

DK 666.1.031.13:541.127:536.421.1:666.122.2

## „Schmelzen“ und Lösen von Sand zu Glas.

Veranschaulichung einer Morphologie des Sandkorns in der Glasschmelze.

Von HANS JEBESEN-MARWEDEL, Gelsenkirchen.

(Aus dem Laboratorium der Deutschen LIBBEY-OWENS-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung A. G., DELOG, Gelsenkirchen-Rotthausen und dem Mikrofotolabor des Verfassers.)

(Vortrag anlässlich der Jahrestagung der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie in Bad Neuenahr am 12. Oktober 1956.)

(Eingegangen am 22. Januar 1957.)

Zur Beurteilung der sich in technischen Glasschmelzen abspielenden Reaktionen wird der Lösungs- (nicht Schmelz-) prozeß des Quarzsandes in den Flußmitteln des Gemenges in Einzelheiten mikroskopisch verfolgt. Der Lösungsprozeß ist charakterisiert durch den Angriff der Flußmittel von der Peripherie her, dem eine mineralisierende Wirkung und Umwandlung in andere Kristallphasen vorausgeht. Sandkörner sind entweder Einkristalltrümmer oder kristallitisch zusammengesetzt. Grenzflächen begünstigen die Ribbildung. Der Fortschritt des Aufschlusses wird mitbestimmt durch das Eindringen der reagierenden Agentien in die Spaltflächen des zerklüftenden Sandkorns. Hieran muß die Benetzungsfähigkeit (Oberflächenspannung) maßgeblich beteiligt sein. Der übliche „Schmelz“-Vorgang von Glas (Mischung des Sandes mit allen übrigen Reaktionsteilnehmern gleichzeitig) bildet aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die optimale Reaktionsfolge, um den Lösungsprozeß zu beschleunigen. — Ein Diffusionsvorgang mit der Ausbildung einer „Schlieren-Aureole“ um das Sandkorn konnte erstmalig erfaßt und im Schlierenmikroskop sichtbar gemacht werden. Ihre Deutung steht noch aus.

### 1. Schmelzen von Sand.

Glas geht aus einem Schmelzprozeß hervor. Was aber geschmolzen wird, ist nicht eigentlich das Glas, ja

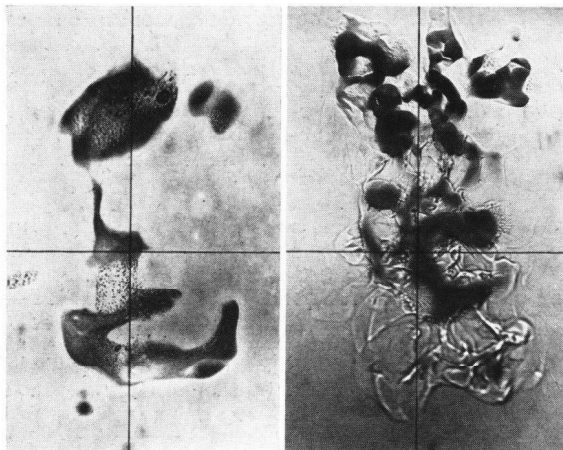


Bild 1. Reste regelrecht schmelzender Sandkörner in reiner Quarzschmelze. Ihr Gefüge bricht fast gleichzeitig in sich zusammen. M = 60:1.

nicht einmal ein Gemisch der bekannten Rohstoffe. Das Glas wird vielmehr nur aus dem Gemenge erschmolzen. Wir sprechen aber trotzdem ganz allgemein vom „Schmelzen“ des Glases und nicht nur dann, wenn wir eine reine Scherbensmelze vor uns haben. Genau genommen kann aber ein Glas überhaupt nicht geschmolzen werden, da dieses ja im Grunde nicht einmal mit Unterschreitung der Grenze des viskosen zum spröden Zustand aufgehört hat, eine Schmelze zu sein [1]. Sein Werdegang wird auch industriell so geleitet, daß es nicht dazu kommt, bei der Kristallisationstemperatur in den, im physikalischen Sinn eigentlich erst festen, kristallinen Zustand überzugehen.

Das Gemenge schmelzen wir physikalisch gesehen erst recht nicht, sondern nur einige wenige seiner Bestandteile: die ausgesprochenen Flußmittel wie Soda, Sulfat usw. Schon der Kalk unterliegt keiner Schmelze, sondern nach thermischer Dissoziation einer Auflösung in den Flußmitteln, die dem Angriff des Sandes vorausgeht. Dementsprechend ergibt sich zwangsläufig eine Reaktionsfolge, von der wir nicht einmal wissen, ob

sie überhaupt die zweckmäßigste ist, um eine möglichst rasche und vollständige Lösung der Kieselsäure zu erreichen.

Es ist daher zur Klärung unserer Vorstellung von dem Ablauf der Dinge nicht ohne Reiz, zunächst einmal den wirklichen Unterschied zwischen Schmelzen und Lösen des Sandes phänomenologisch zu verfolgen. Außerdem ist es gut, einmal die typischen Erscheinungsformen des Sandkorns im Verlauf des Lösungsprozesses in etlichen Varianten festzuhalten, um sie im Hinblick auf das Auftreten von „Steinchen“ gegenwärtig zu haben.

In Bild 1a und b wurde der Zerfall von Quarzkörnern in reinem Kieselglas über 1700° C, also einer echten Schmelze, festgehalten: Das Quarzkorn zerfällt ganz und gar, weil praktisch alle Teile den gleichen Bedingungen ausgesetzt sind und vom rein thermischen Vorgang des Schmelzens erfaßt werden. Das Randgebiet des einzelnen Quarzkornes ist seiner inneren Masse gegenüber um nichts voraus: Das Korn bricht gewissermaßen überall fast gleichzeitig in sich zusammen, wie man es als Chemiker bei der üblichen Schmelzpunktbestimmung einer beliebigen kristallinen Substanz zu sehen gewohnt ist.

### 2. Lösen von Sand in Glas.

Im Gegensatz dazu wird ein Sandkorn von den partiellen Schmelzflüssen eines Gemenges peripher angegriffen. In erster Linie erfährt es, wahrscheinlich neben einer Disilikatbildung, eine zonenförmige Umwandlung, die durch die mineralisierende Wirkung des Schmelzflusses von der Peripherie her einsetzt. Durch sie wird, wie bei jeder Umwandlung, durch die Beweglichkeit der Moleküle in statu nascendi eine verbesserte Angreifbarkeit vorbereitet, die dem eigentlichen Aufschluß vorausgeht.

**Versuchsordnung.** Um die Vorgänge im einzelnen verfolgen zu können, war es nötig, auf kleine Versuchsschmelzen zurückzugreifen. Die Schmelzen erfolgten deshalb in kleinen Platinpfannen, wie sie auch früher schon für Miniaturschmelzen, die sehr aufschlußreich waren, Verwendung fanden (Bild 2). In die Pfanne wurde ein rundes Glascheibchen mit einigen darauf verteilten Sandkörnern eingebracht und der Versuchstemperatur ausgesetzt. Es wurde also zunächst allein das Verhalten von restlichem Sand gegen-

über dem fast fertigen Glas geprüft, zumal das Endstadium jeder Glasschmelze in der Lösung letzter Sandkörner besteht.

An den entnommenen flachen Schmelzkuchen läßt sich sowohl die Gestaltwandlung des Sandkorns festhalten als auch die Veränderung der Glasschmelze erfassen, die diese durch den fortschreitenden Lösungsprozeß erfährt. Das Sandkorn wird zernagt und ausgefrant, stets aber deutlich von außen her bei zunächst noch mehr oder weniger intaktem Innern (Bild 3 und 4). Infolgedessen kann es nicht ausbleiben, daß auch der

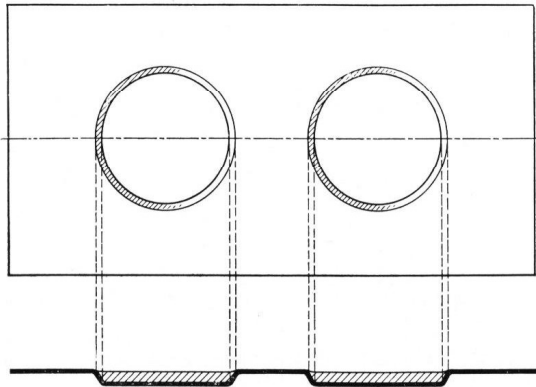


Bild 2. Schema der Platinpfanne, in welcher die Versuchs- und Vergleichsschmelzen gleichzeitig durchgeführt wurden.  $\varnothing$  der einzelnen Pfanne = 25 mm.

Lösungsvorgang im Gemenge im Gegensatz zur echten Schmelze von vornherein ungleichmäßig verläuft und auch schon aus diesem Grund nichts anderes hervorbringen kann als einen inhomogenen Schmelzfluß (Bild 5).

Damit soll kein neuartiger Befund vorgelegt, sondern nur der eigentliche „Schmelzprozeß“ in seinen verschiedenen

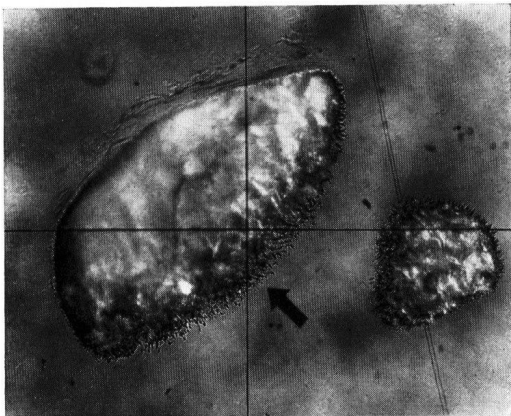


Bild 3. Der Auflösung des Sandkorns in Glas geht durch mineralisatorische Wirkung des Glases wenigstens peripher eine kristalline Umwandlung voraus, durch die eine bessere Angreifbarkeit eingeleitet wird. Es erfolgt ein „Ausfransen“ des Massivs. Kombin. Auf- und Durchlicht.

Stufen veranschaulicht werden. Es gilt, die gebildeten Schlieren zu verteilen. Das geschieht im Falle der Gemenge-„schmelze“ von der inneren Veranlagung des Gemenges her durch die ausgeschiedenen Gase derjenigen Gemengebestandteile, die während der Temperaturerhöhung einer fortschreitenden thermischen Dissoziation unterliegen.

Der ganze Vorgang ist also keine Schmelze, sondern ein „Er-schmelzen von Glas“ durch einen komplizierten Lösungsprozeß, an dem verschiedene Schmelzflüsse beteiligt sind, deren Thermodynamik und Reaktions-

kinetik schon Gegenstand mehrfacher Untersuchungen, besonders durch C. KRÖGER und Mitarbeiter [2], gewesen ist.

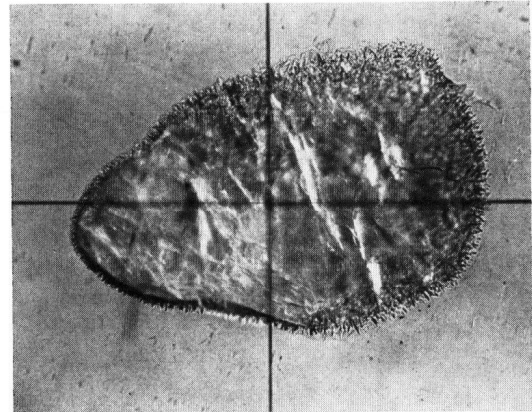


Bild 4. Sandkorn in Glas, stark in Auflösung befindlich. Seine Masse ist noch glasig-klar erhalten und noch nicht stark mit Sprüngen durchsetzt (unbearbeitet). Kombin. Auf- und Durchlicht, um den „Körper“ herauszuheben. (Versetztlich unscharf eingestelltes Fadenkreuz).

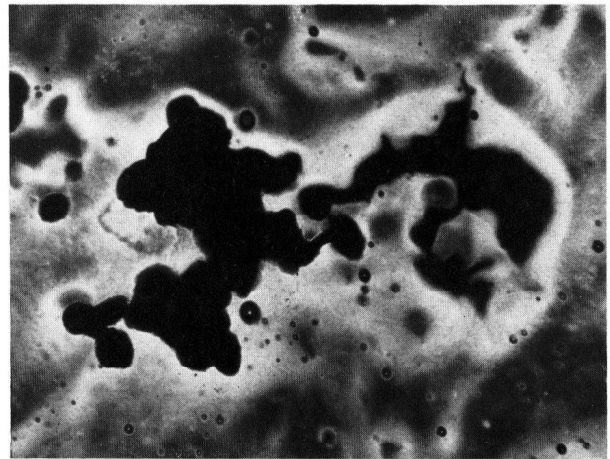


Bild 5. Schmelzrelikte aus einer technischen Glasschmelze. Silhouetten der Reste von Sandkorn-Agglomeraten, umgeben von unregelmäßig geformten Diffusionshöfen, in denen die in Lösung gehende Kieselsäure angereichert ist.  $M = \sim 30:1$ . Aufnahme HAUSER/Zeiss, Jena.

### 3. Reaktionsverlauf in der Gemengeschmelze nach Kröger.

Die ersten, über rein thermische Dissoziationen hinausgehenden Reaktionen vollziehen sich noch im festen Zustand der Gemengekomponenten.

Die Reaktionstemperaturen sind vom Entstehen der Erstschmelze abhängig. Als solche kommen sowohl Schmelzen unter den Ausgangspartnern ( $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ ) in Frage als auch unter deren Reaktionsprodukten. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Gemenge geht bis  $850^\circ$  beim Soda-Kalk-Verhältnis 1:2 durch ein Maximum. Der Einfluß von  $\text{SiO}_2$  ist zunächst noch gering.

Um den Sodaschmelzpunkt herum wird dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit aequimolekularer Soda-Kalkgemische stark mit steigendem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt erhöht. Mit zunehmendem Kalkgehalt wird jedoch ein immer tiefer liegendes Maximum durchlaufen.

Für die praktische Schmelze spielt also neben der Umsetzungsgeschwindigkeit der Ausgangsstoffe noch die Einschmelzgeschwindigkeit der Reaktionsprodukte eine Rolle.

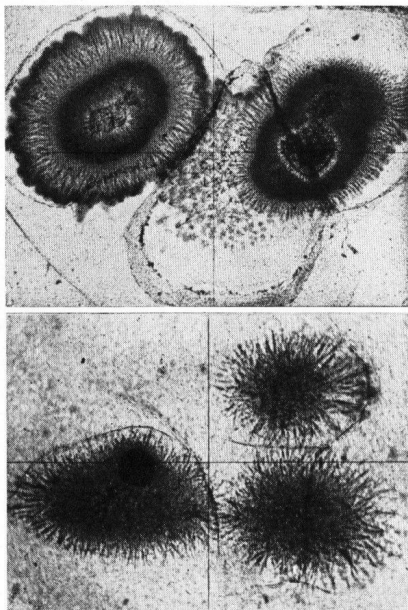


Bild 6. Einzelne Sandkörner in Flußmitteln allein ergeben eine fast vollständige Umwandlung ihres Körpers in Disilikate.  $M = 25:1$ .

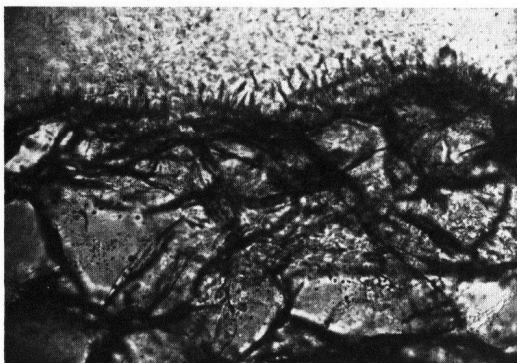


Bild 7. Peripherie des in Lösung gehenden Sandkorns. Ausfransung in Form einer kieselssäurereichereren Glasschicht, die Cristobalit ausscheidet.  $M = 60:1$ . (Unbearbeitet, d. h. kein Dünnschliff.)

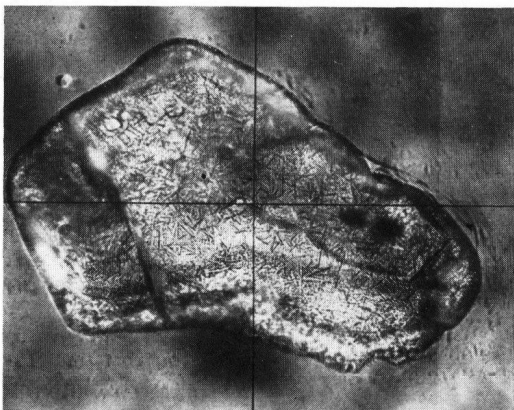


Bild 8. Das gesamte Innere des Sandkorns kann nach der Exposition kristallin werden. — Voller Körper.  $M = 60:1$ . Kombin. Auf- und Durchlicht.

Eine Bestätigung für diese thermodynamisch gefundenen Reaktionsfolgen nach C. KRÖGER findet sich

morphologisch in Bild 6. Hier wurden Sandkörner nicht in Glas eingebettet, sondern in die Flußmittel. Man sieht, daß ihre Umwandlung eine viel tiefgreifendere ist als bei ihrer Lösung in Glas. Die gebildeten Disilikate



Bild 9. Partie eines vollständig umgewandelten Sandkornrestes (Cristobalit). Stärker vergrößert.

treten bei den noch niedrigen Reaktionstemperaturen als intermediär selbständige Phase auf, die sich dann als solche an der weiteren Reaktionsfolge beteiligen.

#### 4. Vergrößerung der Reaktionsoberfläche.

Die vom Rande her einsetzende Umwandlung bringt es mit sich, daß sich spätestens bei der Abkühlung unter geeigneten (auch den Versuchs-) Bedingungen eine Corona von Cristobalit ausbildet (Bild 7). Nur relativ selten war ein Korn anzutreffen, dessen Umwandlung schon bis ins Innerste erfolgt war (Bild 8 und 9), weil dies meist nur noch ein letztes Übergangsstadium vor dem endgültigen Verschwinden darstellt.

Es ist bekannt, daß die spezifische Oberfläche und die Kornbeschaffenheit des Glasschmelzsandes nicht ohne Einfluß ist auf sein Verhalten bei der Lösung. Das hat dazu geführt, einen „Eckigkeitskoeffizienten“ einzuführen [3], der von dem Verhältnis der wahren zur theoretisch runden Form abgeleitet wird. Bestimmte Sandvorkommen zeigen einen charakteristischen Habitus

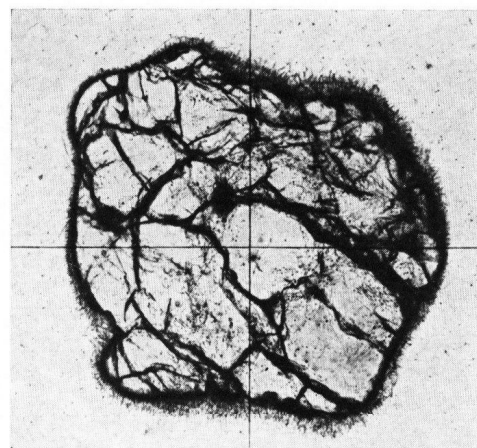


Bild 10. Einzelnes Sandkorn, in Lösung begriffen. Dünnschliff, Durchlicht. Das Korn ist durchsetzt von Sprüngen, an deren Mündung verstärkter Angriff einsetzt.  $M = 60:1$ .

des Sandkorns. Nicht in Betracht gezogen wurde aber bisher der Reaktionsmechanismus selber und die durch

ihn bewirkte „autonome“ Schaffung einer vergrößerten Reaktionsoberfläche.

Infolge der Umwandlung tritt eine allgemeine Zerklüftung ein, die sich besonders gut an Dünnschliffen

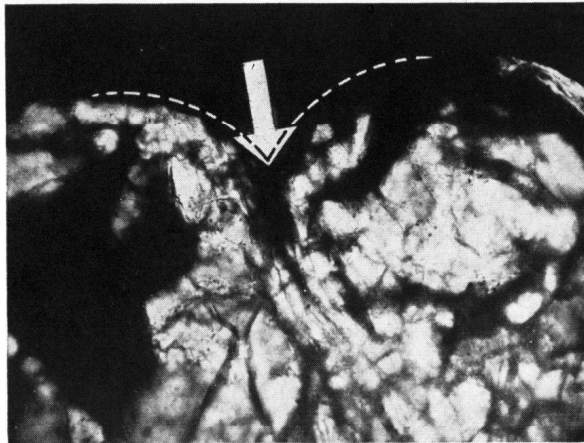
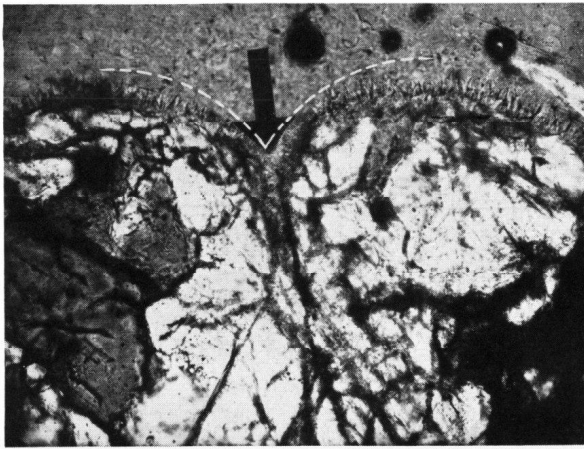


Bild 11. Kapillarer Einbruch der Lösung des Sandkorns in eine Spaltfläche im Bereich des Pfeils. Oben: Kombin. Auf- und Durchlicht, polarisiert, nur zum Teil analysiert (vergl. Sprechsaal 86 (1953) Nr. 14, S. 349). Unten: Dieselbe Stelle im polarisierten Licht. Ansatzstelle zur Ausbildung der im Bild 13 gezeigten „buckligen“ Auflösungsform entsprechend den gestrichelt eingetragenen Konturen.  $M \approx 100:1$ . Dieses Bild zeigt, wie wichtig es ist, daß das lösende Agens über eine hohe Benetzungsfähigkeit (niedrige Oberflächenspannung) verfügt, damit es eine hohe Aufschlußfähigkeit besitzt.

zeigen läßt (Bild 10). Das Sandkorn wird zellenförmig von Sprüngen durchsetzt; diese bedeuten eine Erhöhung der Angriffsfläche durch das eindringende Glas. Ihre

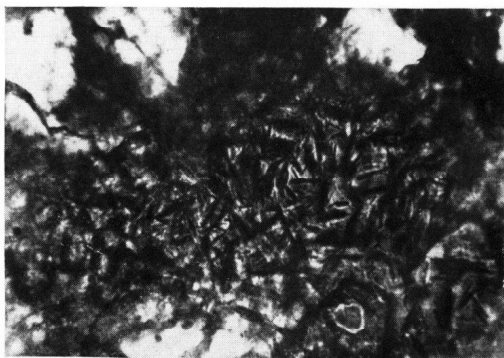


Bild 12. Inneres eines bis auf geringe, inselartig im polar. Licht aufleuchtende Quarzreste aufgelösten Sandkorns, von Schmelze durchdrungen und in Cristobalit verwandelt.  $M = 120:1$ .

Bedeutung für den Auflösungsprozeß läßt sich an Hand von Bild 11 erfassen. Die Schmelze bzw. das Fluß-

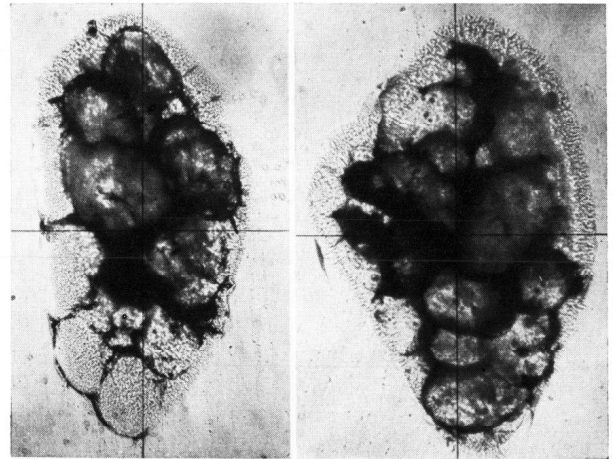


Bild 13. Häufig wiederkehrende bucklige bis traubenförmige Auflösungsform in Sandkörnern auf Grund des Einbruchs des lösenden Agens in Spaltflächen. Nicht etwa ein Konglomerat mehrerer Sandkörner! Zerfall in „Kornzellen“.

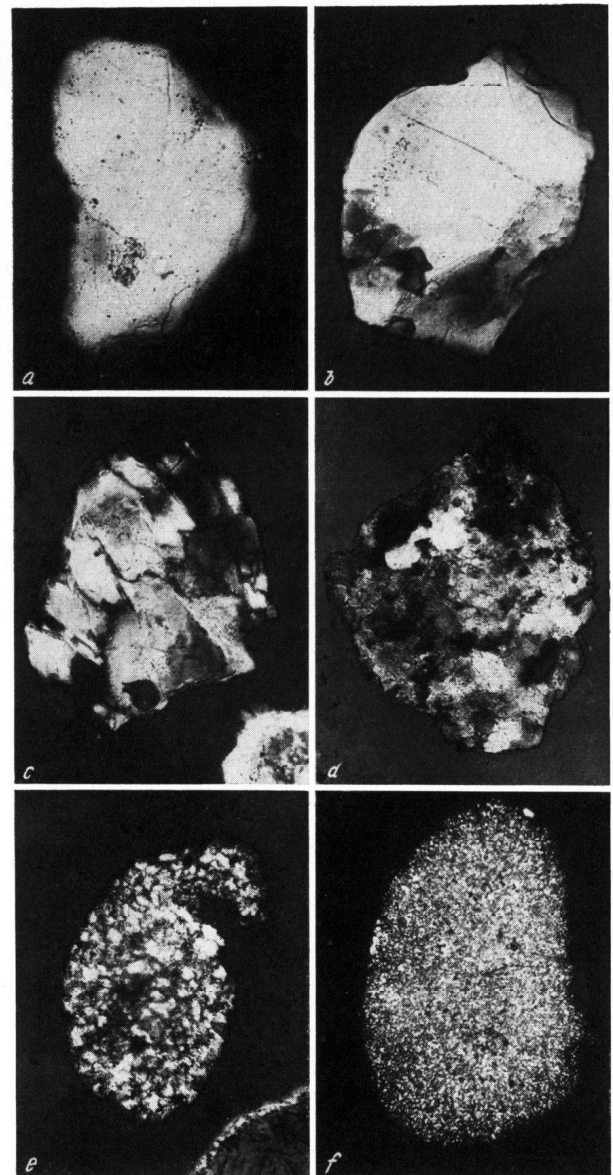


Bild 14. Dem Vorkommen entnommene, gleich große Quarzsandkörner verschiedener Struktur. — Dünnschliffe, polarisiertes Licht;  $M = 60:1$ . a) Einkristalltrümmer, b) mit teilweise anders orientierter Randpartie, c) Pflasterstruktur relativ grob, d) zusammengesetzt aus vielen kleinen Kristalliten, e) feingliedrige Kristallstruktur, f) allerfeinstes Konglomerat von winzigen, verschieden orientierten Partikeln.

mittel dringen in die Spaltflächen ein und leiten durch die Auflösung einen Spalt- und Zerlegungsprozeß ein, der besonders im polarisierten Licht offenbar wird. Schließlich zerfällt das Sandkorn in restliche Inseln. Die letzten Spuren verschwindender Sandkornreste sind dann überhaupt nur noch auf Grund ihres Polarisations-effektes zu erkennen (Bild 12). Sie widerstehen offenbar oft sehr hartnäckig einer Umwandlung. Die Zwischenräume waren stets mit kristallinem Geflecht ausgefüllt.

Aus der bevorzugten Auflösung längs der Klüfte ergibt sich häufig eine vorübergehend bucklige, manchmal geradezu traubenartige Auflösungsform (Bild 13). Der eindringende Schmelzfluß leitet die Umwandlung ein, soweit sie sich nicht schon vorher vollzog, und schließt damit eine größere Reaktionsoberfläche für den Lösungsprozeß auf. Daraus geht einleuchtend hervor, wie wichtig es ist, daß das lösende Agens, die Schmelze der übrigen Rohstoffe, oder der schon  $\text{SiO}_2$ -reiche Glasfluß gut benetzende Eigenschaften mitbringt. Je niedriger seine Oberflächenspannung, desto eher wird ihm die Masse des Sandkorns durch Benetzung zugänglich [4]<sup>1)</sup>.

### 5. Einfluß der Struktur des einzelnen Sandkorns.

Es stellt sich die Frage, wann und wie die Zerklüftung des Sandkorns durch Spaltflächen entsteht, ob also die Zerklüftung des Sandkornes erst während der thermischen Exposition auftritt oder — wenigstens ihrer Anlage nach — bereits im ursprünglichen Korn vorhanden ist.

Das Sandkorn in seiner ursprünglichen Verfassung zeigt zwar gelegentlich Spalttrisse. Aber sie sind viel weniger häufig und ausgeprägt als im Sandkorn, welches bereits einer Einwirkung der Schmelze ausgesetzt war.

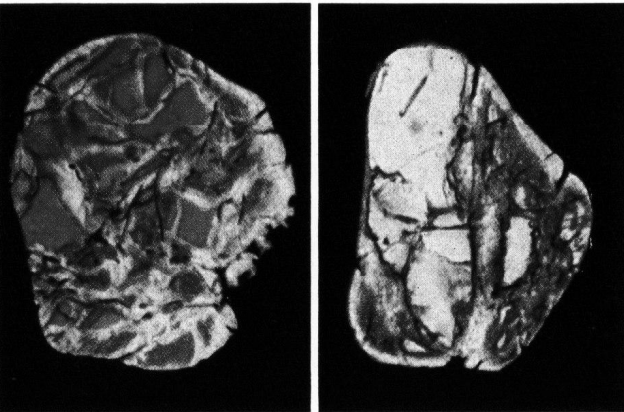
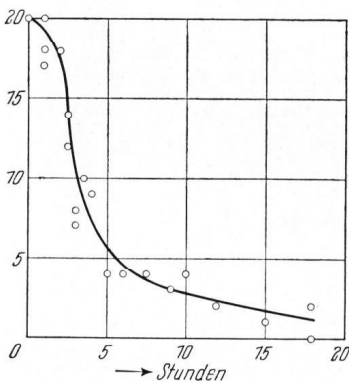


Bild 15. Zwei Sandkörner in Glas, zwei Stunden thermisch exponiert und nach der Erkalting angeschliffen. Ihre Zerklüftung folgt, wie sich der Struktur in polarisiertem Lichte entnehmen läßt, im wesentlichen den Korngrenzen der Kristallite entlang, an deren Mündungen verstärkter Angriff einsetzt.

Bild 16. Verlauf der Auflösung von 20 Sandkörnern 0,2 bis 0,3 mm  $\varnothing$  auf einer Glasschmelze vom Tafelglastyp bei 1150° C nach mehrmaligen Versuchen. Eine Steigerung der Temperatur um 50° C vermag das Verschwinden der Sandkörner um ein Drittel der Zeit zu verkürzen. Trotz gleichgroßer Körner findet die Auflösung der meisten nach 5 Stunden statt. Die „Überlebenden“ widerstehen offenbar besser auf Grund struktureller Eigenarten. (Vgl. Bild 14).

Wenn die Reaktionsoberfläche des Sandkornes vergrößert wird durch Spaltflächen, in die die Glasschmelze als lösendes Agens eintritt, so interessiert die Frage, ob das einzelne Sandkorn immer die gleiche Veranlagung mitbringt, um unter dem Einfluß von Temperatur und Umwandlungsprozeß mehr oder weniger zu zerklüften.

Die Untersuchung einer Mehrzahl von Sandkörnern, die wahllos der Probe eines Vorkommens<sup>2)</sup> entnommen wurden, ergab überraschenderweise, daß fortlaufende Übergänge vom „Einkristalltrümmer“ über eine gewisse „Pflasterstruktur“ bis zu einem Konglomerat winziger Quarzpartikel vorlagen. Bild 14 zeigt Dünnschliffe von sechs verschiedenen Typen. Durch Anwendung polarisierten Lichtes verrät sich die wechselnde Kristallorientierung durch die Fleckigkeit der Ausleuchtung. Man sieht, daß vom massiven, einheitlich aufgebauten Quarzteilchen bis zu einer aus winzigen Partikeln zusammengesetzten Struktur sämtliche Übergänge nachzuweisen sind. Mit viel Geduld müßte es auch möglich sein, gleichartige Typen auszusuchen,

um Schmelzversuche mit ihnen anzustellen. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die jeweiligen Zerfallsprozesse starke Unterschiede aufweisen.

Ein Vergleich dieser Strukturen mit der Beschaffenheit von Sandkörnern nach ihrer thermischen und chemischen Exposition läßt erkennen, daß unzweifelhaft ein gewisser Zusammenhang mit dem ursprünglichen kristallitischen Aufbau besteht. Die Grenzflächen einzelner Kristallite, aus denen sich das Sandkorn zusammensetzt, begünstigen eine Spaltbildung gegenüber dem Massiv eines einzelnen Quarztrümmers.

Die Spaltbildung gegenüber dem Massiv eines einzelnen Quarztrümmers.

An Dünnschliffen solcher Sandkörner, die bereits einem Lösungsprozeß und damit der Einwirkung hoher Temperatur ausgesetzt waren, sind fast immer ausgewaschene Klüfte zu finden, die vorzugsweise den Grenzflächen der im polarisierten Licht erkennbaren, verschiedenen orientierten Bestandteile folgen (Bild 15).

Offensichtlich bedeuten also die kristallitischen Grenzflächen eine „Schwachstelle“ der Quarzstruktur, die dem Aufschluß sowohl mechanisch als auch (infolgedessen) chemisch leichter zugänglich ist. Es gibt viele als „Einkristall“ aufgebaute Sandkörner, die ebenfalls während des Auflösungsprozesses Reißbildungen zeigen. Diese scheinen sich also regelmäßig einzufinden. Wenn aber das Sandkorn von vornherein einen Aufbau aus verschieden orientierten Kristalliten aufweist, so sind es vornehmlich die kristallitischen Grenzflächen, denen die dann in größerer Häufung auftretenden Reißbil-

<sup>1)</sup> A. DIETZEL hat in Zusammenhang mit dem Nachweis einer die Oberflächenspannung erniedrigenden Wirkung von  $\text{SO}_3$  ausdrücklich darauf hingewiesen, daß der bevorzugten Verwendung von Sulfat bei  $\text{SiO}_2$ -reichen Gläsern vom Flachglastypus sicherlich die Bedeutung einer besseren Aufschlußfähigkeit auf diesem Wege zukommt.

<sup>2)</sup> Es wurde vorläufig nur Material des Vorkommens der Quarzwerke G. m. b. H., Werk Haltern (Hausdülmen über Dülmen Westf.) untersucht.

dungen folgen, die für den Zerfall in kleine Partikel von Vorteil sind. Danach darf angenommen werden, daß ein Sand mit hohem Anteil an kristallitisch aufgebauten Körnern dem Aufschluß weniger Widerstand entgegengesetzt als ein Sand, dessen Körnung vorwiegend aus Einkristalltrümmern besteht.

Nur so ist es nämlich zu erklären, daß die Auflösung einer Gruppe von 20 Sandkörnern nach Bild 16 zwar einen plötzlichen Abfall der Anzahl verbliebener Körner nach 5 Stunden aufweist, während andere (bei gleicher Größe) dazu 15 Stunden und mehr benötigten.

Es wäre einer besonderen Untersuchung wert, der Frage nachzugehen, ob in einzelnen Sandvorkommen der eine oder andere Typ vorherrschend ist und dem Glassand bei der Lösung ein charakteristisches Verhalten verleiht.

### 6. Blasenbildungen in der Umgebung von Sandkörnern.

Die bei der Auflösung des Sandkorns in die Schmelze eintretende Kieselsäure hat die Neigung, in Glas gelöste Gasreste blasenförmig auszutreiben. Diese Neigung nimmt mit fortschreitender Entwicklung bis zum „finish“ mehr und mehr ab [5].

In einem wirklich fertig erschmolzenen Glas gelingt es, einzelne Sandkörner zusätzlich in Lösung zu bringen, ohne daß auch nur eine einzige Gasblase in Erscheinung tritt, auch dann, wenn noch nennenswerte Mengen von  $\text{SO}_3$  (z. B. 0,36%) angetroffen werden.

Dieser Nachweis läßt sich erweitern um einen interessanten Befund. Wenn man nämlich dem Sandkorn Gelegenheit gibt, mit einer Umgebung zu reagieren, deren Zusammensetzung besonders reich an Gasen (neben Wasserdampf besonders auch  $\text{SO}_3$ ) ist, so finden besonders lebhaft Blasenbildungen statt. Dies kann man folgendermaßen veranschaulichen:

Es ist bekannt, daß die der Luft ausgesetzten Oberflächen von Glas sich mit Atmosphäriken absättigen, dem Innern gegenüber also eine Anreicherung an vergasbaren Bestandteilen enthalten. Bringt man deshalb etliche Sandkörner zwischen zwei Scheibchen aus Fensterglas und erhitzt in einer kleinen Platinpfanne, so wird man in vielen Fällen eine besonders derbe Blasenbildung beobachten (Bild 17).

### 7. Ein am Lösungsmechanismus beteiligtes Phänomen.

Zum Schluß sei noch auf einige Erscheinungen hingewiesen, deren Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist und die deshalb nur vorläufig mitgeteilt werden. Die Größe und Anzahl der Sandkörner nimmt selbst bei relativ niedriger Temperatur (etwa  $1250-1270^\circ$ ) ständig ab. Wo bleibt nun die in Lösung gegangene Kieselsäure und in welcher Form breitet sie sich aus? Schon frühere Aufnahmen von Schmelzrückständen, die mit Hilfe einer Schlierenoptik entstanden, ließen erkennen, daß sie von einem unregelmäßig geformten „Hof“ umgeben waren. Man war zunächst geneigt, ihn einfach als den Diffusionsbereich der Kieselsäure auszuliegen (vgl. Bild 5).

Um hierüber etwas Näheres aussagen zu können, ist es notwendig, eine völlig ungestörte Schmelze mit Einschluß von Sandkörnern sich selbst zu überlassen. Das gelingt nicht in Tiegelgeschmelzen, die ausnahmslos einer

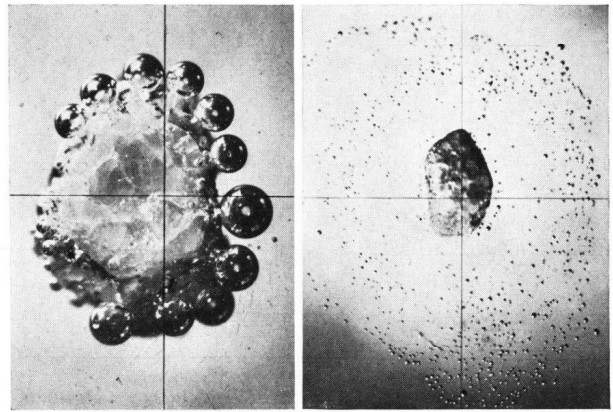


Bild 17. Extrem verschiedenartige Anordnung von Blasen um das einzelne Sandkorn.

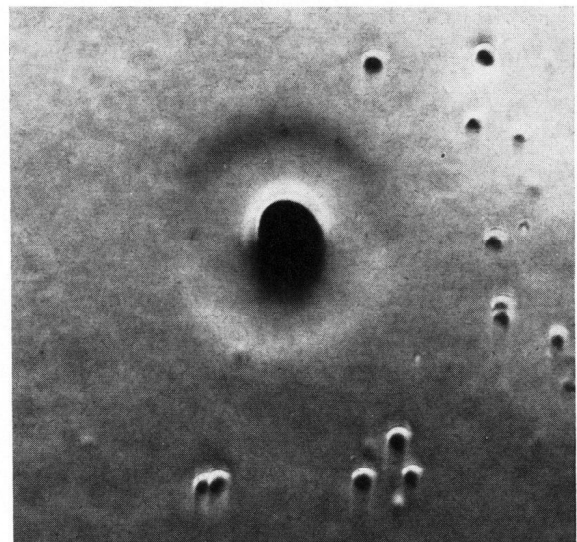


Bild 18. Ausbildung einer „Aureole“ um ein Sandkorn nach mehrstündiger thermischer Exposition bei  $1150^\circ$ , sichtbar gemacht im Schlierenmikroskop nach Einbettung in Immersion. Es handelt sich um eine echte Inhomogenität an der Oberfläche, nicht etwa um eine Wulstbildung, als welche sie dem Auge erscheint. Sie tritt als Folge besonderer Diffusionsvorgänge auf. Oben: Anfangsstadium. Der Hof liegt noch eng an dem Sandkorn. Unten: Fortgeschrittenes Stadium. Der Ring löst sich mit wachsendem Durchmesser vom Sandkorn ab.

Thermosyphonströmung unterliegen, wohl aber bei Miniaturschmelzen in Form kleiner „Pfannkuchen“. Das einzelne Sandkorn umgibt sich dabei an der freien Oberfläche mit einer für das Auge kaum wahrnehmbaren, in einigen Fällen ideal kreisförmigen „Aureole“, die nur mit einem empfindlich eingestellten Schlierengerät sichtbar gemacht werden kann (Bild 18). Liegen viele Sandkörner nebeneinander, so überschneiden sich die Aureolen, ähnlich wie die Wellenringe, die um Steine entstehen,

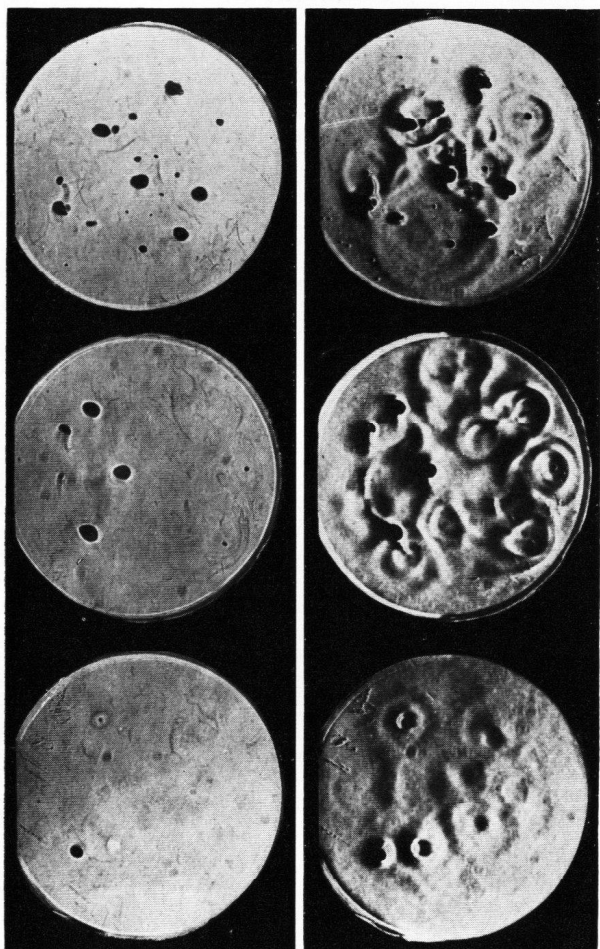


Bild 19. Drei Schmelzen aus der Platinpfanne mit einer bestimmten Anzahl von Sandkörnern bei 1250–70° sich selbst überlassen. Links: Bei gewöhnlichem durchfallendem Licht betrachtet. Rechts: Dieselben im Schlierenmikroskop. Die Sandkörner nehmen langsam an Größe und Anzahl ab. Die Schlierigkeit nimmt zunächst zu, dann wieder ab. Von oben nach unten: Nach 3, 5 und 18 Stunden. Durch die Kleinheit der Schmelze sind Strömungsbewegungen unterdrückt. Es findet eine ringförmige Veränderung um die Sandkörner statt.  $M = 1,5:1$ . (Die schlierenmikroskopischen Aufnahmen wurden hergestellt nach erfolgtem Planschleifen der Schmelzoberfläche sowie nach Einbettung in eine Immersionsflüssigkeit, um zu verhindern, daß etwaige Wulstbildungen an Stelle von Schlieren erfaßt wurden. Es handelt sich also um eine echte Inhomogenität in Ringform.)

die man auf Wasser wirft (Bild 19). Die letzten Relikte verschwanden nach 15–18 Stunden. Schließlich hinterbleibt nur noch ein zellenförmiger Einschluß, der sich durch mikroskopische Betrachtung nach dem Schlieren-

verfahren deutlich als „Hofbildung“ sichtbar machen läßt. Dieses Phänomen nahm zunächst etwa 5 Stunden lang zu, danach aber durch fortschreitenden Abbau der gebildeten Ringe wieder ab. Diese „Höfe“ könnten zweierlei Ursprung haben. Entweder sind es echte Diffusionshöfe, aus denen sich die Diffusionsgeschwindigkeiten ableiten ließen. Oder es handelt sich um einen Effekt, der auf die Oberfläche beschränkt ist. Um dies zu klären, sind weitere Untersuchungen erforderlich, deren sich J. LÖFFLER<sup>3)</sup> angenommen hat.

## 8. Zusammenfassung.

Glas wird nicht ge-, sondern erschmolzen. Das Erschmelzen von Glas besteht im wesentlichen in einem Lösungsvorgang des Sandes.

Das Sandkorn zerklüftet während der thermischen Exposition spaltenreich und erleidet eine kristalline Umwandlung. — Die Flußmittel erzeugen primär eine Disilikatbildung.

Die von der Peripherie her eingeleitete kristalline Umwandlung beteiligt sich zugleich an der Vorbereitung des Lösungsprozesses. Der Lösungsprozeß schreitet vorzugsweise an den Spaltflächen fort und bewirkt dadurch oft eine charakteristische traubenförmige Auflösungsform.

Das Eindringen der lösenden Schmelzflüsse in die Spaltflächen muß bei Glasflüssen mit niedriger Oberflächenspannung (hohe Benetzungsfähigkeit) leichter vonstatten gehen als bei solchen, die den Körper weniger gut benetzen. Die schon von DIETZEL vermutete vorteilhafte Rolle einer niedrigen Oberflächenspannung als zusätzliche Größe für den Lösungsprozeß gewinnt dadurch an Bedeutung.

Es wurden die verschiedensten Stufen einer mineralogischen Beschaffenheit des Sandkorns nachgewiesen: von Einkristalltrümmern bis zum feingliedrigen Kristallkonglomerat.

In der Gegend von 1100–1150° C genügt ein Temperaturunterschied von 50° C, um die bis zum Verschwinden der Schmelzrelikte erforderliche Zeit auf die Hälfte zu verlängern bzw. um  $\frac{1}{3}$  zu verkürzen.

Durch Anwendung einer empfindlichen Schlierenapparatur konnte die Entstehung einer Aureole um jedes an der Oberfläche schwimmende Sandkorn nachgewiesen werden, die einer Inhomogenität entspringt, keiner Formänderung. Sie muß also mit Diffusionsvorgängen in Verbindung stehen. Eine Aufklärung des Lösungsmechanismus, dem sie zu danken ist und den sie verrät, erfolgt später.

Die Vorbereitung der Präparate lag in den Händen von Fräulein ERIKA STANGE. Die Mikroaufnahmen führte Herr GÜNTHER RABIEGA durch. Beide seien für die Sorgfalt ihrer Arbeit bedankt. Besonderen Dank schuldet der Autor auch Herrn OTTO LINDEMANN, Köln, für das persönliche Interesse an dieser Studie.

<sup>3)</sup> Vgl. den folgenden Beitrag von J. LÖFFLER.

## 9. Schrifttum.

[1] Verf.: wg.: Nicht Schmelzen, sondern Lösen lautet die Aufgabe der Glasherstellung. Sprechsaal 83 (1950) Nr. 6, S. 105. [Ref. Glastechn. Ber. 25 (1952) S. 155.]

[2] KRÖGER, C. und Mitarbeiter:  
a) Die Einwirkung von Kohlenstoff auf Alkalikarbonate. Z. anorg. allg. Chem. 212 (1933) S. 269–283, hier bes. S. 270.

- b) Die ternären und quaternären Systeme Alkalioxyd-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Gleichgewichte, Reaktionsgeschwindigkeiten und ihre Beziehung zum Glasschmelzprozeß. Glastechn. Ber. 22 (1948/49) S. 86 (Nachtrag).
- d) Gemengereaktionen und Glasschmelze. Glastechn. Ber. 25 (1952) S. 307–324 (Teil I). Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen.
- II. Umsetzung von Natriumdisilikat mit Soda und von Quarz mit Kalkstein. Glastechn. Ber. 26 (1953) S. 346–353.
- III. Reaktionsgeschwindigkeiten im quaternären System Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Glastechn. Ber. 27 (1954) S. 199–212.
- IV. Die Druckabhängigkeit der Umsetzungsgeschwindigkeiten im quaternären System Na<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 51–57.
- V. Die Umsetzung von Natriumdisilikat und Disilikat-Quarz-Gemischen. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 89–98.
- e) Über die Grundreaktionen des Sulfatglas-Schnellprozesses.
- I. Die Sulfatreduktion. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 425–437.
- II. Die Sulfid-Sulfat-Reaktion und die Umsetzung im quaternären System Na-S-O-Si-Ca. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 468–474.
- [3] DAVIES, W. und REES, W. J.: The specific surface and grainshape of silica sands used for glass-making. J. Soc. Glass Technol. 29 (1945) Nr. 134, S. 279–288. [Ref. Glastechn. Ber. 29 (1956) S. 55.]
- [4] DIETZEL, A. und WEGNER, E.: Einfluß von SO<sub>3</sub> auf die Oberflächenspannung von Gläsern. Atti Congr. internat. Vetro. Venedig 1953, S. 354–363. [Ref. Glastechn. Ber. 28 (1955) S. 166.]
- [5] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Einfluß der Lösung von Kieselsäure auf den Gasgehalt von Glasschmelzen (Verdrängung von SO<sub>3</sub> durch SiO<sub>2</sub>). Glastechn. Ber. 17 (1939) Nr. 12, S. 325.  
Vgl. auch JEBSEN-MARWEDEL, H.: Die Glasschmelze — mikroskopisch gesehen. Frankfurt-Main: Verl. der Deutschen Glastechn. Ges. 1951, Bild 9, 10, 13.

(28891)

DK 532.72:666.1.031.13:666.122.2

## Diffusionsvorgänge um das Sandkorn.

### Vorläufiger Bericht.

Von JOHANNES LÖFFLER, Witten (Ruhr).

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Deutschen Tafelglas AG.)

(Vortrag anlässlich der Jahrestagung der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie in Bad Neuenahr am 12. Oktober 1956.)

(Eingegangen am 8. Januar 1957.)

Der von H. JEBSEN-MARWEDEL beim Auflösen von Sandkörnern in Glasschmelzen entdeckte Schliereffekt wurde untersucht, und in den betreffenden Präparaten vier verschiedene Schichten gefunden, die für den Vorgang offenbar eine Rolle spielen: Eine Grenzschicht zwischen Glas und Sandkorn, in der Alkali angereichert ist, dahinter eine breite Schicht, die an Alkali verarmt ist, wahrscheinlich infolge Abwanderung gegen das Sandkorn, schließlich noch weiter außen eine Zone mit schwacher Alkaliangereicherung und scharfer Abgrenzung zur Schmelze. Diese Grenzschicht dürfte der Anlaß zu dem von H. JEBSEN-MARWEDEL beobachteten schlierenoptischen Phänomen gewesen sein. Bei einem Präparat wurde zudem in noch größerem Abstand vom Sandkorn eine weitere alkaliangereicherte Schicht gefunden, die senkrecht in das Glasinnere eindringt. Auf Grund von Messungen der Ätzbarkeit und der Lichtbrechung dürfte die Grenzschicht zwischen Glas und Sandkorn etwa folgende Zusammensetzung haben (Spitzenwerte): 70% SiO<sub>2</sub>, 25% Na<sub>2</sub>O und 5% CaO. Die Oberfläche der Präparate hatte je nach Dauer der maximal 24stündigen Erhitzung zum Teil erhebliche Mengen Alkali verloren.

Im Anschluß an Versuche von H. JEBSEN-MARWEDEL [1], den Auflösungsprozess von Sandkörnern in schmelzendem Glas an Hand optischer Erscheinungen zu verfolgen, wurden die dabei auftretenden Diffusionsvorgänge mit Hilfe der früher beschriebenen Methode zur Analyse von Schlieren und Schichten durch Ätzung und Interferenzmessung [2] untersucht. Obwohl bisher nur ein Teil der auftretenden Fragen geklärt werden konnte, seien doch die wichtigsten Ergebnisse hier mitgeteilt.

H. JEBSEN-MARWEDEL hatte beim Auflösen von Sandkörnern in Glasschmelzen bei Temperaturen um 1200° C eine mit der Auflösungszeit fortschreitende „Aureole“, d. h. eine an dem Sandkorn beginnende und sich von ihm ausbreitende Zone mit veränderter Lichtbrechung beobachtet<sup>1)</sup>. Diese Erscheinung trat nach einem mehrstündigen Erhitzen auf etwa 1200° C auf, ihr Abstand von den Sandkörnern betrug dabei ein bis zwei Korndurchmesser (0,7 bis 1,4 mm)<sup>2)</sup>. Bei der Untersuchung eines solchen Präparates durch den Verf.

wurde zunächst nicht die „Aureole“ sondern in einem viel größeren Abstand — er betrug etwa fünf bis sechs Sandkorndurchmesser — ein unregelmäßiger, jedoch vollständig geschlossener, scharf abgegrenzter, schmaler, senkrecht in das Glastäfelchen sich hinein erstreckender Schlierenring gefunden, der aber nicht, wie erwartet, eine Erhöhung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes zeigte, sondern eine Alkalierhöhung um etwa 0,1% aufwies. Als das Präparat um einige zehntel Millimeter abgeschliffen wurde, um es besser fotografierbar zu machen, war dabei leider der gesamte Schlierenring bis auf einen Rest abgetragen worden und es war bis zur Stunde nicht möglich, den Effekt noch einmal zu erzeugen oder zu beobachten. Bild 1 zeigt den durch eine Ätzung von 36 Minuten in 1%iger Flußsäure (wie früher beschrieben [2]) vertieften Rest dieses Schlierenringes (ganz links). (Auf allen Bildern, ausgenommen diejenigen, bei denen die Berg-Tal-Richtung gesondert angegeben wurde, zeigen Berge nach oben, Täler nach unten.) Für die Herstellung des

<sup>1)</sup> Die in diesem Bericht erwähnten Präparate sind mit einer besonders gekennzeichneten Ausnahme im Laboratorium der Deutschen Libbey-Owens-Gesellschaft für maschinelle Glasherstellung, Gelsenkirchen, unter Leitung von Herrn Professor Dr. H. JEBSEN-MARWEDEL hergestellt worden und wurden von dem Verf. lediglich untersucht.

<sup>2)</sup> Bei den Arbeiten von H. JEBSEN-MARWEDEL hatten sich, wie sich nachträglich herausstellte, zwei verschiedene Formen der „Aureole“ gezeigt. Es scheint, als ob den hier beschriebenen Fällen immer die „eng an dem Sandkorn anliegende“ Form zu Grunde gelegen hätte. Ob die beiden Formen sich außer durch den Durchmesser unterscheiden, ist noch nicht bekannt.