

DK 537.311.3:666.1.031.15:666.125.016.1:666.1.031.13:533:532.529.6

Das elektrische Leitvermögen von Natron-Kalk-Silicat-Gemengen beim Fertigschmelzen

Ein Beitrag zum Läuterungsvorgang

VON CARL KRÖGER UND HUBERT HECKMANN, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Brennstoffchemie der Technischen Hochschule, Aachen)

(Eingegangen am 9. November 1966)

An einem Grundgemenge aus 1 Mol Soda, 1 Mol Kalkstein und 4,8 Mol Quarz ohne und mit Zuschlägen wird im Temperaturbereich 1200 bis 1400 °C die Entbindung der letzten Gasreste durch Messung der zeitlichen Änderung des elektrischen Leitvermögens der Schmelzen verfolgt. Bei einem Sulfat-, Borax- oder Antimonoxidgehalt des Gemenges tritt auf diesen Kurven ein Maximum auf, das so gedeutet wird, daß beim „Läutern“ zwei Vorgänge „Gasentbindung“ und „Homogenisierung“ parallel verlaufen.

In der Rauhschmelze eines Natron-Kalk-Quarz-Gemenges liegt noch ein gewisser Teil von Anionen (CO_3^{2-} , OH^- , SO_4^{2-}) vor, deren Konzentration in erster Linie durch Temperatur und Konzentration der Gemengepartner bestimmt ist. Daneben sind aber auch noch geringe Gasmengen CO_2 , SO_2 , H_2O und O_2 und N_2 (aus adsorbierter Luft) in physikalischer Lösung vorhanden [1], so daß es erst bei relativ hohen Binnendrucken der Gaskomponenten zur Bildung von Blasen kommt [2], die dann während der Läuterung wachsen, aufsteigen und an der Oberfläche platzen (vgl. JEBSEN-MARWEDEL [3] und LÖFFLER [4]).

Dieser Entbindungsvorgang läßt sich an Hand des elektrischen Leitvermögens einer Schmelze in dieser Periode verfolgen; da die Gasblasen eine Widerstandserhöhung verursachen, weil sie als „Klumpen“ in der Schmelze den Elektrizitätstransport durch die Ionen behindern. Entweichen die Gasblasen, so wird der Strömungsquerschnitt für die Ionen größer und der elektrische Widerstand der Schmelze kleiner. Wenn alle Blasen aus der Schmelze verschwunden sind, sollte somit keine Widerstandsänderung mehr auftreten. Das Ende des Blasenlassens tritt auf jeden Fall in dem Augenblick ein, wenn der elektrische Widerstand einen Wert erreicht, der im weiteren Verlauf der Messung nicht mehr abnimmt.

1. Ausgangsmaterial und Meßverfahren

Da nur das Entbinden der letzten Gasreste messend verfolgt werden sollte, wurden (entsprechend einer Rauhschmelze) die Gemenge vorgeschmolzen. Im einzelnen wurde wie folgt verfahren:

Die Gemenge aus den in Tabelle 1 aufgeführten, bei 110 °C getrockneten Substanzen (Quarzkorngröße < 0,075 mm) wurden in einem Platintiegel eingewogen und 90 min bei 900 °C getempert. Nach Abschrecken des Gemisches wurde ausgewogen und der theoretische CO_2 -Gehalt bestimmt. Als letzte Behandlung folgte eine Feinmahlung des Sintermaterials, das dann in den Außentiegel der Meßzelle eingeschmolzen wurde. Dieses Ein-

Tabelle 1. Gemengekomponenten

Bezeichnung	Komponenten
a)	Quarz, Soda, Kalkstein
b)	Quarz, Natriumhydroxid, Kalkhydroxid
c)	Quarz, Kalkstein, 80% des Alkalis als Soda, 20% als Natriumsulfat
d)	Quarz, Soda, Kalkstein, Borax
e)	Quarz, Soda, Dolomit (Mol $\text{CaO}/\text{MgO} = 51,5/48,5$), Verunreinigungen (SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,56\%$)
f)	Quarz, Soda, Kalkstein, Antimonoxid

schmelzen erfolgte durch Einsetzen des gefüllten Tiegels in den auf 1250 °C aufgeheizten Ofen unter zweimaliger Nachfüllung des Tiegels. Der Zeitbedarf hierfür betrug 30 min. Während dieser notwendigen Einschmelzbehandlung setzt sich naturgemäß die Sinterschmelze unter Gasbildung weiter um. Aus meßtechnischen Gründen mußte aber an dieser Prozedur festgehalten werden, so daß bei dem nachfolgenden Messen des Leitfähigkeitsverhalten bei einer bestimmten Temperatur nur noch der Einfluß der nach dieser Vorbehandlung verbliebenen geringen Gemengerelikte gemessen wurde. Ein Einschmelzen bei 1120 °C genügte nicht, da selbst nach Stunden die Substanz noch mit zu vielen Blasen durchsetzt war.

Nach dem Einschmelzen wurde der gefüllte Tiegel in den auf Meßtemperatur befindlichen Ofen eingesetzt, die Meßelektroden in die Schmelze eingeführt (vgl. [5]) und anschließend die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit gemessen. Die „Läuterungsperiode“ rechnet somit von dem Moment an, wenn die Schmelze die Meßtemperatur, für die 1200, 1300 und 1400 °C gewählt wurden, erreicht hat. Es wurde jeweils gemessen, bis ein konstanter Wert für die elektrische Leitfähigkeit erreicht war.

Alles weitere über die Meßanordnung und Durchführung des Messungen ist aus der vorhergehenden Arbeit (vgl. [5]) zu entnehmen. Die Meßfrequenz wird

konstant gehalten (10 kHz). Als Grundgemenge wurde ein Verhältnis von $1\text{Na}_2\text{O}:1\text{CaO}:4,8\text{SiO}_2$ (15,26% Na_2O , 13,8% CaO , 70,94% SiO_2 (entsprechend Schmelze S_3 in [5]) gewählt. Im Falle e) (Tabelle 1) wurde 1 Mol Kalkstein durch die entsprechende Menge Dolomit $\text{CaO} + \text{MgO} = 11,6\%$, $\text{SiO}_2 = 73,84\%$ ersetzt, im Fall d) wurden 0,174 Mol SiO_2 durch B_2O_3 (= 3%) ausgetauscht ($\text{SiO}_2 = 67,94\%$). Das Gemenge c) enthält 20% des Alkalis in Form von Sulfat. Der theoretische Gasgehalt (CO_2 , H_2O , SO_3) (nach der Sinterung bei 900°C) betrug 0,4%. Im Fall f) wurden dem Grundgemenge 0,046 Mol Sb_2O_3 zugesetzt.

2. Ergebnisse

Die Zeitabhängigkeit der für die einzelnen Gemenge gemessenen spez. Leitfähigkeiten in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ bei den drei Meßtemperaturen geben die Bilder 1a bis 1f.

2.1. Gemenge a) und b)

Wie aus den Bildern 1a und b ersichtlich ist, stimmen die Ergebnisse praktisch überein. Setzt man voraus, daß die in der Schmelze gebildeten Blasen nur vom zurückgebliebenen Kohlendioxid- oder Wassergehalt herrühren, dann folgt aus diesen Versuchen, daß es für

diesen Schmelzbereich gleichgültig ist, ob das Alkali in Form von Carbonat oder Hydroxid eingesetzt wird. Wenn aber die Blasen hauptsächlich Luftpneinschlüsse sind, dann wäre es durchaus möglich, daß der Kohlendioxid- oder Wassereinfluß teilweise oder sogar völlig unterdrückt wird und daß nur die Austreibung der Luftblasen gemessen worden ist. Wie es auch sei, es läßt sich auf jeden Fall feststellen, daß die Herstellung der Schmelze aus Carbonaten oder Hydroxiden keinen Unterschied in der „Läuterungsphase“ aufweist.

2.2. Gemenge c)

Die Substanz c) unterscheidet sich nur darin von Substanz a), daß der Na_2O -Gehalt in $1\text{Na}_2\text{O}-1\text{CaO}-4,8\text{SiO}_2$ zu 20% als Na_2SO_4 vorliegt. Die erhaltenen Leitfähigkeitskurven, die gegenüber den Gemengen a) und b) einen ganz andersartigen Verlauf nehmen, zeigt Bild 1c.

Man sieht, daß das erste Stück der Kurve bis zum Erreichen des Maximumwertes der elektrischen Leitfähigkeit für alle Temperaturen im Prinzip dasselbe ist, wie bei den Kurven a) und b), nicht aber in der Werthöhe. Dann aber fällt der elektrische Leitfähigkeitswert bis auf einen konstanten Wert ab, der nur sehr wenig von

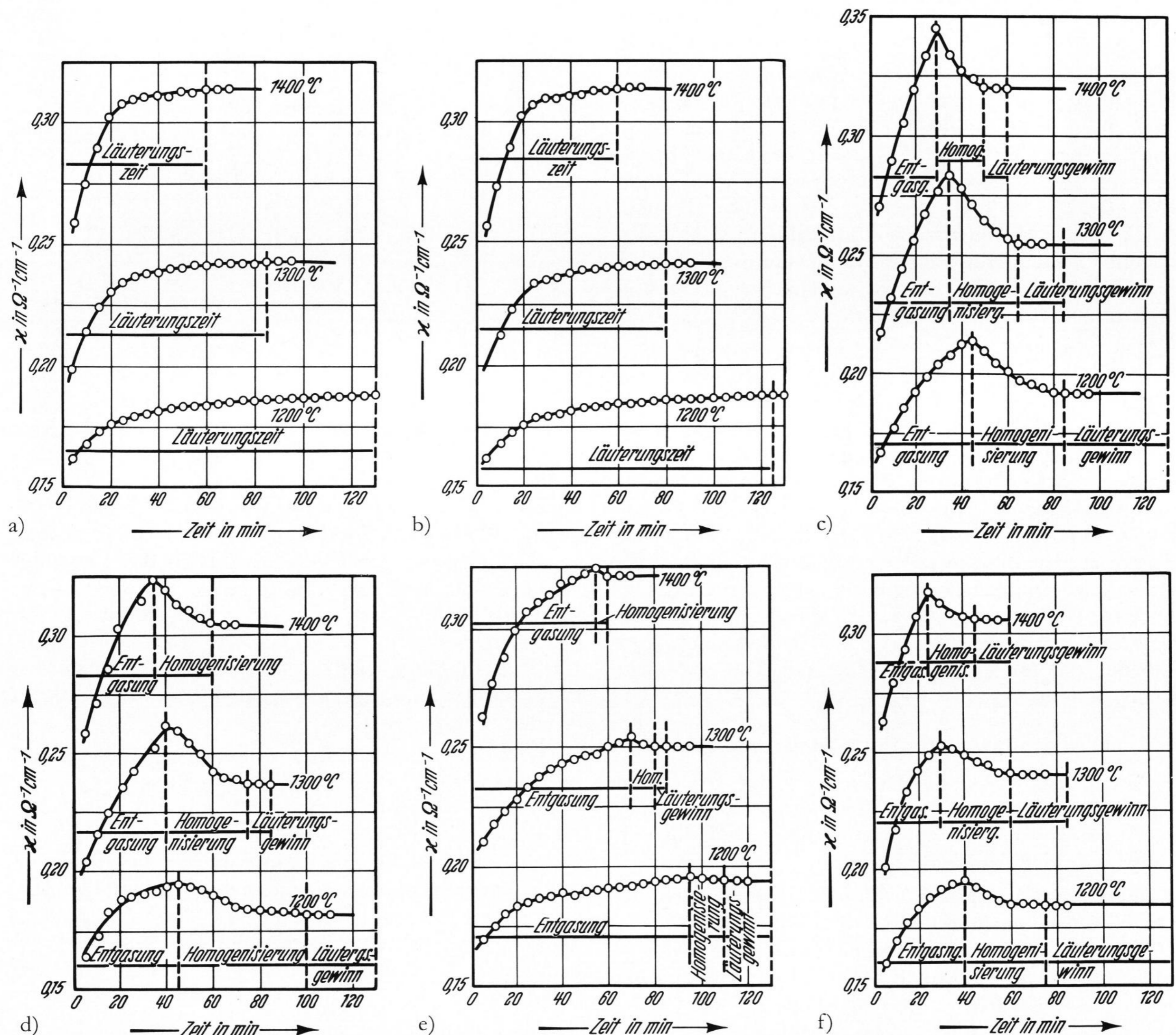


Bild 1. Abhängigkeit der spezifischen Leitfähigkeit in $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ von der Zeit. a) Gemenge a, b) Gemenge b, c) Gemenge c, d) Gemenge d, e) Gemenge e und f) Gemenge f.

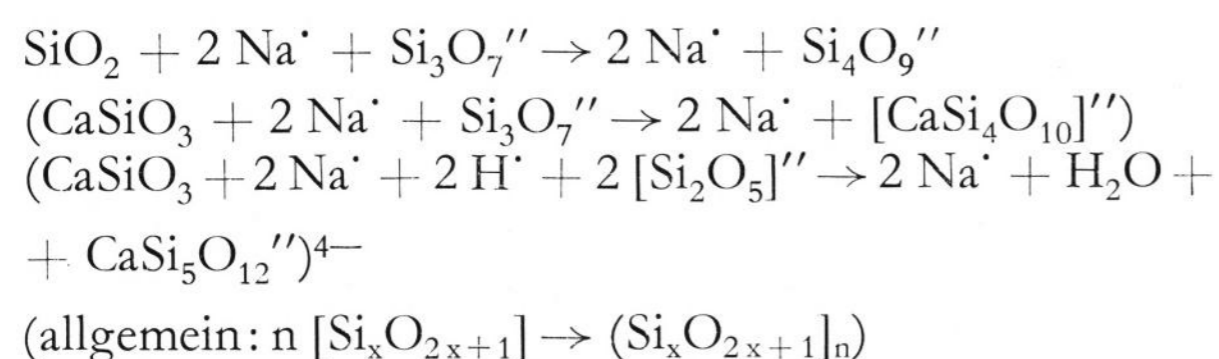
den Endwerten der Messungen a) und b) abweicht. Sucht man nach einer Begründung für dies von a) und b) abweichende Verhalten, so kann sie u. a. im folgenden gesehen werden: Solange bei gleicher Temperatur noch ein Entweichen von Gasblasen stattfindet, muß eine Widerstandserniedrigung = Leitfähigkeitserhöhung stattfinden.

Daß jetzt die Absolutwerte der Leitfähigkeit schneller ansteigen als bei dem Na₂SO₄-freien Gemenge, ist somit durch eine schnellere und stärkere Entgasung bestimmt, für die eine günstige Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit der Gasblasen verantwortlich ist. Dies erklärt jedoch nicht, daß die Absolutwerte über die Endwerte der Kurven a) und b) steigen. Dies ist nur möglich, wenn dem Transport der Na-Ionen in der Schmelze zum jetzigen Zeitpunkt geringere Widerstände erwachsen als im Endzustand von a) und b). Dies wäre z. B. möglich durch Schichten-(Galle-) bzw. Schlierenbildung in der Schmelze, die sich mit der Zeit ausgleichen. Um diesen Punkt auszuschalten, wurde ein boroxidhaltiges Gemenge untersucht.

2.3. Gemenge d)

Bei diesen Gemengen wurden 0,174 Mol SiO₂ des Grundgemenges durch Boroxid ersetzt, das in Form von Borax dem Gemenge zugefügt wurde und sich beim Einschmelzvorgang zu Metaborat umsetzt, das sich homogen in der Schmelze verteilt und stabil ist.

Wie aus Bild 1 d ersichtlich ist, liegen die konstanten Endleitfähigkeiten dieses Gemenges bei den jeweiligen Temperaturen etwas niedriger als bei dem Grundgemenge a) (bei Na₂SO₄-Zusatz lagen sie etwas höher). Erstaunlich ist aber, daß derselbe Kurventyp mit Maximum wie beim sulfathaltigen Gemenge gefunden wird. Damit dürfte der oben vermutete Grund für die Maxima-bildung entfallen. Auch eine Änderung der Natriumionenkonzentration durch Verdampfung ist auf Grund der an borsäurehaltigen und normalen technischen Gläsern gemessenen Dampfdrucke (s. Bild b in [6]) auszuschließen. Es verbleiben somit zur Erklärung eigentlich nur im Verlauf der Messung in der Schmelze auftretende Viskositätsänderungen, wie sie durch Strukturänderungen des Silicatanteiles bedingt sein können, wobei jedoch der Vorgang auch noch besonders komplex sein kann. Unter dieser Strukturänderung wäre eine Aggregation der Silicatanionen zu verstehen, wobei sich größere Netzwerk-Bruchstücke bilden, die einen größeren Reibungswiderstand der Na-Ionen bedingen und damit einen Leitfähigkeitsabfall. Die an das Maximum anschließende Periode bis zur Einstellung des konstanten Endwertes wäre damit als eine „Homogenisierung“ aufzufassen und etwa durch folgende Reaktionen zu verdeutlichen:



mit variablen n- und x-Werten. Daß diese Erscheinungen bei den Gemengen a) und b) nicht beobachtet werden, ist durch die hier vorliegenden langen „Läuterungsperioden“ bedingt, in denen die langsame Gasentbindung die „Homogenisierung“ überdeckt.

2.4. Gemenge e) und f)

Im Gemenge e) wurde der Kalkstein durch Dolomit ersetzt, das Gemenge f) hatte einen Zusatz von nur 0,046 Mol Antimontrioxid zum Grundgemenge a) erhalten. Die zugehörigen Leitfähigkeitskurven geben die Bilder 1 e und f. In Bild 1 e kann man am Ende der Kurven einen schwachen Abfall der elektrischen Leitfähigkeit feststellen, d. h. in diesem Gemenge ist im Vergleich zum Grundgemenge a) die Gasentbindung etwas beschleunigt, so daß noch ein kleiner Rest des „Homogenisierungsvorganges“ erkennbar wird. Die Endleitfähigkeiten liegen etwa in gleicher Höhe wie bei dem sulfathaltigen Gemenge e).

Der geringe Antimonoxidzusatz zum Grundgemenge a) liefert Kurven (vgl. Bild 1 f), die weitgehend denen des borhaltigen Gemenges (Bild 1 d) gleichen. Die Maxima bei 1300 und 1400 °C liegen etwas niedriger, und die konstanten Endleitfähigkeiten werden in noch kürzeren Zeiten erreicht. Die Gesamtläuterungsperiode ist die kürzeste von allen untersuchten Gemengen.

3. Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß bei einer Definition der für die „Läuterung“ erforderlichen Zeit als die Zeit, die bis zur Einstellung eines konstanten Leitfähigkeitswertes erforderlich ist, diese Zeiten von der Gemengeart abhängig sind. Für die reinen Carbonatschmelzen ergibt sich während der „Läuterung“ ein kontinuierliches Ansteigen der Leitfähigkeitswerte entsprechend einem kontinuierlichen Blasenlassen und Homogenisieren der Schmelze. Bei den anderen Schmelzen, Sulfat-, Borat-Schmelze, Antimonoxidzusatz, läßt sich die „Läuterungszeit“ entsprechend dem Verlauf der Leitfähigkeiten in zwei Perioden aufteilen, wobei die Zeit bis zum Erreichen des Leitfähigkeitsmaximums als Entgasung, die vom Maximum bis zur Einstellung des konstanten Endwertes als Homogenisierung anzusprechen sind, wobei die dem letzteren Vorgang unterlegte Deutung noch der Stütze durch weitere Untersuchungen bedarf.

Tabelle 2. Läuterungs-, Entgasungs-, Homogenisierungs- und Läutergewinnzeiten für die untersuchten Gemenge

Substanz	Läutermittel	Temperatur in °C	Läuterzeit in min	Entgasungszeit in min	Homogenisierungszeit in min	Läutergewinnzeit in min
a) Carbonatglas	—	1200	130	—	—	—
		1300	85	—	—	—
		1400	60	—	—	—
b) Hydroxidglas	—	1200	125	—	—	—
		1300	80	—	—	—
		1400	60	—	—	—
c)	Na ₂ SO ₄	1100	150	60	90	—
		1200	85	45	40	45
		1300	65	35	30	20
		1400	50	30	20	10
d)	B ₂ O ₃	1200	100	45	55	30
		1300	75	40	35	10
		1400	60	35	25	—
e) Dolomitglas	—	1200	110	95	15	20
		1300	80	70	10	5
		1400	60	55	5	—
f)	Sb ₂ O ₃ 0,5%	1200	75	40	35	55
		1300	60	30	30	25
		1400	45	25	20	15

In Tabelle 2 sind die aus den Leitfähigkeitskurven der Bilder 1 a bis 1 f zu entnehmenden Läuterungs-, Entgasungs- und Homogenisierungszeiten sowie der zeitliche Läuterungsgewinn der untersuchten Gemenge im Vergleich zum Carbonatgrundglas zusammengestellt.

Aus Tabelle 2 folgt, daß die Herstellung der Schmelzen aus Alkalicarbonaten bzw. -hydroxiden zu praktisch gleichen Läuterungszeiten führt, daß der Austausch von Kalkstein gegen Dolomit die Läuterung etwas verkürzt

und daß ein Zusatz von Läuterungsmitteln in der Reihenfolge B_2O_3 , Na_2SO_4 , Sb_2O_3 eine beträchtliche, immer größer werdende Verkürzung der Läuterungsperiode verursacht.

Zu den totalen Meßzeiten bis zur Einstellung des konstanten Endwertes der elektrischen Leitfähigkeit ist noch folgendes zu sagen. Diese Zeiten sind verhältnismäßig kurz. Das hängt natürlich von der Menge der untersuchten Substanz und der Geometrie des Tiegels ab.

4. Schrifttum

- [1] KRÖGER, C. und GOLDMANN, N.: Kohlendioxidlöslichkeit in Gläsern. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 459–466.
 [2] DIETZEL, A.: Gase im Glas. Glashütte **75** (1948) S. 125 bis 127. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 436.]
 [3] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Interne Mitteilung.
 [4] LÖFFLER, J.: Gasungleichgewichte beim Schmelzen und
 [5] KRÖGER, C. und HECKMANN, H.: Über das elektrische Leitvermögen von Natron-Kalk-Silicat-Schmelzen. Glastechn. Ber. **39** (1966) S. 479–483.
 [6] KRÖGER, C. und SÖRSTRÖM, L.: Dampfdrucke von Silicatgläsern und deren Bestandteilen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 313–322. (45248)

DK 666.1.031.15:666.1.031.13:532.5:666.11.019.234:666.15.019.138

Über die Rolle der Strömung bei der Homogenisierung des Glases in Flachglaswannen

Ein Beitrag zum Problem der Schichtung, erläutert am Beispiel einer Tafelglaswanne

Von HANS BECKER, Witten (Ruhr)

(Mitteilung aus dem Hauptlaboratorium der Deutschen Tafelglas AG, Witten (Ruhr))

(Eingegangen am 1. November 1966)

Schlieren in Glasschmelzwannen werden insbesondere durch zwei Vorgänge homogenisiert: durch die Strömung und durch die Diffusion. Die bei zähen Flüssigkeiten vorhandenen Strömungsgradienten bewirken ein Ausziehen der Schlieren zu dünnen Schichten. Dieser Ausziehvorgang ist die Voraussetzung dafür, daß die Diffusion an der Schliere wirksam zehren kann. Er ist Gegenstand der nachfolgend beschriebenen Untersuchungen.

Aus dem Zusammenhang zwischen dem Ausziehen der Schlieren zu Schichten und den bisherigen Kenntnissen über die Konvektionsströmungen in Glasschmelzwannen ergeben sich Beziehungen, die eine Aussage über die Abhängigkeit der Homogenisierungsfähigkeit einer Wanne von der Wannlänge, der Glasbadtiefe, der Entnahmestromung und der Existenz eines Quellgebietes erlauben. Die besondere Rolle der Grenzflächenspannung, die das Ausziehen zu Schichten und damit die Homogenisierung bremsen oder auch ganz verhindern kann, wird in diesem Zusammenhang näher untersucht.

Speziell bei Tafelglaswannen spielt es eine große Rolle, ob die zu Schichten ausgezogenen Schlieren vor der Bildung des Glasbandes unverzerrt sind oder durch die Strömung deformiert wurden (so daß sie z. B. als keilige Verwerfungen im Querschnitt des Glasbandes sichtbar werden). Die Untersuchung über das Zustandekommen dieser Keilstörungen führt zu weiteren Erkenntnissen über die Homogenisierung in Glasschmelzwannen.

Wenn man den Einfluß der Strömung auf die Homogenisierung des Glases in Glasschmelzwannen, die Flachglas erzeugen, untersuchen will, so muß man von den verschiedenen Erscheinungsformen ausgehen, in denen die Inhomogenitäten im fertigen Glas auftreten. Die Bedeutung der Strömung für die Homogenisierung läßt sich dann erkennen, wenn es gelingt, das Entstehen der Erscheinungsformen durch die Strömung zu erklären. Das gilt insbesondere für diejenigen Formen, deren Einfluß auf die Gebrauchseigenschaften des Erzeugnisses besonders schwerwiegend ist. In einer Abhandlung über das obige Thema muß daher eine Beschreibung dieser Erscheinungsformen vorangestellt werden.

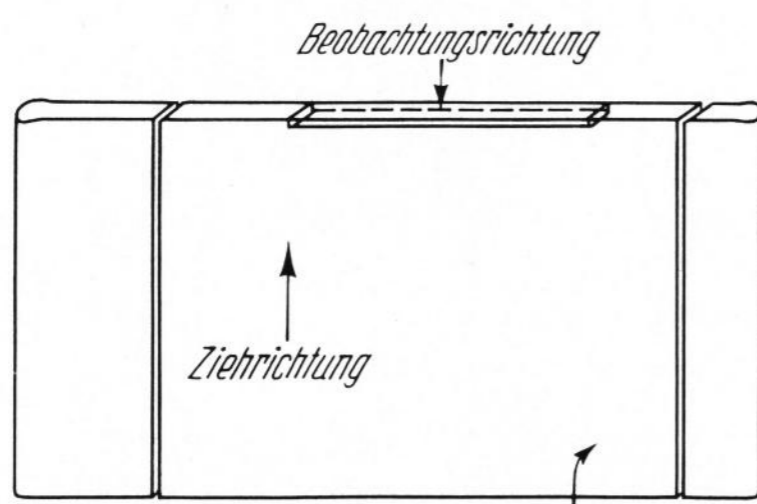


Bild 1. Lage der Probestäbchen im Tafelglas für die Betrachtung im SCHARDINSchen Schlierenmikroskop.

Die in Tafelglas vorkommenden Inhomogenitäten lassen sich am besten sichtbar machen, wenn man die Schnittkante der Glastafel unter einem Schlierenmikroskop betrachtet. Dabei stellt man fest, daß sich die Inhomogenitäten als Schichten parallel zu den beiden feuerpolierten Oberflächen anordnen. In einem Stäbchen, das gemäß Bild 1 aus einer Tafelglasprobe herausgeschnitten wird, erscheinen die Schichten als Linien.

Bild 2. Farbschlierenaufnahme, mittelstarke Schichtung.
Vergr. 10fach.

Bild 3. Farbschlierenaufnahme, starke Schichtung.
Vergr. 10fach.

Bild 4. Farbschlierenaufnahme, dicke, auslaufende Schicht.
Vergr. 10fach.

Bild 5. Farbschlierenaufnahme, dünnere, auslaufende Schicht.
Vergr. 10fach.

Bild 6. Farbschlierenaufnahme, ineinandergeschachtelte Schichtung.
Vergr. 10fach.

Bild 7. Farbschlierenaufnahme. Linsenförmige Ausbauchung der Oberfläche durch eine im Innern befindliche starke Inhomogenität.
Vergr. 10fach.

Bild 8. Farbschlierenaufnahme. Keilige Störungen zwischen 1. und 2. Querschnittsdrittel.
Vergr. 10fach.