

DK 666.112.3-404.2:666.112.6-404.2:532.72:532.73-1:541.8:546.17

Diffusion von Stickstoff in Glasschmelzen

Von Günther Heinz Frischat, Otmar Buschmann, Clausthal-Zellerfeld, und Henning Meyer¹⁾, Obernkirchen

(Mitteilung aus der Arbeitsgruppe Glas, Lehrstuhl für Glas und Keramik, Technische Universität Clausthal)

(Vortrag auf der 51. Glastechnischen Tagung am 24. Mai 1977 in Bad Nauheim)

(Eingegangen am 14. April 1978)

An Schmelzen aus Kalk-Natronsilicatglas und technischem Alkali-Bariumsilicatglas wurde die Diffusion von Stickstoff zwischen etwa 1000 und 1400 °C für die Grenzfälle physikalischer bzw. chemischer Lösung bestimmt. Die Versuche erfolgten unter den Anfangs- und Randbedingungen der „Diffusion aus einer Scheibe“ mit Bestimmung der Anfangs- und Restgehalte an Stickstoff. Die Stickstoffanalyse wurde mit Hilfe des Heißextraktionsverfahrens (physikalische Lösung) bzw. des Kjeldahl-Verfahrens (chemische Lösung)

ausgeführt. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten liegen zwischen etwa 10^{-8} und 10^{-6} cm² s⁻¹; die Werte sind für physikalisch und chemisch gelösten Stickstoff unterschiedlich, ebenso die Transportmechanismen. Physikalisch gelöster Stickstoff wandert als Molekül durch die Schmelze, bei chemisch gelöstem Stickstoff ist die Beteiligung von Ionen, z. B. von N³⁻, nicht auszuschließen. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Hinblick auf das Verhalten von Stickstoffblasen in Schmelzen diskutiert.

Diffusion of nitrogen in glass melts

Diffusion of nitrogen was determined in melts of soda – lime – silica and alkali – barium oxide – silica glasses between 1000 and 1400 °C for the limiting cases of physical and chemical solution. Experiments were made with initial and boundary conditions appropriate for a flat slab with determination of initial and residual values of nitrogen. Nitrogen analyses were made by hot extraction for physical solubility and Kjeldahl method for chemical solubility.

Values of diffusivity lay between 10^{-8} and 10^{-6} cm² s⁻¹; the values differed for physical and chemical dissolution as did the transport mechanisms. Physically dissolved nitrogen moves through the melt as a molecule, in the chemically dissolved case the migration of ions e.g. N³⁻ cannot be excluded. The results are discussed in relations to the behaviour of nitrogen bubbles in melts.

Diffusion d'azote dans les fontes de verre

On a étudié la diffusion d'azote dans les fontes d'un verre silico-sodocalcique et d'un verre technique de silicate de baryum alcalin dans l'intervalle de 1000 à 1400 °C pour les cas limites de solution physique et chimique. Les essais ont été effectués dans les conditions initiales et de limite de la « diffusion à partir d'un disque » comportant la détermination des teneurs en azote initiales et résiduelles. Le dosage de N₂ a été effectué par le procédé d'extraction à chaud (solution physique) et par le procédé Kjeldahl (solution chimique).

Les coefficients de diffusion obtenus se situaient entre 10^{-8} et 10^{-6} cm² s⁻¹. On a relevé des différences entre les valeurs obtenues pour l'azote en solution physique et en solution chimique, de même que dans les mécanismes de transport. L'azote en solution physique se déplace dans la fonte sous forme de molécules. Dans le cas de l'azote en solution chimique, l'éventualité d'une présence d'ions (N³⁻ par exemple) n'est pas à exclure. On discute des résultats sous l'angle du comportement des bulles d'azote dans les fontes.

Eine Hauptfehlerquelle bei der Herstellung von Gläsern sind Blasen, die, zumal bei unvorhergesehenem Auftreten, den Produktionsablauf sehr stören und zu einem großen Kostenfaktor werden können. Da die Qualitätsanforderungen immer mehr steigen, muß diesem Problem wachsende Beachtung geschenkt werden. So führen nicht nur die Bedürfnisse der Grundlagenforschung, sondern auch wirtschaftliche Gründe dazu, sich der Frage zuzuwenden, woher Blasen kommen, welchen Weg sie durch die Schmelze nehmen und wie sie sich wieder entfernen lassen.

Besondere Komplikationen bei der Erforschung von Blasenentstehung und -verhalten bereitet Stickstoff. Experimentell stellt man fest, daß Stickstoff der Hauptbestandteil vieler Blasen ist. Er weist außerdem ein scheinbar statisches Verhalten in der Schmelze auf. So ist, wie Mulfinger [1] feststellen konnte, in einer Blase, die durch Einleiten von Luft in einer Glasschmelze bei 1200 °C erzeugt wurde, nach einer Abstehtzeit von 5 min nur noch

Stickstoff enthalten. Diese Blase ist damit identisch mit Blasen der gleichen Abstehtzeit, die durch Einleiten von reinem Stickstoff entstanden sind.

Die besondere Schwierigkeit bei der Erforschung des Verhaltens von Stickstoff in Glasschmelzen ergibt sich aus seinen verschiedenen Lösungsmöglichkeiten. In oxidierender Atmosphäre wird Stickstoff von Glasschmelzen nur in geringen Mengen (z. B. $5 \cdot 10^{-4}$ cm³ N₂/cm³ Glas) aufgenommen. Diese Aufnahme wird physikalische Lösung genannt, da die molekularen Gruppen lediglich in die Hohlräume der Glasstruktur eingelagert werden. Bei der chemischen Lösung wird Stickstoff unter reduzierenden Bedingungen als NH-, NH₂-, N- oder CN-Gruppe an Stelle des Sauerstoffs an das Silicium angelagert. Mulfinger und Meyer [2] zeigten, daß bei dieser Art der Lösung wesentlich mehr (10^3 - bis 10^5 mal) Stickstoff eingebaut werden kann. Wenn nun der Sauerstoffpartialdruck über einem Glasbad von niedrigeren zu höheren Werten hin wechselt, kann es zu spontaner Abgabe des chemisch gelösten Stickstoffs in Form von Blasen kommen.

¹⁾ Jetzt: H. Heye Glasfabrik, Obernkirchen.

Um das Verhalten von Stickstoff in Glasschmelzen verstehen zu können und um damit auch in der Lage zu sein, den Anteil des Stickstoffs am Entstehen und Verhalten von Blasen vorhersagen zu können, müssen sowohl Lösungsmechanismen als auch Diffusionskoeffizienten unter den verschiedenen Bedingungen bekannt sein. Während nach Arbeiten von Mulfinger und Mitarbeitern [3 und 4] die Löslichkeiten bekannt sind, soll diese Arbeit sich der Bestimmung der Stickstoffdiffusion für die Grenzfälle physikalischer und chemischer Lösung in der Glasschmelze widmen. Bisher liegen hierzu lediglich ein Schätzwert [5] bzw. Werte für eine Schmelze im Grenzfalle physikalischer Lösung [6] vor.

1. Experimentelles

1.1. Untersuchte Schmelzen

Für die Sättigungs- und Diffusionsversuche wurde ein Kalk-Natronsilicatglas ausgewählt, das in dieser Zusammensetzung bereits von anderen Verfassern für ähnliche Versuche verwendet wurde. Das Glas hat die Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %): 74 SiO₂, 16 Na₂O, 10 CaO. Die Schmelze wurde bei 1450 °C im Pt-Tiegel hergestellt und durch Rühren homogenisiert. Außerdem wurden Lösungs- und Diffusionsversuche an einem Alkali-Bariumsilicatglas (technisches Glas mit einem Massenanteil von 61 % Netzwerkbildnern²⁾) durchgeführt.

1.2. Diffusionsversuche

Die Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffdiffusionskoeffizienten im Falle physikalischer Lösung (im folgenden $D_{N_2,phys}$ genannt) bzw. chemischer Lösung (im folgenden $D_{N_2,chem}$ genannt) sind im Prinzip zunächst gleich. In beiden Fällen werden die Diffusionsversuche an scheibenförmigen Schmelzproben in Pt–Au-Tiegeln durchgeführt. Die Experimente lassen sich dann unter den Anfangs- und Randbedingungen der „Diffusion aus einer Scheibe“ mit für das Gas undurchlässigem Tiegelboden ausführen. Eine spezielle Lösung des 2. Fickschen Diffusionsgesetzes ist für diesen Fall bekannt. Sofern man Anfangskonzentration vor und Restkonzentration nach dem Diffusionsversuch kennt, läßt sich der Diffusionskoeffizient berechnen [7].

²⁾ Fernsehkolbenglas der Firma Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz.

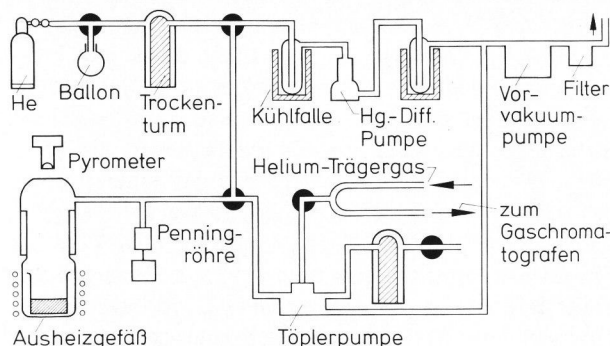


Bild 1. Heißextraktionsapparatur zur Bestimmung des Gehaltes an physikalisch gelöstem Stickstoff.

1.2.1. Bestimmung von $D_{N_2,phys}$

Zur physikalischen Sättigung wurden die beiden Schmelzen bei einer Temperatur von 1400 °C mit Stickstoff angereichert. Dazu wurde gasförmiger Stickstoff mit Hilfe eines Platinrohres in die Schmelze eingeblasen. Der Stickstoff wurde zuvor bei Zimmertemperatur durch Wasser geleitet. Durch den im Stickstoff befindlichen Wasserdampf wurde erreicht, daß sich mit Sicherheit kein chemisch gelöster Stickstoff im Glas befindet, da Wasserdampf für Stickstoff ein kräftiges Oxidationsmittel darstellt [4]. Die Sättigungsdauer betrug 24 h, längere Zeiten erbrachten keine höheren Stickstoffgehalte.

Die mit Stickstoff angereicherten Proben wurden in einem Pt–Au-Tiegel eingeschmolzen (Höhe der Schmelze etwa 0,4 cm, Durchmesser der Schmelze etwa 34,5 mm) und zur Durchführung des Diffusionsversuches in einen gasdichten Ofen gebracht. Durch Verwendung reiner Sauerstoffatmosphäre wurde der Stickstoffpartialdruck $p_{N_2} = 0$ während des Diffusionsversuches im Ofen eingestellt.

Zur Bestimmung der Anfangs- und Restkonzentration wurde im Falle der physikalischen Lösung die Methode der Heißextraktion angewandt (Bild 1). Hiermit lassen sich extrem geringe Stickstoffmengen analysieren. Das Gerät arbeitet folgendermaßen: In dem mit einer Hg-Diffusionspumpe evakuierten Ausheizgefäß (Enddruck $\approx 1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar) wird die Glasprobe in einem Pt-Tiegel induktiv ausgeheizt. Die austretenden Gase werden mit der Töplerpumpe abgepumpt und gesammelt. Dann werden sie in eine Dosierschleife gedrückt und in einem Gaschromatografen quantitativ analysiert. Neben den besonderen Anforderungen an die Dichtheit der Apparatur (das Pumpensystem ist während des Ausheizvorganges abgeschaltet) ergeben sich durch Verdampfung der Alkalien besondere Probleme. Die sich an den kälteren Stellen niederschlagenden Schichten haben eine so große Oberfläche, daß dort gasförmiger Stickstoff absorbiert wird und bei der Analyse fehlt. Durch stufenweises Aufheizen bei der Extraktion und durch Ausheizen der Niederschläge läßt sich dieses Problem jedoch lösen.

1.2.2. Bestimmung von $D_{N_2,chem}$

Um eine chemische Lösung des Stickstoffs zu erreichen, wurden die beiden untersuchten Gläser feingemahlen, mit einer definierten Menge Siliciumnitrid versetzt, homogenisiert und erneut im Graphittiegel eingeschmolzen. Die Atmosphäre war reduzierend eingestellt (Formiergasatmosphäre). Die Einschmelztemperatur betrug 1400 °C, die Einschmelzzeit lag bei maximal 5 h, sie war durch die fortschreitende Tiegelkorrosion begrenzt. Die relativ kurzen Lösungszeiten reichten nicht aus, um das gesamte Siliciumnitrid (Massengehaltzugabe 0,5 bis 1,0 %) aufzulösen. Da das ungelöste Si₃N₄ im weiteren Verlauf die Ergebnisse verfälscht hätte, mußte es abgetrennt werden. Dazu wurden die Gläser erneut aufgemahlen, und es wurden mit einer Trennflüssigkeit (Bromform, $\rho = 2,84 \text{ g cm}^{-3}$) die leichteren Glasbestandteile

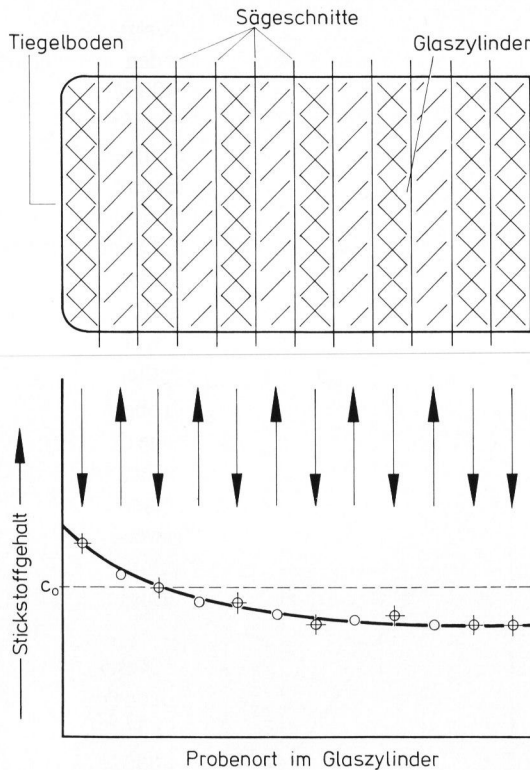


Bild 2. Ermittlung der Konzentration an chemisch gelöstem Stickstoff vor dem Diffusionsversuch. c_0 : Stickstoffgehalt der Gesamtprobe vor dem Einschmelzen; $\times \times \times$: Proben, deren Stickstoffgehalt bestimmt wurde; $///$: Proben, die für die Diffusionsversuche verwendet wurden; ϕ : Stickstoffgehalt bestimmt; \circ : Stickstoffgehalt extrapoliert.

($\rho = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$) von dem schwereren Siliciumnitrid ($\rho = 3,2 \text{ g cm}^{-3}$) getrennt.

Der Diffusionsversuch selbst wurde wie im Fall der physikalischen Lösung durchgeführt, allerdings in Argon-Wasserstoff-Atmosphäre. Es zeigte sich, daß beim Einschmelzen des mit Stickstoff angereicherten Glases in dem Pt-Au-Tiegel keine blasenfreien Einzelscheiben zu erhalten waren. Deshalb wurde folgendermaßen verfahren: Das Si_3N_4 -freie, stickstoffhaltige Glas wurde durch Zumischen des Ausgangsglases auf einen Massengehalt an Stickstoff von etwa 0,05 % verdünnt und dann nochmals eingeschmolzen. Auf diese Weise ergaben sich zylinderförmige Stücke mit einem Durchmesser von 34,5 mm und einer Dicke zwischen 25 und 45 mm, aus denen Scheiben der benötigten Dicke herausgesägt wurden. Jede zweite Scheibe wurde für einen Diffusionsversuch verwendet, an den übrigen Scheiben wurde der Stickstoffgehalt bestimmt. Die Notwendigkeit dieses Verfahrens zeigt Bild 2, aus dem ersichtlich wird, daß der Anfangsstickstoffgehalt in der Diffusionsscheibe durch Extrapolation erhalten werden mußte, da der Stickstoffgehalt in den so hergestellten Proben nicht ganz konstant war.

Der chemisch gelöste Stickstoff wurde nach dem Kjeldahl-Verfahren [8] analysiert (Bild 3). Die zu analysierende Probe wird dazu zunächst mit HF und H_2SO_4 aufgeschlossen. Chemisch gelöster Stickstoff wird dabei als Ammoniumsulfat gebunden. Durch Zugabe von Na-

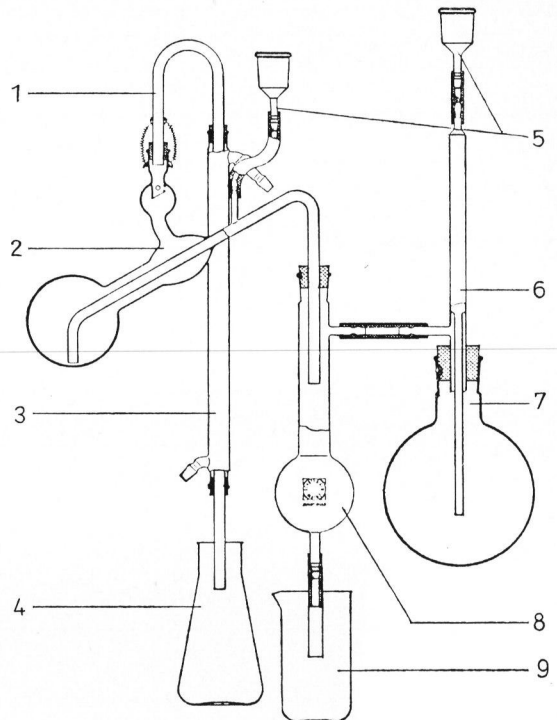


Bild 3. Apparat zur Stickstoffbestimmung nach Parnas. 1: Kühlrohr; 2: Destillierkolben mit Probe; 3: Kühlmantel; 4: Erlenmeyer-Kolben; 5: Trichter; 6: T-Stück mit Wassereinfüllrohr; 7: Kurzhalbrundkolben; 8: Rückflußkolben; 9: Becher.

tronlauge entsteht Ammoniak, der in Wasser gelöst wird und durch Titration gegen Salzsäure quantitativ bestimmt werden kann. Die Reproduzierbarkeit ist, wie auch schon von anderen Verfassern festgestellt [9 und 10], gut, die Abweichung vom Mittelwert liegt bei etwa $\pm 2\%$.

2. Ergebnisse

2.1. Diffusionsversuche bei physikalischer Lösung

Nach einer Sättigungszeit von 24 h enthielten die beiden Schmelzen folgende Stickstoffmengen:

Kalk-Natronsilicatglas: $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ N}_2/\text{cm}^3 \text{ Glas}$;

Alkali-Bariumsilicatglas: $3,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ N}_2/\text{cm}^3 \text{ Glas}$.

Die Übereinstimmung des Wertes für das Kalk-Natronsilicatglas mit einem Wert von Mulfinger u. a. [3] ($4,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ N}_2/\text{cm}^3 \text{ Glas}$) belegt, daß die Zeit von 24 h zur Sättigung ausreichend war. Die Ergebnisse der Diffusionsversuche sind in den Tabellen 1 und 2 und in Bild 4a dargestellt.

Die Diffusionskoeffizienten für das Kalk-Natronsilicatglas sind mit einem Fehler von etwa 20 % behaftet. Da beim Alkali-Bariumsilicatglas die gelösten bzw. extrahierten Stickstoffmengen noch um einen Faktor 1,5 bis 2 niedriger lagen als beim Kalk-Natronsilicatglas (damit nähert man sich der Grenze der Meßmethode), erhöht sich der Fehler in diesem Fall weiter, so daß für diese

Tabelle 1. $D_{N_2,phys}$ der Kalk-Natronsilicatglasschmelze

T in °C	t in h	D in $cm^2 s^{-1}$
970	7	$7,0 \cdot 10^{-8}$
1070	7	$3,8 \cdot 10^{-7}$
1098	3	$2,7 \cdot 10^{-7}$
1098	9	$3,0 \cdot 10^{-7}$
1098	81	$2,6 \cdot 10^{-7}$
1170	7	$6,2 \cdot 10^{-7}$
1280	9	$1,8 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 2. $D_{N_2,phys}$ der Alkali-Bariumsilitatglasschmelze

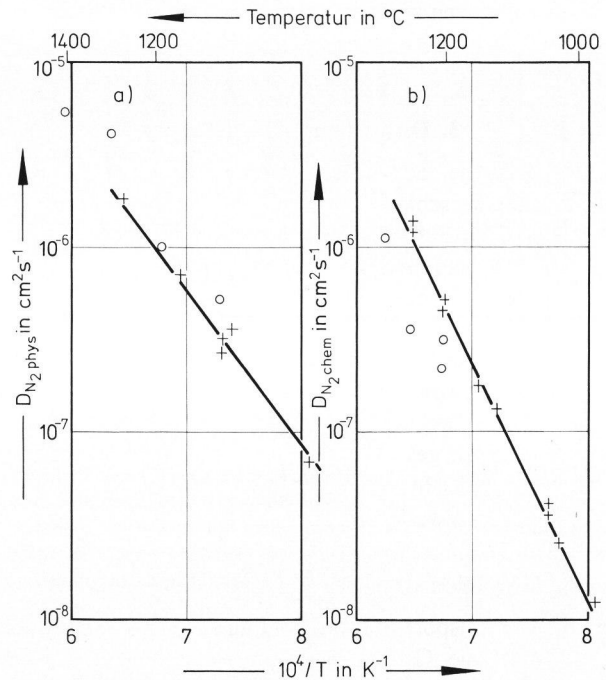
T in °C	t in h	D in $cm^2 s^{-1}$
1100	9	$5,2 \cdot 10^{-7}$
1200	7	$9,6 \cdot 10^{-7}$
1300	6	$4,0 \cdot 10^{-6}$
1400	6	$5,3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 3. $D_{N_2,chem}$ der Kalk-Natronsilicatglasschmelze

T in °C	t in h	D in $cm^2 s^{-1}$
965	81	$1,2 \cdot 10^{-8}$
1020	16	$2,5 \cdot 10^{-8}$
1033	25	$3,7 \cdot 10^{-8}$
1034	16	$4,1 \cdot 10^{-8}$
1120	9	$1,3 \cdot 10^{-7}$
1145	9	$1,8 \cdot 10^{-7}$
1210	3	$4,7 \cdot 10^{-7}$
1210	4	$5,1 \cdot 10^{-7}$
1210	9	$5,1 \cdot 10^{-7}$
1270	3	$1,4 \cdot 10^{-6}$
1270	3	$1,3 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 4. $D_{N_2,chem}$ der Alkali-Bariumsilitatglasschmelze

T in °C	t in h	D in $cm^2 s^{-1}$
1210	4	$2,2 \cdot 10^{-7}$
1210	9	$3,2 \cdot 10^{-7}$
1275	3	$3,7 \cdot 10^{-7}$
1325	3	$1,1 \cdot 10^{-7}$



Bilder 4a und b. Diffusionskoeffizienten in einer Kalk-Natronsilicatglasschmelze (+) und einer technischen Alkali-Bariumsilitatglasschmelze (o): a) von physikalisch gelöstem Stickstoff, b) von chemisch gelöstem Stickstoff.

Schmelze in erster Linie nur die Größenordnung der Werte als richtig anzusehen ist. Eine Auswertung auf Grund einer Arrheniusfunktion wurde deshalb nur für das Kalk-Natronsilicatglas durchgeführt. Die Ausgleichsrechnung ergibt:

Frequenzfaktor $D_0 = 0,43 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und
Aktivierungsenergie $Q = 161 \text{ kJ mol}^{-1}$.

2.2. Diffusionsversuche bei chemischer Lösung

Die Tabellen 3 und 4 geben die Werte des Diffusionskoeffizienten für den Grenzfall der chemischen Lösung wieder. Bild 4b zeigt alle Werte im Arrheniusdiagramm. Für das Kalk-Natronsilicatglas liegt der Fehler der Einzelwerte bei etwa $\pm 20\%$.

Die Auswertung nach einer Arrheniusfunktion liefert für diese Schmelze die Werte:

Frequenzfaktor $D_0 = 200 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ und
Aktivierungsenergie $Q = 244 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Da bei der Alkali-Bariumsilitatglasschmelze die Methode zur Bestimmung von $D_{N_2,chem}$ sich auch an der unteren Grenze

der Einsatzmöglichkeit befand, wird auf eine weitere Auswertung ebenfalls verzichtet.

2.3. Einhaltung der Randbedingungen beim Diffusionsversuch

Vor einer Diskussion der Ergebnisse muß an dieser Stelle noch die Frage beantwortet werden, ob die Randbedingungen für den Diffusionsversuch überhaupt erfüllt waren.

a) Undurchlässigkeit des Pt-Au-Tiegels für Stickstoff
In Abschnitt 1.2. war die Undurchlässigkeit des Pt-Au-Tiegels für Stickstoff vorausgesetzt worden. Die Richtigkeit dieser Bedingung wurde durch Variation der Höhe der Glasschmelze im Tiegel überprüft. Der Diffusionskoeffizient blieb innerhalb der Fehlergrenze gleich. Falls Durchlässigkeit bestanden hätte, hätten sich durch Veränderung des Verhältnisses der freien Oberfläche zu der durch Platin bedeckten Fläche Veränderungen ergeben müssen.

b) Einfluß von Konvektionsprozessen

Falls zusätzlich zum Diffusionsprozeß Konvektion in der Schmelze auftritt, würde man bei Experimenten der beschriebenen Art nur scheinbare Diffusionskoeffizienten erhalten. Es konnte aber experimentell nachgewiesen werden, daß der ermittelte Diffusionskoeffizient bei verschiedenen Diffusionszeiten innerhalb der Fehlergrenze konstant blieb (siehe auch die Tabellen 1 und 3). Auch sind die Aktivierungsenergien über den ganzen Temperaturbereich konstant. Störungen infolge Überschreitens der Löslichkeitsgrenzen konnten ebenfalls nicht festgestellt werden.

3. Diskussion der Ergebnisse

Gasatome oder Gasmoleküle können auf zwei gänzlich unterschiedliche Arten durch eine Glasschmelze wandern. Im Falle von inerten Edelgasen, z. B. Helium oder Neon, und bei Stickstoff (bei ausschließlicher Vorliegen physikalischen Einbaus in die Glasstruktur) ist zwischen Gasatom oder -molekül und Netzwerk lediglich eine schwache Van der Waals-Wechselwirkung vorhanden. Im Falle von H₂O [11] und zumindest auch zum Teil im Falle von Sauerstoff [12], aber auch bei der Diffusion von chemisch gelöstem Stickstoff, liegt ein Prozeß mit starker Wechselwirkung zwischen diffundierender Spezies und Netzwerk vor.

3.1. Diffusion des physikalisch gelösten Stickstoffs

Der Transport ist in diesem Fall durch zwei Faktoren bestimmt, die Größe des Hohlraumvolumens in der Schmelze (das durch die Löslichkeit bekannt ist) und die Viskosität der Schmelze, die ein Maß für das Öffnen und Schließen von Trennstellen darstellt. Den Transport von Atomen oder Molekülen durch Poren und Hohlräume kann man durch einen Strömungswiderstand (Knudsen-Strömung) beschreiben; der Widerstand gegen das Öffnen von Trennstellen ist berechenbar aus der Bewegung der Atome oder Moleküle in der Schmelze der Viskosität η (Stokes-Einstein-Strömung). Modellmäßig [13 und 14] kann man die Diffusion unter diesen Voraussetzungen als einen Strom auffassen, der die entsprechenden Widerstände (die sowohl parallel als auch hintereinander geschaltet sein können) zu überwinden hat. Falls der Einfluß des Hohlraumvolumens überwiegt, sollte die Aktivierungsenergie des Gastransportes ähnlich der der Löslichkeit sein. Bei überwiegendem Einfluß der Viskosität dagegen sollten Wanderungsenergie infolge Diffusion und Aktivierungsenergie der Viskosität vergleichbar sein.

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich dieser Werte für Helium (einem Gas mit kleinem Atomradius) und Stickstoff (großer Molekülradius). Wie man sieht, liegt die Aktivierungsenergie der Diffusion bei Helium in der Nähe der Lösungswärme, während im Falle von Stickstoff die Aktivierungsenergie der Diffusion näher an der Viskosität liegt. Die Diffusion von Helium (dies gilt auch für Neon) ist also wesentlich stärker durch Poren- und Hohlraumtransport bestimmt, während für das größere Stickstoff-

molekül die Viskosität der Schmelze, d. h. der Widerstand gegen das Öffnen eines Verbindungsweges zwischen zwei nicht in Verbindung stehenden Hohlräumen in der Schmelze, entscheidend ist. Will man also die Stickstoffdiffusion in Schmelzen beschleunigen, sind nicht so sehr die Anzahl und Größe der Hohlräume und Poren wichtig, vielmehr kann dies in erster Linie durch Erniedrigung der Viskosität der Schmelze bewerkstelligt werden.

Bild 5 zeigt die hier erhaltenen Diffusionskoeffizienten im Vergleich zu solchen von anderen Gasen in vergleichbaren Glasschmelzen. Die Werte der Helium- [13], Neon- [14] und Sauerstoffdiffusion [12] wurden aus dem Schrumpfverhalten entsprechender Blasen ermittelt. Helium und Neon diffundieren atomar, Doremus [12] vermutet dies auch für Sauerstoff, was allerdings noch nicht belegt ist. Dieser Vergleich bestätigt allerdings anschaulich die oben getroffenen Aussagen, daß Gase mit größte-

Tabelle 5. Aktivierungsenergie für Löslichkeit, Diffusion und Viskosität von Helium und Stickstoff in der Schmelze der Zusammensetzung (Stoffmengengehalt in %) 74 SiO₂, 16 Na₂O, 10 CaO

Gas	Aktivierungsenergien in kJ mol ⁻¹		
	Q _L	Q _D	Q _{η}
Helium	21 [18]	42 [18]	183
Stickstoff	29 [3]	161	183

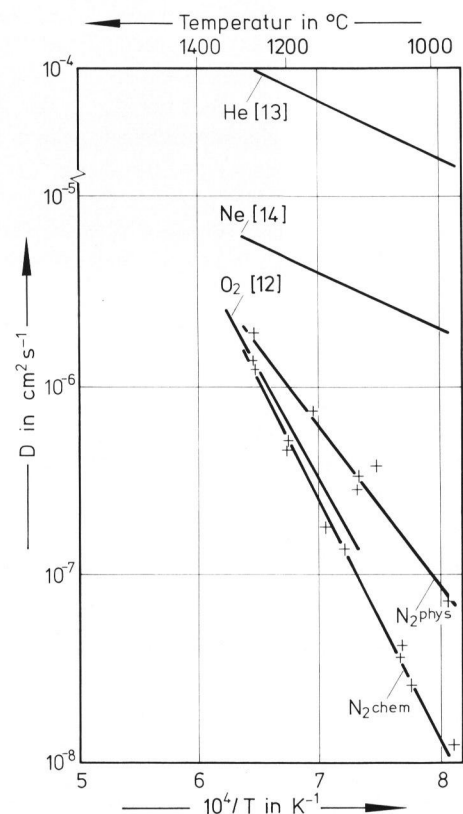


Bild 5. Diffusionskoeffizienten von Helium [13], Neon [14], Sauerstoff [12] und Stickstoff in vergleichbaren Glasschmelzen.

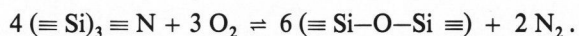
rem Atom- bzw. Moleküldurchmesser langsamer diffundieren und eine höhere Aktivierungsenergie für den Transport benötigen, denn mit größer werdendem Durchmesser hängt die Diffusion immer stärker von der Viskosität ab.

Der in [5] ermittelte Schätzwert für die Stickstoffdiffusion in Glasschmelzen ($T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$, $D \leq 6,5 \cdot 10^{-8}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$) liegt etwa eine Größenordnung unter den hier ermittelten Werten. Die seinerzeit untersuchte Schmelze hatte eine etwas andere Zusammensetzung als die hier untersuchte (höhere Viskosität), und der verwendete Wert für die Sättigungskonzentration war auch etwas anders als hier ermittelt. Insofern kann die Übereinstimmung der Werte als befriedigend bezeichnet werden.

3.2. Diffusion des chemisch gelösten Stickstoffs

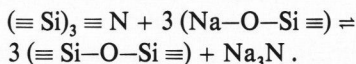
Im Gegensatz zur Diffusion von physikalisch gelöstem Stickstoff, bei der die diffundierende Spezies als Stickstoffmolekül festliegt, sind die Verhältnisse bei $D_{N_2,chem}$ komplizierter. Fest steht zunächst lediglich, daß die Wechselwirkung zwischen diffundierender Spezies und Netzwerk wesentlich stärker sein muß als bei Stickstoff in physikalischer Lösung. Dies bestätigt auch der Vergleich der Absolutwerte und Aktivierungsenergien von $D_{N_2,chem}$ und $D_{N_2,phys}$. Zwei Möglichkeiten sollen im folgenden für den Diffusionsmechanismus diskutiert werden.

a) In jeder Schmelze, die mit Stickstoff in Kontakt war, ist auch physikalisch gelöster Stickstoff vorhanden. Chemisch und physikalisch gelöster Stickstoff stehen (solange keine Blasenbildung auftritt) entsprechend dem jeweils herrschenden p_{O_2} im Gleichgewicht miteinander. Da während des Diffusionsversuches der p_{N_2} in der Atmosphäre Null ist, beginnt der physikalisch gelöste Stickstoff, aus der Schmelze herauszudiffundieren. Dadurch werden Hohlräume frei, und es besteht die Möglichkeit, daß sich chemisch gelöster in physikalisch gelösten Stickstoff umwandelt. Unter der Annahme, daß der chemisch gelöste Stickstoff als N^{3-} -Gruppe eingebaut ist, kann die entsprechende Reaktion schematisch wie folgt formuliert werden:



Um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, ist der Antransport von Sauerstoff (molekular oder atomar) notwendig. Da p_{O_2} unter den herrschenden Bedingungen aber sehr niedrig ist, andererseits sukzessive relativ große Mengen an chemisch gelöstem in physikalisch gelösten Stickstoff umgewandelt werden müssen (Massengehalt der Diffusionsprobe vor dem Versuch $\approx 0,05\%$ und nach dem Versuch $\approx 0,03\%$), ist es fraglich, ob dieser Mechanismus von wirklich großem Einfluß ist, auch wenn, wie aus Bild 5 zu entnehmen ist, $D_{N_2,chem}$ durchaus vergleichbar mit D von Sauerstoff in molekularem oder atomarem Zustand ist. Läge dieser Mechanismus vor, würde die Umwandlungsreaktion zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt werden, und $D_{N_2,chem}$ müßte deutlich vom jeweils herrschenden p_{O_2} abhängen.

b) Ein anderer möglicher Mechanismus könnte an eine Umlagerungsreaktion zwischen chemisch gelöstem Stickstoff und nichtbrückenbildenden Sauerstoffen geknüpft sein, und zwar nach folgendem Schema:



Dies würde mit Beobachtungen von Kelen und Mulfinger [10] übereinstimmen, die bei der Untersuchung von stickstoffhaltigen Gläsern Abbauprozesse mit deutlichen Alkaliverlusten an die Atmosphäre nachweisen konnten. In diesem Fall würde also das N^{3-} -Ion diffundieren, wobei bewegliche Alkaliionen [15] für die Aufrechterhaltung der Elektroneutralität zu sorgen hätten.

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um eindeutige Aussagen über den tatsächlichen Diffusionsmechanismus machen zu können.

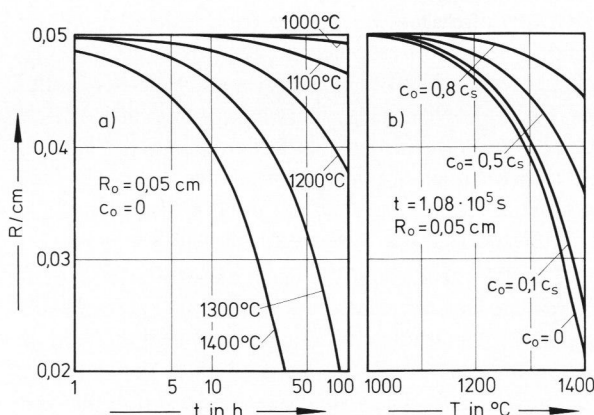
3.3. Einfluß der Stickstoffdiffusion auf die Verkleinerung einer Stickstoffblase in einer Glasschmelze

Zur Bildung stickstoffhaltiger Blasen in Glasschmelzen kommt es bei Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes über der Schmelze. Dadurch wird die Löslichkeit des physikalisch gelösten Stickstoffs überschritten, was zu spontaner Entgasung und damit verbundener Bildung von Blasen führt. Es wird angenommen, daß der entstehende molekulare Stickstoff wie beschrieben aus der Schmelze

Tabelle 6. Diffusionskoeffizienten und Löslichkeitswerte bei physikalischer Lösung (Kalk-Natronsilicatglasschmelze)

T in $^\circ\text{C}$	D in $\text{cm}^2\text{ s}^{-1}$	c_s/α^{Bu3}
1000	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
1100	$3,4 \cdot 10^{-7}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$
1200	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$
1300	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$
1400	$4,3 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$

³⁾ α^{Bu} = Bunsenscher Löslichkeitskoeffizient.



Bilder 6a und b. Auflösung von Stickstoffblasen mit $R_0 = 0,05\text{ cm}$: a) in Abhängigkeit von der Zeit (Parameter Temperatur), b) in Abhängigkeit von der Temperatur (Parameter Anfangskonzentration), wobei $c_0 = 0,8\text{ }c_s$ normaler Luftatmosphäre entspricht.

herausdiffundiert, d. h. bei der Berechnung der Blasenabnahme spielt nur $D_{N_2,phys}$ eine Rolle.

Die Berechnungen wurden von Krämer [16] ausgeführt. Die Werte für die Sättigungslöslichkeit sind der Arbeit von Mulfnger u. a. [3] entnommen. Die zur Berechnung notwendigen Diffusionskoeffizienten und Löslichkeitswerte sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Modellrechnungen sind in den Bildern 6a und b dargestellt. Um eine merkliche Verkleinerung der Blase zu erreichen, müssen die Temperaturen wesentlich über 1200 °C und die Abstehtzeiten über 10 h liegen. In diesem Bereich (Temperatur und Abstehtzeit) überwiegt unter Umständen allerdings schon der Einfluß des Auftriebs, d. h. die Blasen werden an die Oberfläche steigen und nicht durch einen Lösungs-Diffusionsmechanismus beseitigt werden können. Wie aus Bild 6b zu ersehen ist, ist auch die Stickstoff-Anfangskonzentration von

entscheidendem Einfluß auf die Auflösengeschwindigkeit.

Der Blaseninhalt in geläuterten Schmelzen ist in vielen Fällen fast reiner Stickstoff. Wie in [17] und später in [1] festgestellt, gehen die Gehalte an Kohlendioxid und Sauerstoff systematisch mit der Läuterzeit zurück. Es ist deshalb berechtigt, die Modellrechnungen für eine reine Stickstoffblase auf die Praxis zu übertragen.

Die Autoren danken der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen (AIF), Köln, und der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), für die Bereitstellung der finanziellen Mittel zur Durchführung der Arbeit. Der Dank gilt weiterhin Herrn Dr. H.-O. Mulfnger und Herrn Dr. F. Krämer, Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz, für die stets erfreuliche Zusammenarbeit und für viele wertvolle Anregungen während der Durchführung der Arbeit. Weiterhin sei Fr. U. Bauer, Erlangen, für einige Messungen gedankt.

4. Literatur

- [1] Mulfnger, H.-O.: Zum Verhalten von Blasen in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) S. 238–243.
- [2] Mulfnger, H.-O. und Meyer, H.: Über die physikalische und chemische Löslichkeit von Stickstoff in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **36** (1963) S. 481–483.
- [3] Mulfnger, H.-O.; Dietzel, A. und Fernández Navarro, J. M.: Physikalische Löslichkeit von Helium, Neon und Stickstoff in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **45** (1972) S. 389–396.
- [4] Mulfnger, 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.]
- [5] Frischat, G. H. und Oel, H. J.: Über die Stickstoffdiffusion in Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 311.
- [6] Meyer, H.; Frischat, G. H.; Krämer, F. u. a.: Diffusion von Stickstoff in Glasschmelzen für den Fall physikalischer Lösung. In: XI. Internat. Glaskongreß, Prag 1977. Sammelbd. II. Prag: ČVTS-Dům techn. 1977. S. 317–326.
- [7] Frank, P. und Mises, R. v.: Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik. Bd. 2. Braunschweig: Vieweg 1935.
- [8] Parnas, J. K.: Über die Ausführung der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl in der Modifikation von Parnas und Wagner. *Z. anal. Chem.* **114** (1938) S. 261–275. [Ref. *Glastechn. Ber.* **16** (1938) S. 374.]
- [9] Blazejak-Ditges, D.: Untersuchung über die Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Stählen auf nassem Wege. *Radex-Rdsch.* (1963) S. 335–350.
- [10] Kelen, T. und Mulfnger, H.-O.: Mechanismus der chemischen Auflösung von Stickstoff in Glasschmelzen. Kinetik der Reaktion von Siliciumnitrid mit oxidischen Glasschmelzen. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 230–242.
- [11] Scholze, H. und Mulfnger, H.-O.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. V. Die Diffusion des Wassers in Gläsern bei hohen Temperaturen. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 381–386.
- [12] Doremus, R. H.: Diffusion of oxygen from contracting bubbles in molten glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **43** (1960) S. 655–661. [Ref. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 509.]
- [13] Oel, H. J. und Frischat, G. H.: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Helium in Glasschmelzen aus der Abnahme einer Blase. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 156–166.
- [14] Frischat, G. H. und Oel, H. J.: Diffusion of neon in a glass melt. *Physics Chem. Glasses* **8** (1967) S. 92–95. [Ref. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 374.]
- [15] Johnson, J. R.; Bristow, R. H. und Blau, H. H.: Diffusion of ions in some simple glasses. *J. Amer. ceram. Soc.* **34** (1951) S. 165–172. [Ref. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 26.]
- [16] Krämer, F.: Pers. Mitt.
- [17] Slavjanskij, V. T.: Gase im Glas. (Orig. russ.) Moskau: Verl. Verteidigungsind. 1957.
- [18] Mulfnger, H.-O. und Scholze, H.: Löslichkeit und Diffusion von Helium in Glasschmelzen. I. Löslichkeit. II. Diffusion. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 466–478, 495–500.