

DK 666.112.2/4:666.172.4:648.545:648.58:661.185:666.119.37:620.193

Verhalten von Gläsern in Geschirrspülmaschinen¹⁾

Von Ludvik Žagar und Michal Franek, Aachen

(Mitteilung aus dem Institut für Gesteinshüttenkunde, Abt. Glaskunde und Glashüttenkunde, der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen)

(Eingegangen am 1. November 1975)

Die Untersuchungen wurden durch technologische Gemeinschaftsversuche und durch mechanochemische Überprüfung in einer Laboreinrichtung durchgeführt. Die Resistenz der Gläser hängt von ihrer chemischen Zusammen-

setzung, von der Behandlungsart und vom benutzten Spülmittel ab. Die Spülflüssigkeit beansprucht das Glas nicht nur chemisch, sondern auch mechanisch.

Behaviour of glassware in dish washing machines

The investigations were made through technological cooperation and by mechano-chemical tests in a laboratory installation. The durability of glasses depends on their

chemical composition, type of treatment and composition of the washing agents used. Washing agents can attack the glass mechanically as well as chemically.

Comportement des verres dans les lave-vaisselle

Les études réalisées consistent en des essais technologiques effectués en collaboration et un contrôle mécanique et chimique dans une installation de laboratoire. La résistance des verres dépend de leur composition chimique, du mode

de traitement et du détergent utilisé. Le liquide de rinçage attaque le verre non seulement chimiquement, mais aussi mécaniquement.

Gläser zählen bekanntlich zu den korrosionsbeständigen Werkstoffen. Sie werden trotzdem von wäßrigen Lösungen angegriffen. Aus diesem Grunde werden die sogenannte Wasser-, Säure- und Laugenbeständigkeit besonders bei Hohlgläsern in der Produktion laufend kontrolliert. Es kommt bei einem derartigen Angriff nur in seltenen Fällen zu einer völligen Zerstörung des Glases; da jedoch die Klarheit und die Durchsichtigkeit des Glases zu den wichtigsten Merkmalen dieses Werkstoffes gehören, bedeutet die durch den Angriff getrübe Oberfläche eine beträchtliche Wertminderung des Glases. Hinzu kommt, daß die aus der Glasoberfläche ausgelaugten Bestandteile auch eine Veränderung der in solchen Gefäßen aufbewahrten Waren herbeiführen können, was besonders beim medizinischen Glas ins Gewicht fällt. Man darf auch nicht übersehen, daß die technische Festigkeit der Gläser wesentlich von der Beschaffenheit der Oberfläche abhängt. Die Festigkeit des Glases ist somit zum großen Teil ein Oberflächenproblem.

Die Grundvorgänge beim Angriff verschiedener wäßriger Lösungen auf Glasoberflächen sind schon lange Gegenstand systematischer Untersuchungen [1]. Man weiß, daß die Intensität des Angriffs nicht nur von der chemischen Zusammensetzung des Glases, sondern auch vom pH-Wert der Lösung und von der Temperatur abhängig ist. Obwohl die Vorgänge im einzelnen noch kein klares Bild ergeben, steht doch fest [2 und 3], daß bei Temperaturen unter etwa 60 °C der Angriff des Wassers in Form eines Ionenaustausches vor sich geht, während bei Temperaturen oberhalb dieser Grenze die Diffusionsvorgänge durch direkte Abtragung der Glassubstanz von der Oberfläche überlagert werden.

Zwei Einflußgrößen wurden bisher in erster Linie berücksichtigt: die chemische Zusammensetzung der korrodierenden Lösungen und der Einfluß der Temperatur. Untersuchungen über die mechanisch-chemische

und mechanisch-thermische Wirkung verschiedener wäßriger Lösungen auf Glas sind dagegen nur vereinzelt bekannt geworden. Die Wichtigkeit hydromechanischer Faktoren steigt jedoch in dem Ausmaße an, wie dem Werkstoff Glas neue Anwendungsgebiete erschlossen werden. Auf einige solcher Gebiete soll kurz hingewiesen werden.

Gläser werden als Fenster in Waschautomaten und Aquarien benutzt, wo sie einer erodierenden Wirkung des Mediums ausgesetzt sind. Die Spülautomaten, die im Haushalt, in klinischen Anstalten, in medizinischen und chemischen Labors eingesetzt werden, stellen hohe Anforderungen an die Oberflächenbeschaffenheit der Gläser. Glas wird in immer stärkerem Ausmaße im Bau verwendet. Ganze Wände werden durch entsprechende Fensterfronten ersetzt, die einer mechanischen Wirkung der Atmosphären ausgesetzt sind. Hinzu kommt die sich anbahnende Entwicklung, das Glas stärker als bisher beim Bau von Unterseefahrzeugen und Unterseebauten zu benutzen [4 bis 7]. Bei Verwendung von Gläsern an Flugkörpern und sich schnell bewegenden Fahrzeugen kommt es oft zu einer Regentropfen-Erosion [8], wodurch die Gläser in kurzer Zeit stark beschädigt werden.

Geht man von der statischen Korrosion im ruhenden Medium aus und verschärft bei konstanten chemischen und thermischen Bedingungen schrittweise die hydro-mechanische Beanspruchung des Werkstoffes, so kommt man im Grenzfall zu Erscheinungen, die als Kavitation bezeichnet werden. Kavitationserscheinungen an Metallen sind verhältnismäßig gut bekannt [9]. Von Gläsern weiß man lediglich, daß deren Kavitationsfestigkeit

¹⁾ Auszug aus der Dissertation von M. Franek, die unter dem Titel „Beitrag zur systematischen Untersuchung über mechano-chemische Korrosion von Glasoberflächen“ 1975 von der Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen der Rhein.-Westf. Techn. Hochschule Aachen genehmigt wurde.

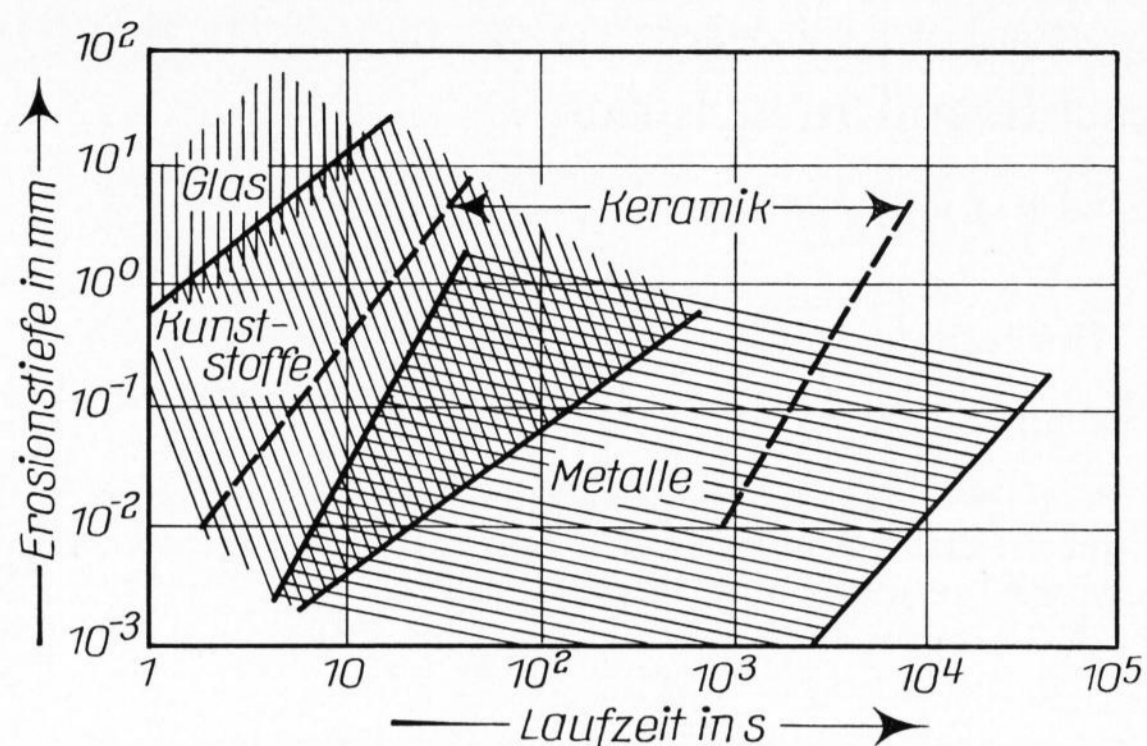


Bild 1. Tropfenschlagbeständigkeit von festen Körpern [14].

wesentlich schlechter als die der Metalle [10 bis 12] und der Kunststoffe [8 und 13] ist (siehe auch Bild 1).

Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf das Problem des Verhaltens von Gläsern in Geschirrspülmaschinen und soll bewußt auf jene Zwischenstadien begrenzt werden, bei denen Kavitation noch nicht auftritt.

Die Herstellung von Geschirrspülautomaten ist ein relativ junger Industriezweig, dem aber eine bedeutende Zukunft vorausgesagt werden kann [15 bis 20]. Den wirtschaftsstatistischen Berichten zufolge sind in der Bundesrepublik erst 5% der Haushalte mit Geschirrspülautomaten ausgerüstet. Nichtsdestoweniger hat man auf diesem Gebiet mit Schwierigkeiten zu kämpfen, von denen eine darin besteht, daß Gläser, die länger in Spülautomaten einer Reinigung unterzogen wurden, mit der Zeit ihren Glanz verlieren, stellenweise mit Trübungen und auch Kratzern bedeckt werden. Da die klare Durchsichtigkeit und der Glanz der Oberfläche zu den Eigenschaften gehören, die man beim Haushaltsgeschirr besonders schätzt, ist es durchaus berechtigt, wenn diese Erscheinungen einer gründlichen Untersuchung unterzogen werden, um den Gründen für das ungünstige Verhalten von Gläsern in Reinigungsautomaten auf die Spur zu kommen.

Im entsprechenden Untersuchungsplan wurden zwei Richtungen vorgesehen: Einmal sollte man sich mehr an Bedingungen halten, die in der Praxis gegeben sind. Eine Reihe von Gläsern soll in handelsüblichen Spülautomaten mit verschiedenen Spülmitteln so behandelt werden, wie dies üblicherweise in einem

Haushalt vor sich geht. Es handelt sich um Versuche, die man als technologische Untersuchungen bezeichnen kann.

Die zweite Richtung soll bewußt auf unmittelbare Anwendung der Ergebnisse verzichten und sich mit grundlegenden Fragen der Phänomenologie, der Kinetik und des Einflusses einzelner Faktoren befassen. Die Untersuchungen sollen so geführt werden, daß der Einfluß von chemischen, thermischen und mechanischen Faktoren möglichst klar zum Ausdruck kommt. Solche Untersuchungen können nur im Labor unter vereinfachten und übersichtbaren Bedingungen durchgeführt werden.

1. Technologische Untersuchungen

Für die Durchführung der technologischen Untersuchungen wurde eine Arbeitsgemeinschaft gebildet, die aus Herstellern von Spülmaschinen, von Spülmitteln und von Gläsern bestand. Für die Durchführung dieser Untersuchungen wurden fünf Prüfstellen B 1 bis B 5 eingerichtet. Die Untersuchungen wurden an jeder dieser Stellen mit drei Geschirrspülmaschinen M 1, M 2 und M 3 von verschiedenem Typus durchgeführt. Drei verschiedene Spülmittel S 1, S 2, S 3 in bestimmter Konzentration wurden vereinbart. Die Glasindustrie stellte acht Sorten von Haushaltsglas (G 1 bis G 8) zur Verfügung, die sich in Hinsicht auf die chemische Zusammensetzung, äußere Form, Herstellungsart und Herkunft voneinander unterscheiden.

Die in Spülautomaten behandelten Gläser wurden nach einem bestimmten Spülzyklus einer visuellen Untersuchung nach etwaigen Schäden unterworfen. Für diese Zwecke wurde ein „Schwarzer Lichtkasten“ mit so eingestellter Lichtquelle entwickelt, daß Risse, Kratzer und mattgewordene Stellen klarer zu erkennen waren. Die am häufigsten auftretenden Schadensarten wurden in vier Hauptgruppen eingeteilt: 1. Risse und Kratzer, 2. Schillern, 3. Trübungen, 4. Sprünge. Die Bewertung der Schäden erfolgte in Noten von 1 bis 4 in jeder Schadensgruppe. Die höchsten Benotungen in der Schadensgruppe wurden addiert und durch die Anzahl der Schadensgruppen dividiert. Die Gesamtbewertung der Schäden lag auf diese Weise für Gläser, die noch als benutzbar betrachtet werden, bei 1,0. Die Benotung unter 1,0 bedeutet, daß das Glas noch brauchbar ist. Die Note 0 bedeutet, daß das Glas keinen Schaden erlitten hat.

Auf diese Weise ist ein sehr großes Zahlenmaterial zusammengetragen worden, das jedoch keine streng statistische Auswertung ermöglicht, da die einheitlichen Bedingungen nicht in allen Fällen konsequent eingehalten wurden. Trotzdem ist eine Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse verschiedener Beobachter mit verschiedenen Maschinen und Spülmitteln an untersuchten Gläsern recht aufschlußreich. Einen Überblick über die Ergebnisse vermittelt Tabelle 1.

An Hand dieser Tabelle ist festzustellen, daß bei den verschiedenen Glasarten von Maschine zu Maschine Unterschiede in der Größe der entstandenen Schäden zutage treten. Es wäre falsch, mit Hilfe dieser stark streuenden Zahlen eine Rangordnung unter den Maschinen aufstellen zu wollen. In diesem Zusammenhang interessiert nur die Feststellung, daß die Konstruktion und die Arbeitsweise einer Maschine offensichtlich nicht ohne Einfluß auf das Verhalten des Spülgutes ist.

Tabelle 1. Zusammenfassung der Versuchsergebnisse

Glas	Glasart	Bewertungszahl und Streubreite (in ± %)			
		Maschine			Mittelwert
		M 1	M 2	M 3	
G 1	Kalknatron	0,85 ± 15	0,66 ± 16	1,13 ± 42	0,88 ± 15
G 2		0,95 ± 7	0,92 ± 13	0,88 ± 25	0,92 ± 2
G 3		1,22 ± 14	1,30 ± 11	1,13 ± 14	1,21 ± 4
G 4	Kaliglas	1,17 ± 15	0,95 ± 33	0,95 ± 19	1,02 ± 7
G 5	Bleiglas	0,78 ± 14	0,74 ± 14	0,75 ± ∅	0,76 ± 2
G 6	Kaliglas	1,23 ± 12	1,09 ± 12	1,56 ± 14	1,29 ± 11
G 7	Kaliumnatrium	0,64 ± 28	0,59 ± 16	1,13 ± 40	0,79 ± 22
G 8	Bleiglas	0,24 ± 47	0,34 ± 31	0,38 ± 43	0,32 ± 13
	Mittelwert	0,88 ± 14	0,82 ± 13	0,99 ± 12	

Diese Feststellung wurde fast ausnahmslos auch von den einzelnen Beobachtern zum Ausdruck gebracht.

Geht man zu der Betrachtung der Anfälligkeit der untersuchten Gläser über, so ist aus Tabelle 1 ohne Rücksicht auf die benutzte Maschine folgende Reihenfolge der Gläser mit zunehmenden Beschädigungserscheinungen abzulesen:

G 8; G 5; G 7; G 1; G 2; G 4; G 3; G 6.

Dies bedeutet, daß die Bleigläser am widerstandsfähigsten sind. Weniger resistent sind die Kalk-Natrongläser, und die größte Anfälligkeit ist bei den Kaligläsern gefunden worden. Es ist eigentlich nicht ganz konsequent, von einer Resistenz der Bleigläser zu sprechen, denn eine gleichmäßige Abtragung der Oberfläche wäre durchaus denkbar. Diese könnte aber nur durch Messungen der Gewichtsverluste festgestellt werden.

Was den Einfluß der Spülmittel anbelangt, so wird dieser aus der vorliegenden Auswertung weniger deutlich. Er kommt aber in einzelnen Berichten klarer zum Ausdruck.

Die übereinstimmenden Beobachtungen aller an den Untersuchungen beteiligten Stellen lassen sich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen. Im Bereich der stärksten Wölbung eines Kelches wurde die größte Konzentration an Schäden beobachtet. Die Trübungen blieben vornehmlich auf die Außenseite der Gläser beschränkt, nur bei einem Erzeugnis lagen die Trübungen auch auf der Innenseite. Man hatte den Eindruck, daß maschinengefertigte Gläser widerstandsfähiger als mundgeblasene sind. Zwischen Spannungen im Glas und der Lage der Trübungen konnte kein Zusammenhang festgestellt werden. Dazu kommt das einheitliche Ergebnis der Versuche, daß die Kaligläser am stärksten, die Kalk-Natrongläser weniger und Bleigläser am wenigsten angegriffen wurden.

Es drängt sich somit die Vermutung auf, die Ursachen der Anfälligkeit bei den Alkalien zu suchen. Einerseits werden die Alkalien im Zuge eines Ionenaustausches leicht aus der Glasoberfläche herausgelaut, wodurch die chemische Zusammensetzung der Oberfläche sich ändert und eine gewisse Auflockerung des Netzwerkes auftritt. Auf der anderen Seite könnte man zur Klärung auch die Tatsache heranziehen, daß Alkalien stärker als andere Komponenten aus dem heißen Glas verdampfen. Nach vorhandenen spärlichen Angaben [21 und 22] verdampft K_2O stärker als Na_2O . Auch Bleiverbindungen verflüchtigen leicht. Die Verarbeitung von Bleigläsern erfolgt allerdings bei niedrigeren Temperaturen als die anderer Gläser. Es kommt hinzu, daß Bleikristallgläser in der Regel eine Säurepolitur erhalten, wodurch die inhomogen gewordene Oberfläche abgetragen werden kann.

Wenn das Kelvinsche Gesetz in Betracht gezogen wird, wonach an gekrümmten Oberflächen Änderungen des Dampfdruckes gegenüber dem normalen Dampfdruck über einer ebenen Oberfläche auftreten, so kann die Verdampfung von Glaskomponenten lokal unterschiedlich sein. Die Verdampfung ist an Stellen mit positiver Krümmung der Oberfläche intensiver als an ebenen Flächen und hier wiederum stärker als an Oberflächenpartien mit negativer Krümmung. Die Verdampfung wird somit in Bereichen der stärksten Wölbung eines Glaskelches auf der Außenseite (positive Krüm-

mung) begünstigt. Demgegenüber wird der Verdampfungsvorgang auf der Innenseite eines Glasgefäßes auf Grund der negativen Krümmung zurückgedrängt. Da mundgeblasene Gläser länger bei der Verarbeitungstemperatur behandelt werden als maschinell hergestellte, ist es denkbar, daß die Oberfläche bei mundgeblasenen Gläsern mehr Alkalien als die maschinell bearbeitete Oberfläche verliert. Eine nachträgliche thermische Behandlung der Gläser, wie z. B. das Absprengen von Rändern, das Verschmelzen verschiedener Glasteile oder das Aufbringen von Dekors, kann mit einer zusätzlichen Verarmung der Glasoberfläche an Alkalien verbunden sein.

Diese Überlegungen können natürlich höchstens als eine Arbeitshypothese für die Durchführung von weiteren Versuchen betrachtet werden, da über die Verdampfung von einzelnen Glaskomponenten recht wenig bekannt ist und darüber hinaus die vorhandenen Informationen an die untersuchten Zusammensetzungen gebunden sind und nicht verallgemeinert werden können.

Bei handgespülten Gläsern reichen die relativ milden Behandlungsbedingungen (Temperatur, Spülmittel) offensichtlich nicht aus, um eine Heterogenität der Glasoberfläche in Form von Schäden in Erscheinung treten zu lassen.

Für die eigenen Versuche der Autoren wurde eine vollautomatisch arbeitende Geschirrspülmaschine benutzt, die durch eine eingebaute elektronische Steuerung eine beliebig einstellbare Anzahl von Spülzyklen durchlaufen kann. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Spülzyklen kann die Fronttür für eine einstellbare Zeit automatisch geöffnet werden, um den Wasserdampf abzulassen. Die für jeden Spülzyklus benötigte Menge an Spülmittel wird aus einem Vorratsgefäß über eine pneumatisch gesteuerte Dosiervorrichtung automatisch zugeführt.

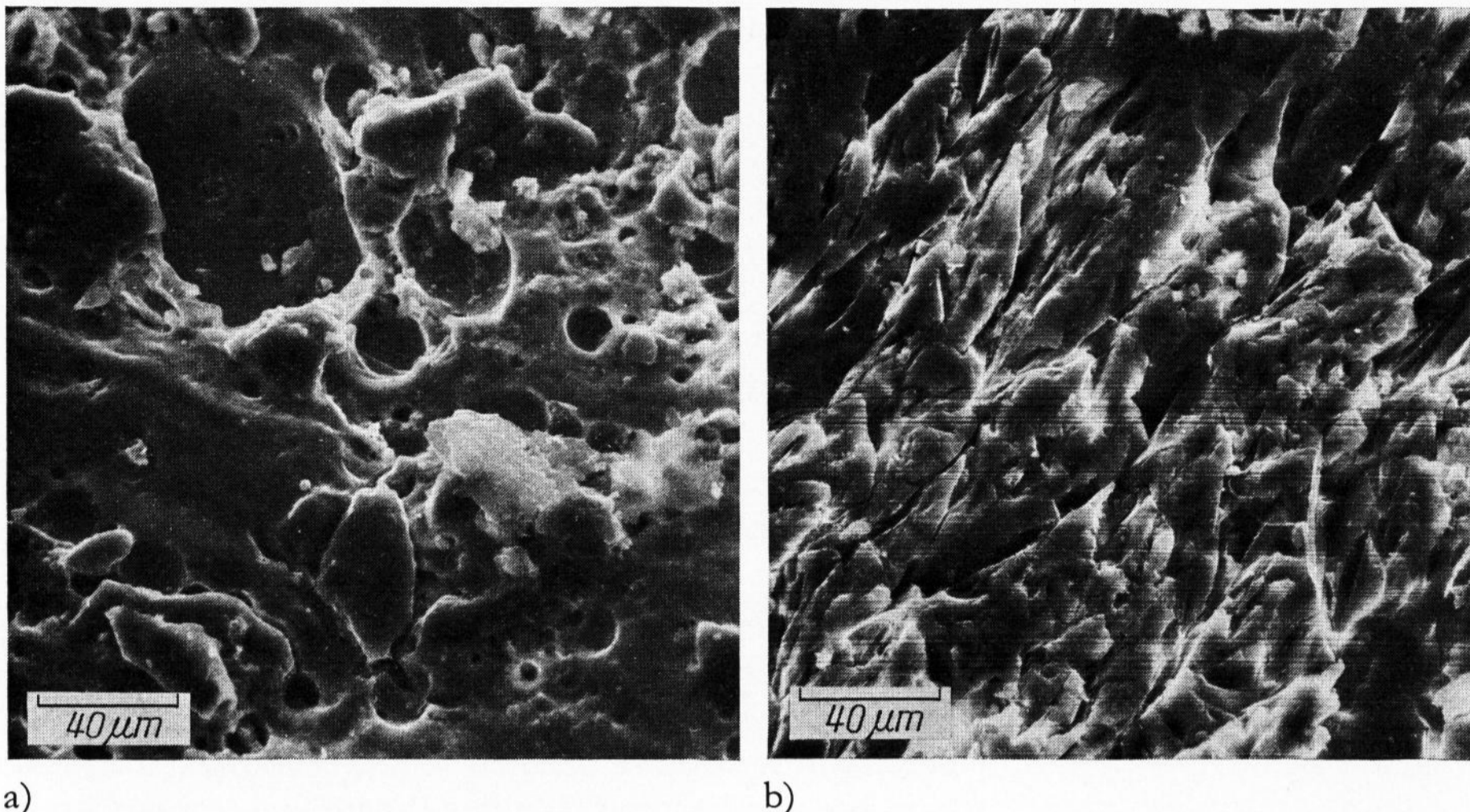
Für Versuche in einer Charge wurden 12 Kali- und 12 Blei-Trinkgläser so eingesetzt, daß sie gegenseitig nicht in Berührung kommen konnten. Je vier Stück dieser Gläser erhielten eine Säurepolitur, die restlichen acht Stück behielten die ursprüngliche Feuerpolitur. Die Versuche mit einer Charge wurden über 1000 Zyklen fortgesetzt, ohne die Gläser zwischendurch aus der

Tabelle 2. Bewertung der Schäden nach 1000 Spülzyklen (Ununterbrochener Spülvorgang; Spülmittel „Finish“)

Glasart	Bewertungszahl behandelter Oberflächen	
	feuerpoliert	säurepoliert
Bleiglas	0,92	0,94
Kaliglas	1,34	1,00

Tabelle 3. Bewertung der Schäden (Spülvorgang alle 100 Spülzyklen unterbrochen; Spülmittel „Finish“ mit 10 % TPP)

Glasart	Bewertungszahl behandelter Oberflächen			
	nach 500 Spülzyklen		nach 1000 Spülzyklen	
	feuerpoliert	säurepoliert	feuerpoliert	säurepoliert
Bleiglas	0,75	0,56	1,36	1,19
Kaliglas	0,68	0,75	1,14	0,82



Bilder 2a und b. Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von Glasoberflächen nach 1000 Spülzyklen;
a) Bleiglas, b) Kaliglas.

Maschine zu entnehmen. Bei der zweiten Charge wurde der Versuch nach jeweils 100 Zyklen unterbrochen und die Gläser für Untersuchungszwecke für 1 bis 2 d aus der Maschine genommen.

Die behandelten Gläser wurden im „Schwarzen Lichtkasten“ untersucht. Die aufgetretenen Schäden sind morphologisch denen ähnlich, die schon bei den Gemeinschaftsversuchen beobachtet wurden. Es handelt sich um Risse, Kratzer und Trübungen.

Der wesentliche Unterschied zwischen den Blei- und Kaligläsern bestand darin, daß die Schäden bei Kaligläsern später (d. h. nach einer größeren Anzahl von Spülzyklen) auftraten als bei Bleigläsern. Aus den Tabellen 2 und 3 geht hervor, daß bei ununterbrochenem Spülvorgang die Bleigläser, bei unterbrochenem die Kaligläser besser abschneiden. Die säurepolierte Oberfläche erscheint resistenter als die feuerpolierte.

Die entstandenen Schäden wurden lichtoptisch und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Das Erscheinungsbild ist fast immer das gleiche. Beispiele zeigen die Bilder 2a und b.

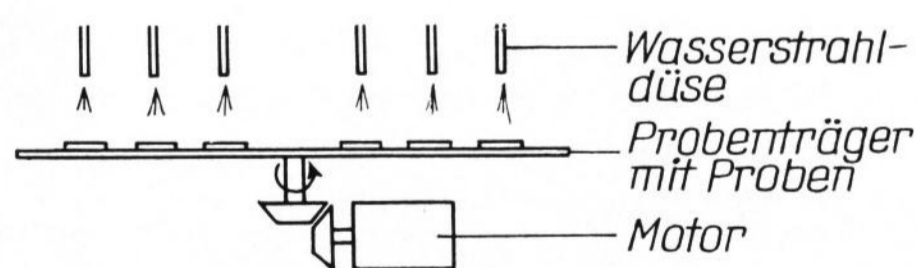


Bild 3. Schematische Darstellung der Tropfenschlagvorrichtung.

Tabelle 4. Chemische Zusammensetzung (in Gew.-%) der untersuchten Gläser

	Bleiglas	Kaliglas	Kalk-Natronglas
SiO ₂	60,0	70,5	72,7
Al ₂ O ₃	0,25	0,7	1,3
CaO	—	5,6	7,7
MgO	—	—	5,1
BaO	1,5	—	—
PbO	24,3	2,3	—
Na ₂ O	2,0	9,0	12,2
K ₂ O	11,2	11,0	0,5
Dichte in g/cm ³	3,005	2,474	2,484
Hydrol. Klasse	3	4	3
Laugenklasse	2	2	1

2. Mechanochemische Untersuchungen

In Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Versuchsanordnungen, die zum Studium der Kavitationsvorgänge an verschiedenen Werkstoffen konstruiert wurden, wurde eine Apparatur aufgebaut, deren Funktionsweise aus dem schematischen Bild 3 hervorgeht.

Es handelt sich um einen Metallarm, der um eine vertikale Achse in Rotation versetzt werden kann. Der Arm trägt in gleichen Abständen von der Achse auf beiden Seiten je drei Glasproben. Oberhalb des Armes sind sechs Düsen so angebracht, daß der senkrecht nach unten aus der Düse austretende Wasserstrahl bei jedem Durchgang des Armes auf die Glasoberfläche aufprallt. Auf Grund von vielen Vorversuchen wurde dieses Prinzip in der Ausführung stufenweise vervollständigt und ausgebaut. Die Anlage bildet einen geschlossenen Kreislauf, in dem das Wasser von einem thermostatisierten Reservoir über eine Pumpe zu den Düsen im Probenraum gelangt und von dort in das Vorratsgefäß zurückfließt. Eine Trennwand und ein Sieb im Reservoir verhindern das Eindringen von Blasen in die Pumpe. Beim Absinken des Wasserspiegels im Reservoir wird über einen Schwimmer ein Magnetventil geöffnet, wodurch Leitungswasser über einen Ionenaustauscher in das Reservoir zurückfließt. Beim Erreichen des vorgesehenen Wasserstandes wird der Zufluß über das Magnetventil abgeschaltet. Um bei höherer Temperatur Wasserverluste zurückzudrängen, ist das Reservoir mit einer wassergekühlten Platte abgedeckt. Der Arm wird von einem Motor mit horizontaler Achse angetrieben. Der Antrieb erfolgt über Kegelräder, die in ein Ölbad eingetaucht sind. Die Anordnung befindet sich in einem abgeschlossenen Raum und wird von außen bedient und geregelt.

Die Drehzahl wird an einem Meßinstrument mit induktivem Meßkopf angezeigt. Es lassen sich Drehzahlen von 400 bis 2400 U/min einstellen. Die obere Grenze entspricht einer Umfangsgeschwindigkeit von 72,8 m/s. Die Durchflußmenge wird mit einem Rotameter gemessen. Der Meßbereich liegt zwischen 2,5 und 23 m³/h. Der Winkel zwischen dem senkrechten Flüssigkeitsstrahl und der Ebene der Glasproben kann zwischen 0 und 90° beliebig eingestellt werden.

Diese Anordnung ermöglicht, folgende Parameter zu variieren: Lösungsmitteltemperatur, Aufprallwinkel,

Durchflußmenge und Umdrehungsgeschwindigkeit des Probenträgers.

Für die geplanten Untersuchungen wurden ein bleihaltiges, ein kalihaltiges und ein Kalk-Natronglas gewählt.

Die chemische Zusammensetzung der Gläser geht aus Tabelle 4 hervor.

Als Spülmittel wurden destilliertes Wasser, das im Kreislauf durch einen Ionenaustauscher gereinigt wurde, eine 0,1%ige Lösung von Tripolyphosphat (TPP) und schließlich auch ein handelsübliches Spülmittel mit der Bezeichnung „Finish“, ebenfalls in 0,1%iger Konzentration, eingesetzt.

Bei den Hauptversuchen betrug die Spülmitteltemperatur 60 °C. Der Arm rotierte bei einer Versuchsserie mit 1200 U/min. Dies entspricht Umfangsgeschwindigkeiten an den Proben von $v_1 = 36,4$ m/s; $v_2 = 26,8$ m/s; $v_3 = 17,3$ m/s. Die Austrittsgeschwindigkeit des Flüssigkeitsstrahls lag bei 15 m/s. Bei einer zweiten Versuchsserie wurde die Drehzahl des Armes auf 1500/min erhöht, was den Umdrehungsgeschwindigkeiten $v_1 = 45,5$ m/s; $v_2 = 33,6$ m/s und $v_3 = 21,6$ m/s entspricht.

Bei dieser Serie wurden auch die Proben unterschiedlich vorbehandelt. Eine Gruppe enthielt säurepolierte Bleiglasplättchen, die andere mechanisch polierte Proben aus Bleiglas. Die Austrittsgeschwindigkeit des Wasserstrahls und der Aufprallwinkel von 45° wurden konstant gehalten.

Nach 200 h Versuchsdauer wurde die Anlage abgestellt und die Proben für Untersuchungszwecke abgenommen. Sie wurden lichtoptisch und gewichtsmäßig untersucht. Eine Messung der Rauigkeit der Oberfläche mit einem Tastgerät gelang nicht, da der Auflagekopf selbst Kratzer an der Oberfläche erzeugt hat.

Da die Fläche und die Abmessungen der einzelnen Proben unterschiedlich waren, wurden die Gewichtsabnahmen auf eine mittlere Abtragungsstufe auf Grund der Beziehung

$$E_m = \frac{\Delta m}{F \cdot d} \cdot 10^{-7}$$

umgerechnet.

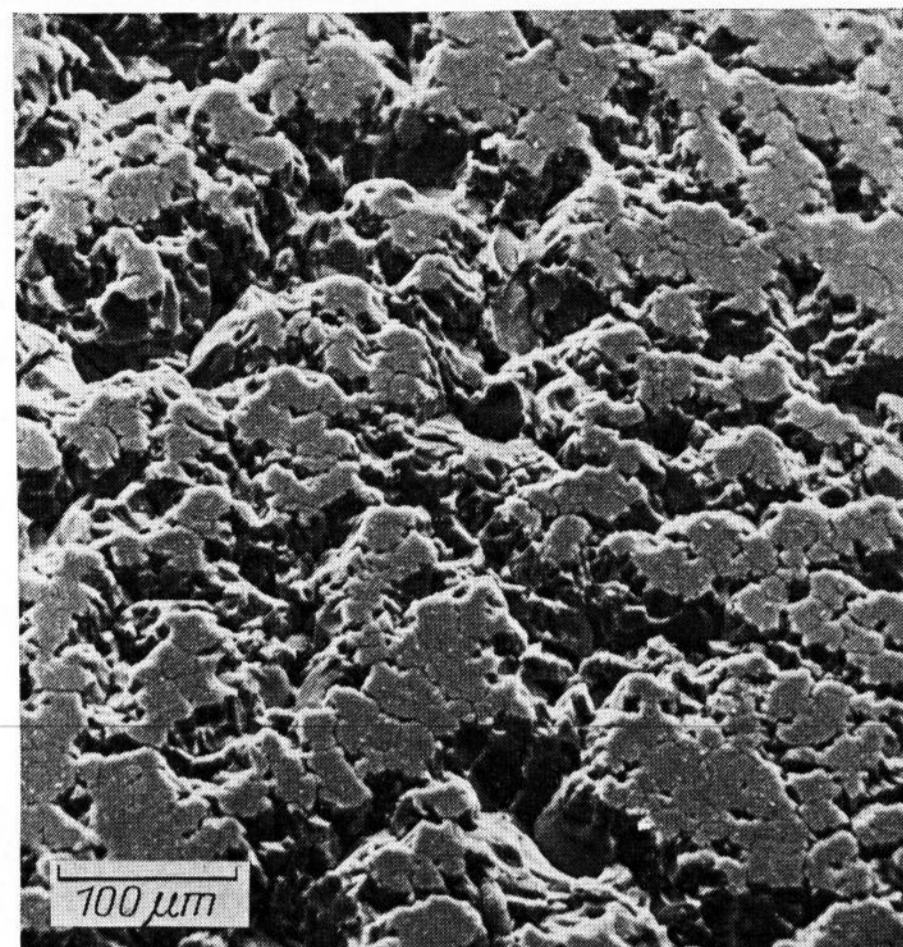


Bild 4. Rasterelektronenmikroskopaufnahme der beschädigten Oberfläche von Bleiglas.

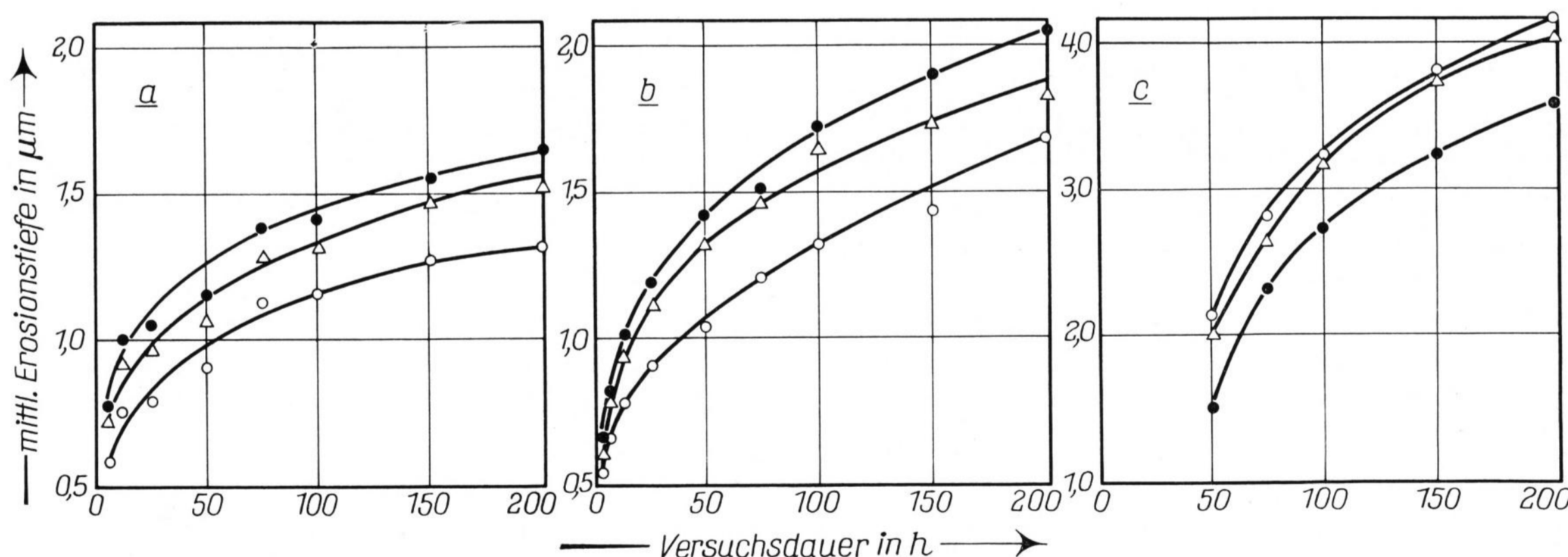
Hier bedeuten: E_m = mittlere Abtragungstiefe in μm , Δm = Gewichtsabnahme in mg, F = beanspruchte Glasoberfläche in cm^2 und d = Dichte des Glases in g/cm^3 .

Die beschädigten Glasproben wurden elektronenoptisch und mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Als Beispiel soll hier nur das Bild einer durch Tropfenschlag beschädigten Bleiglasoberfläche angeführt werden (Bild 4). Wie bei den technologischen Versuchen lassen sich diese Bilder in kein einheitliches Schema bringen.

Die Ergebnisse der Versuche wurden grafisch dargestellt, indem die jeweilige Erosionstiefe in μm über die Versuchsdauer in Stunden aufgetragen wurde. Bild 5a zeigt in dieser Darstellung die Versuchsergebnisse am Bleiglas, das mit reinem Wasser behandelt wurde. Der Aufprallwinkel betrug 45°.

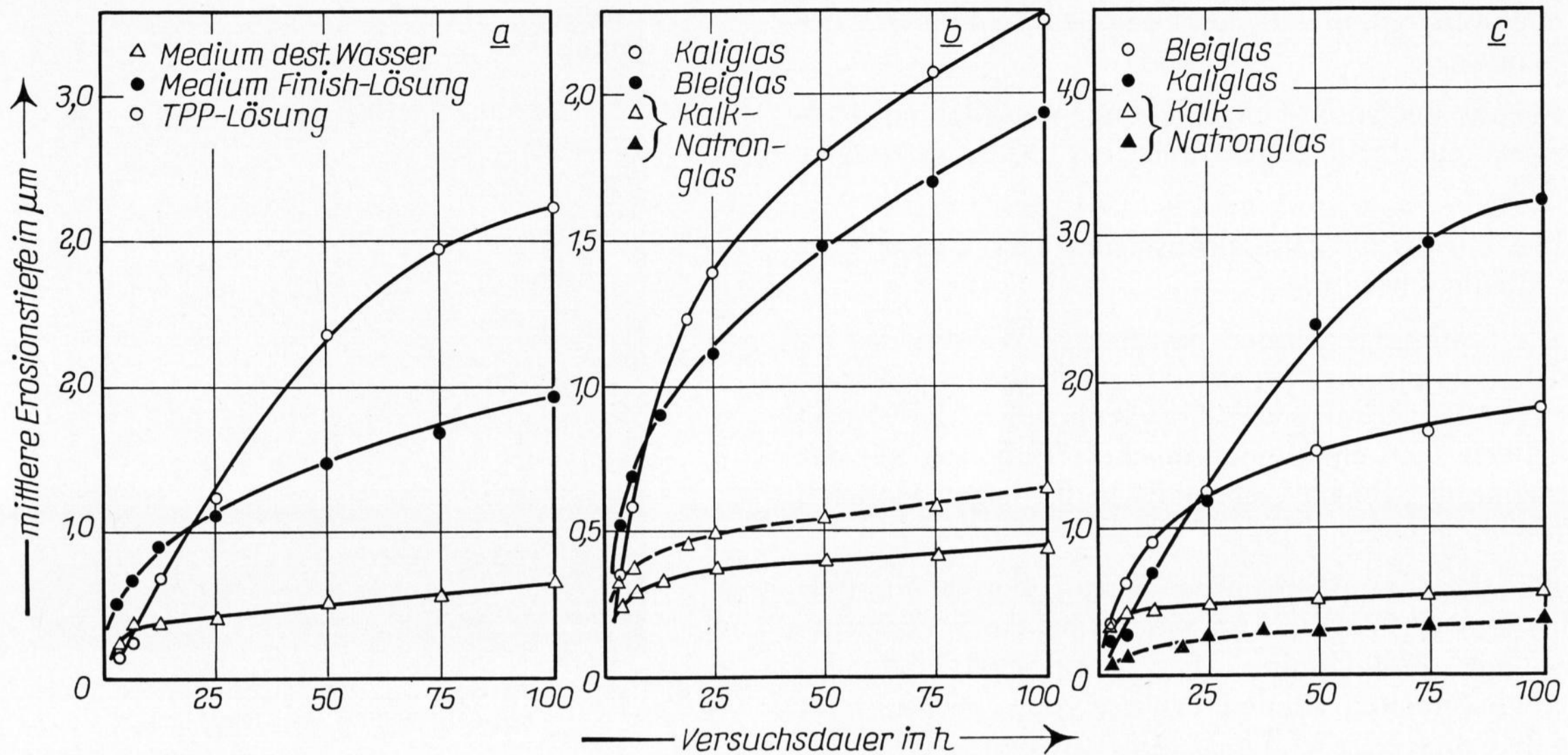
Die Geschwindigkeit, mit der die einzelnen Proben den Flüssigkeitsstrahl durchqueren, die Art des benutzten Spülmittels und die Glassorte fungieren bei dieser Darstellung als Parameter. Auf diese Weise entstand eine Reihe von Diagrammen, von denen hier nur die wichtigsten Bilder zur Diskussion aufgeführt werden können.

Wie Bild 5a zeigt, wird die Erosionstiefe mit ansteigender Behandlungsdauer immer größer. Dies ist bei

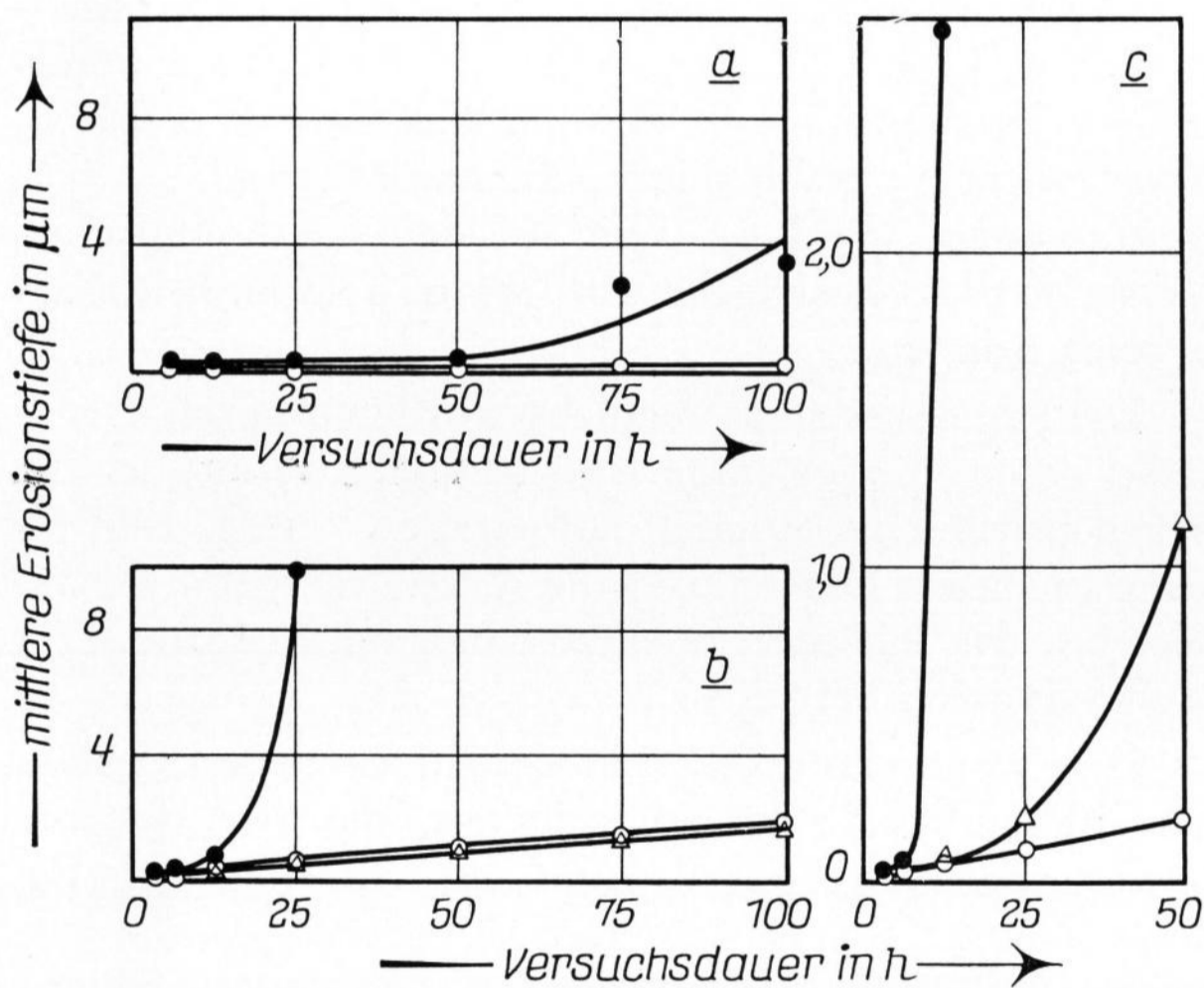


Bilder 5a bis c. Abhängigkeit der Erosionstiefe bei Bleiglas von der Versuchsdauer (Umdrehungsgeschwindigkeit (in m/s): \circ 17,3; \triangle 26,8; \bullet 36,4. $\varphi = 45^\circ$);

a) behandelt mit Wasser, b) behandelt mit 0,1%igem „Finish“, c) behandelt mit 0,1%igem TPP,



Bilder 6a bis c. Abhängigkeit der Erosionstiefe von der Versuchsdauer (Umdrehungsgeschwindigkeit $v = 45,5 \text{ m/s}$, $\varphi = 45^\circ$); a) Wirkung der Spülmittel auf Bleiglas, b) Verhalten verschiedener Gläser in 0,1%igem „Finish“, c) Verhalten verschiedener Gläser in 0,1%igem TPP.



Bilder 7a bis c. Abhängigkeit der Erosionstiefe von der Versuchsdauer (Umdrehungsgeschwindigkeit (in m/s): $\circ 21,6$; $\triangle 33,6$; $\bullet 45,5$, $\varphi = 0^\circ$);

- a) Bleiglas behandelt mit Wasser,
- b) Bleiglas behandelt mit 0,1%igem „Finish“,
- c) Bleiglas behandelt mit 0,1%igem TPP.

allen Versuchen festgestellt worden. Die Art des Anstieges zeigt jedoch wesentliche Unterschiede in Abhängigkeit von der Größe des Aufprallwinkels. Beim Neigungswinkel von 45° (Bild 5a) ergeben die Meßpunkte eine parabolische Kurve. Diese Kurvengestalt ist bei allen Versuchen mit dem Aufprallwinkel 45° gefunden worden. Die Abtragung erfolgt somit bei diesem Aufprallwinkel am Anfang relativ schnell, sie wird aber nach und nach verlangsamt und geht bei längerer Versuchsdauer in einen linearen Ast über.

Während bei dem Bild 5a zugrundeliegenden Versuch Wasser als Spülmittel verwendet wurde, sind in Bild 5b die entsprechenden Ergebnisse mit 0,1%igem „Finish“ dargestellt. Wie aus der Ordinate zu erkennen ist, wirkt „Finish“ stärker korrodierend als reines Wasser. Bild 5c zeigt die Wirkung von Tripolyphosphat. Dieses Spülmittel greift am stärksten an. Während bei

der Verwendung von reinem Wasser oder „Finish“ als Spülmittel die Abtragung um so stärker ist, je größer die Umfangsgeschwindigkeit der Proben ist, ist es beim TPP umgekehrt: bei größter Geschwindigkeit ist die Korrosion am schwächsten. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Abtragung von mechanischen und chemischen Faktoren abhängt. Bei chemischen Faktoren spielt die Verweilzeit der Spüllösung auf der Probe eine Rolle. Nun ist bei geringeren Geschwindigkeiten die Verweilzeit der Lösung auf der Probe länger als bei großen Geschwindigkeiten. Daraus geht auch hervor, daß beim TPP die chemische Wirkung stärker als der mechanische Einfluß ist, während bei reinem Wasser und „Finish“ die mechanischen Faktoren überwiegen.

Die abgestufte Wirksamkeit der verwendeten Spülmittel geht auch aus Bild 6a hervor. Bei längerer Versuchsdauer nimmt die Wirksamkeit von reinem Wasser über „Finish“ zu Tripolyphosphat eindeutig zu.

Schließlich ist die Stärke der Abtragung von der chemischen Zusammensetzung des Glases abhängig. Dies geht aus den Bildern 6b und c klar hervor. In Bild 6b handelt es sich um Versuche mit „Finish“, in Bild 6c um solche mit TPP. Bei der Verwendung von „Finish“ steigt die Anfälligkeit der Gläser in der Reihenfolge Kalk-Natronglas, Bleiglas, Kaliglas an. Im Tripolyphosphat ist dagegen Kaliglas resistenter als Bleiglas.

Verändert man nun den Einfallswinkel des Wasserstrahls von 45 auf 0° und wiederholt die Versuche, so zeigen die Kurven eine andere Gestalt. Aus den Bildern 7a bis c ist zu entnehmen, daß die Kurven nunmehr einen exponentiellen Verlauf zeigen. Die Abtragung steigt in der Anfangsperiode zögernd an. Ab einer bestimmten Versuchsdauer verläuft sie dagegen mit zunehmender Geschwindigkeit.

Die Ursachen für dieses verschiedenartige Verhalten sind nicht eindeutig. In Frage kommen die folgenden zwei Einflußfaktoren: Beim Aufprallwinkel $\varphi = 0^\circ$ ist die vertikale Aufprallgeschwindigkeitskomponente größer als bei $\varphi = 45^\circ$, da die Umfangsgeschwindigkeit ein Mehrfaches der Strahlgeschwindigkeit beträgt. Durch

die kleine Projektionsfläche, die bei $\varphi = 45^\circ$ die Glasplatten dem Flüssigkeitsstrahl bieten, treffen bei dieser Winkelstellung weniger Wassertropfen auf die Glasfläche auf als bei $\varphi = 0^\circ$. Der experimentelle Anstieg ist wohl dadurch bedingt, daß bei dieser Winkellage die mechanische Zerstörung stark an Einfluß gewinnt, während bei $\varphi = 45^\circ$ die Auslaugung noch eine gewisse Rolle spielt.

Im übrigen zeigen die Ergebnisse die gleiche Abhängigkeit von anderen Faktoren wie Umfangsgeschwindigkeit und Spülmittelart wie beim Aufprallwinkel von 45° .

Bei der hier benutzten Tropfenschlagvorrichtung ist durch die Anzahl der variablen Parameter die Anzahl der möglichen Kombinationen von Versuchsbedingungen sehr groß. Um eine derartige Apparatur völlig auszunutzen, brauchte man viel mehr Zeit als zur Verfügung stand. Der wichtige Parameter Temperatur ist z. B. gar nicht variiert worden.

Trotzdem lassen diese Versuche erkennen, daß der Einfluß von mechanischen Faktoren auf das Verhalten von Gläsern in Geschirrspülautomaten nicht vernachlässigt werden darf. Das Natriumtripolyphosphat ist ein besonders aggressives Mittel. Was die Resistenz der untersuchten Gläser anbelangt, haben die Tropfenschlagversuche eine andere Reihenfolge als die technologischen Untersuchungen gebracht. Bei den technologischen Versuchen haben sich die Bleigläser, bei den Tropfenschlagversuchen die Kalk-Natrongläser als am widerstandsfähigsten erwiesen.

Diese Diskrepanz läßt deutlich erkennen, daß man trotz vieler Arbeit auf diesem Gebiet noch weit davon entfernt ist, das Verhalten von Gläsern in Geschirrspülmaschinen bei gleichzeitiger Einwirkung von chemischen, thermischen und mechanischen Faktoren zu verstehen.

3. Zusammenfassung

Nach der Einführung von Geschirrspülautomaten im Haushalt hat sich gezeigt, daß Gläser, auf diese Weise gereinigt, nach einer bestimmten Anzahl von Reinigungszyklen trübe Stellen, Risse und Verkratzungen an der Oberfläche zeigten und dadurch unbrauchbar wurden.

Um den Ursachen für diese Schäden auf die Spur zu kommen, wurden Gemeinschaftsversuche technologischer Art in Gang gesetzt, an denen die Hersteller der Maschinen, der Spülmittel und der Gläser beteiligt waren. Verschiedene Glasarten wurden mit unterschiedlichen Automaten, verschiedenen Spülmitteln und nach einem einheitlichen Plan für eine bestimmte Anzahl von Spülzyklen behandelt.

Eine einheitliche Auswertung aller Versuchsergebnisse zeigte, daß Kaligläser am stärksten, Kalk-Natrongläser weniger und die bleihaltigen Gläser am wenigsten angegriffen werden. Im Bereich der Wölbung eines Hohlgläserzeugnisses war die Konzentration der Schäden am größten. Die Trübungen des Glases waren auf die Außenoberfläche beschränkt. Maschinengefertigtes Glas schien widerstandsfähiger als mundgeblasenes. Der Einfluß von thermischen Spannungen im Glas war nicht eindeutig festzustellen.

An Glasplättchen verschiedener Zusammensetzung wurden anschließend Laborversuche mit einer für diese Zwecke gebauten Versuchsanlage durchgeführt. Dadurch war es möglich, die Wirkung verschiedener Faktoren thermischer, chemischer und mechanischer Art getrennt zu untersuchen. Die Ergebnisse dieser Versuche zeigten die Temperatur als den wichtigsten Faktor, ohne dessen Einfluß durch keine Verschärfung der chemischen oder mechanischen Faktoren in tragbarer Zeit sichtbare und meßbare Effekte hervorgerufen werden konnten. Zunächst ist die Wirkung von chemischen Faktoren in Erscheinung getreten. Bei steigender mechanischer Belastung wurde jedoch der chemische Einfluß in den Hintergrund gedrängt. Der Einfluß verschiedener chemischer Reinigungskomponenten war eindeutig. Polyphosphate sind besonders aggressiv. Was die chemische Zusammensetzung der Gläser anbelangt, haben die Laborversuche eine andere Reihenfolge als die technologischen Untersuchungen ergeben. Dort zeigten die Bleigläser, hier die Kalk-Natrongläser die größte Resistenz. Auch die Beschaffenheit der Ausgangsoberfläche des Glases dürfte nicht ohne Einfluß sein.

Obwohl diese Untersuchungen im ganzen betrachtet kein einheitliches Bild über das Verhalten von Gläsern unter kombinierter Wirkung von thermischen, chemischen und mechanischen Faktoren ergeben haben, waren doch viele Detailkenntnisse für alle Beteiligten sehr wertvoll und nützlich bei Beseitigung von Mängeln, sei es bei den Maschinen, den Spülmitteln oder beim Glas. Das Verhalten von Gläsern in Geschirrspülautomaten stellt heute vom praktischen Standpunkt aus betrachtet kein gravierendes Problem mehr dar.

An dieser Stelle sei den beteiligten Firmen gedankt, daß sie die Ergebnisse ihrer Versuche für eine einheitliche Auswertung zur Verfügung gestellt haben. Ein Dank gebührt weiterhin dem Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie der RWTH Aachen (Leiter Dr.-Ing. W. G. Buchard) für die EMI- und REM-Aufnahmen und vor allem der Arbeitsgemeinschaft Industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AIF), Köln, sowie der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt (Main), für die Bereitstellung der Mittel.

4. Literatur

- [1] The chemical durability of glass. Ed. by Internat. Comm. on Glass. Charleroi 1965. [Ref. Glastechn. Ber. 39 (1966) S. 436.]
- [2] Žagar, L. und Schillmöller, A.: Über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Wasserauslaugung von Glasoberflächen. Glastechn. Ber. 33 (1960) S. 109 – 116.
- [3] 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.
- [4] Žagar, L.; Lüneberg, H. und Boymanns, G.: Über die Auslaugbarkeit einiger strontiumhaltiger Gläser mit der modifizierten „Soxhlet-Apparatur“. Glastechn. Ber. 42 (1969) S. 81 – 83.
- [5] Forman, W.: Glass submersibles. AIAA-Paper No. 68 – 478. 1968.
- [6] Groves, D.: Ocean materials. Naval Engrs. J. (1968) S. 185 – 203.
- [7] Ebner, H.: Konstruktive Probleme ozeanographischer Forschung. Köln, Opladen: Westdt. Verl. 1969.
- [8] Hoff, G. und Langbein, G.: Regen-Erosion bei Gläsern. Vortrag vor d. FA I der DGG am 21. 4. 1966. [Ref. Glastechn. Ber. 39 (1966) S. 553.]

- [9] Schönbrunn, G. und Schulmeister, R.: Über die Zerstörung von Glas durch Kavitation. *Glastechn. Ber.* **40** (1967) S. 298 – 304.
- [10] Nowotny, H.: Erosionsprüfung metallischer Werkstoffe. In: Siebel, E. und Ludwig, N. (Hrsg.): *Handbuch der Werkstoffprüfung*. Bd. 2: Die Prüfung der metallischen Werkstoffe. Berlin, Heidelberg, New York: Springer 1955. S. 601 – 624.
- [11] Erdmann-Jesnitzer, F. und Laschimke, R.: Untersuchungen zur hydromechanischen Beanspruchung bei Tropfenschlag. *Arch. Eisenhüttenwes.* **37** (1966) S. 997 bis 1012.
- [12] Erdmann-Jesnitzer, F. und Borbe, P. C.: Metallographische Untersuchungen zum Beginn der Zerstörung metallischer Werkstoffe durch Kavitation in Wasser von 50 bis 55 °C. *Arch. Eisenhüttenwes.* **38** (1967) S. 63 – 75.
- [13] Hoff, G. und Langbein, G.: Regen-Erosion von Kunststoffen. *Kunststoffe* **56** (1966) S. 2 – 6.
- [14] First and Second Meersburg conference on rain erosion and allied phenomena. Meersburg, 1965 and 1967.
- [15] Altenschöpfer, T.: Das Verhalten von Glas beim maschinellen Geschirrspülen. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **69** (1967) S. 182 – 188.
- [16] Simmingsköld, B.: Investigations of surface damage to glass in domestic dishwasher machines. Glass Research Institute, Växjö (Schweden), Rep. No. 917, 1969.
- [17] Trier, W. und Schwiete, H.-E.: Auflichtelektronenmikroskopische Aufnahmen von in Haushaltsgeschirrspülmaschinen entstandenen Glasoberflächenschäden. *Glastechn. Ber.* **42** (1969) S. 424 – 427.
- [18] Lohmeyer, S.: Über das Verhalten von Trinkgläsern in einem Testspülstand. *Glastechn. Ber.* **43** (1970) S. 101 bis 115.
- [19] Altenschöpfer, T.: Gläser in der Geschirrspülmaschine. T. 1 und 2. *Fette, Seifen, Anstrichmittel* **73** (1971) S. 613 – 622; **74** (1972) S. 36 – 48.
- [20] Symposium sur les problèmes verre — détergents — lavevaseille. Brüssel und Charleroi, 29. und 30. April 1971.
- [21] Kröger, C. und Sörström, L.: Dampfdruck von Silicatgläsern und deren Bestandteilen. *Glastechn. Ber.* **38** (1965) S. 313 – 322.
- [22] Riedel, L.: Einige Beobachtungen zur Borsäureverdampfung. Vortrag vor d. FA III der DGG am 24. 3. 1960. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 198.]

76R0444