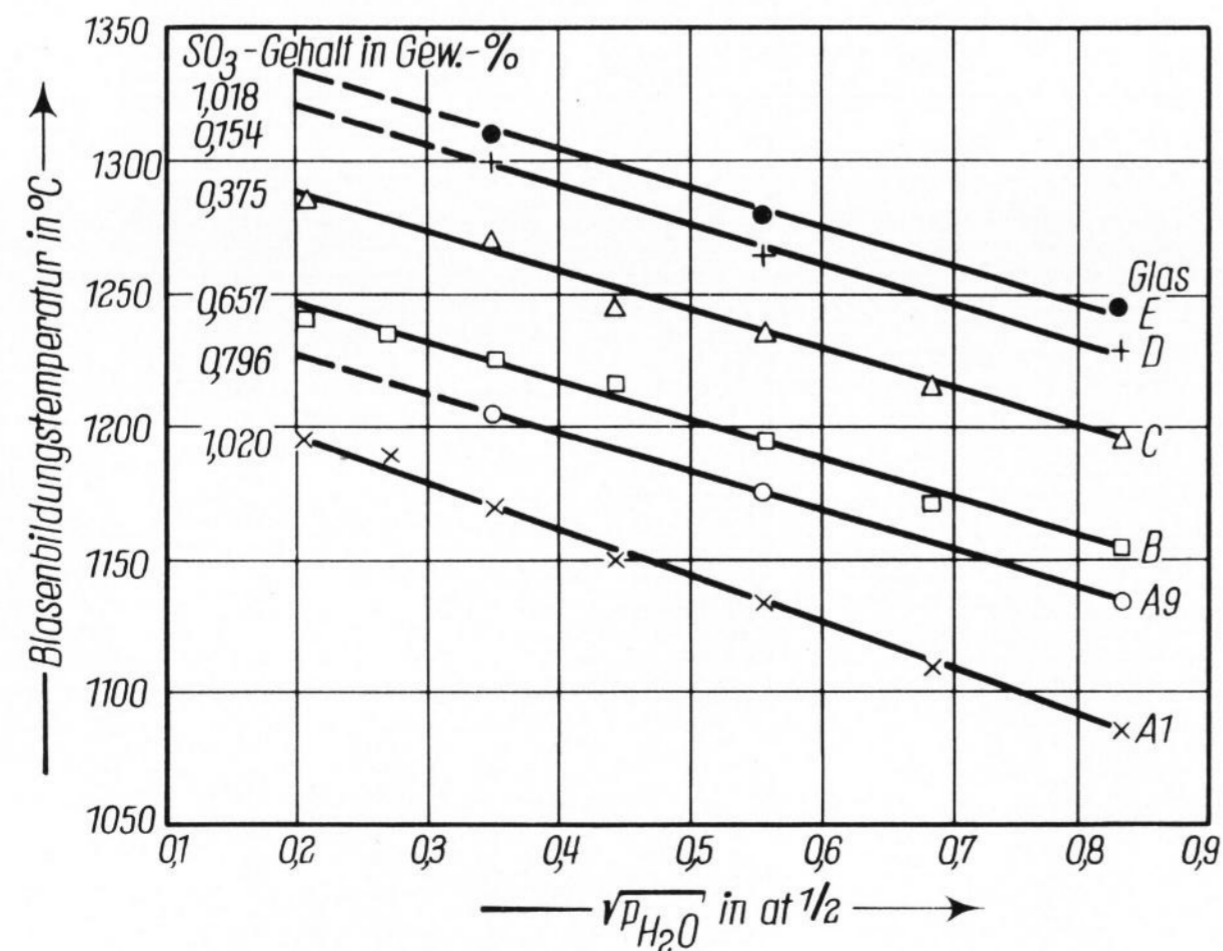


Bild 2. Blasenbildungstemperaturen sulfathaltiger Gläser bei unterschiedlichen H<sub>2</sub>O-Partialdrücken (Trägergas: N<sub>2</sub>).

Gew.-% gewählt, während Glas E die Zusammensetzung SiO<sub>2</sub>:Na<sub>2</sub>O:CaO = 68:22:10 Gew.-% hatte. Die Gemenge, deren Zusammensetzung Tabelle 1 angibt, wurden aus Dörentruper Quarzsand — mit Ausnahme von Glas A 7 — und chemisch reinen Reagenzien hergestellt. Bei Glas A 7 wurde an Stelle des Quarzsandes brasilianischer Bergkristall verwendet. Die Gläser wurden im Platintiegel in einem Molybdändisilicidstabofen in Luft erschmolzen. Die Schmelzdauer betrug 3 h, die Schmelztemperatur 1400 °C.

Für die Versuche wurden jeweils 0,8 g Glas in einen Probetiegel (Platin oder Korund; 18 mm Durchmesser, 2 mm Höhe) gelegt und bei 1400 °C im Molybdändisilicidstabofen in etwa 5 min eingeschmolzen (Atmosphäre: Luft). Die so hergestellten Proben wurden dann in die in Bild 1 dargestellte Versuchsanlage eingesetzt. Danach wurde die Anlage mit dem betreffenden Gasmischung etwa 20 min gespült. Als Trägergas konnte Stickstoff gewählt werden, da Stickstoff sich bei den hier gewählten Versuchsbedingungen inert verhält.

Die Proben benötigten etwa 90 s, um die Versuchstemperatur zu erreichen. Die Versuchszeit rechnet vom Augenblick des Einschlebens der Probe in den Ofen. Während der Versuche konnte die Probe im Ofen beobachtet werden.

Nach dem Versuch wurde die Porosität der Proben durch Wägung in Luft und unter Wasser bestimmt. Der H<sub>2</sub>O-Gehalt wurde durch Aufnahme des UR-Spektrums und Auswertung der Bande bei 2,9 μm mit dem praktischen Extinktionskoeffizienten [5, 6] ermittelt und der SO<sub>3</sub>-Gehalt nach dem Verbrennungsverfahren nach GEBHARDT und SISTERMANN [7].

### 3. Versuchsergebnisse

Zunächst wurde durch systematische Veränderung von Ofentemperatur und Wasserdampfpartialdruck festgestellt, daß es für jeden Sulfatgehalt des Glases und jeden Wasserdampfpartialdruck eine bestimmte Temperatur gibt, oberhalb der Blasenbildung auftritt. Diese

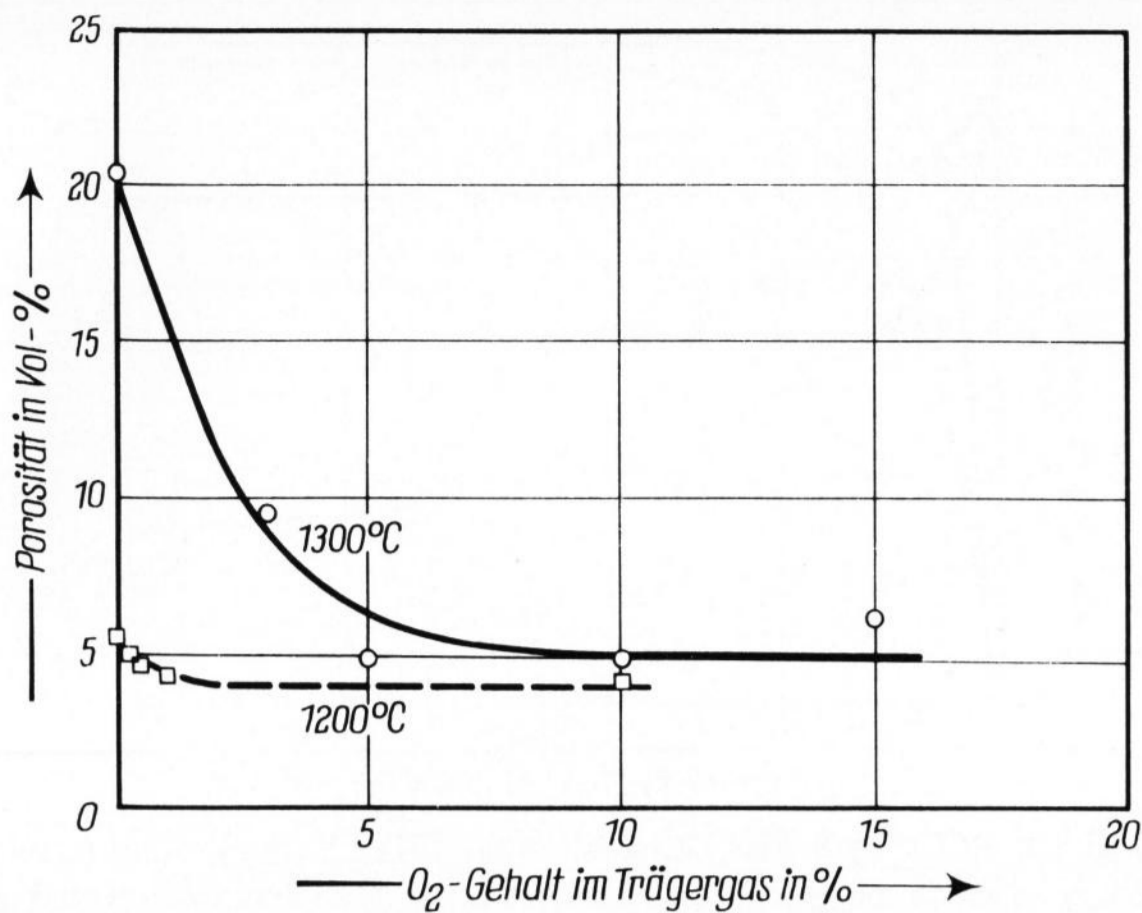


Bild 4. Porosität von Glas A 1 nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen in Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Partialdruck.  
Versuchszeit: 2,5 min; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at.

Temperatur wird im folgenden mit Blasenbildungstemperatur bezeichnet. Für jeden Versuch wurde eine neue Glasprobe verwendet.

Trägt man die Blasenbildungstemperaturen über der Wurzel aus dem Wasserdampfpartialdruck auf, dann ergibt sich ein linearer Zusammenhang (Bild 2). Mit steigendem Wasserdampfpartialdruck und mit steigendem SO<sub>3</sub>-Gehalt der Schmelzen sinkt die Blasenbildungstemperatur. Werden die Proben langsam aufgeheizt, steigt die Blasenbildungstemperatur.

Um zunächst zu untersuchen, ob Blasenbildung und Sulfatabgabe der Schmelze in Beziehung zueinander stehen, wurde ein Stickstoff-Wasserdampfgemisch über Schmelzen des Glases A 2 bei 1200 und 1300 °C (d. h. oberhalb der Blasenbildungstemperatur) geleitet. Bild 3 zeigt Porosität und SO<sub>3</sub>-Gehalt der Proben nach dem Versuch als Funktion der Zeit. Mit steigender Versuchszeit zeigt die Porosität ein Maximum, und der SO<sub>3</sub>-Gehalt fällt ab. Dabei ist bei 1300 °C wegen der größeren Reaktionsgeschwindigkeit der erste Anstieg der Porositäts/Zeit-Kurve steiler, und der SO<sub>3</sub>-Gehalt nimmt rascher ab als bei 1200 °C. Wenn in der Zeiteinheit an der Schmelzoberfläche mehr Blasen platzen, als in der Schmelze gebildet werden, sinkt die Porosität wieder ab.

Behandelt man dasselbe Glas bei 1200 °C im trockenen Stickstoffstrom, so bleibt die Blasenbildung aus,

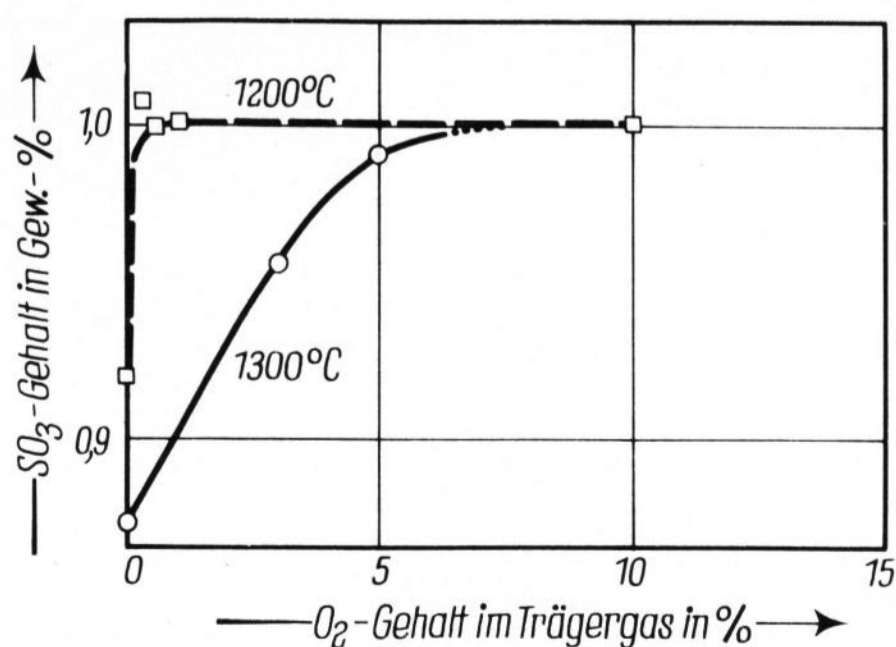


Bild 5. SO<sub>3</sub>-Gehalt von Glas A 1 nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen in Abhängigkeit vom O<sub>2</sub>-Partialdruck.  
Versuchszeit: 2,5 min; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at.

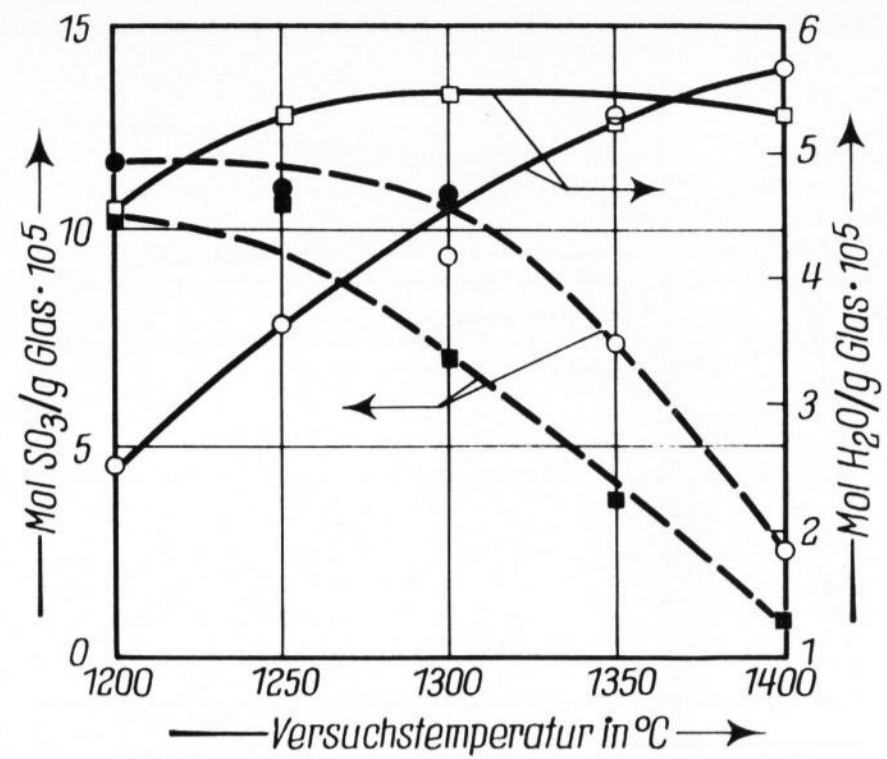


Bild 6. SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt von Glas A 1 nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Versuchszeit: 31,5 min; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at.

Trägergas	SO <sub>3</sub> -Gehalt	H <sub>2</sub> O-Gehalt
N <sub>2</sub>	—■—	—□—
N <sub>2</sub> + 5% O <sub>2</sub>	—●—	—○—

und der SO<sub>3</sub>-Gehalt sinkt in 30 min nur um 0,03 ± 0,01 Gew.-%. Damit konnte die Blasenbildung auf einen verstärkten SO<sub>3</sub>-Austritt zurückgeführt werden, der durch die Anwesenheit des Wasserdampfes in der Ofenatmosphäre verursacht wird.

Bei anderen Vorversuchen wurde festgestellt, daß bereits geringe Sauerstoffpartialdrücke in der Ofenatmosphäre die Ergebnisse beeinflussen. In einer weiteren Versuchsreihe wurde darum der Sauerstoffpartialdruck variiert. Der Sauerstoffgehalt der Ofenatmosphäre reduziert deutlich nach Bild 4 die Neigung zur Blasenbildung und nach Bild 5 die SO<sub>3</sub>-Abgabe.

Bei den folgenden Versuchen wurde neben dem SO<sub>3</sub>-Gehalt der Proben noch ihr H<sub>2</sub>O-Gehalt nach dem Versuch bestimmt, während die Porosität außer acht gelassen wurde, da sie ohnehin keine quantitativen Aussagen über die ausgetretenen Gasmengen ermöglicht.

Die Geschwindigkeit einer Reaktion nach Gleichung (1) müßte durch Erhöhung der Temperatur und der Konzentration der Reaktionspartner erhöht werden können. Die Bilder 6, 7 und 8 zeigen die Ergebnisse, die

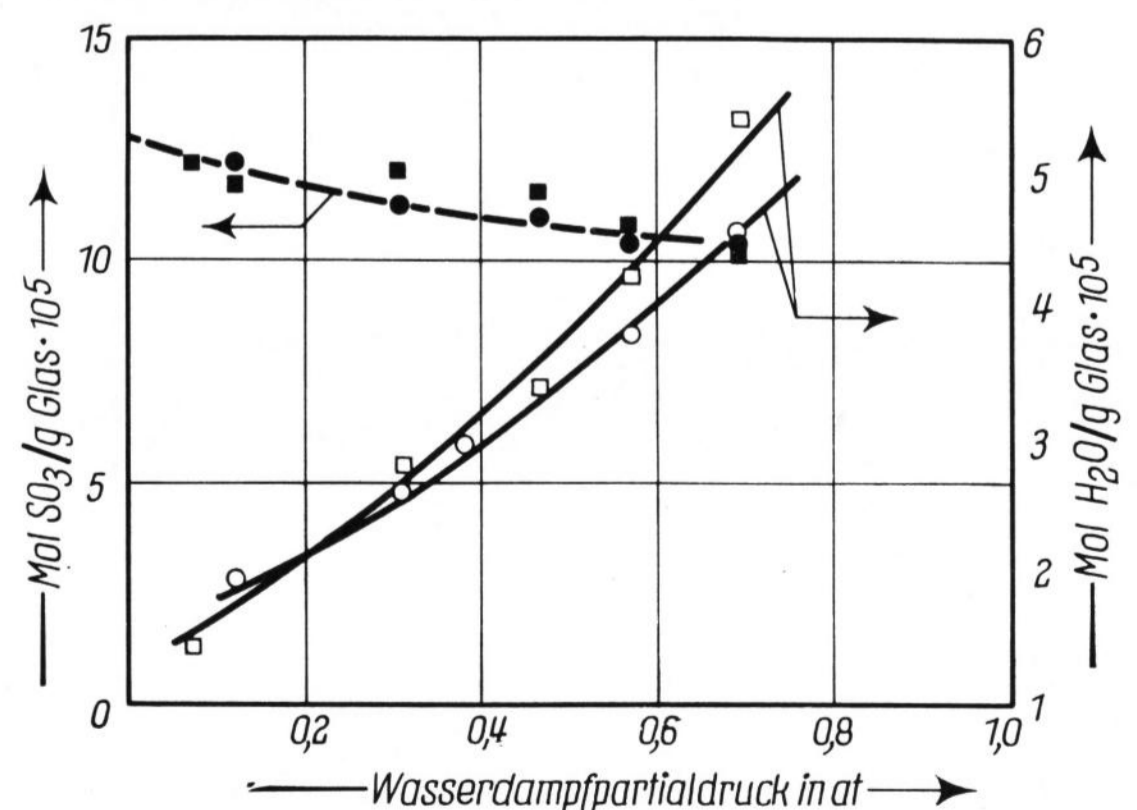


Bild 7. SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt von Glas A 1 nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub> bzw. N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen bei unterschiedlichen Wasserdampfpartialdrücken.

Versuchszeit: 60 min; Temperatur: 1200 °C.

Trägergas	SO <sub>3</sub> -Gehalt	H <sub>2</sub> O-Gehalt
N <sub>2</sub>	—■—	—□—
N <sub>2</sub> + 5% O <sub>2</sub>	—●—	—○—

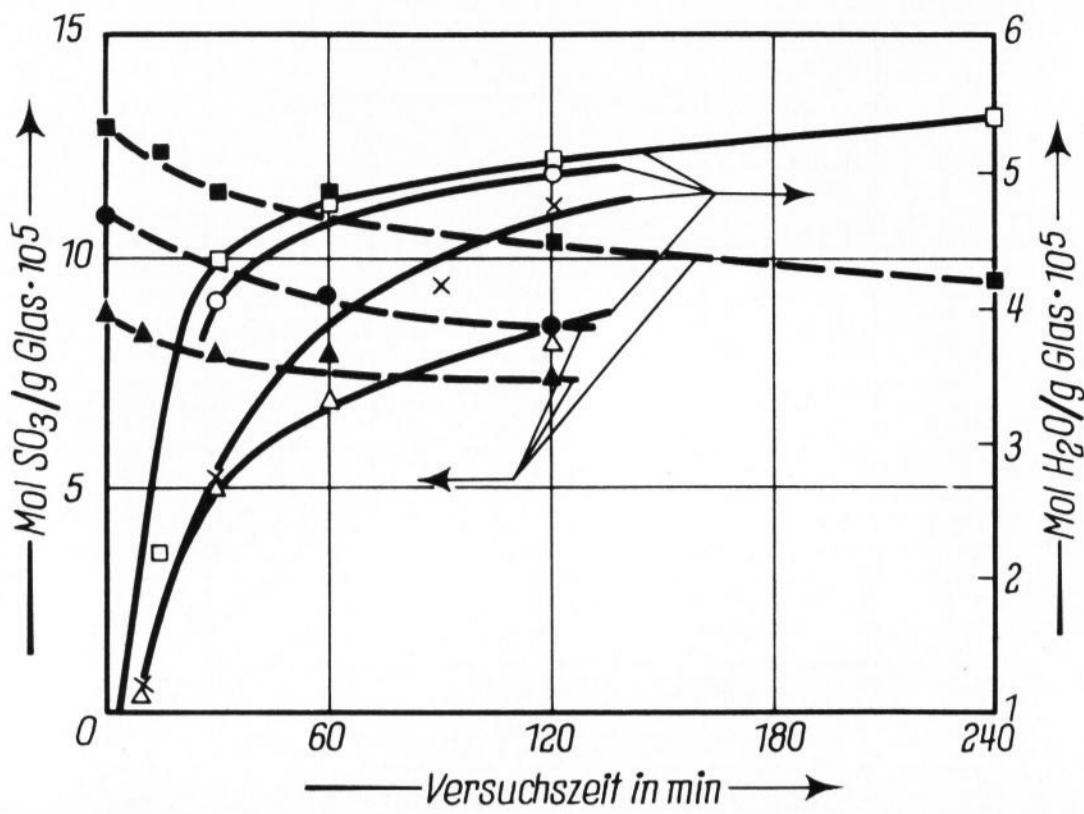


Bild 8. SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt von Gläsern nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen bei unterschiedlichen Versuchszeiten.

Trägergas: N<sub>2</sub> + 5% O<sub>2</sub>; Temperatur: 1200 °C; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at.

Glas	SO <sub>3</sub> -Gehalt	H <sub>2</sub> O-Gehalt
0	— x —	— □ —
A 5	— ■ —	— △ —
A 6	— ▲ —	— ○ —
A 7	— ● —	— ◻ —

diese Annahme bestätigen. Die sulfathaltigen Glas-schmelzen A 5 und A 7 nehmen am Anfang rascher Wasserdampf auf als das sulfatfreie Glas 0 (Bild 8). Der Wasserdampfgehalt des ebenfalls sulfathaltigen aber Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-reichen Glases A 6 ist nach 60 min jedoch deutlich geringer als der des Glases 0. Auf den Einfluß des Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf die Reaktion nach Gleichung (1) soll später noch eingegangen werden.

In den Bildern 6 und 7 ist zu erkennen, daß ein Sauerstoffpartialdruck in der Ofenatmosphäre deutlich die Geschwindigkeit der H<sub>2</sub>O-Aufnahme und der SO<sub>3</sub>-Abgabe verringert. In einer weiteren Versuchsreihe wurde darum der Einfluß des Sauerstoffs auf die Reaktion untersucht; Bild 9 zeigt die Ergebnisse.

Damit die in Abschnitt 1. beschriebene Reaktion in der Glasschmelze stattfinden kann, muß der Wasserdampf in die Schmelze diffundieren. Da die Diffusionsgeschwindigkeit mit dem Alkaligehalt der Schmelzen zunimmt, wurden zwei Versuchsreihen mit Glas E

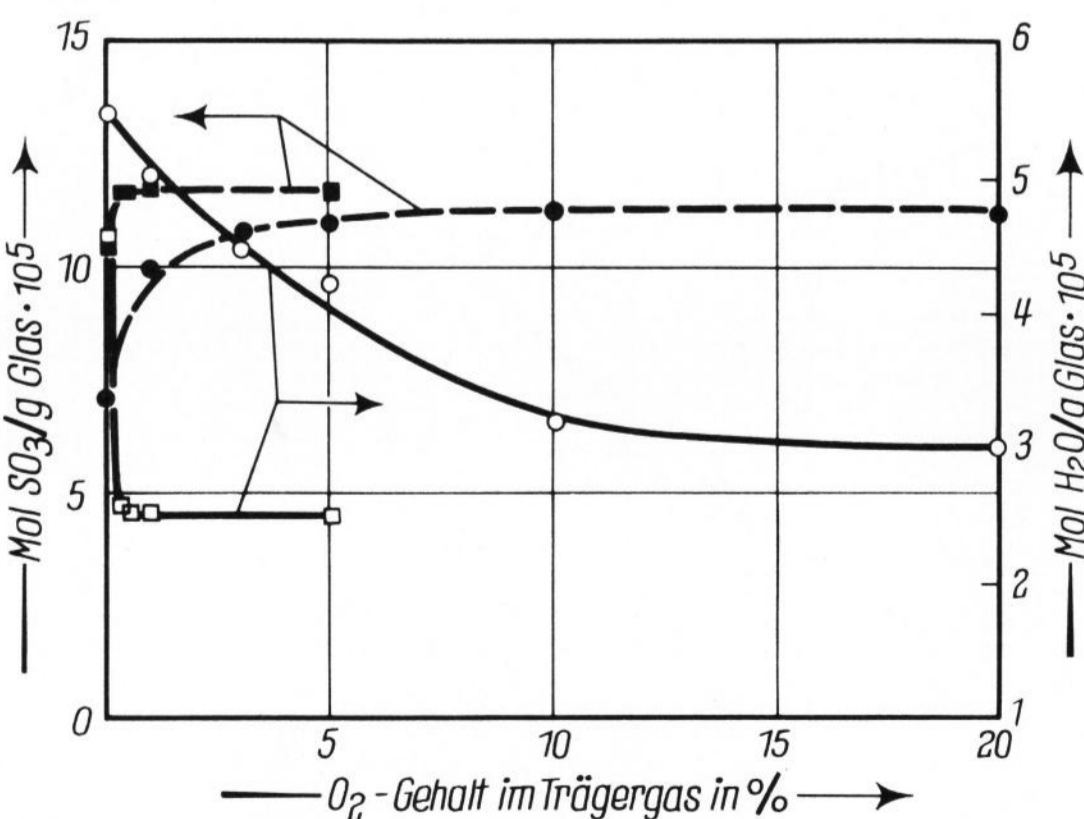


Bild 9. SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt von Glas A 1 nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen bei unterschiedlichen O<sub>2</sub>-Partialdrücken.

Versuchszeit: 31,5 min; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at.

Temperatur	SO <sub>3</sub> -Gehalt	H <sub>2</sub> O-Gehalt
1200 °C	— ■ —	— □ —
1300 °C	— ● —	— ○ —

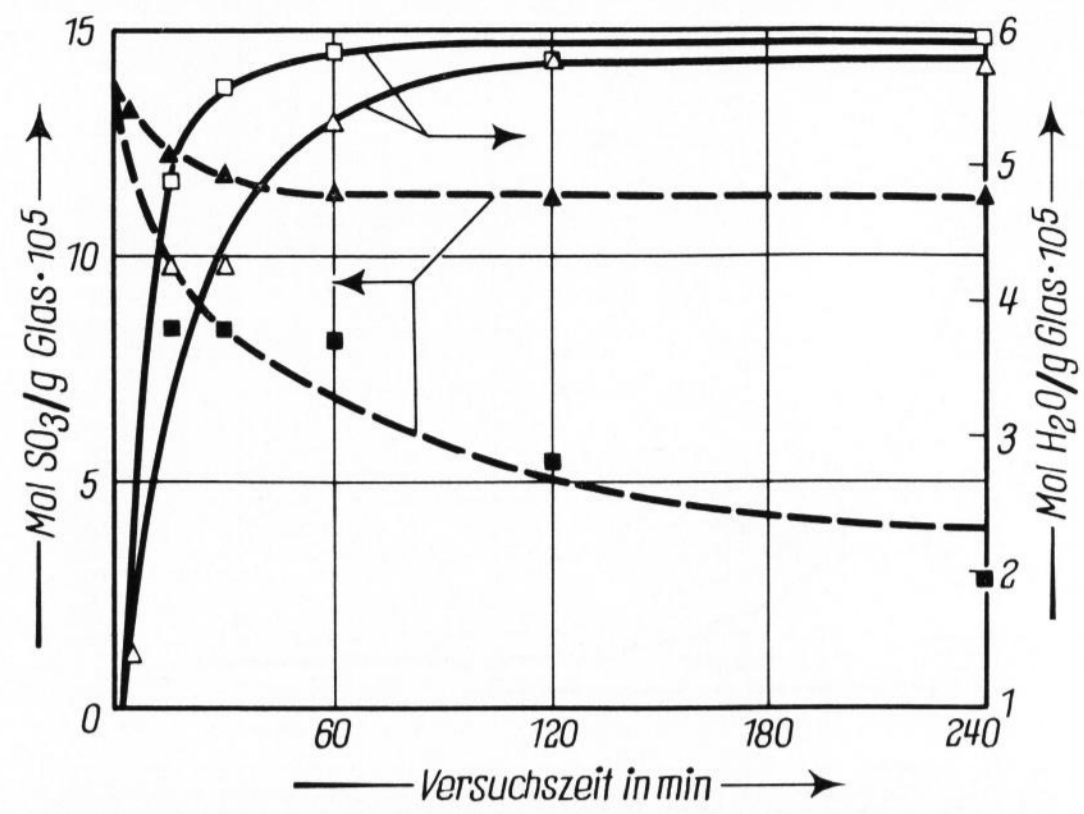


Bild 10. SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt von Glas E nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen bei unterschiedlichen Versuchszeiten.

Trägergas: N<sub>2</sub> + 5% O<sub>2</sub>; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at.

Temperatur	SO <sub>3</sub> -Gehalt	H <sub>2</sub> O-Gehalt
1100 °C	— ▲ —	— △ —
1200 °C	— ■ —	— □ —

durchgeführt, das einen Na<sub>2</sub>O-Gehalt von 22 Gew.-% hat. Die Bilder 10 und 11 zeigen die Ergebnisse. Ein Vergleich der Kurven für Glas A 5 in Bild 8 mit den 1200 °C-Kurven in Bild 10 — Glas A 5 und Glas E haben etwa denselben SO<sub>3</sub>-Gehalt — läßt erkennen, daß die Kurven für SO<sub>3</sub>-Abgabe und H<sub>2</sub>O-Aufnahme bei Glas E am Anfang bedeutend steiler verlaufen. Der Vergleich der Bilder 11 und 6 führt ebenfalls zu der Aussage, daß im alkalireichen Glas E der Stoffaustausch rascher verläuft als in den alkaliärmeren Gläsern.

Alle bisher beschriebenen Versuche wurden in Platintiegeln durchgeführt. Es lag die Vermutung nahe, daß elektrochemische Reaktionen bei den hier durchgeführten Versuchen die Blasenbildung beeinflussen können. Es wurden darum Versuche in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln durchgeführt. Bild 12 zeigt die Ergebnisse. Der andersartige Kurvenverlauf in Bild 12 im Vergleich zu Bild 6 kann damit erklärt werden, daß die Korundtiegel bedeutend langsamer die Versuchstemperatur erreichen. Diese Ergebnisse und auch die Beobachtung der Tiegel während der Versuche zeigen, daß das Tiegelmaterial den Reaktionsmechanismus nicht beeinflusst.

#### 4. Diskussion

Aus den Versuchsergebnissen wurden die Zunahme der OH<sup>-</sup>-Konzentration und die Abnahme der SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-

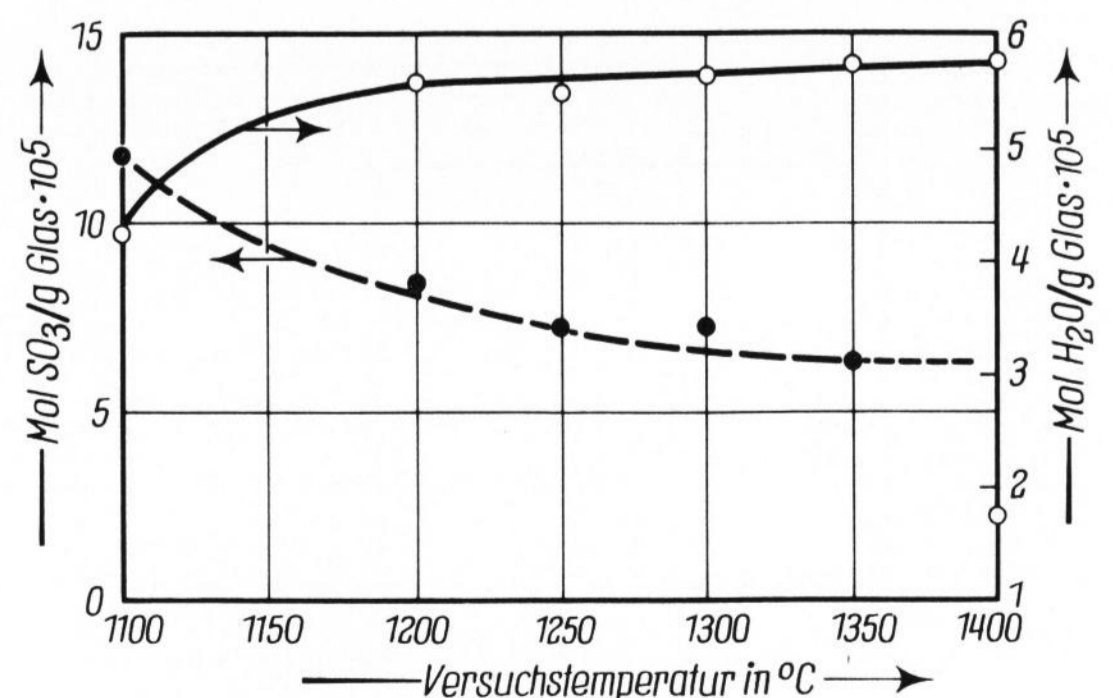


Bild 11. SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt von Glas E nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigen N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>-Gemischen bei unterschiedlichen Temperaturen.

Versuchszeit: 31,5 min; Trägergas: N<sub>2</sub> + 5% O<sub>2</sub>; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at.

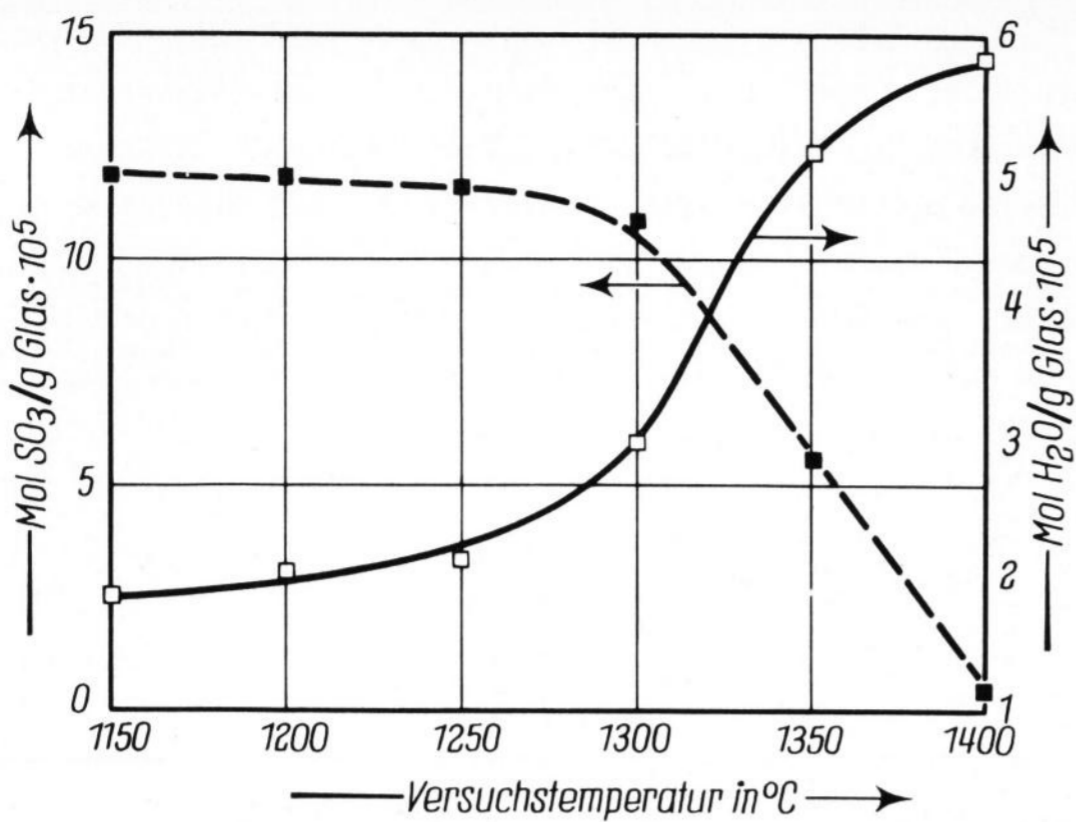
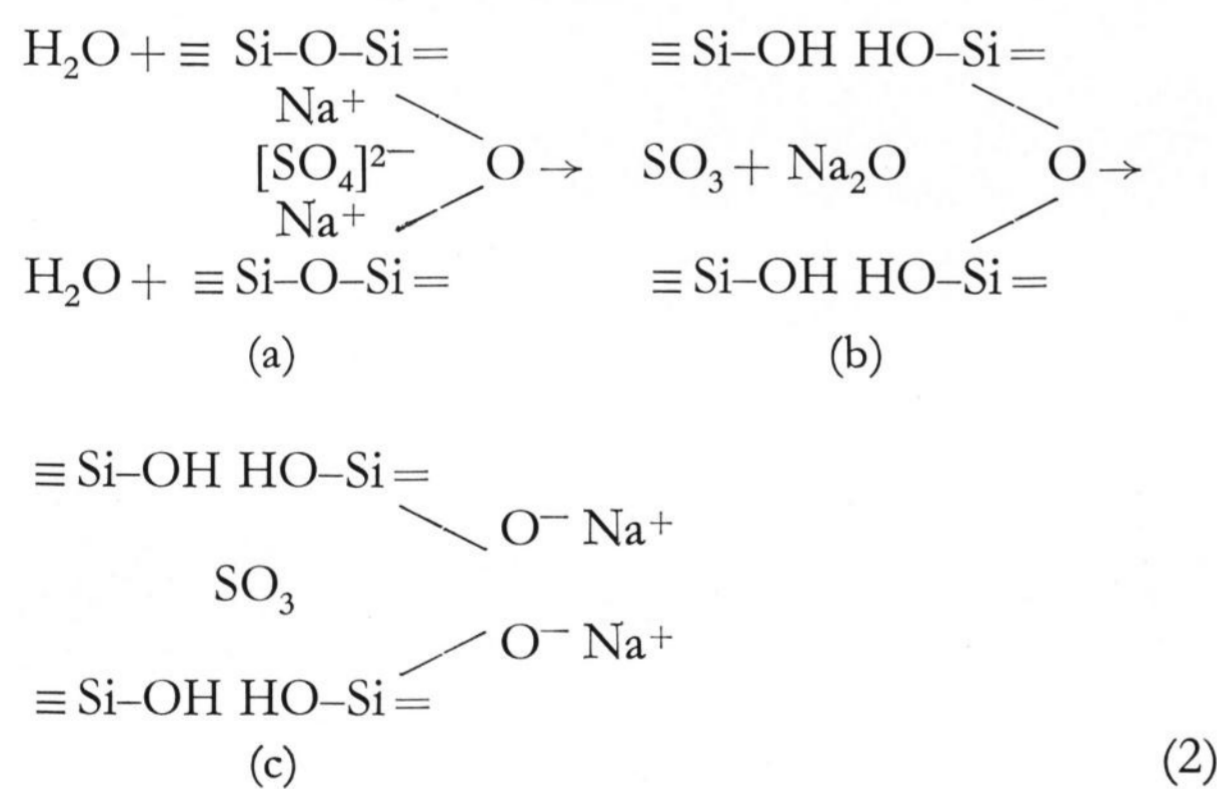


Bild 12. SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt von Glas A 5 nach dem Überleiten von wasserdampfhaltigem N<sub>2</sub> bei unterschiedlichen Temperaturen.

Versuchszeit: 31,5 min; Trägergas: N<sub>2</sub>; p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>: 0,69 at; Tiegelmateriale: Korund.

Konzentration im Glas berechnet und gegeneinander aufgetragen (Bild 13). Die Ausgleichskurve hat folgende Charakteristika: Bis zu einer SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Abnahme von etwa 2 · 10<sup>-5</sup> Mol/g Glas entspricht der Kurvenverlauf einer Geraden mit einer Steigung 4, d. h. zwischen aus- und eingetretenen Stoffmengen besteht hier das Verhältnis 1:4 unabhängig von den gewählten Parametern. Bei höheren SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Verlusten nähert sich die Kurve asymptotisch einer Geraden parallel zur x-Achse, deren Lage der H<sub>2</sub>O-Sättigungskonzentration entspricht.

Im Bereich der H<sub>2</sub>O-Sättigung ist der SO<sub>3</sub>-Verlust auf die übliche SO<sub>3</sub>-Abgabe sulfathaltiger Glasschmelzen zurückzuführen. Dagegen ist im Bereich der 1:4-Geraden die SO<sub>3</sub>-Abgabe mit einer gleichzeitigen H<sub>2</sub>O-Aufnahme verknüpft, d. h. eine Reaktion nach Art der Gleichung (1) kann als Ursache der SO<sub>3</sub>-Abgabe betrachtet werden. Allerdings haben die Versuchsergebnisse gezeigt, daß die Stöchiometrie anders aussehen müßte. Die Reaktion kann unter Verwendung von Strukturformeln etwa in folgender Weise dargestellt werden:



Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liegt in der Schmelze dissoziiert vor. Die Natriumionen schirmen das Sulfation gegen das Netzwerk ab. Gleichzeitig polarisieren sie die benachbarten Sauerstoffionen (a). Dadurch wird die Festigkeit der Si-O-Si-Bindung geschwächt. Nach den Vorstellungen von COCKRAM, HAIDER und ROBERTS [8] findet der Wasserangriff bevorzugt an derartig geschwächten Brücken statt. Die Versuchsergebnisse haben gezeigt, daß beim Einbau von Wasser in sulfathaltige Gläser SO<sub>3</sub> frei wird, d. h., daß das Sulfat dann nicht beständig

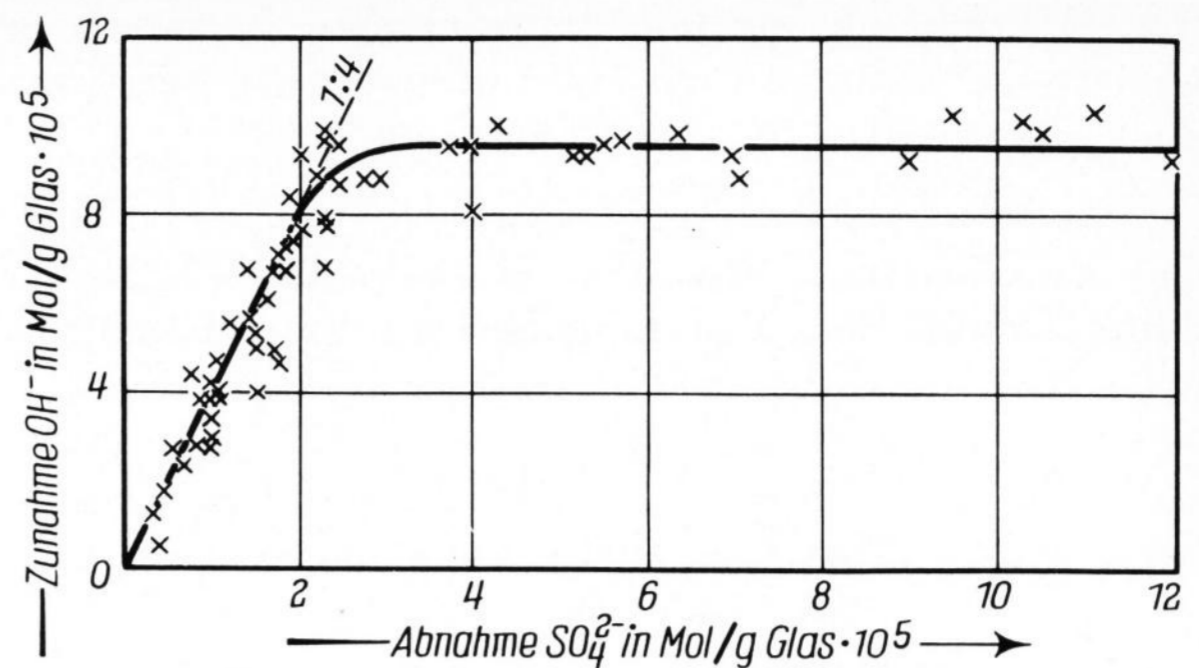
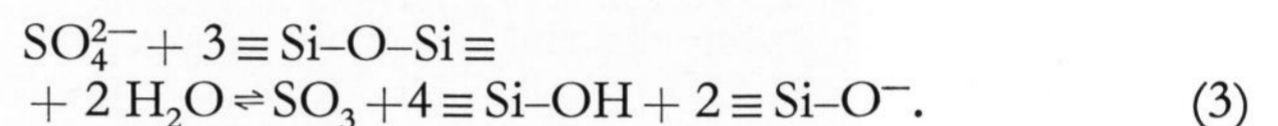


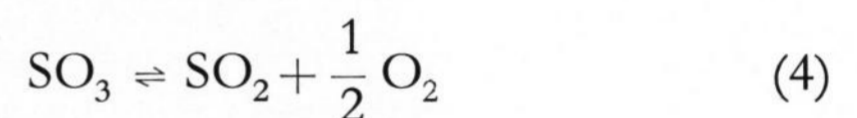
Bild 13. Vergleich der Zunahme des OH<sup>-</sup>-Gehaltes mit der Abnahme des SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehaltes der Gläser bei unterschiedlichen Versuchsbedingungen.

Variable: Temperatur, Zeit, Wasserdampf- und Sauerstoffpartialdruck, Sulfat-, Eisenoxid- und Natriumoxidgehalt.

ist. Beide Schritte, der Einbau des H<sub>2</sub>O und der Zerfall des Sulfats, sind in (b) schematisch gezeichnet. Das Na<sub>2</sub>O reagiert weiter mit einer Si-O-Si-Brücke unter Bildung einer Trennstelle (c). Bei einer Formulierung der Reaktion als Gleichung kann geschrieben werden:

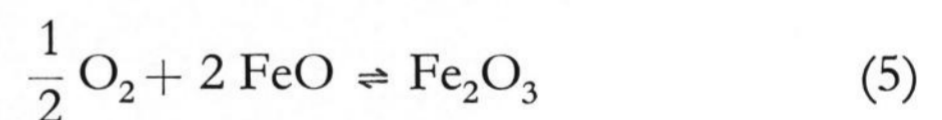


Durch die Wasserdampfaufnahme der Schmelze wird also bewirkt, daß sulfathaltiges Glas SO<sub>3</sub> beschleunigt abgibt. Bei der massenspektrometrischen Analyse des Blaseninhaltes wurde ein hoher SO<sub>2</sub>-Anteil neben geringen Mengen Sauerstoff gefunden, aber kein SO<sub>3</sub>, d. h. das SO<sub>3</sub> hatte sich erwartungsgemäß nach



zersetzt. Da aber wesentlich mehr SO<sub>2</sub> als O<sub>2</sub> in der Blase vorhanden war, muß angenommen werden, daß O<sub>2</sub> schneller diffundiert ist.

Die Diffusionsgeschwindigkeiten von O<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub> werden u. a. durch die Fe<sup>2+</sup>- bzw. Fe<sup>3+</sup>-Konzentrationen beeinflusst, denn in vereinfachter Darstellung wird Sauerstoff gelöst nach

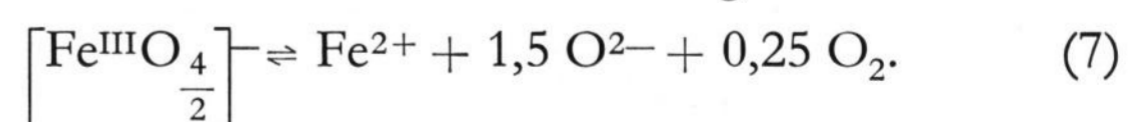


und Schwefeldioxid nach



Die hier benutzten Gläser enthielten Eisenoxid aus den Verunreinigungen des Quarzsandes.

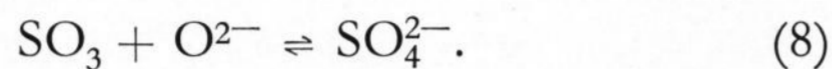
Das Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>-Gleichgewicht kann in folgender Weise formuliert werden, wenn berücksichtigt wird, daß das Fe<sup>3+</sup> in Viererkoordination vorliegt:



Die Einstellung dieses Gleichgewichts dauert in Glasschmelzen sehr lange. Von PAUL und DOUGLAS [9] wird für eine Schmelze 3 Na<sub>2</sub>O · 7 SiO<sub>2</sub> ein Wert von 30 h angegeben, wenn die Versuchstemperatur 1400 °C betrug und die Ofenatmosphäre aus Luft bestand. Dabei wurde am Anfang ein Fe<sup>2+</sup>-Überschuß beobachtet, auch wenn dem Gemenge Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zugesetzt wurde. Bei den eigenen Versuchen betrug die Schmelz- plus Versuchszeit maximal 7 h, d. h. auch hier muß die Fe<sup>2+</sup>-Konzen-

tration höher als die Gleichgewichtskonzentration gewesen sein. Sauerstoff wird also in derartigen Schmelzen im Vergleich zum  $\text{SO}_2$  bevorzugt gelöst.

Die Untersuchungen von PLATTS [10] haben bestätigt, daß in Gläsern, die Eisenoxid enthalten,  $\text{O}_2$  rascher diffundiert als  $\text{SO}_2$ . PLATTS machte die weitere Beobachtung, daß ein Sulfatgehalt der Glasschmelzen die Sauerstoffdiffusion zusätzlich beschleunigt. Die Einführung von  $\text{SO}_3$  in die Schmelze senkt die Konzentration an leicht polarisierbaren Sauerstoffionen nach:



In Gleichung (7) steht auf der rechten Seite  $\text{O}^{2-}$ , d. h. eine Verringerung der  $\text{O}^{2-}$ -Aktivität verschiebt das Gleichgewicht in Richtung auf  $\text{Fe}^{2+}$ . Damit läßt sich der Einfluß des Sulfats auf die Auflösung von Sauerstoff erklären.

Der Blasenbildungsvorgang und damit die Blasenbildung bei den eigenen Versuchen können nun in folgender Weise gedeutet werden: Beim Überleiten von Wasserdampf über sulfathaltige Glasschmelzen wird  $\text{SO}_3$  freigesetzt, das in  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  zerfällt.  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}_2$  diffundieren in Richtung des  $\text{SO}_2$ - und  $\text{O}_2$ -Konzentrationsgefälles, d. h. in Richtung auf die Glasoberfläche. Dabei diffundiert  $\text{O}_2$  rascher, so daß der  $\text{SO}_2$ -Überschuß zunimmt. Während  $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$ -Gemische verhältnismäßig rasch diffundieren [10], ist die Diffusionsgeschwindigkeit von  $\text{SO}_2$  in Abwesenheit von  $\text{O}_2$  gering. Wächst nun die  $\text{SO}_2$ -Konzentration rascher als sie durch Diffusion gesenkt werden kann, kommt es zur Blasenbildung durch  $\text{SO}_2$ .

Eine Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes in der Ofenatmosphäre reduziert, wie die Versuchsergebnisse gezeigt haben, die Neigung der Schmelzen zur Blasenbildung, wobei gleichzeitig die  $\text{SO}_3$ -Abgabe der Schmelzen verringert wird. Nach Gleichung (7) kann durch einen erhöhten Sauerstoffpartialdruck das  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Gleichgewicht in Richtung auf  $\text{Fe}^{3+}$  verschoben werden. Damit wird auch das  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Gleichgewicht in Richtung auf das  $\text{SO}_3$  verschoben (Gleichung (6)). Eine erhöhte  $\text{SO}_3$ -Konzentration aber bewirkt eine Gleichgewichtsverschiebung im  $\text{SO}_3/\text{SO}_4^{2-}$ -Gleichgewicht (Gleichung (8)). Damit wird die verminderte  $\text{SO}_3$ -Abgabe bei Anwesenheit von  $\text{O}_2$  in der Ofenatmosphäre verständlich.

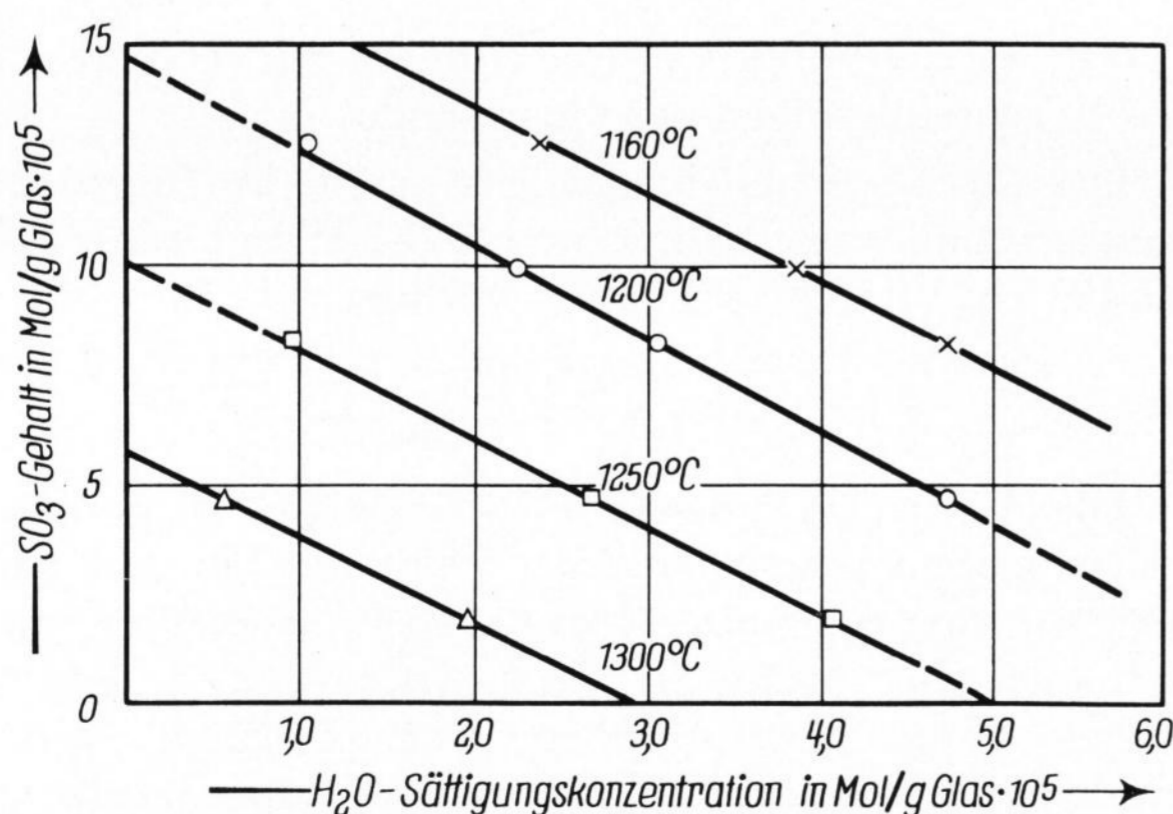


Bild 14. Zusammenhang zwischen  $\text{SO}_3$ -Gehalt der Glasschmelzen und den aus den Blasenbildungstemperaturen nach Bild 2 berechneten  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigungskonzentrationen.

Durch den erhöhten Sauerstoffpartialdruck kann man aber nicht nur die Neigung zur Blasenbildung reduzieren, sondern auch bereits gebildete Blasen zum Verschwinden bringen. Leitet man nämlich über eine Schmelze (Glas A 2, 1200 °C, Trägergas  $\text{N}_2$ ,  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,69$  at), die bereits Blasen gebildet hat, bei konstantem Wasserdampfpartialdruck Sauerstoff, so wachsen die Blasen zunächst geringfügig und schrumpfen in ungefähr 10 min bis auf wenige Restbläschen. Eine Erklärung kann in folgender Weise gegeben werden: Zuerst ist  $\text{O}_2$  in die Blase diffundiert — sie wächst —, dann diffundiert das sich bildende  $\text{SO}_3$  weg. Diese Beobachtung kann als weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß der Sauerstoff über das  $\text{SO}_2/\text{SO}_3$ -Gleichgewicht die Blasenbildung beeinflusst.

Neben den Gleichgewichten, die bisher vorwiegend diskutiert wurden, muß für die Blasenbildung durch  $\text{SO}_2$  die Kinetik noch näher betrachtet werden; denn die Geschwindigkeit des  $\text{SO}_2$ -Konzentrationsanstiegs entscheidet, ob Blasenbildung stattfindet. Es kann versucht werden, durch Erhöhung der Geschwindigkeit, mit der das gebildete  $\text{SO}_2$  wieder oxydiert wird, die  $\text{SO}_2$ -Konzentration klein genug zu halten, damit keine Blasenbildung stattfindet. Das bedeutet, daß für einen ausreichend raschen Transport von  $\text{O}_2$  in die Schmelze gesorgt werden muß, d. h. es muß für eine ausreichende Konzentration an Ionen mit variabler Wertigkeit im Glas gesorgt werden.

Die Eisenkonzentration in den Gläsern A 1 bis A 5 reichte nicht aus, um in  $\text{O}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$ -Atmosphäre bei 1400 °C die Blasenbildung zu unterdrücken. Es wurden darum die Gläser A 6 und A 8 erschmolzen. Ihr Verhalten in wasserdampfhaltiger Atmosphäre ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,69$  at) bei Verwendung von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{N}_2$ - $\text{O}_2$ -Gemischen als Trägergas wurde untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Während Glas A 6 mit 0,85 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  bei 1400 °C und  $\text{O}_2$  als Trägergas noch Blasen bildet, bleibt Glas A 8 mit 2,56 Gew.-%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  unter gleichen Bedingungen blasenfrei.

Die erhöhte Eisenoxidkonzentration in Glas A 6 z. B. hat noch einen zusätzlichen Einfluß auf die Reaktion nach Gleichung (3). Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Kurve des Glases A 6 in Bild 8 zeigt, daß die Geschwindigkeit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme reduziert wird. Bei den Versuchsschmelzen hat sich das  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ -Gleichgewicht wegen der kurzen Versuchszeit noch nicht eingestellt, so daß ein  $\text{Fe}^{2+}$ -Überschuß besteht. Es ist nun denkbar, daß der Wettbewerb zwischen  $\text{SO}_3$  und  $\text{Fe}^{2+}$  um die reaktionsfähigen  $\text{O}^{2-}$ -Ionen (Gleichungen (7) und (8)) zu einer Verringerung der  $\text{SO}_3$ -Diffusionsgeschwindigkeit führt. Da aber  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme und  $\text{SO}_3$ -Abgabe über die Reaktion nach Gleichung (3) miteinander verknüpft sind, wird durch die Verringerung der Geschwindigkeit der  $\text{SO}_3$ -Abgabe die Geschwindigkeit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Aufnahme verringert.

Um das Auftreten definierter Blasenbildungstemperaturen zu erklären, wurden aus Bild 2 die Wasserdampfpartialdrücke bzw. die Wurzel daraus ermittelt, die bei konstanter Temperatur nötig sind, um in den Gläsern mit Ausnahme von Glas E eine Blasenbildung hervorzurufen. Mit diesen Werten wurden die entsprechenden  $\text{H}_2\text{O}$ -Sättigungskonzentrationen berechnet, die in Bild 14 gegen die  $\text{SO}_3$ -Gehalte der Gläser aufgetragen wurden.

Tabelle 2. Blasenbildung in sulfathaltigen Natronkalkgläsern mit unterschiedlichen Eisenoxidgehalten

Wasserdampfpartialdruck: 0,69 at; Versuchszeit: 10 min;  
Trägergas: N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>

Glas A 5 (0,015 Gew.-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Platintiegel		Glas A 6 (0,85 Gew.-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Platintiegel		Glas A 8 (2,56 Gew.-% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) Platintiegel	
1300 °C N <sub>2</sub>	Blasenbildung	1300 °C N <sub>2</sub>	Blasenbildung		
1300 °C N <sub>2</sub> + 10 % O <sub>2</sub>	geringe Blasenbildung	1300 °C N <sub>2</sub> + 10 % O <sub>2</sub>	keine Blasenbildung		
1400 °C N <sub>2</sub>	Schaum	1400 °C N <sub>2</sub>	Schaum	1400 °C N <sub>2</sub>	Schaum
1400 °C O <sub>2</sub>	Blasenbildung	1400 °C O <sub>2</sub>	geringe Blasenbildung	1400 °C O <sub>2</sub>	keine Blasenbildung
1500 °C O <sub>2</sub>	Schaum				
Korundtiegel		Korundtiegel			
1300 °C N <sub>2</sub>	geringe Blasenbildung	1300 °C N <sub>2</sub>	Blasenbildung		
1300 °C N <sub>2</sub> + 10 % O <sub>2</sub>	geringe Blasenbildung	1300 °C N <sub>2</sub> + 10 % O <sub>2</sub>	keine Blasenbildung		

Eine Berechnung der Ausgleichsgeraden aus diesen Ergebnissen ergibt:

$$y = -2,04 x + c_T \quad (9)$$

Hierbei ist

$y$  = SO<sub>3</sub>-Gehalt des Glases,

$x$  = H<sub>2</sub>O-Gehalt des Glases bei Sättigung unter Versuchsbedingungen,

$c_T$  = temperaturabhängige Konstante.

Die OH-Konzentration ergibt sich aus der Verdoppelung der H<sub>2</sub>O-Konzentration, d. h. man kann Gleichung (9) auch schreiben:

$$y + 4,08 x' = c_T \quad (10)$$

wobei  $x'$  die OH-Konzentration ist. Das bedeutet, daß ein Mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Ionen gegen 4,08 Mole OH<sup>-</sup>-Ionen austauschbar ist und umgekehrt. Damit konnten die Ergebnisse, die sich aus der Auswertung der chemischen Analysen ergeben hatten, aus der Auswertung der Blasenbildungstemperaturen bestätigt werden.

In den eben angestellten Überlegungen wurde mit der H<sub>2</sub>O-Sättigungskonzentration operiert. Tatsächlich wird die Sättigungskonzentration bis zum Augenblick der Blasenbildung nicht erreicht. Die H<sub>2</sub>O-Menge, die in der Zeiteinheit in das Glas einwandert, steht aber in einem direkten Verhältnis zur Sättigungskonzentration. Darum führten die Berechnungen, die die Sättigungskonzentration einbezogen, zu vernünftigen Aussagen. Mit steigender H<sub>2</sub>O-Menge, die in das Glas diffundiert, wird die Reaktion nach Gleichung (3) beschleunigt, so daß mit steigendem Wasserdampfpartialdruck in der Zeiteinheit immer mehr SO<sub>3</sub> und damit auch SO<sub>2</sub> freigesetzt werden. Wie die Ergebnisse zeigen (siehe Bild 2), reicht darum mit steigendem Wasserdampfpartialdruck eine geringere Temperatur aus, um die Vorgänge noch schnell genug ablaufen zu lassen, daß Blasenbildung auftritt. Ist der SO<sub>3</sub>-Gehalt des Glases geringer, dann wird, wenn der Wasserdampfpartialdruck konstant gehalten werden soll, eine höhere Temperatur benötigt, um die Vorgänge mit ausreichender Geschwindigkeit ablaufen zu lassen.

CABLE und Mitarbeiter [1 bis 3] fanden bei ihren Versuchen wesentlich höhere Blasenbildungstempera-

turen. Die Ursache hierfür ist die geringere Aufheizgeschwindigkeit, was eigene Versuche mit verminderter Aufheizgeschwindigkeit bestätigt haben. CABLE und Mitarbeiter beobachteten, daß die Blasenbildungstemperaturen um so tiefer liegen, je höher der Wasserdampfpartialdruck der Atmosphäre ist, was mit den eigenen Beobachtungen übereinstimmt. Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck sinken die Temperaturen, bei denen das Schäumen einsetzt. Das bedeutet, daß ein steigender Sauerstoffpartialdruck die Blasenbildung begünstigt. Damit stehen diese Ergebnisse CABLES im Gegensatz zu den eigenen. Die Ursache für diese Differenz muß ebenfalls in der unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeit gesucht werden. Beim langsamen Aufheizen entweicht ein Teil des SO<sub>3</sub> aus der Schmelze. Die entweichende Menge nimmt, wie die eigenen Versuche gezeigt haben, mit steigendem Sauerstoffpartialdruck ab. Das bedeutet, daß CABLE bei einer beliebigen Temperatur bei einem höheren Sauerstoffpartialdruck einen höheren SO<sub>3</sub>-Rest im Glas behält als bei einem niedrigen Sauerstoffpartialdruck. Je höher nun dieser Gasrest ist, um so eher, d. h. bei tieferer Temperatur, führt er zur Blasenbildung, was auch durch die eigenen Versuche zur Blasenbildungstemperatur bestätigt wurde. Sauerstoff begünstigt also die Blasenbildung durch SO<sub>3</sub> nicht.

Für die Praxis ergeben sich einige Folgerungen: Da ein hoher SO<sub>3</sub>-Rest die Bildung von Sekundärblasen begünstigt, empfiehlt es sich, den SO<sub>3</sub>-Gehalt möglichst niedrig zu halten oder möglichst weit zu senken. Letzteres kann dadurch geschehen, daß man den Wasserdampfpartialdruck plötzlich erhöht, z. B. durch Bubbling mit H<sub>2</sub>O-Dampf. Diese plötzliche Erhöhung des Wasserdampfpartialdruckes könnte auch die Läuterung positiv beeinflussen.

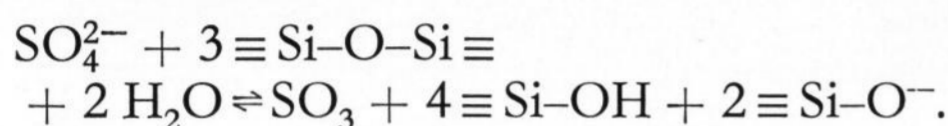
## 5. Zusammenfassung

Sulfathaltige Glasschmelzen wurden bei Temperaturen zwischen 1100 und 1400 °C durch Überleiten von wasserdampfhaltigen Gasen behandelt. Porosität und SO<sub>3</sub>-Gehalt des Glases in Abhängigkeit von der Versuchszeit und dem Sauerstoffgehalt der Atmosphäre wurden untersucht. Der Einfluß des Wasserdampf- und Sauerstoffpartialdruckes, der Versuchstemperatur, der Versuchszeit, des Sulfat-, Eisen- und Natriumoxidgehaltes des Glases sowie des Tiegelmaterials auf den

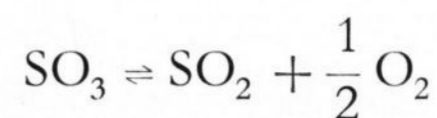
SO<sub>3</sub>- und H<sub>2</sub>O-Gehalt des Glases nach dem Versuch wurde bestimmt.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

1. Beim Überleiten von Wasserdampf über sulfathaltige Glasschmelzen gibt es bestimmte Temperaturen, oberhalb deren Blasenbildung auftritt. Diese sinken mit steigendem H<sub>2</sub>O-Partialdruck und SO<sub>3</sub>-Gehalt des Glases.
2. Unabhängig von den genannten Versuchsparametern wird bis zur Sättigung der Schmelze mit Wasserdampf entsprechend dem herrschenden H<sub>2</sub>O-Partialdruck ein Sulfation gegen vier OH<sup>-</sup>-Ionen ausgetauscht.
3. Die Blasenbildung ist auf eine Beschleunigung des SO<sub>3</sub>-Austritts durch Wasserdampf zurückzuführen. Dabei läuft im Glas eine Reaktion nach folgender Gleichung ab:



Die Blasenbildung wird durch das Freiwerden von SO<sub>2</sub>, das sich beim Zerfall des SO<sub>3</sub> nach



bildet, bewirkt. Durch Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes kann das Gleichgewicht dieser Reaktion verschoben und die Geschwindigkeit des SO<sub>2</sub>-Konzentrationsanstieges im Glas herabgesetzt werden. Dadurch kann unter bestimmten Bedingungen die Blasenbildung vermieden werden.

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

## 6. Literatur

- [1] RASUL, C. G. und CABLE, M.: Spontaneous bubble formation in silicate melts at high temperatures. *J. Amer. ceram. Soc.* **49** (1966) S. 568–571. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 355.]
- [2] CABLE, M. und RASUL, C. G.: Spontaneous bubble formation in silicate melts at high temperatures: II, Effect of wet atmospheres and behavior of mixed alkali glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **50** (1967) S. 528–531. [Ref. Glastechn. Ber. **41** (1968) S. 422.]
- [3] CABLE, M., RASUL, C. G. und SAVAGE, J.: Laboratory investigation of foaming and reboil in soda-lime-silica melts. *Glass Technol.* **9** (1968) S. 25–31. [Ref. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 20.]
- [4] FRIEDRICH, H.: Der Einfluß des SO<sub>3</sub>-Gehaltes des Glases und des H<sub>2</sub>O-Gehaltes der Atmosphäre auf das Schäumen von Glasschmelzen. Inst. für Glas, Keramik und Bindemittel der TU Berlin, Diplomarb., 1965.
- [5] SCHOLZE, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. Teil I bis III. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 81–88, 142–152, 278–281.
- [6] FRANZ, H. und SCHOLZE, H.: Die Löslichkeit von H<sub>2</sub>O-Dampf in Glasschmelzen verschiedener Basizität. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 347–356.
- [7] GEBHARDT, F. und SISTERMANN, A.: Beiträge zur Sulfatbestimmung in Kalk-Natron-Gläsern durch Verbrennung im Sauerstoffstrom. *Glastechn. Ber.* **39** (1966) S. 458–461.
- [8] COCKRAM, D. R., HAIDER, Z. und ROBERTS, G. J.: The diffusion of "water" in soda-lime glass within and near the transformation range. *Physics Chem. Glasses* **10** (1969) S. 18–22. [Ref. Glastechn. Ber. **43** (1970) Nr. 4, S. 151.]
- [9] PAUL, A. und DOUGLAS, R. W.: Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Physics Chem. Glasses* **6** (1965) S. 207–211. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 158.]
- [10] PLATTS, D. R.: The behavior of bubbles of oxygen and sulfur dioxide in glass. Thesis. Alfred Univ., Alfred, N.Y., 1965. (52545)

DK 539.219.3:532.72:546.33:546.212:666.192:539.213.1

## Natriumdifusion in verschiedenen Kieselgläsern

Von GÜNTHER HEINZ FRISCHAT, Würzburg

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 27. Juli 1970)

An Proben aus verschiedenen aus Quarz bzw. aus SiCl<sub>4</sub> hergestellten handelsüblichen Kieselgläsern wurde die <sup>22</sup>Na-Difusion bestimmt und mit bereits bekannten Messungen verglichen. Dabei zeigte sich, daß bei den aus Quarz erschmolzenen Gläsern ein Unterschied im H<sub>2</sub>O-Gehalt um den Faktor 30 nur einen geringen Einfluß auf die Na-Difusion hat. Auch der Difusionsmechanismus der Na-Ionen scheint durch diesen höheren H<sub>2</sub>O-Gehalt nicht wesentlich beeinflußt zu werden.

Alle bisher an Kieselgläsern verfügbaren Ergebnisse der Kationendifusion werden zusammengestellt und bezüglich der Struktur der Gläser und des Transportmechanismus der Ionen vergleichend diskutiert.

Kommerziell erhältliches Kieselglas ist ein hochwertiges Produkt. Verschiedene physikalische Eigenschaften können jedoch von Charge zu Charge schwanken, wenn sich die Produkte bezüglich Reinheit, Homogenität, Hydroxylgehalte u. a. unterscheiden. Die Ursachen für solche Schwankungen können z. B. aus Schwankungen in den Rohstoffen oder Herstellungsbedingungen resultieren.

Bisher wurde die Na-Tracerdifusion an drei verschiedenen Qualitäten untersucht, an aus Naturquarz hergestelltem Infrasil [1 bis 3] und an aus SiCl<sub>4</sub> erhaltenem Suprasil I [4] und Suprasil W [5]. In dieser Arbeit

sollen Messungen an anderen Chargen der schon untersuchten und an weiteren kommerziell erhältlichen Kieselgläsern ausgeführt werden. Alle verfügbaren Ergebnisse werden vergleichend zusammengestellt.

### 1. Experimentelles

#### 1.1. Untersuchte Gläser

Es werden im folgenden sechs handelsübliche SiO<sub>2</sub>-Gläser der Firma Heraeus-Schott, Hanau, betrachtet. Zu den aus Naturquarzkristallen erschmolzenen Gläsern zählen die Qualitäten mit den Handelsnamen Infrasil, Herasil, Homosil und Ultrasil. Die verwendeten syn-