

DK 666.189.42:531.724:539.215.2:539.215.7:620.193.918:519.251.9

Beitrag zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Glaspulvern und deren Beziehung zu den aus der Korngrößenanalyse ermittelten statistischen Parametern

Von LUDVIK ŽAGAR und GERHARD KRAUSE, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 3. November 1965)

Von 23 Kalk-Natron-Gläsern mit planmäßig abgestufter Zusammensetzung wurden Pulverfraktionen in den Grenzen 37,7 bis 60,3 μm hergestellt. Die spezifische Oberfläche der Grieße wurde nach der Adsorptionsmethode ermittelt. Die Alterung der Oberfläche wurde in Abhängigkeit von der Zeit und den Lagerungsbedingungen überprüft. Die Verteilung der Korngrößen wurde mit dem Endter-Zähler und dem Coulter-Counter ermittelt. Die Anzahl der Körper pro Gramm des Pulvers wurde ausgezählt. Eine Abhängigkeit der direkt gemessenen Größen sowie der aus diesen auf statistischem Wege abgeleiteten Kennzahlen von der chemischen Zusammensetzung der einzelnen Pulver konnte nicht festgestellt werden.

Die früher an technischen Gläsern durchgeführten Untersuchungen [1] ergaben, daß die mikromeren Eigenschaften verschiedener Glaspulver von der chemischen Zusammensetzung der Gläser unabhängig sind. Dieses Ergebnis ist nicht selbstverständlich. Nach den Untersuchungen von AINSWORTH [2] ist die Härte eines Glases von seiner chemischen Zusammensetzung abhängig. Deshalb wäre es nicht abwegig, zu erwarten, daß die Zerkleinerungsvorgänge am Glas durch seine chemische Zusammensetzung indirekt beeinflußt werden und daß somit Unterschiede in der Verteilung der Korngrößen, in der Gestalt der Körner und in der Rauigkeit ihrer Oberfläche in Erscheinung treten können.

Wenn die Experimente diesen Erwartungen nicht entsprechen, ist die Frage berechtigt, ob die angewendeten Meßmethoden genau genug waren, um derartige Zusammenhänge aufzudecken. In dieser Beziehung waren die bisherigen Arbeiten [1] nicht völlig befriedigend. Zunächst ist klar, daß die Genauigkeit der Permeabilitätsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nicht groß ist. Auf der anderen Seite ist es nicht gelungen, mit Hilfe der Adsorptionsmethode einheitliche und reproduzierbare Werte zu erzielen. Dieses lag zum Teil daran, daß unterschiedliche Apparaturen benutzt wurden, zum Teil aber auch daran, daß für die Versuche zu grobe Grießfraktionen gewählt wurden. Auch die damals für die granulometrische Analyse verwendete Methode von MARTIN [3] ist vielen subjektiven Fehlermöglichkeiten unterworfen. Daher wurde beschlossen, die Versuche mit modernen Meßverfahren zu wiederholen.

Für die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde eine gravimetrisch arbeitende Sorptionsapparatur benutzt. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungen wurde bei den Messungen eine so feine Kornfraktion verwendet, daß eine reproduzierbare und sichere Ermittlung der Oberfläche gewährleistet war. Für die Durchführung der granulometrischen Analysen wurde der Endter-Zähler und parallel dazu das sogenannte Coulter-Counter-Gerät benutzt. Lediglich am Verfahren der Auszählung der Anzahl der Teilchen pro Gramm des Pulvers konnte keine methodische Verbesserung angebracht werden.

Es erschien weiterhin als zweckmäßig, die Untersuchungen an selbst erschmolzenen Kalk-Natron-Gläsern durchzuführen, da die Ergebnisse über die Größe der spezifischen Oberfläche dieser Grieße möglicherweise zur Klärung der Wasserauslaugungsvorgänge [4] beitragen könnte. Auch ist ein eventuell vorhandener Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die mikro-

meren Eigenschaften bei einfachen Gläsern leichter zu überblicken.

Wenn in einem diskret-dispersen System Schwankungen in der Größe und Beschaffenheit der Teilchen statistischen Gesetzen unterworfen sind, läßt sich das System durch eine Reihe von Kennzahlen charakterisieren, die nicht nur eine einfache Beschreibung des Systems erlauben, sondern auch aus einem Eigenschaftswert andere abzuleiten gestatten. Die Ermittlung dieser Kennzahlen stützt sich auf die Tatsache, daß Korngrößenverteilungen von Pulvern in der Regel dem GAUSSSchen Verteilungsgesetz gehorchen, wenn die Korngröße nicht im linearen, sondern im logarithmischen Maßstab eingesetzt wird [5]. Dieses trifft auch für Glaspulver zu [1].

Trägt man demnach die Ergebnisse einer granulometrischen Analyse in ein Wahrscheinlichkeitsnetz mit logarithmischer Abszisse ein, so resultiert eine Gerade. Aus dieser Geraden können mühelos zwei statistische Parameter abgegriffen werden: Dem Prozentsatz 50% auf der Ordinate entspricht auf der Abszisse eine Korngröße, die die mittlere geometrische Korngröße genannt wird. Sie wird mit d_g bezeichnet und ist ein Maß für die Dispersität (Feinheit) des Pulversystems. Dividiert man d_g durch die Korngröße, die der Ordinate 15,87% entspricht, so bekommt man die geometrische Standardabweichung s_g , wodurch die Dispersion (Abstand zwischen der feinsten und größten Kornklasse) gekennzeichnet wird. Durch diese zwei Parameter ist die Korngrößenverteilung eindeutig festgelegt.

Nach einer Theorie von HATCH und CHOATE [6], deren konsequente Anwendung später durch ŽAGAR [7] eingeführt wurde, besteht zwischen der spezifischen Oberfläche S_g in cm^2/g eines Pulvers und den beiden statistischen Parametern folgender Zusammenhang:

$$\log S_g = \log \frac{\gamma}{\rho} - \log d_g - 5,7565 \log^2 s_g \quad (1)$$

Hier bedeutet ρ die Dichte des Feststoffes, aus dem das Pulver besteht. γ ist ein Proportionalitätsfaktor statistischer Natur, der Kornformfaktor heißt. Er setzt sich nach der Beziehung

$$\frac{\alpha}{\beta} = \gamma \quad (2)$$

aus einem Oberflächenfaktor α und dem Volumenfaktor β zusammen. Der Oberflächenfaktor wird seinerseits durch die Beziehung: $S_m = \alpha \Delta^2$ und der Volumenfaktor durch den Zusammenhang: $V_m = \beta \Delta^3$ definiert. S_m und V_m bedeuten die Oberfläche und das Volumen eines mittleren Teilchens. Δ ist ein fiktiver Durchmesser dieses

Teilchens, der eine spezifische Beziehung zur Oberfläche des Teilchens hat. In ähnlicher Weise ist D ein weiterer fiktiver Teilchendurchmesser, der eine spezifische Relation zu dessen Volumen besitzt.

Hat das betreffende mittlere Teilchen Kugelgestalt, wie zum Beispiel Glasperlen, so gilt $\Delta = D = 2r$. Dann resultiert für α ein Wert von $\pi = 3,14$ und für β ein solcher von $\pi/6 = 0,5234$. Der Wert für $\alpha = 3,14$ stellt ein Minimum dar, das dann erreicht wird, wenn die tatsächliche Teilchenoberfläche mit der exakten Kugeloberfläche übereinstimmt. Praktisch ist jedoch die tatsächliche Oberfläche immer größer als die rechnerisch ermittelte Kugeloberfläche. Aus dem Verhältnis zwischen dem experimentell ermittelten Wert für α und dem Grenzwert kann man daher auf die „Rauhigkeit“ der Oberfläche schließen.

Demgegenüber stellt der Wert des Volumenfaktors $\beta = 0,5234$ ein Maximum dar, das nur dann auftreten kann, wenn das Teilchen Kugelgestalt hat. Sonst ist der Wert für β immer kleiner als $\pi/6$. Das Verhältnis des maximalen Wertes für β zu dem experimentell ermittelten ist ein Maß für die „Anisometrie“ des Kornes.

Um den Kornfaktor in seine beiden Bestandteile α und β aufzugliedern, braucht man eine weitere Bestimmungsgleichung. Diese wird von der Theorie geliefert, wenn am Pulver eine zusätzliche Messung, nämlich die Auszählung der Anzahl N_g der Teilchen pro Gramm des Pulvers, vorgenommen wird. Dann gilt:

$$\log N_g = \log \frac{1}{\rho \cdot \beta} - \log d_g^3 - 10,3617 \log^2 s_g \quad (3)$$

Die Formfaktoren lassen sich, wie ŽAGAR zeigte [1], auch direkt aus der Korngrößenanalyse ermitteln, ohne daß eine Darstellung im Wahrscheinlichkeitsnetz erforderlich ist und die Annahme erfüllt zu sein braucht, daß die Kornverteilung einer GAUSSSchen Funktion folgt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit und größeren Genauigkeit wurde bei den folgenden Versuchsauswertungen nur der Weg über die Gleichung von HATCH und CHOATE gewählt, während an anderer Stelle [8] beide Auswertungsverfahren gegenübergestellt wurden.

Von praktischer Bedeutung ist vor allem Gleichung (1). Wenn bei einem bestimmten Stoff und gleicher Zerkleinerungsart der Kornfaktor einen konstanten Wert hat, so kann die Gleichung dazu benutzt werden, an Hand der granulometrischen Analyse die spezifische Oberfläche des Zerkleinerungsproduktes zu berechnen.

1. Herstellung der Proben

Zur Untersuchung gelangten 24 Kalk-Natron-Silicatgläser. Diese wurden gewählt, weil sie schon als Ausgangsmaterial bei einer Arbeit von ŽAGAR und HORINA [4] über die Auslaugbarkeit von Gläsern gedient hatten. Sie sind durch deutliche Unterschiede in ihrer chemischen Zusammensetzung gekennzeichnet. Die Zusammensetzung ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Danach teilen sich die einzelnen Versuchsgläser in drei Gruppen I, II und III mit 73, 70 und 68 Gew.-% SiO_2 auf. Die Summe $\text{CaO} + \text{Na}_2\text{O}$ ist innerhalb einer Gruppe konstant, während das Verhältnis $\text{CaO}:\text{Na}_2\text{O}$ stufenweise verändert wurde.

Die Gläser wurden aus chemisch reinen Substanzen in einem Gasofen erschmolzen. Die Schmelztemperatur variierte je nach Zusammensetzung der Gläser zwischen 1400 und 1470 °C. Die Schmelzdauer betrug 3 h. Als Tiegelmateriale dienten Tonerdequalitäten. Es zeigte

sich, daß die Tiegel, die etwa 150 g Glas faßten, durch die Schmelze kaum angegriffen wurden, so daß keine merkliche Verunreinigung der Gläser durch Al_2O_3 zu erwarten war. Nach dem Ausgießen der Tiegel wurden die Gläser in einem Muffelofen entspannt.

Das Glas 8 der Gruppe I konnte nicht in glasigem Zustand erschmolzen werden, da es beim Abkühlen auskristallisierte.

Die Herstellung der Glasgrieße erfolgte in Anlehnung an die Norm DIN 12111 [9] mit der Einschränkung, daß für die Versuche eine Kornfraktion von

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser

Gruppe I			Gruppe II			Gruppe III		
Glas in 73 Gew.-% SiO_2			Glas in 70 Gew.-% SiO_2			Glas in 68 Gew.-% SiO_2		
Nr.	Na_2O	CaO	Nr.	Na_2O	CaO	Nr.	Na_2O	CaO
1	24	3	1	27	3	1	29	3
2	21	6	2	24	6	2	26	6
3	19	8	3	22	8	3	24	8
4	17	10	4	20	10	4	22	10
5	15	12	5	18	12	5	20	12
6	13	14	6	16	14	6	18	14
7	11	16	7	14	16	7	16	16
8	—	—	8	10	20	8	12	20

37,7 bis 60,3 μm gewählt wurde. Die Wahl dieser Fraktion erwies sich als notwendig, da es bis heute noch nicht möglich ist, die spezifische Oberfläche größerer Grieße mit tragbarer Genauigkeit zu bestimmen.

Zur Absiebung der in einem Stahlmörser zerkleinerten Glasproben stand ein 22000-Maschensieb aus V2A und ein 10000-Maschensieb aus Kupfergewebe zur Verfügung.

Um die mittlere Maschenweite der Siebe genau zu bestimmen und um einen Eindruck von der Güte der Siebe zu bekommen, wurden etwa 200 Maschen jedes Siebes in zwei Richtungen unter einem Mikroskop ausgemessen. Das Ergebnis wurde im Wahrscheinlichkeitsnetz aufgetragen. Dabei ergaben sich für die Siebe eine mittlere Maschenweite von 37,7 bzw. 60,3 μm und eine Standardabweichung von 1,08 bzw. 1,05.

Die Absiebung mit dem 60,3 μm Sieb erfolgte mit der Hand, während die Trennung auf dem 37,7 μm Sieb mit dem Alpine-Luftstrahlsieb durchgeführt wurde. Bei letzterem betrug die Siebzeit einheitlich 30 min.

Nach der Absiebung wurden die Grieße mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen, um das Fein- und Haftkorn zu entfernen. Anschließend wurden die Glaspulver im Trockenschrank getrocknet und im Exsikkator gelagert.

Bild 1 zeigt die mikroskopische Aufnahme eines Glasgrießes.

2. Untersuchungsmethoden

An den nach den oben beschriebenen Verfahren hergestellten Glasgrießen wurden die spezifische Oberfläche, die Teilchenzahl pro Gramm und die Korngrößenverteilung ermittelt.

Gemäß der Bedeutung der spezifischen Oberfläche für das chemische und physikalische Verhalten einer Substanz wurden mit der Zeit verschiedene Methoden zu deren Bestimmung entwickelt. Das genaueste von allen bekannten Verfahren ist das der Adsorption von Gasen bei tiefen Temperaturen. Dabei wird ausgenutzt, daß die freien, nicht abgesättigten Valenzen an der

Oberfläche eines Stoffes das Bestreben haben, sich mit Gasen (oder auch Flüssigkeiten) aus der Umgebung abzusättigen. Man spricht von einer Adsorption der Gasmoleküle durch VAN DER WAALSSche Kräfte. Dabei ist die adsorbierte Gasmenge von der Temperatur und dem Gleichgewichtsdruck abhängig.

Läßt man ein Gas bei konstanter Temperatur und steigenden Drucken auf eine Oberfläche einwirken, so

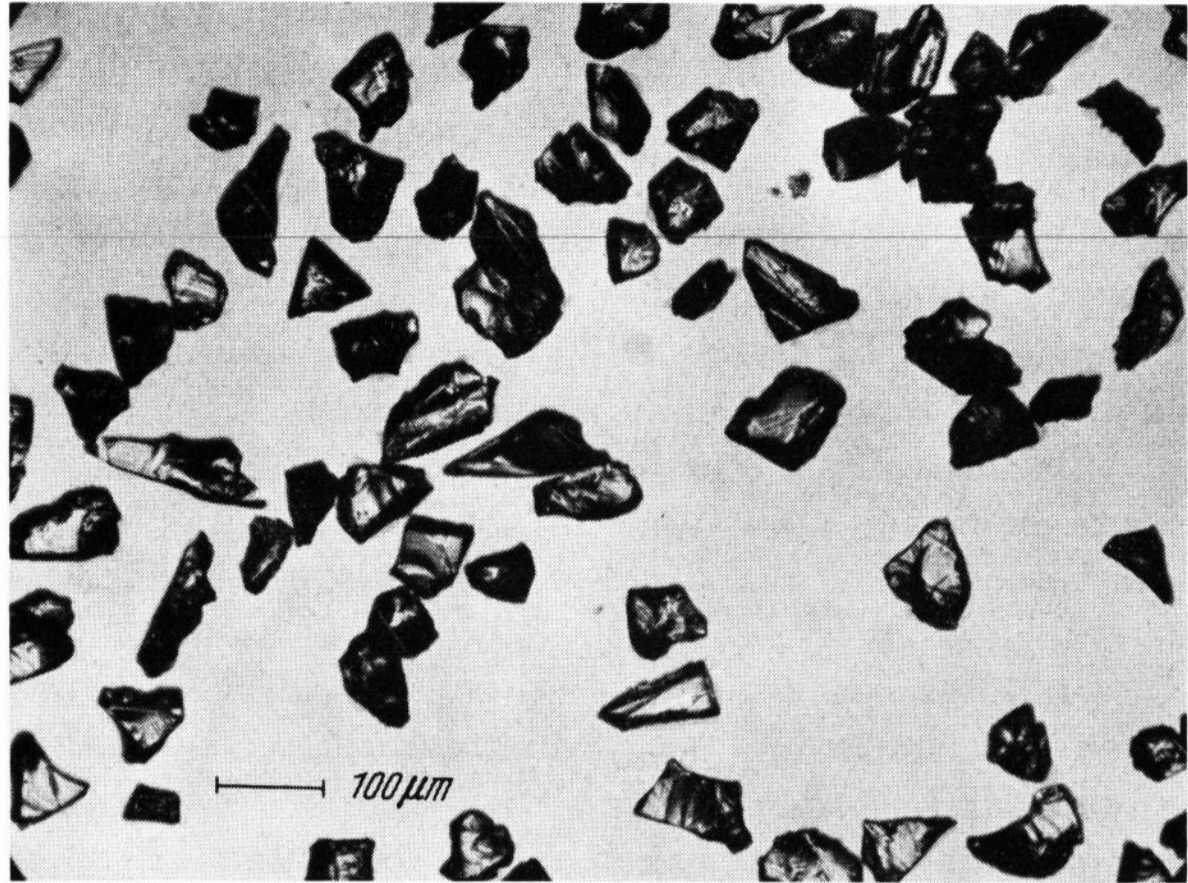


Bild 1. Mikroskopische Aufnahme eines der untersuchten Glasgrüße.

werden wachsende Gasmengen adsorbiert. Dabei ergibt sich eine Adsorptionsisotherme, wenn man die adsorbierten Gasmengen in einem Koordinatensystem gegen den Gleichgewichtsdruck p oder über dem relativen Druckverhältnis p/p_s aufträgt. Dabei ist p_s der Sättigungsdruck des Meßgases bei der Meßtemperatur.

Solche Adsorptionsisothermen werden durch eine Gleichung von BRUNAUER, EMMETT und TELLER [10] als Geraden beschrieben. Diese Gleichung lautet:

$$\frac{p}{m_a(p_s - p)} = \frac{c-1}{m_m \cdot c} \frac{p}{p_s} + \frac{1}{m_m \cdot c} \quad (4)$$

Entnimmt man der Isotherme die Meßwerte für die adsorbierte Gasmenge $m_a = f(p)$ und trägt $p/m_a(p_s - p)$ in einem Koordinatensystem gegen p/p_s auf, so ergeben sich die Unbekannten m_m und c aus der Steigung und dem Ordinatenabschnitt der BET-Geraden. Dabei ist m_m die Gasmenge, die zur Bedeckung des Feststoffes mit einer monomolekularen Adsorptionsschicht erforderlich ist. Die Konstante c ist ein Maß für die Adsorptionsenergie, also für die Größe und Stärke der Bindungen eines Gasmoleküls an der Oberfläche. Kennt man den Wert für m_m , so ergibt sich die spezifische Oberfläche aus folgender Formel:

$$O_{\text{spez.}} = \frac{N_1 \cdot \sigma^2 \cdot m_m}{M \cdot E} \quad (5)$$

Dabei ist $O_{\text{spez.}}$ die spezifische Oberfläche in cm^2/g , N_1 die LOSCHMIDT'sche Zahl ($6,023 \cdot 10^{23}$), M das Molekulargewicht des Meßgases, E die Probeeinwaage (g) und σ^2 der Platzbedarf eines adsorbierten Gasmoleküls an der Oberfläche der Probe. Für Stickstoff beträgt σ^2 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($77,6^\circ\text{K} \pm 0,2 \text{ grad}$) $16,2 \text{ \AA}^2$ — ein Wert, der durch verschiedene Versuche gesichert erscheint.

Bei der Ableitung der BET-Gleichung machten die Verfasser eine Reihe von vereinfachenden Annahmen, die den Gültigkeitsbereich der Gleichung einengen. Des-

halb beschreibt diese Gleichung eine Adsorptionsisotherme nur in dem Bereich $0,05 < p/p_s < 0,3$ als Gerade. In der Literatur sind andere Gleichungen bekannt geworden, die die gemessenen Adsorptionsisothermen besser als Geraden beschreiben. So wurden die Gleichungen von HÜTTIG [11] oder die von HARKINS und JURA [12] bekannt. Es erwies sich aber, daß die hier beschriebenen Versuche am genauesten durch die Gleichung von BRUNAUER, EMMETT und TELLER ausgewertet werden konnten.

Zur Oberflächenbestimmung werden vorzugsweise inerte Gase verwendet, bei denen sichergestellt ist, daß nur eine physikalische Adsorption und keine chemische Bindung erfolgt. Das ist daran zu erkennen, daß der Adsorptionsvorgang reversibel verläuft, d. h. daß Adsorptions- und Desorptionskurve identisch sind.

Aus diesem Grunde wird bei Oberflächenbestimmungen häufig mit Stickstoff bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs gearbeitet, um in den BET-Bereich ($0,05 < p/p_s < 0,3$) zu kommen. Auch die hier beschriebenen Versuche wurden mit nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt.

Ist der zu untersuchende Stoff stark porös und haben die Poren einen Radius unter 300 \AA , so verlaufen

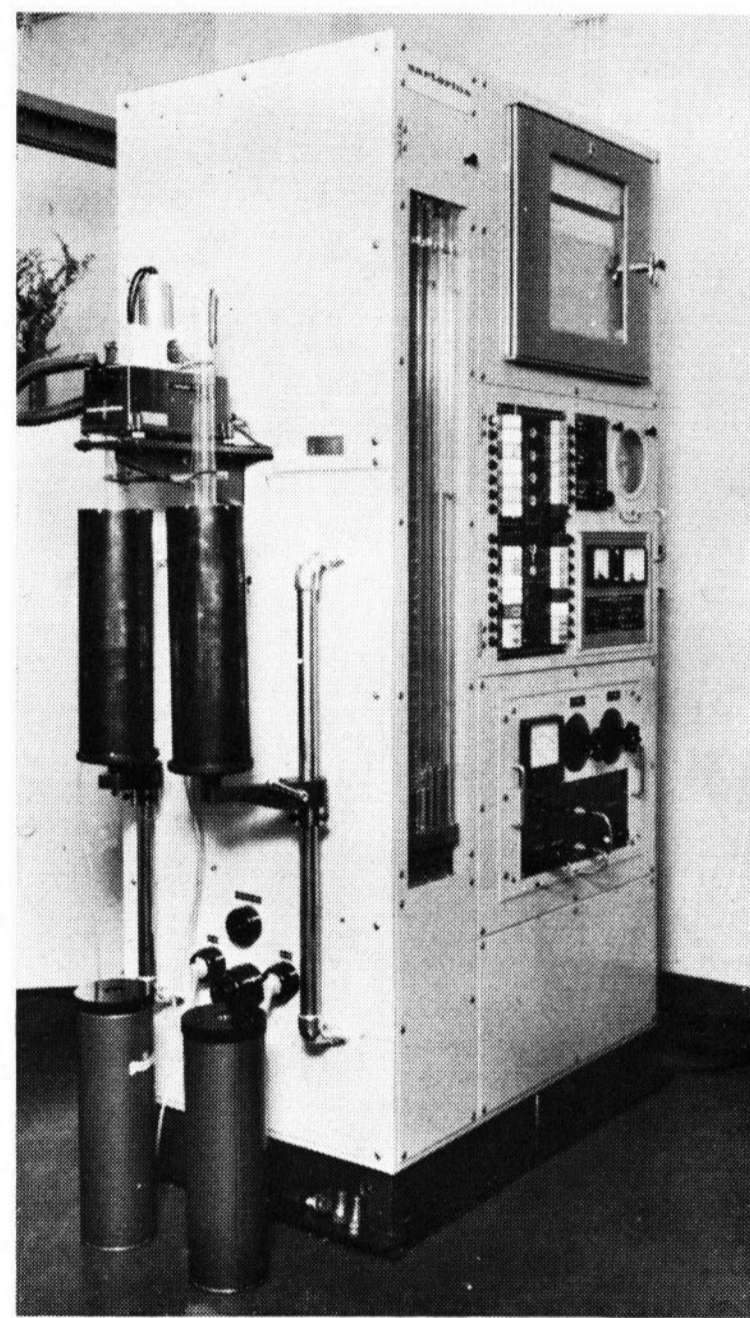


Bild 2. Sorptionswaage.

Adsorptions- und Desorptionskurve nicht völlig gleich, sondern es tritt im Bereich hoher relativer Drücke infolge der Kapillarkondensation eine Hysterese auf. Diese Erscheinung erlaubt eine überschlägige Berechnung des Porenvolumens und der Porenradienverteilung.

Bei den hier untersuchten Gläsern trat keine Hysterese auf, woraus hervorgeht, daß die untersuchten frischen Glasgrüße keine feinen Poren aufweisen.

Zur Messung der adsorbierten Gasmenge bedient man sich in der Praxis volumetrischer, barometrischer und gravimetrischer Meßverfahren sowie solcher, die mit Strömungsmethoden arbeiten.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit einer gravimetrisch arbeitenden Sorptionsapparatur durchgeführt, die in Bild 2 gezeigt wird. Kernstück der Anlage

ist eine hochempfindliche, elektronisch arbeitende und kompensierende Mikrowaage nach GAST [13]. Mit dieser Waage können an Einwaagen bis zu 2 g Sorbatmengen von $5 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-2} g gemessen werden, wobei die Genauigkeit über den ganzen Meßbereich 10^{-6} g beträgt. Als Vergleich mag dienen, daß eine Monoschicht Stickstoff von $100 \text{ cm}^2/\text{g}$ etwa $5 \mu\text{g}$ wiegt.

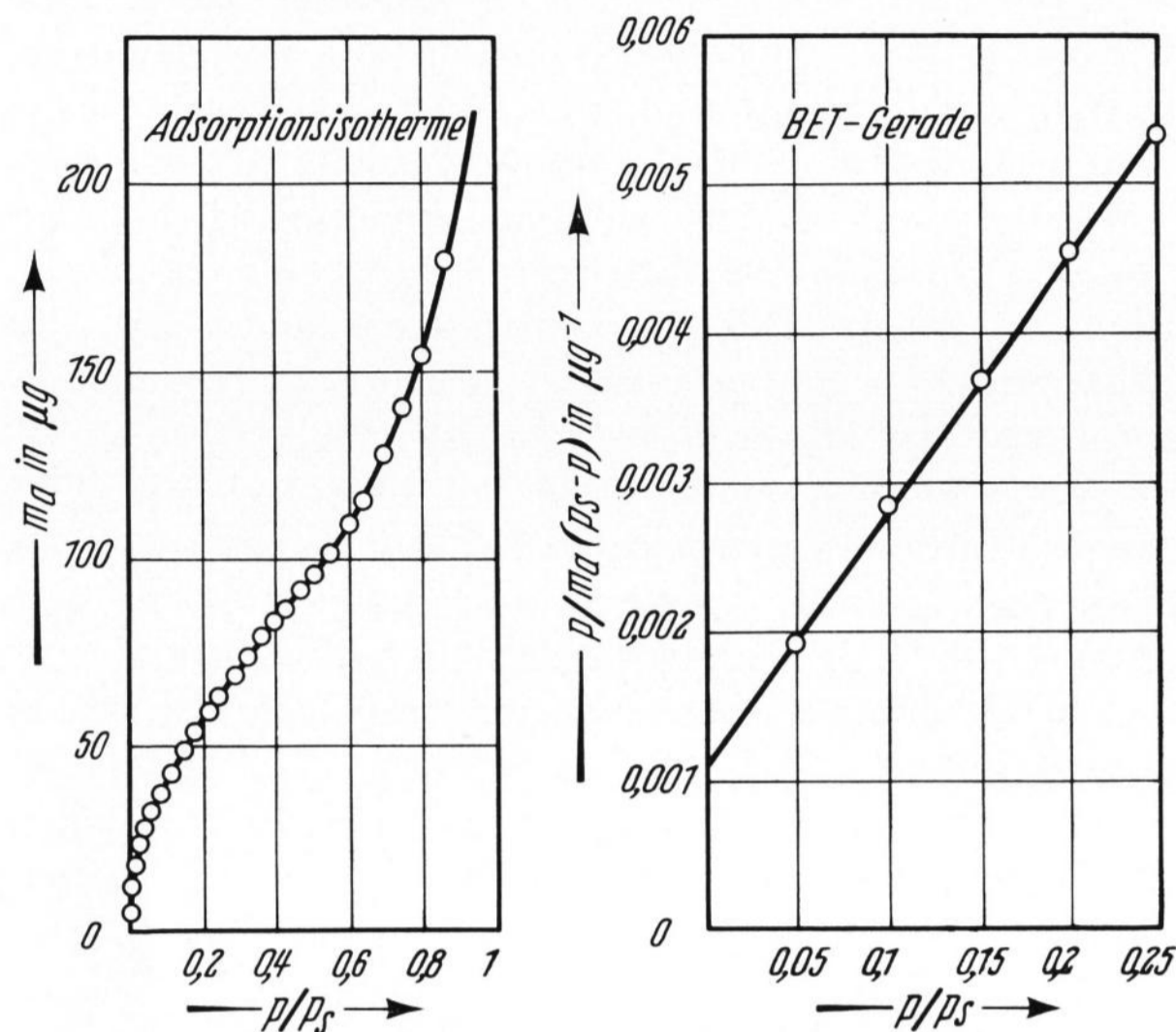


Bild 3. Adsorptionsisotherme und daraus berechnete BET-Gerade.

An dem symmetrischen Waagebalken der Mikrowaage in einem vakuumdichten Gehäuse hängen an langen Gehängedrähten kleine Waagschalen aus Quarzglas. Auf der Lastseite hängt die Probesubstanz, während auf der Taraseite als Gegengewicht kompakte

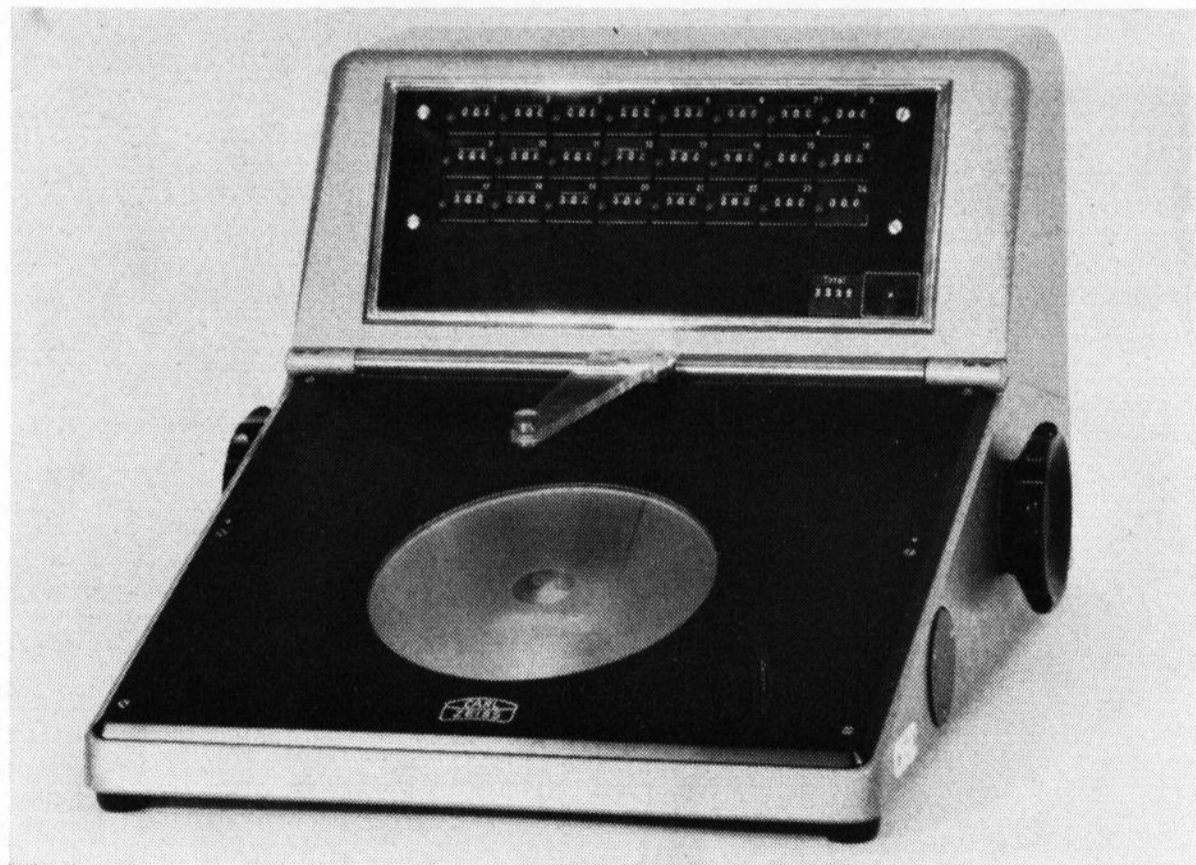


Bild 4. Endter-Zähler.

Stücke des Proben-Glases mit vernachlässigbarer Oberfläche eingefüllt werden. Probe und Gegengewicht sollen möglichst gleiche Dichte haben, damit an der Waage kein Auftrieb entsteht, der die Messung verfälschen könnte. Bei unseren Versuchen wurden jeweils 1,5 g Glasgrieß eingewogen.

Vor Beginn des Versuches mußte die Probe 3 bis 4 h in der Waage bei einer Temperatur von 200°C ausgeheizt werden. Dieses geschah, indem Öfen über die Waagegestütze geschoben wurden. Gleichzeitig wurde die Probe evakuiert, wobei das Endvakuum $2 \cdot 10^{-5}$ Torr betrug. Auch beim Ausheizen der Probe registrier-

te die Waage den Gewichtsverlust der Probe. Wird der Wert konstant, dann ist der Ausheizvorgang beendet. Die Öfen werden durch Dewar-Gefäße mit flüssigem Stickstoff ersetzt, worauf sich die Probe auf -195°C abkühlt. Ist der Temperatenausgleich erfolgt, so kann mit der Adsorptionsmessung begonnen werden.

Bei der Messung strömt in die Waage Stickstoff durch eine Kombination von Ventilen, die erforderlich sind, um ständig gleichbleibende Strömungsgeschwindigkeiten zu erreichen. Ein Regelmanometer mit 33 Druckstufen zwischen 1 und 760 Torr ermöglicht einen stufenweisen Druckanstieg, wobei der Druck auf jeder Stufe etwa 15 min konstant gehalten wird. Dies wird dadurch erreicht, indem ständig eine gewisse Gasmenge in das System einströmt und die überschüssige Gasmenge bei Erreichung des Drucksollwertes abgepumpt wird. Druck und Anzeige der Waage werden von einem Schreiber registriert. Sowohl der Evakuierungsvorgang als auch die Messung erfolgt bei der verwendeten Apparatur automatisch nach vorwählbarem Programm. Diese gravimetrisch arbeitende Anordnung hat gegenüber den häufig verwendeten volumetrisch arbeitenden Geräten den Vorteil, daß Druck und Sorbatmenge unabhängig voneinander bestimmt werden. Außerdem ist keine Messung des Totvolumens erforderlich.

Bild 3 zeigt als Beispiel eine Adsorptionsisotherme und die daraus nach der Gleichung von BRUNAUER, EMMETT und TELLER abgeleitete B E T-Gerade, die an einem der Versuchsgläser mit der oben beschriebenen Versuchsanordnung gemessen wurde.

Die Teilchenzahl pro Gramm wurde durch Auszählen unter einem Mikroskop bestimmt. Dabei wurden auf einem Objektträger etwa $0,4 \text{ mg}$ des Pulvers mit einer hochempfindlichen Analysenwaage eingewogen und durch leichtes Klopfen gleichmäßig verteilt. Um ein Verschieben der Körner während des Zählens zu verhindern, wurden diese mit einem Deckglas abgedeckt. Das Auszählen erfolgte auf einem Mikroskop mit einem genau geführten Kreuztisch, der durch Mikrometerschrauben bewegt werden konnte. Im Okular des Mikroskops befand sich ein rechteckiges Meßfeld. Bei einer Längsbewegung des Kreuztisches wurden alle Teilchen gezählt, die das Meßfeld durchliefen. War eine Reihe ausgezählt, so wurde der Kreuztisch um die Breite des Meßfeldes quer verstellt und eine weitere Reihe ausgezählt. In dieser Weise wurde verfahren, bis alle Teilchen der Probe ausgezählt waren. Um Schwankungen und Zählfehler klein zu halten, wurden von jedem Grieß mindestens fünf Proben ausgewertet.

Die Korngrößenanalysen wurden nach zwei Methoden durchgeführt. Dabei fanden ein halbautomatisches Gerät, der Endter-Zähler, und ein elektronisch arbeitendes, der Coulter-Counter, Verwendung. Bild 4 zeigt den von ENDTER und GEBAUER entwickelten Endter-Zähler [14]. Mit diesem Gerät wird eine mikroskopische Aufnahme des zu untersuchenden Kornkollektivs ausgewertet. Das Gerät arbeitet folgendermaßen: Eine Irisblende, die von der Seite beleuchtet wird, bildet sich durch eine Linse in der Ebene einer Glasplatte ab. Auf diese Glasplatte wird eine transparente Vergrößerung der Mikroaufnahme gelegt. Der durch die Irisblende dringende Lichtstrahl bildet sich auf der Glasplatte und damit auf der transparenten Vergrößerung

als scharf begrenzter, runder Lichtfleck ab, der sich durch Verändern der Irisblende in seinem Durchmesser verstellen läßt. Dadurch kann er mit den einzelnen Teilchen flächengleich zur Deckung gebracht werden.

Weichen die Teilchen von der Kugelform ab, so wird die runde Meßmarke so eingestellt, daß die über die Marke herausragenden Flächen des Teilchens den einspringenden flächengleich werden. Die verschiedenen Durchmesser der Irisblende sind über einen Kollektor einer Anzahl von Zählwerken zugeordnet, so daß jedem Zählwerk ein bestimmtes Öffnungsintervall der Irisblende entspricht. Ist ein Teilchen im Bild mit der Meßmarke abgeglichen, so betätigt man einen Fußschalter. Dadurch spricht das zugeordnete Zählwerk an, und ein Metallstift kennzeichnet das betreffende Teilchen durch eine Lochung, so daß eine Doppelzählung ausgeschlossen wird.

Bei der Herstellung der mikroskopischen Aufnahmen der Glasgrieße wurde etwas Glasgrieß auf einem Objektträger gleichmäßig verteilt. Gleichzeitig wurde ein Maßstab mitfotografiert, um die Vergrößerung festzulegen. Auf jeder Aufnahme, die auf DIN A 4 vergrößert wurde, waren etwa 300 bis 400 Teilchen abgebildet. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß die einzelnen Teilchen sich nicht überdeckten. Von jedem Glas wurden fünf Aufnahmen ausgewertet, so daß die Gesamtzahl der gezählten Teilchen je Probe etwa 1500 betrug. Diese Kornzahl reicht aus, um eine repräsentative Aussage über die Korngrößenverteilung machen zu können.

In den letzten Jahren wurde das Coulter-Counter-Gerät [15] bekannt, das zunächst zum Auszählen von Blutkörperchen entwickelt wurde, aber auch bald zur Durchführung von Korngrößenanalysen anderer Stoffe herangezogen wurde. Dieses elektronisch arbeitende Gerät, das Bild 5 wiedergibt, hat den Vorzug, daß solche Analysen in kürzester Zeit mit erstaunlicher Genauigkeit durchgeführt werden können. Es wird damit die Anzahl und Größe der Teilchen bestimmt, die zu diesem Zweck in einer elektrisch leitenden Flüssigkeit suspendiert werden. Dabei wird die Suspension mit den Teilchen mittels eines Unterdruckes durch eine Kapillare (Apertur) gesaugt. Diese Kapillare befindet sich zwischen zwei Tauchelektroden.

Der Elektrolyt in der Kapillarenöffnung bildet den wesentlichsten Widerstand zwischen den beiden Elektroden. Strömt ein Teilchen durch die Öffnung, so verdrängt es innerhalb der Apertur sein eigenes Volumen an Elektrolyt, was eine Widerstandsänderung zwischen den Elektroden bewirkt. Jedes Teilchen, das die Apertur durchschwimmt, erzeugt durch diese Widerstandsänderung einen Impuls, der elektronisch verstärkt, gemessen und gezählt wird. Die Impulse werden auf einem Oszillografen als vertikale Linie dargestellt und in einem Stromkreis mit verstellbarer Spannungsschwelle übertragen. Nur wenn der Impuls die Schwelle

erreicht oder übersteigt, wird das Teilchen registriert.

Eine Messung erfolgt nun so, daß die zu analysierende Substanz in einen geeigneten Elektrolyten gegeben wird. Bei den hier beschriebenen Messungen fand ein Elektrolyt Verwendung, bei dem 0,9 % Kochsalz, 2 % Trinatriumphosphat und 97,1 % Wasser im Verhältnis 2:1 mit Glycerin vermennt wurden. Ein Rührwerk bewirkt eine gleichmäßige Verteilung der Teilchen in der Suspension. Bei jeder Messung wird eine gleiche Suspensionsmenge durch die Kapillare gesaugt (0,5 ml), wobei der Schwellwert zunächst so niedrig gewählt wird, daß alle Teilchen in der Suspension erfaßt werden. Die Teilchenzahl, die dieser Vollzählung entspricht, wird gleich 100% gesetzt. Bei jeder folgenden Messung erhöht man den Schwellwert stufenweise, so daß jeweils nur die Teilchen gezählt werden, deren Volumen größer ist, als dem Schwellwert entspricht. Jedem Schwellwert t' ist nach folgender Formel der Durchmesser eines Teil-

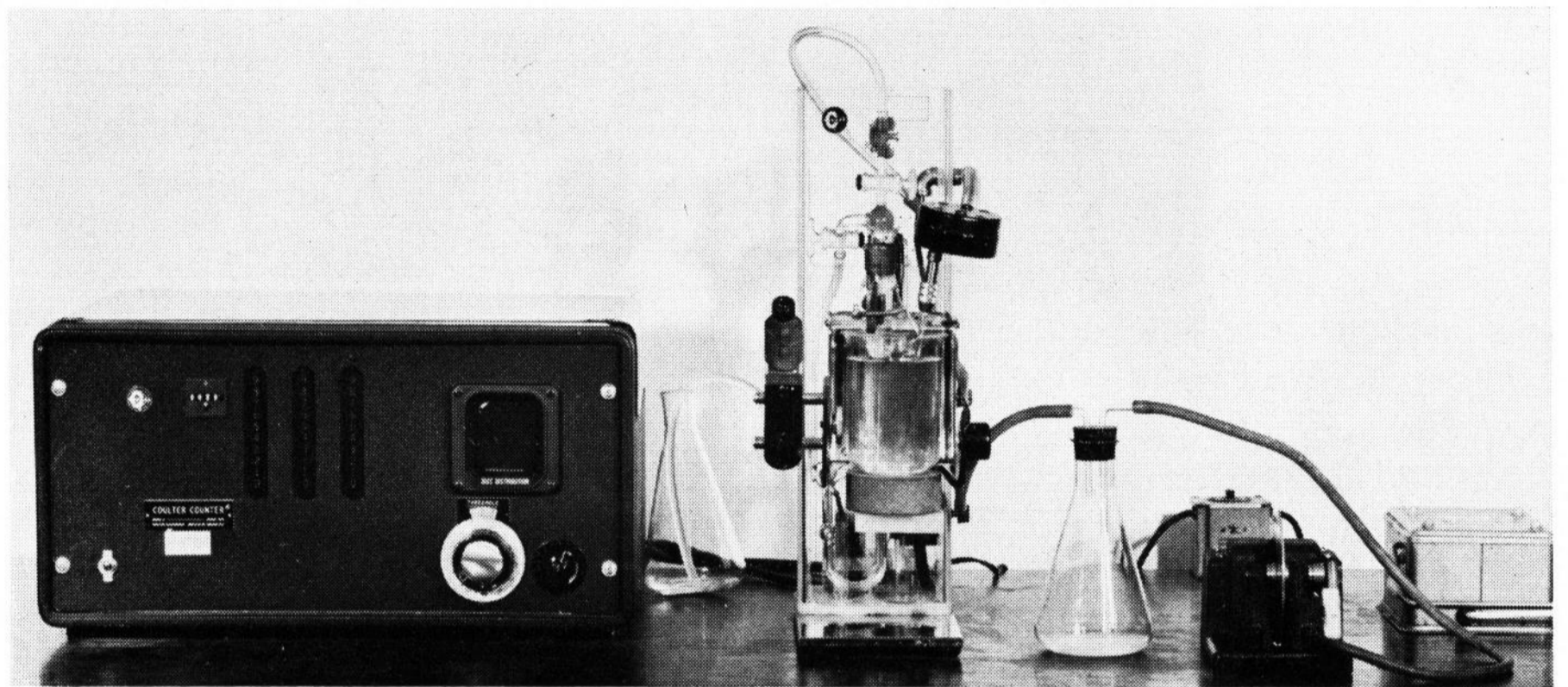


Bild 5. Coulter-Counter.

chens zugeordnet:

$$d = k \sqrt[3]{t' \cdot f} \quad (6)$$

Dabei ist f ein Faktor, der tabellarisch erfaßt ist und der den Gerätewiderstand der bei der Messung verwendeten I-Stufe und den des Elektrolyten berücksichtigt; k ist ein Eichfaktor. Dieser wird ermittelt, indem man ein Eichpulver mit bekanntem Korndurchmesser ausmißt. Hier wurde als Eichpulver Lycopodium mit einem Korndurchmesser von $d = 29,3 \mu\text{m}$ und ein Grassamen mit $d = 43,5 \mu\text{m}$ verwendet. Beide Eichpulver ergaben bei der günstigsten Geräteeinstellung einen Eichfaktor von $k = 1,6$.

Bei genauen Messungen muß der Koinzidenzfehler berücksichtigt werden, d. h., daß gleichzeitig mehrere Teilchen die Apertur durchschließen und als ein großes Teilchen gezählt werden.

Mit dem Coulter-Counter-Verfahren lassen sich Korngrößenanalysen an Teilchen von 1 bis $500 \mu\text{m}$ durchführen. Eine Bestimmung dauert dabei nicht länger als 30 min. Die Genauigkeit der Messungen mit dem Coulter-Counter ist sehr groß, da keine subjektiven Meßfehler auftreten können und die ausgemessene Teilchenzahl sehr groß gewählt werden kann. Bei den vorliegenden Messungen erfaßte die Vollzählung etwa 5000 Teilchen.

3. Versuchsergebnisse

Bevor die eigentlichen Messungen durchgeführt wurden, sollten Vorversuche darüber Aufschluß geben,

mit welcher Reproduzierbarkeit die einzelnen Größen mit den beschriebenen Versuchsanordnungen ermittelt werden können. Die Reproduzierbarkeit der Oberflächenbestimmungen nach der Adsorptionsmethode war schon früher an einem Duranglas überprüft worden. Die Meßgenauigkeit der anderen Verfahren wurde am Glasgrieß der Probe I/4 überprüft. Die Ergebnisse dieser Voruntersuchungen sind in Tabelle 2 zusammen-

Tabelle 2. Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der Messungen an gleicher Probesubstanz

Versuch Nr.	Spez. Oberfläche S_g in cm^2/g	Teilchenzahl pro Gramm in g^{-1}	Coulter-Counter		Endter-Zähler	
			geom. mittl. Korn-durchm. d_g in μm	geom. Stand.-abweichung s_g	geom. mittl. Korn-durchm. d_g in μm	geom. Stand.-abweichung s_g
1	1000	$5,39 \cdot 10^6$	55,4	1,14	55,6	1,18
2	1070	$5,48 \cdot 10^6$	54,8	1,14	55,5	1,17
3	1000	$5,39 \cdot 10^6$	55,1	1,14	56,2	1,18
4	1070	$5,50 \cdot 10^6$	55,0	1,14		
5	1030	$5,12 \cdot 10^6$				
Mittelw.:	1030	$5,38 \cdot 10^6$	55,1	1,14	55,8	1,18
rel. Fehler:	$\pm 1,5\%$	$\pm 1,3\%$	$\pm 0,2\%$	$\pm 0,0\%$	$\pm 0,4\%$	$\pm 0,3\%$

gestellt. Daraus geht hervor, daß die Reproduzierbarkeit der Kornanalysen sehr gut ist. Bei der Messung der spezifischen Oberfläche und bei der Auszählung der Anzahl der Teilchen pro Gramm des Grießes ist die Reproduzierbarkeit etwas geringer als bei den Korngrößenanalysen. Hierbei ist zu bedenken, daß die gemessenen Oberflächen schon nahe der Grenze der Größe liegen, die heute mit der Adsorptionsmethode sicher erfaßt werden kann. Die Auszählung der Teilchen erfolgt visuell unter dem Mikroskop und ist deswegen mit unvermeidlichen Fehlern behaftet.

In einer weiteren Reihe von Vorversuchen sollte festgestellt werden, mit welcher Reproduzierbarkeit ein Glasgrieß aus dem gleichen Rohmaterial hergestellt werden kann, wenn alle Herstellungsbedingungen konstant gehalten werden. Für diesen Zweck wurde das Glas II/3 gewählt. Aus diesem wurden — wie oben dargelegt — in getrennten Arbeitsprozessen drei Grieße derselben Körnung hergestellt, also getrennt zerkleinert und abgesiebt. Die Korngrößenverteilung dieser Parallelproben wurde mit dem Coulter-Counter und mit dem Endter-Zähler ermittelt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Die aus Tabelle 3 ersichtlichen geringen relativen Schwankungen, die bei der Herstellung der Grieße auftraten, zeigten, daß die Reproduzierbarkeit beim sorgfältigen Arbeiten sehr gut ist.

Tabelle 3. Untersuchungen über die Reproduzierbarkeit der Herstellung eines Glasgrießes

Probe Nr.	Coulter-Counter		Endter-Zähler	
	geom. mittl. Korn-durchm. d_g in μm	geom. Standard-abweichung s_g	geom. mittl. Korn-durchm. d_g in μm	geom. Standard-abweichung s_g
a	53,8	1,12	54,2	1,17
b	52,7	1,13	52,9	1,17
c	53,5	1,12	53,1	1,16
Mittelw.:	53,3	1,12	53,4	1,17
rel. Streug.:	$\pm 0,6\%$	$\pm 0,4\%$	$\pm 0,7\%$	$\pm 0,3\%$

Aus der Gegenüberstellung von Tabelle 2 und 3 geht hervor, daß die Genauigkeit der Meßmethoden in der gleichen Größenordnung liegt, wie die Reproduzierbarkeit bei der Herstellung der Glasgrieße.

Bei Vorversuchen wurde weiterhin die schon von ŽAGAR und HORINA [4] gemachte Beobachtung — daß sich die Oberfläche einiger Glasgrieße bei längerer Lagerung meßbar veränderte — genauer untersucht, um Fehler durch eine zeitlich variable Oberfläche zu vermeiden.

Es lag auf der Hand, die Ursache für diese Oberflächenveränderung in der Ausbildung einer Gelschicht auf der Glasoberfläche zu suchen. Genauere Untersuchungen wurden an Gläsern der Gruppe II (70 Gew.-% SiO_2) durchgeführt. Aus diesem Glas wurden Grieße in der Körnung 37,7 bis 60,3 μm hergestellt. Jeder Grieß wurde sofort nach der Herstellung in eine der Probenschälchen der Sorptionsanlage eingewogen und die Oberfläche gemessen. Anschließend wurde die Waagschale mit der Probe in einem Exsikkator bei 50% relativer Luftfeuchtigkeit und bei der Temperatur eines thermokonstanten Raumes ($22^\circ\text{C} \pm 1$ grad) bestimmte Zeit gelagert.

Vor der nächsten Messung wurde die Probe 12 h im Trockenschrank getrocknet und anschließend in der Apparatur im Hochvakuum bei 200°C entgast.

Die Änderung der spezifischen Oberfläche der Grieße in Abhängigkeit von der Zeit zeigt Bild 6. Man

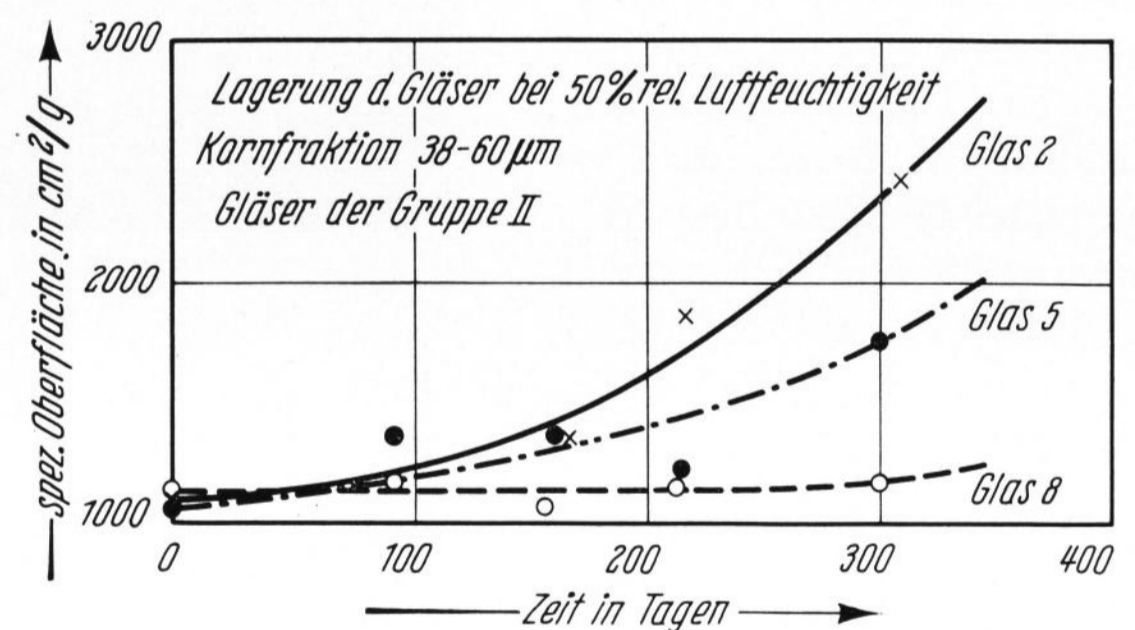


Bild 6. Veränderung der spezifischen Oberfläche von Glasgrießen bei längerer Lagerung in feuchter Luft.

sieht, daß die Größe der Oberfläche eines Grießes sogar in relativ trockener Atmosphäre mit der Zeit zunimmt, und daß diese Zunahme um so größer ist, je mehr Alkali das Glas enthält.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde beschlossen, die hergestellten Glasgrieße in absolut trockener Atmosphäre aufzubewahren und alle Messungen an frischen Grießen durchzuführen.

Die Meßergebnisse an 23 frischen Glasgrießen der Körnung 37,7 bis 60,3 μm wurden in Tabellen zusammengefaßt. Die Tabelle 4 gibt die Einzelwerte der direkt ermittelten Größen: S_v , N_v , d_g und s_g wieder. Die Dichte der Gläser wurde aus der chemischen Zusammensetzung berechnet. In Tabelle 5 sind die Mittelwerte jeder Gruppe angegeben, woraus ein Mittel über alle Grieße berechnet wurde. Die Größen d_g und s_g wurden — wie oben geschildert — dadurch erhalten, daß die Ergebnisse der granulometrischen Analyse in ein Wahrscheinlichkeitsnetz eingetragen wurden. In Bild 7 sind

Tabelle 4. Zusammenstellung der Versuchsergebnisse

1	2	3	4	5	6	7	8
Glas Nr.	Dichte in g/cm ³	Spez. Oberfläche S _v in cm ² /cm ³	Teilchenzahl pro cm ³ N _v in g ⁻¹	Coulter-Counter		Endter-Zähler	
				geom. mittl. Korn-durchm. d _g in μm	geom. Stand-abweichung s _g	geom. mittl. Korn-durchm. d _g in μm	geom. Stand-abweichung s _g
Gruppe I							
1	2,460	3000	12,60 · 10 ⁶	56,2	1,14	55,6	1,19
2	2,475	2800	12,99 · 10 ⁶	56,2	1,14	56,0	1,17
3	2,486	2860	13,50 · 10 ⁶	55,6	1,14	55,9	1,18
4	2,500	3130	13,25 · 10 ⁶	55,5	1,14	55,6	1,18
5	2,509	2840	14,08 · 10 ⁶	54,7	1,15	56,5	1,18
6	2,522	3130	13,77 · 10 ⁶	56,0	1,14	57,0	1,18
7	2,534	2840	14,19 · 10 ⁶	54,7	1,15	56,8	1,18
Mittelwert:		2940	13,48 · 10 ⁶	55,6	1,14	56,2	1,18
rel. Streuung:		± 1,8%	± 1,6%	± 0,4%	± 0,2%	± 0,4%	± 0,2%
Gruppe II							
1	2,481	2950	13,82 · 10 ⁶	54,1	1,15	54,9	1,18
2	2,499	3050	14,39 · 10 ⁶	53,5	1,16	53,7	1,18
3	2,509	2890	13,87 · 10 ⁶	54,3	1,15	54,5	1,17
4	2,522	2900	14,00 · 10 ⁶	54,0	1,14	54,7	1,17
5	2,535	2810	14,20 · 10 ⁶	54,7	1,14	55,1	1,18
6	2,547	2900	14,24 · 10 ⁶	54,5	1,15	55,2	1,18
7	2,558	2890	13,74 · 10 ⁶	55,6	1,14	56,2	1,18
8	2,583	2920	14,28 · 10 ⁶	55,0	1,15	56,0	1,17
Mittelwert:		2910	14,07 · 10 ⁶	54,5	1,15	55,0	1,18
rel. Streuung:		± 0,8%	± 0,6%	± 0,4%	± 0,2%	± 0,5%	± 0,2%
Gruppe III							
1	2,497	2850	13,93 · 10 ⁶	55,1	1,15	54,1	1,19
2	2,511	2760	14,09 · 10 ⁶	54,7	1,15	54,7	1,19
3	2,523	2830	14,43 · 10 ⁶	53,2	1,15	53,8	1,19
4	2,538	2970	14,29 · 10 ⁶	54,1	1,14	54,3	1,19
5	2,548	2900	14,14 · 10 ⁶	54,1	1,15	54,3	1,19
6	2,560	3200	14,44 · 10 ⁶	54,2	1,15	54,0	1,19
7	2,574	3120	14,03 · 10 ⁶	53,8	1,16	54,3	1,19
8	2,597	3010	14,75 · 10 ⁶	54,6	1,15	55,3	1,19
Mittelwert:		2960	14,26 · 10 ⁶	54,2	1,15	54,4	1,19
rel. Streuung:		± 1,8%	± 0,7%	± 0,4%	± 0,2%	± 0,3%	± 0,0%

einige Beispiele solcher Darstellungen der Ergebnisse mit dem Coulter-Counter zu sehen. Bild 8 zeigt einige Korngrößenverteilungen, die mit dem Endter-Zähler an den Grieben der Gruppe II ermittelt wurden. Da sich die Geraden in Bild 7 und 8 praktisch überdecken würden, wurden sie jeweils versetzt dargestellt.

Wie die Bilder 7 und 8 zeigen, werden die einzelnen Meßpunkte sowohl bei den Messungen mit dem Coulter-Counter, als auch bei denen mit dem Endter-Zähler sehr gut durch die eingezeichneten Geraden wiedergegeben. Diese Beobachtung bestätigt die Ergebnisse von ŽAGAR [1], die besagen, daß Glaspulver den Gesetzmäßigkeiten einer logarithmischen Normalverteilung folgen, und liefert die Berechtigung zur Anwendung der Gleichung von HATCH und CHOATE.

Mit Hilfe der in Tabelle 4 angegebenen Grundgrößen wurden unter der Berücksichtigung der Gleichungen (1), (2) und (3) die abgeleiteten Kennzahlen (α , β , γ) berechnet. Die Größe der so berechneten Oberflächen-, Volumen- und Kornformfaktoren sind aus Tabelle 6 ersichtlich. In Tabelle 7 sind schließlich die Mittelwerte der Formfaktoren der einzelnen Gruppen und die Mittelwerte aller Grieße zusammengefaßt.

4. Diskussion der Ergebnisse

Die experimentell ermittelten Größen N_g und S_g beziehen sich auf 1 g des jeweiligen Glaspulvers. Diese Größen sind somit von der Dichte des Glases abhängig. Wie aus Tabelle 4, Spalte 2, hervorgeht, haben die unter-

suchten Gläser unterschiedliche Dichte. Um sich von dem Einfluß der Dichte zu befreien, wurden die Größen N_g und S_g auf Grund der Beziehungen N_g · ρ = N_v und S_g · ρ = S_v umgerechnet. N_v bedeutet nun die Anzahl der Teilchen in einem cm³ des Glases und S_v die spezifische Oberfläche des Glaspulvers in cm²/cm³. Die spezifische Oberfläche S_v der einzelnen Glaspulver ist in Spalte 3 der Tabelle 4 angegeben. In den Zahlen ist kein Gang zu erkennen. Die Streuung der Werte innerhalb der

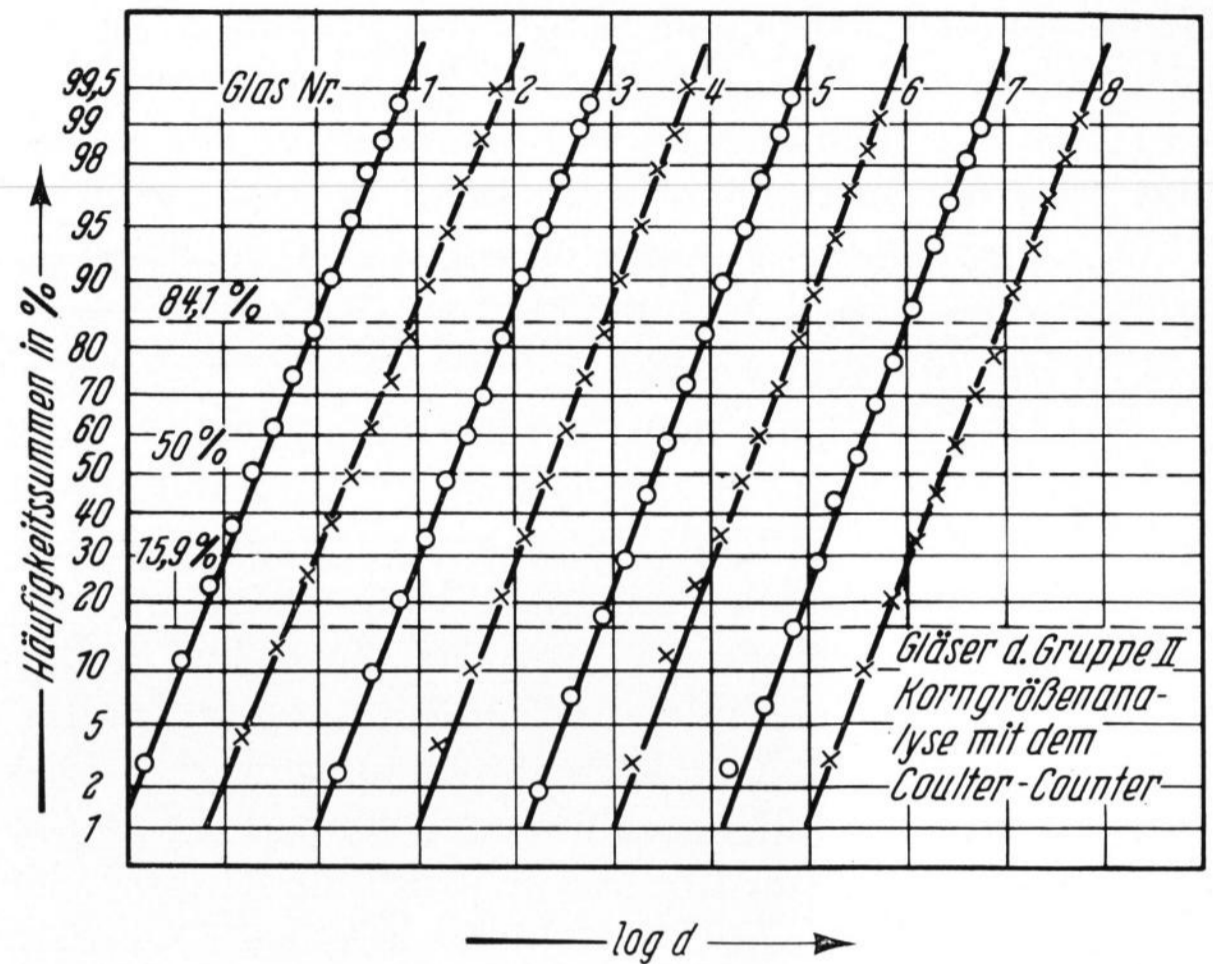


Bild 7. Auswertung einer Korngrößenanalyse mit dem Coulter-Counter im Wahrscheinlichkeitsnetz.

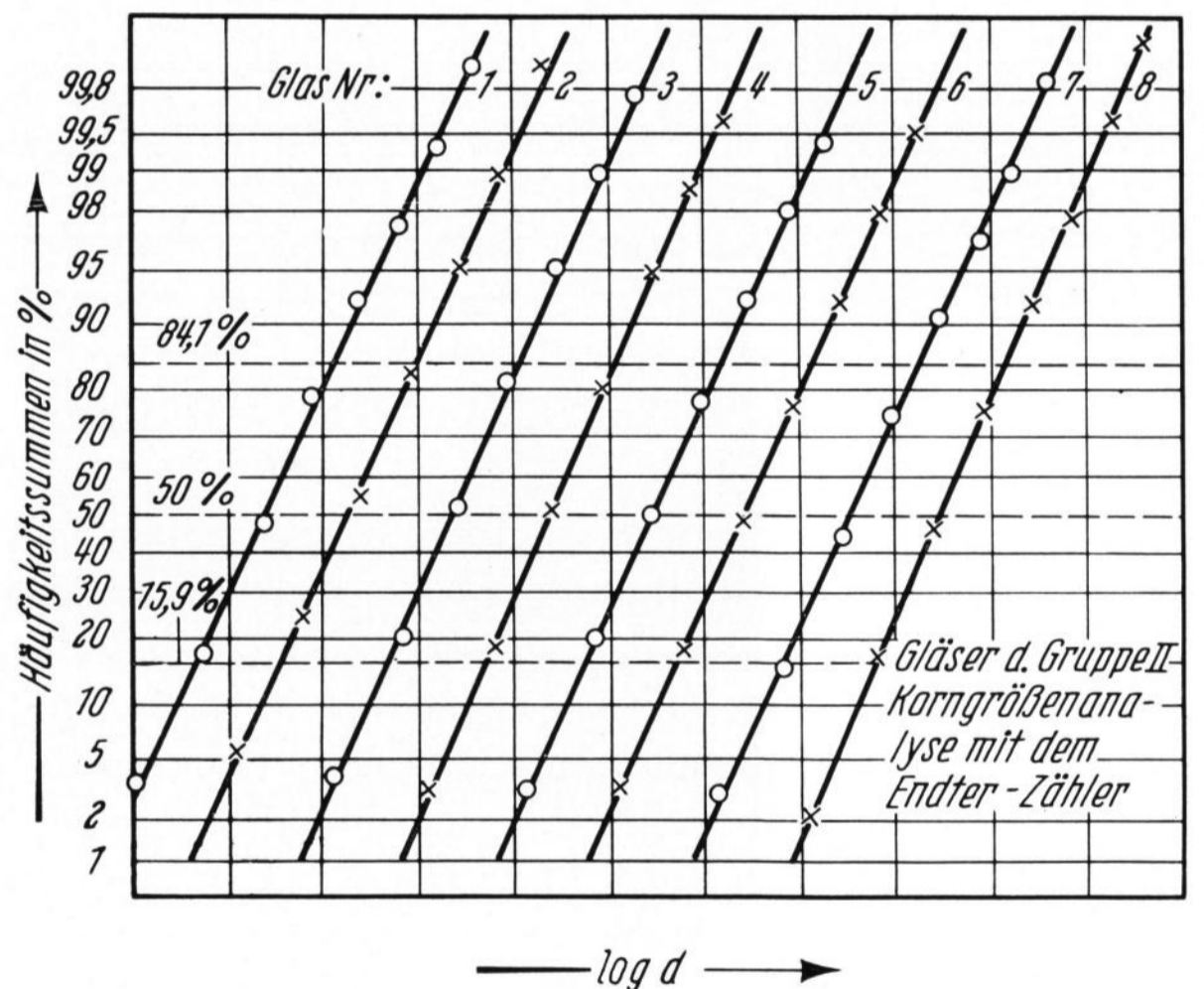


Bild 8. Auswertung einer Korngrößenanalyse mit dem Endter-Zähler im Wahrscheinlichkeitsnetz.

Gruppen liegt in denselben Grenzen wie die Reproduzierbarkeit der Messungen. Dasselbe gilt für die Streuung der Mittelwerte der drei Gruppen (Tabelle 5).

Tabelle 5. Zusammenfassung der Mittelwerte der Meßgrößen

Gruppe	Spez. Oberfläche S _v in cm ² /cm ³	Teilchenzahl pro cm ³ N _v in g ⁻¹	Coulter-Counter		Endter-Zähler		
			geom. mittl. Korn-durchm. d _g in μm	geom. Stand-abweichung s _g	geom. mittl. Korn-durchm. d _g in μm	geom. Stand-abweichung s _g	
I	2940	13,48 · 10 ⁶	55,6	1,14	56,2	1,18	
II	2910	14,07 · 10 ⁶	54,5	1,15	55,0	1,18	
III	2960	14,26 · 10 ⁶	54,2	1,15	54,4	1,19	
Mittelw.:	2940	13,94 · 10 ⁶	54,8	1,15	55,2	1,18	
rel. Streug.:		± 0,7%	± 1,7%	± 0,8%	± 0,4%	± 1,0%	± 0,3%

Daraus kann geschlossen werden, daß eine Abhängigkeit der spezifischen Oberfläche der Glaspulver von der chemischen Zusammensetzung nicht besteht.

Bei der Auswertung der Adsorptionsisothermen fällt neben der Größe der Oberfläche noch eine Konstante c an, die ein Maß für die Adsorptionsenergie des Feststoffes ist. Bei den hier beschriebenen Messungen liegen die Zahlenwerte für diese Konstante bei 20. Im Hinblick auf die große Ungenauigkeit, mit der diese Größe aus der Adsorptionsisotherme bestimmt werden kann, sind keine Rückschlüsse auf einen Zusammenhang zwischen der chemischen Zusammensetzung der Gläser und ihrer Adsorptionskraft möglich.

Wie aus Tabelle 4, Spalte 4, ersichtlich ist, liegt die Streuung der ermittelten Werte für N_v ebenfalls innerhalb der Reproduzierbarkeit.

Die Genauigkeit der Korngrößenanalysen hängt nicht nur von dem Verfahren, sondern auch davon ab, wieviele Körner zur Messung herangezogen werden. Nach statistischen Prüfungen soll die Zahl der gemessenen Teilchen etwa 300 bis 500 betragen. Sicherheitshalber wurden bei den Messungen mit dem Endter-Zähler jeweils fünf Mikroaufnahmen ausgewertet. Dies entspricht einer Teilchenzahl von 1200 bis 1600 pro Probe. Beim Coulter-Counter betrug die Anzahl der Teilchen, die bei jeder Vollzählung analysiert wurden, etwa 5000. Man kann somit die Ergebnisse der Messungen nach beiden Methoden als repräsentativ betrachten.

Die Unterschiede in den d_g -Werten, die aus den Versuchen mit dem Endter-Zähler ermittelt wurden (Tabelle 4, Spalte 7), sind minimal. Die Tendenz bei den Mittelwerten der einzelnen Gruppen (Tabelle 5) dürfte rein zufällig sein. Die gute Übereinstimmung in den Werten für die Standardabweichung (Tabelle 4, Spalte 8, und Tabelle 5) ist wohl darauf zurückzuführen, daß bei der Herstellung der Proben gleiche Siebe und Absiebzeiten verwendet wurden.

Die Messungen mit dem Coulter-Counter heben sich durch eine außerordentlich gute Reproduzierbarkeit hervor. Die Methode hat den weiteren Vorteil, daß eine Messung in kürzester Zeit durchgeführt werden kann. Die einzelnen Kornklassen können beliebig eng gewählt werden, wodurch die Anzahl der Meßpunkte (vgl. Bilder 7 und 9) erhöht wird. Die extremen Kornklassen können aber nur dann erfaßt werden, wenn sie mehr als etwa 2% der Vollzählung ausmachen. Dies erkennt man daran, daß die extremen Meßpunkte beim Endter-Zähler (Bilder 8 und 9) weiter reichen als beim Coulter-Counter. Die Werte für d_g und s_g zeigen auch bei den Messungen mit dem Coulter-Counter die gleichen tendenzlosen Schwankungen, wie dies bei den Werten mit dem Endter-Zähler der Fall ist. Man kann somit sagen, daß auch die Korngrößenverteilungen der untersuchten Gläser keinerlei Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Gläser zeigen.

Vergleicht man jedoch die nach beiden Verfahren ermittelten Standardabweichungen (s_g) miteinander, so fällt ins Auge, daß die mit dem Endter-Zähler gefundenen Werte größer sind als die mit dem Coulter-Counter ermittelten (Tabelle 4, Spalten 6 und 8). Der Unterschied wird deutlicher, wenn die Korngrößenverteilungen desselben Glasgrießes (z. B. Glas I/4) im Wahrscheinlichkeitsnetz gegenübergestellt werden (Bild 9). Die mit dem Endter-Zähler ermittelte Verteilung verläuft weniger

steil als die mit dem Coulter-Counter festgestellte. Diese Abweichung kann damit erklärt werden, daß das übergroße Korn eine längliche Gestalt gehabt haben mußte, da es sonst nicht das Siebgewebe hätte passieren können.

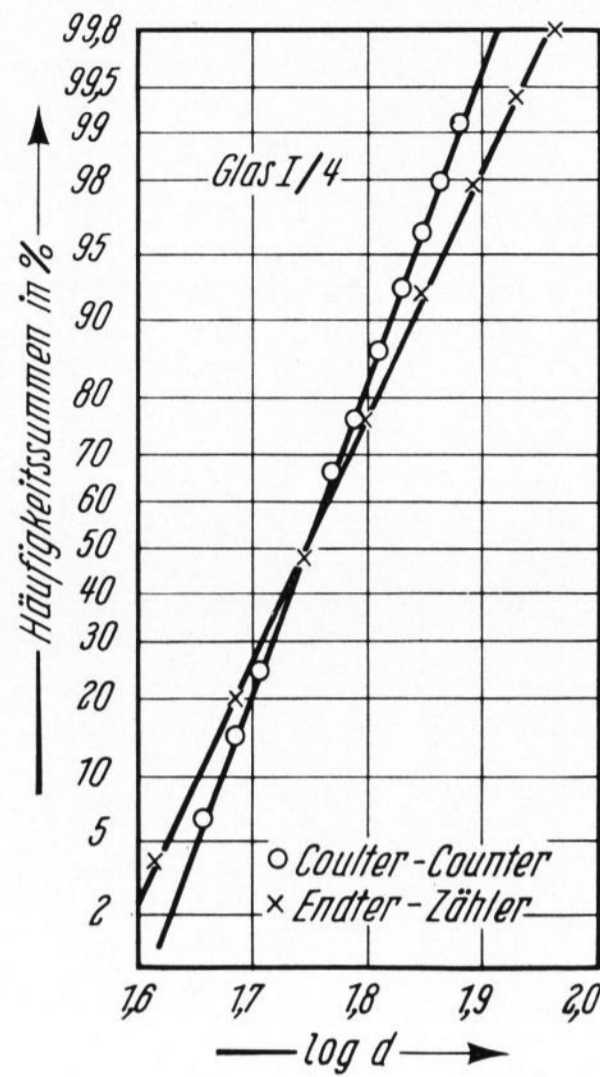


Bild 9. Gegenüberstellung einer Korngrößenanalyse mit dem Endter-Zähler und dem Coulter-Counter am gleichen Glaspulver.

Die Größe dieses Kornes wird bei der Messung mit dem Endter-Zähler überbewertet.

In Tabelle 6 sind die auf Grund der Gleichungen (1), (2) und (3) abgeleiteten Formfaktoren zusammengestellt. Wenn man berücksichtigt, daß es sich hierbei um

Tabelle 6. Zusammenstellung der aus den Meßergebnissen berechneten Formfaktoren

Glas Nr.	Coulter-Counter			Endter-Zähler		
	Flächenfaktor α	Volumenfaktor β	Formfaktor γ	Flächenfaktor α	Volumenfaktor β	Formfaktor γ
Gruppe I						
1	7,28	0,41	17,6	7,25	0,40	18,0
2	6,58	0,40	16,4	6,55	0,40	16,7
3	6,62	0,40	16,6	6,41	0,38	17,1
4	7,40	0,41	18,1	7,22	0,39	18,6
5	6,49	0,40	16,3	5,99	0,35	17,2
6	7,01	0,38	18,3	6,63	0,35	19,1
7	6,42	0,39	16,3	5,88	0,34	17,3
Mittelw.:	6,83	0,40	17,1	6,56	0,37	17,7
rel. Streuung:	$\pm 2,2\%$	$\pm 1,0\%$	$\pm 1,9\%$	$\pm 2,7\%$	$\pm 2,6\%$	$\pm 1,9\%$
Gruppe II						
1	7,04	0,42	16,8	6,73	0,39	17,4
2	7,07	0,41	17,2	6,95	0,40	17,5
3	6,80	0,41	16,5	6,65	0,40	16,7
4	6,89	0,42	16,4	6,73	0,40	16,9
5	6,42	0,40	16,1	6,18	0,37	16,6
6	6,71	0,40	16,9	6,46	0,37	17,5
7	6,59	0,39	16,8	6,32	0,36	17,4
8	6,52	0,39	16,9	6,21	0,36	17,4
Mittelw.:	6,76	0,41	16,7	6,53	0,38	17,2
rel. Streuung:	$\pm 1,2\%$	$\pm 1,1\%$	$\pm 0,7\%$	$\pm 1,5\%$	$\pm 1,6\%$	$\pm 0,8\%$
Gruppe III						
1	6,48	0,40	16,5	6,57	0,40	16,6
2	6,31	0,40	15,9	6,18	0,38	16,3
3	6,65	0,42	15,8	6,36	0,39	16,4
4	6,87	0,41	16,8	6,65	0,38	17,4
5	6,75	0,41	16,5	6,56	0,39	17,0
6	7,24	0,40	18,2	6,99	0,38	18,6
7	7,50	0,42	17,7	7,08	0,39	18,2
8	6,59	0,38	17,3	6,30	0,35	18,0
Mittelw.:	6,80	0,40	16,8	6,59	0,38	17,3
rel. Streuung:	$\pm 2,0\%$	$\pm 1,3\%$	$\pm 1,8\%$	$\pm 1,7\%$	$\pm 1,3\%$	$\pm 1,8\%$

zusammengesetzte Größen handelt, bei welchen die Fehler der Grundgrößen addiert werden, so stellt man fest, daß auch der Streubereich dieser Größen innerhalb der Grenze der Reproduzierbarkeit liegt.

Stellt man mit Hilfe von Tabelle 7 die Mittelwerte für einzelne Faktoren, die mit verschiedenen Methoden

Tabelle 7. Zusammenfassung der Mittelwerte der Formfaktoren

Gruppe	Coulter-Counter			Endter-Zähler		
	Flächenfaktor α	Volumenfaktor β	Formfaktor γ	Flächenfaktor α	Volumenfaktor β	Formfaktor γ
I	6,83	0,40	17,1	6,56	0,37	17,7
II	6,76	0,41	16,7	6,53	0,38	17,2
III	6,80	0,40	16,8	6,59	0,38	17,3
Mittelw.:	6,80	0,40	16,9	6,56	0,38	17,4
rel. Streuung:	$\pm 0,3\%$	$\pm 0,4\%$	$\pm 0,7\%$	$\pm 0,3\%$	$\pm 1,0\%$	$\pm 0,7\%$

ermittelt wurden, gegenüber, so ist eine Übereinstimmung offensichtlich. Man fragt sich, wie zwei so verschiedene Verfahren zu praktisch identischen Werten führen können. In der Literatur über das Coulter-Counter-Verfahren [16] wird dargelegt, daß die Widerstandsänderung, die eigentlich durch das Gerät angezeigt wird, in etwa dem Teilchenvolumen proportional ist. Das Gerät zeigt somit den Durchmesser an, den das Teilchen hätte, wenn seine Gestalt bei gleichem Volumen kugelförmig wäre. Dasselbe gilt aber eigentlich auch für den Endter-Zähler. Hier wird der Durchmesser eines mit der Projektion des Teilchens flächengleichen Kreises bestimmt. Wenn die Teilchen nicht plättchenförmig sind, ist dieser Kreis als der Umfang einer mit dem Teilchen volumengleichen Kugel zu betrachten. Darauf ist die Übereinstimmung der Werte nach beiden Methoden zurückzuführen.

Setzt man den nach der Coulter-Counter-Methode ermittelten mittleren Wert für $\alpha = 6,80$ zu seinem Grenzwert 3,14 ins Verhältnis, so resultiert ein Wert von 2,17. Der mit dem Endter-Zähler ermittelte mittlere Wert für $\alpha = 6,56$ ergibt, dividiert durch 3,14, 2,09. Der „statistische Rauheitsgrad“ der untersuchten Glasoberflächen beträgt also im Mittel 2,13.

Bezieht man den experimentell gefundenen mittleren Wert für den Volumenfaktor β auf seinen theoretischen

Grenzwert, so ergibt sich nach der Coulter-Counter-Methode ein Verhältnis von 1:1,3 und nach dem Endter-Zähler 1:1,4. Durch dieses Verhältnis ist die statistisch definierte „Anisometrie“ der Glaskörner zahlenmäßig erfaßt. Das durchschnittliche Glaskorn hat somit eine leicht in die Länge gezogene Gestalt. Diesen Eindruck vermittelt auch die mikroskopische Aufnahme des Pulvers (Bild 1). Die Feststellung wird durch die Ergebnisse der Siebanalysen ebenfalls bestätigt.

Der Wert für den Kornformfaktor γ beträgt im Idealfall nach der Gleichung (2) 6,00, welches ein Minimum darstellt. Die experimentell ermittelten Werte für γ betragen nach der Coulter-Counter-Methode im Mittel 16,9 und nach dem Endter-Zähler im Durchschnitt 17,4. Die praktische Bedeutung des Kornformfaktors γ liegt darin, daß mit seiner Hilfe die Berechnung der spezifischen Oberfläche des Glaspulvers aus den statistischen Parametern der granulometrischen Analyse auf Grund der Gleichung (1) möglich ist.

5. Zusammenfassung

Die Untersuchungen ergaben, daß Griesse von Kalk-Natron-Gläsern der Kornfraktion 37,7 bis 60,3 μm weder in der Größe der spezifischen Oberfläche noch in der Verteilung der Korngrößen eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung erkennen lassen. Dieses stimmt mit den Ergebnissen früherer Versuche [1] an technischen Gläsern überein.

Demnach stellen auch die statistisch ermittelten mikromeren Kennzahlen dieser Pulver von der chemischen Zusammensetzung unabhängige Konstanten dar. Aus diesen Kennzahlen geht hervor, daß der statistische Rauheitsgrad der Glaskörner im Mittel etwa 2,0 beträgt.

Die Körner sind nicht isometrisch, sondern zeigen eine etwa im Verhältnis 1:1,3 länglich gestreckte Gestalt. Der Kornformfaktor beträgt im Mittel 17,15. Dieser kann dazu benutzt werden, um aus den statistischen Parametern der granulometrischen Analyse die spezifische Oberfläche des Pulvers rechnerisch zu ermitteln. Die Größe der spezifischen Oberfläche steigt bei der Lagerung der Glaspulver in feuchter Atmosphäre an. Dies tritt um so ausgeprägter in Erscheinung, je alkalireicher das Glas ist.

6. Schrifttum

- [1] ŽAGAR, L.: Über die mikromeren Eigenschaften von Glaspulvern. Sprechsaal **93** (1960) S. 581–584; 586 bis 588. [Ref. Glastechn. Ber. **34** (1961) S. 428.]
- [2] AINSWORTH, L.: The diamond pyramid hardness of glass in relation to the strength and structure of glass. J. Soc. Glass. Technol. **38** (1954) S. 497–500; S. 502 bis 535; S. 536–547. [Ref. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 90.]
- [3] MARTIN, G., BLYTH, E. und TONGUE, H.: Researches on the theory of fine grinding; part I. Trans. Brit. ceram. Soc. **23** (1923) S. 61–120.
- [4] ŽAGAR, L. und HORINA, K. H.: Untersuchungen über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Kalk-Natron-Gläsern. Glastechn. Ber. **37** (1964) S. 235–245.
- [5] DRINKER, P.: J. Ind. Hyg. **7** (1925) S. 305.
LOVELAND, R. P. und TRIVELLI, A. P. H.: Mathematical methods of frequency analysis of size of particles. J. Franklin Inst. **204** (1927) S. 193–217.
- [6] HATCH, T. und CHOATE, S. P.: Statistical description of the size properties of non-uniform particulate substances. J. Franklin Inst. **207** (1929) S. 369–387.
- [7] ŽAGAR, L.: Über die Kennzeichnung diskret disperser Systeme. Koll. Z. **130** (1953) S. 1–10.
- [8] ŽAGAR, L. und KRAUSE, G.: Beitrag zur Oberflächenbestimmung an Glaspulvern und deren Beziehung zur Korngrößenverteilung sowie den daraus abgeleiteten statistischen Parametern. Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen. Köln und Opladen: Westdtsch. Verlag (im Druck).
- [9] DIN 12111: Bestimmung der Wasserbeständigkeit; Ausg. Jan. (1962). [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 265.]
- [10] BRUNAUER, S., EMMETT, P. H. und TELLER, E.: Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) S. 309–319.
- [11] HÜTTIG, G. F.: Zur Auswertung der Adsorptionsisothermen. Mh. Chem. **78** (1948) S. 177–184.
- [12] HARKINS, W. D. und JURA, G.: An absolute method for the determination of the area of a finely divided crystalline solid. J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) S. 1356 bis 1362.
- [13] Die elektronische Mikrowaage Elektrono. Glas-Instr.-Techn. **6** (1962) S. 196–204; S. 248–251.

- [14] ENDTER, F. und GEBAUER, H.: Ein einfaches Gerät zur statistischen Auswertung von mikroskopischen bzw. elektronenmikroskopischen Aufnahmen. *Optik* **13** (1956) S. 97–101.
SCHLUGE, H.: Der Teilchengrößenanalysator nach ENDTER. *Zeiss Werkzeitschrift* **33** (1959) S. 68.
- [15] TREFFER, W. S. und ROBERTSON, D. W.: Elektronische Teilchengrößenanalyse im Subsiebgrößenbereich. *Radex-Rdsch.* (1962) S. 55–69.
- [16] O. Verf.: Theory of the coulter-counter. (Preliminary) Bulletin T-1, Coulter-Electronics Inc., 2525 N. Sheffield Ave., Chicago 14/Ill. (43008)

DK 539.319:535.51:620.171.5:666.11.01:666.25

Ermittlung von Eigenspannungen an Glasgegenständen unter besonderer Berücksichtigung des Überfangglases*)

VON GÜNTHER SCHÖNBRUNN, Darmstadt

(Mitteilung aus der Staatlichen Materialprüfungsanstalt und dem Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule Darmstadt)

(Eingegangen am 1. Februar 1966)

Zur Ermittlung von Eigenspannungen in Hohlgläsern und Überfanggläsern werden Verfahren zerstörender und zerstörungsfreier Art sowie Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren kurz beschrieben. An Hand von polarisationsoptischen Aufnahmen wird auf den Unterschied bei der Beurteilung von Hohlglasgefäßen und Überfanggläsern mit Hilfe des Kontrollisoklinenverfahrens hingewiesen.

Aus den einzelnen Zweigen der Technik ist bekannt, daß durch Herstellung, Bearbeitung und Formgebung von Werkstoffen Eigenspannungen in Werkstücken auftreten, die dem Formstück oder Fertigprodukt bei seiner praktischen Verwendung nützlich oder schädlich sein können. Eine ungünstige Superposition von Eigenspannung und Lastspannung kann für ein Form- oder Bauteil vorzeitiges Versagen bedeuten. So sind zur Bestimmung von Eigenspannungen verschiedene Verfahren, teils zerstörender, teils zerstörungsfreier Art entwickelt worden. Auch in der glasherstellenden und glasherstellenden Industrie kommen verschiedene Verfahren zur Anwendung, über die im folgenden unter besonderer Berücksichtigung der Ermittlung der Eigenspannung an Überfanggläsern berichtet werden soll.

1. Bestimmung der Eigenspannungen durch zerstörende Prüfungen

1.1. Temperaturwechselprüfung

In der Hohlglas- und Laborglas herstellenden Industrie wird zum Nachweis von schädlichen Eigenspannungen sehr oft die Temperaturwechselprüfung herangezogen.

Für Hohlglaskörper erfolgt nach DIN 52321 eine Erwärmung der Proben in einem Warmwasserbad bis zur vollständigen Durchwärmung des Prüfgutes und anschließend eine schockartige Abkühlung im Kaltwasserbad.

Für Laborgläser, die wesentlich höhere Temperaturwechsel ertragen müssen, wird die Durchwärmung des Prüfgutes in Luftumwälzöfen vorgenommen. Die anschließende Abkühlung erfolgt ebenfalls im Kaltwasserbad, jedoch mit der Abweichung, daß die Teile nur bis zur halben Füllhöhe eingetaucht werden.

Besitzen diese Gläser einen ungünstigen Eigenspannungszustand, dann wird durch die Superposition der durch die plötzliche Abkühlung hervorgerufenen Wärmespannungen mit den vorhandenen Eigenspannungen ein vorzeitiger Bruch gegenüber denjenigen Proben eintreten, die günstig verspannt sind.

Für Überfanggläser gilt das Gesagte in erhöhtem Maße, da hier zwei Gläser mit mehr oder weniger abweichendem Wärmeausdehnungskoeffizienten α_t ver-

schmolzen werden. Den Eigenspannungen — bedingt durch den Kühlprozeß — überlagern sich diejenigen Spannungen, die aus dem unterschiedlichen α_t herrühren. Die Superposition ergibt den endgültigen Eigenspannungszustand des Fertigteils. Eine Temperaturwechselprüfung kann auch im Falle der Überfanggläser Aussagen über den vorhandenen Eigenspannungszustand vermitteln.

Aussagekraft besitzt dieses Thermoschockverfahren insofern, als aus der Anzahl der gebrochenen Proben für ein bestimmtes Δt , bzw. hinsichtlich derjenigen Temperaturdifferenz Δt , bei welcher z. B. zu 50% Bruchschäden auftreten, auf eventuell vorhandene Zugeigenspannungen an der Außenseite der Hohlgläser geschlossen werden kann. Bei der schockartigen Abkühlung der Außenseite tritt gegenüber der Innenfläche eine starke Kontraktion ein, die Zugspannungen zur Folge hat. Eine Überlagerung dieser Wärmespannungen mit vorhandenen Zugeigenspannungen führt bei Überschreiten der technischen Zugfestigkeit zum Bruch. Da beim Werkstoff Glas die technische Zugfestigkeit wesentlich geringere Werte aufweist als die Druckfestigkeit, sind Zugeigenspannungen von besonderem, wenn nicht ausschließlichem Interesse.

1.2. Ringschnittprüfung

Weiterhin kommt in der Hohlglasindustrie das Ringschnittverfahren zur Erfassung von Eigenspannungen zur Anwendung.

Bei dieser Art der Eigenspannungsbestimmung werden aus dem Hohlglas Ringe senkrecht zur Zylinderachse herausgeschnitten und im Polarisationsmikroskop im Hell-Dunkel-Feld betrachtet. Die Schnittflächen sind zuvor mit Immersionsflüssigkeit zu bestreichen. Unter Vorschaltung eines Gipsplättchens Rot I. Ordnung mit einem Gangunterschied von $536 \cdot 10^{-7}$ cm lassen die farblichen Unterschiede auf die Art und Größe der Eigenspannungen über den Querschnitt verteilt schließen.

Hierbei sind jedoch zwei Punkte besonders zu beachten:

*) Herrn Professor Dr.-Ing. H. WIEGAND zur Vollendung des 60. Lebensjahres gewidmet.