

gab hat, ist noch von dem Mechanismus des weiteren Schlierenschwundes, also den hier entwickelten Gesichtspunkten, abhängig, woran Bild 20 erinnern soll.

Mit diesen Nachweisen ist der unmittelbare Anschluß an die betriebstechnischen Erfahrungen gefunden und damit die notwendige Beachtung der Oberflächenspannung als eines wichtigen, aber vernachlässigten Faktors für Schmelzvorgänge gekennzeichnet. Das gilt zugleich für Mischvorgänge in Flüssigkeiten, namentlich zäher, überhaupt, für die das Glas hier dank seiner Trägheit nach Art von Zeitlupenaufnahmen Modell gestanden hat.

Anhang.

Aus dem Verhalten schlierigen Glases, wie es sich von den Grenzflächenkräften herleitet, sind mancherlei Schlußfolgerungen zu ziehen, die für betriebstechnische Vorgänge von Bedeutung sind und für die sich Beispiele beibringen lassen, aus deren Fülle hervorgeht, wie einschneidend die Grenzflächenkräfte an schmelztechnischen Vorgängen beteiligt sind:

In der an ruhender Glasschmelze u. U. auftretenden beharrlichen Zellenstruktur ist der Grund zu erblicken für die Schwierigkeiten, die dem Schlierenschwund entgegenstehen.

Scherben, wie überhaupt von der Umgebung abweichende Bereiche der Glasschmelze, verteilen sich darin um so leichter, rascher und gründlicher, je geringer ihre Oberflächenspannung im Vergleich zur Hauptmasse ist. Demzufolge vollzieht sich der Schlierenschwund in einer Glasschmelze, deren mittlere Zähigkeit größer ist, wie schon früher erwiesen, u. U. rascher, als in einer solchen mit geringerer Zähigkeit.

Der tiefere Sinn für das Zerkleinern der Scherben liegt in der größeren spezifischen Oberfläche, die sie als Schmelzbestandteil darbieten. Ihre Einmischung in das Gemenge — auch in das Brikkett — nimmt bereits die Arbeitsleistung vorweg, die sonst von Grenzflächenkräften bewerkstelligt werden müßte.

Das „Flimmern“ von Glaserzeugnissen als bekannter Homogenitätsfehler kann mit der Art der Verteilung der Schmelzbestandteile zusammenhängen und diese mit der Betätigung von Grenzflächenkräften.

Das unterschiedliche Verhalten bestimmter Komponenten in der Glasschmelze hinsichtlich ihrer Verteilung in der Schmelzmasse (abgesehen von Al_2O_3 -haltigen Einschlüssen z. B. die Trägheit, mit welcher an MgO angereichertes Glas sich im Durchsatz verhält) ist als Folge der gesteigerten Oberflächenspannung anzusprechen.

Das unterschiedliche Verhalten von Schlierenbildungen feuerfester Massen¹⁰⁾ ist bestimmt auch nicht unabhängig von dem sich durch Oberflächenkräfte einspielenden Verteilungstrieb in der Schmelze.

Entmischungsvorgänge im Gemenge können dann von nachteiliger Wirkung sein, wenn die Entmischung eine Trennung in einen größeren Teil mit der kleineren und einen kleineren Teil mit der größeren Oberflächenspannung herbeiführen. Sie werden sich dann als harmloser erweisen, wenn auf die Schmelze der ausgemischten Teile die geringere Oberflächenspannung entfällt.

Das verschiedene Verhalten von Hafens- und Wanneninhalten, die auf anderes Glas umgestellt werden (z. B. grünes \cong gelbes Flaschenglas), je nach der Richtung, in welcher die Umstellung erfolgt, läßt die Deutung zu, daß hieran eine Auswirkung der Verteilungsform in Abhängigkeit von Grenzflächenkräften beteiligt ist. — Dasselbe gilt für Veränderungen in der Beschaffenheit der Rohstoffe und Gemenge z. B. in Abhängigkeit von schwankendem Feuchtigkeitsgehalt.

Unter dem Einfluß der Ofenatmosphäre wird der Oberfläche sulfathaltiger Schmelzen SO_3 entzogen und dadurch ihre Oberflächenspannung beträchtlich heraufgesetzt. Indem sie dadurch anderen Teilen der Schmelze, die noch über eine geringe Oberflächenspannung verfügen, nach dem Einhüllungsprinzip den Platz räumen und neuem Glas zum Durchbruch verhelfen muß, findet ein ständiger Substanzwechsel an der Oberfläche durch ihre Beheizung statt, in dem vielleicht auch der Grund für die festgestellte Tatsache zu erblicken ist, daß ein so großer Teil an SO_3 lediglich durch die Oberfläche abwandert¹¹⁾. — Entsprechendes dürfte für die Verdampfung von Alkali gelten.

Die Betätigung der Grenzflächenkräfte in der Schmelze kann — da sie bis in die Abmessungen des Feinbaues erfolgt — nicht ohne Einfluß auf diesen sein und in ihm unter Mitwirkung hydrodynamisch verzerrender Reckung die Fadenform zur besonderen Geltung bringen. (15 937)

¹⁰⁾ M. THOMAS, Glastechn. Ber., 20 (1942), H. 9, S. 258–262.

¹¹⁾ H. JEBSEN-MARWEDEL, Sprechsaal Keramik usw., 75 (1942), Nr. 13/14, S. 120–125. (Ref. Glastechn. Ber., 20 (1942), S. 353.)

DK 620.192.41 : 666.1.016.2 : 666.17 (045)

Ueber das Kristallisationsvermögen technischer Gläser.

Von H. KALSING, R. SCHMIDT und M. THOMAS.

(Mitteilung aus dem Glaswerk Weißwasser (Oberlausitz) der OSRAM G. M. B. H., K.-G.)

(Eingegangen am 29. März 1943.)

I.

Bei dem Uebergang der Glasherstellung von Handarbeit auf Maschinenarbeit in den letzten Jahrzehnten mußte man in zahlreichen Fällen die bisherigen für die Handarbeit geeigneten Gläser verlassen und neue Gläser für die Maschinenarbeit einführen. Die Hauptschwierigkeit, welche die alten Gläser für die Maschinenarbeit boten, war eine zu starke Entglasungsneigung, d. h. zu starke Bildung von Kristallen.

Der Grund für das Auftreten von Kristallen bei der Maschinenarbeit liegt darin, daß bei den meisten Maschinen Temperaturen, die das von Hand gearbeitete Glas relativ schnell durchläuft, langsam durchschritten werden. Manche Maschinen, beispielsweise Tafelglasziehmaschinen und Röhrenziehmaschinen, die aus dem Spiegel des Glases nach oben ziehen, oder solche, die aus dem Boden des Glasbehälters nach unten ziehen (Vello-Verfahren), gehen von kälterem Glas aus als der Handglasmacher; es muß also im Gegensatz zur Handarbeit ein größerer Posten Glas längere Zeit auf tieferer Temperatur als bei der Handarbeit gehalten werden. Bei anderen Verfahren hat das Glas beim Stehen an kälteren Stellen, wie z. B. in den Ecken von Vorwannen usw., Gelegenheit zur

Kristallisation. Sehr groß ist die Kristallisationsgefahr bei Röhrenziehverfahren mit einem Dorn oder aus einem Hohlzylinder heraus. Bei diesen Verfahren hat das Glas, namentlich am kalten Ende des Leitkörpers, den es mit etwa 700° bis 800°C verläßt, besonders gute Gelegenheit zur Kristallisation insofern, als das unmittelbar an dem Leitkörper für Tage und Monate hindurch festhaftende Glas vollständig kristallisieren und das langsam darüber laufende Glas mit Kristallen infizieren kann.

Die Kristallisation der Gläser hat bei mehreren der genannten maschinellen Verfahren ganz beträchtliche Schwierigkeiten gemacht. Besonders unangenehm waren die Schwierigkeiten dann, wenn das vorliegende Glas bezüglich seiner Entglasung gerade an der Grenze stand. Man hatte dann den Zustand, daß man eine Zeit lang einwandfrei produzierte, daß aber bei der geringsten, natürlich unbeabsichtigten, Aenderung Kristallisation auftrat, deren man sich dann manchmal für Wochen und Monate kaum erwehren konnte. Die Kristallisation war bei den verschiedenen Glasarten auf die Dauer natürlich nur durch Aenderung der Glaszusammensetzung mit Erfolg zu bekämpfen. Die Umstellung der Gläser war am einfachsten bei jenen Verfahren, bei denen die Maschine

an sich nicht so sehr hohe Kristallisationsgefahr mit sich brachte, oder wo man nicht so hohe Anforderungen an bestimmte Glaseigenschaften stellen mußte. So ist von nennenswerten Schwierigkeiten durch Kristallisation bei Speisern wenig bekannt geworden. Erheblich größeres Kopferbrechen hat die Kristallisationsgefahr bei der Tafelglasherstellung gemacht. Relativ große Schwierigkeiten waren auch mit der Herstellung von Rohr für die Elektrotechnik verbunden, insbesondere nach dem kristallisationsempfindlichen Danner-Verfahren. Die Schwierigkeiten lagen vor allem darin, daß man in der Zusammensetzung der Gläser wegen der gleichzeitigen weiteren Anforderungen (Isolationsvermögen, Ausdehnungskoeffizient, genügende Weichheit wegen maschineller Weiterverarbeitung) relativ wenig frei war.

Infolge begreiflicher Zurückhaltung der Glashütten ist wenig über diese Nöte im Schrifttum in konkreter Form gesagt worden. Diese Schwierigkeiten fanden lediglich ihren Ausfluß in verschiedenen Arbeiten, in denen Verfahren zur Messung des Kristallisationsvermögens¹⁾ angegeben waren, sowie in Arbeiten über den Einfluß einiger Glasbildner auf das Kristallisationsvermögen²⁾. Namentlich wurden im System der Natron-Kalkgläser die kristallisationsgünstigsten Glasegebiete festgestellt³⁾, ferner wurde der Einfluß von Tonerde⁴⁾ und Magnesia⁵⁾ auf die Glaslinie der kristallisationsgünstigsten Natron-Kalkgläser gemessen. Diese Arbeiten ergaben recht brauchbare Resultate insbesondere für die Fourcault-Glaserzeugung und für die maschinelle Verarbeitung von Natron-Kalkgläsern. Wegen dieser bisherigen Beschränkung in der Literatur auf Natron-Kalkgläser mit Zusätzen an Tonerde

und Magnesia schien es uns zweckmäßig, aus umfangreichem Material, das sich im Laufe der Jahre bei uns über sehr verschiedene Glasarten angesammelt hatte, einiges allgemein Wissenswertes zu bringen.

II.

Um zunächst einen Ueberblick darüber zu geben, welchen Grad an Entglasungsfestigkeit die einzelnen maschinellen Verarbeitungsverfahren verlangen, sind im folgenden einige Beispiele mit den Kristallisationskurven der in Frage kommenden Gläser angegeben.

Das Kristallisationsvermögen wurde hierbei in der Art gemessen, daß man kleine Proben von Glas aus der Hütte mehrere Stunden — 5 Stunden erwiesen sich für die meisten schwer kristallisierenden Gläser als praktisch; je nach Kristallisationsneigung des Glases war es erforderlich, in Einzelfällen die Zeit stark herab-, bzw. bis zu mehreren Tagen heraufzusetzen — jeweils bei den verschiedenen Temperaturen hielt, und daß man die Größe der Kristalle mikroskopisch maß und die Zahl der Kristalle auf den Quadratmillimeter im Mikroskop feststellte. Aus Größe der Kristalle und Zeit wurde die Kristallisationsgeschwindigkeit in $\mu/\text{Min. (KG)}$ errechnet.

Wir sind uns hierbei darüber klar, daß diese Kristallisationsgeschwindigkeit keine von der Zeit unabhängige Konstante ist; vielmehr stellten wir wiederholt fest, daß die so errechnete Kristallisationsgeschwindigkeit, wahrscheinlich infolge Verarmung um die Kristalle herum, bei starker Verlängerung der Zeiten etwas abnimmt. Wir sind uns ferner dabei bewußt, daß wir vielfach eine relativ hohe Kristallisation feststellen insofern, als die Randpartien von Gläsern meistens stärker entglasen als das Innere. Wir halten aber gerade diese Art der Messung für Betriebszwecke für durchaus richtig, da praktisch ja meistens die von den Randpartien herrührende starke Kristallisation stört.

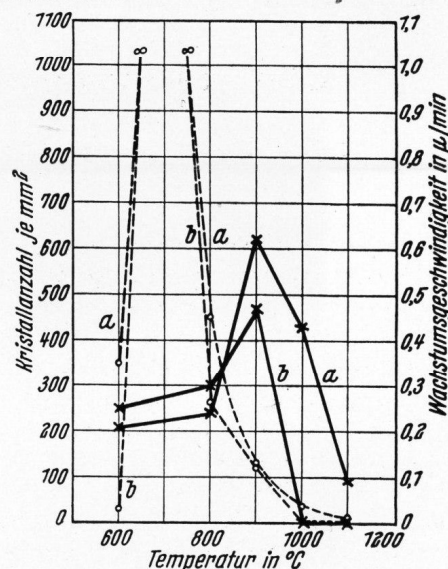


Bild 1. Kristallisationsdaten von zwei Wannenholzgläsern a) für Handbetrieb geeignet, für Speiserbetrieb ungeeignet. b) für Speiserbetrieb geeignet.

Bild 1 zeigt die Kristallisationseigenschaften in dieser Weise gemessener Natron-Kalkgläser. In diesem wie in allen folgenden Bildern stellen die ausgezogenen Kurven die Kristallisationsgeschwindigkeit, die gestrichelten Kurven die Keimzahl dar. Gegenübergestellt sind die Werte für ein von Hand zu verarbeitendes und ein einwandfrei mit Speiser zu verarbeitendes Wannenholglas, das aus dem ersten Glas durch Einführung

1) ZSCHIMMER, E. u. A. DIETZEL: „Die Temperatur-Zeit-Kurven der sichtbaren Entglasung bei Spiegelglas“. Sprechsaal Keramik usw., 60 (1927), Nr. 7—12. (Ref. Glastechn. Ber., 5 (1927/28), S. 378.)

ZSCHIMMER, E.: „Die Kristallisationsgeschwindigkeit der Natron-Kalk-Silikat-Gläser“. (Glastechn. Ber., 6 (1928/29), S. 572—579.)

DIETZEL, A.: „Die Kristallisationsgeschwindigkeit der technischen Natron-Kalk-Silikatgläser“, Sprechsaal Keramik usw., 62 (1929), Nr. 28—36; dass. Diss. T. H. Karlsruhe 1929. (Ref. Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 388 u. 518.)

Gesamtdarstellung der Entglasungsfrage mit eingehendem Schriftumsnachweis geben ferner:

JEBSEN-MARWEDEL, H.: „Glastechnische Fabrikationsfehler“. Berlin: J. Springer 1936, S. 144—171: „Kristalle im Glas (Entglasung)“.

EITEL, W., M. PIRANI, K. SCHEEL: „Glastechnische Tabellen“. Berlin: J. Springer 1932, S. 612—626: „Entglasung“.

2) Zusammenfassende Darstellung hierüber s. MÜHLIG, J. M.: „Die Glaszusammensetzung von Fourcaultglas“. Glastechn. Ber., 12 (1934), S. 45—50. — BOWEN, N. L.: „Devitrification of glass“. J. Amer. Ceram. Soc., 2 (1919), S. 261—278.

3) Die unter 1) angegebenen Arbeiten, ferner besonders: MOREY, G. W.: „The devitrification of soda-lime-silica-glasses“. J. Amer. Ceram. Soc., 13 (1930), S. 683—713. (Ref. Glastechn. Ber., 9 (1931), S. 168.)

4) MÜLLENSIEFEN, W., u. E. ZSCHIMMER: „Ueber den Einfluß der Tonerde auf die Entglasungskonstanten der Natron-Kalk-Silikatgläser“. Glastechn. Ber., 9 (1931), S. 280—307, sowie Inaug.-Diss. T. H. Karlsruhe 1930. — MOREY, G. W.: „The effect of alumina on the devitrification of a soda-lime-silica-glass“. J. Amer. Ceram. Soc., 13 (1930), S. 718—724. (Ref. Glastechn. Ber., 9 (1931), S. 169.) — KITAIGORODSKI, J. J.: „A study of devitrification of glass“. J. Soc. Glass Technol., 13 (1929), S. 219—229. (Ref. Glastechn. Ber., 7 (1929/30), S. 519 ff.)

5) MOREY, G. W.: „The effect of magnesia on the devitrification of a soda-lime-silica-glass“. J. Amer. Ceram. Soc., 13 (1930), S. 714—717. (Ref. Glastechn. Ber., 9 (1931), S. 168 bis 169.) — DIETZEL, A.: „Der Einfluß der Magnesia auf die Entglasungskonstanten von Natron-Kalkgläsern“. Glastechn. Ber., 19 (1941), S. 43—46.

eines Tonerdegehaltes von 0,8% gewonnen worden war. Das ursprüngliche Glas für die Handverarbeitung hatte bei der Einführung der Speiser beträchtliche Kristallisationsschwierigkeiten gemacht. Zwischen den beiden Kristallisationskurven des Bildes 1 liegt demnach im vorliegenden Fall die Grenze, bis zu der sich Gläser mit Speisern gerade noch verarbeiten lassen. Das günstige Verhalten des tonerdehaltigen Glases wird vor allem darauf beruhen, daß es bis herab zu 1000° C kristallisationsfest ist.

Bild 2a zeigt die Kristallisationseigenschaften eines von Hand gearbeiteten Tafelglases von der Art, wie sie bei der Einführung maschineller Verarbeitung beträchtliche Schwierigkeiten machten. In Gegenüberstellung enthält Bild 2b das mittlere Kristallisationsvermögen von vier Fourcaultgläsern.

Aehnliche Kristallisationsdaten wie für die aus der Glasoberfläche gezogenen Tafelgläser sollten auch für die

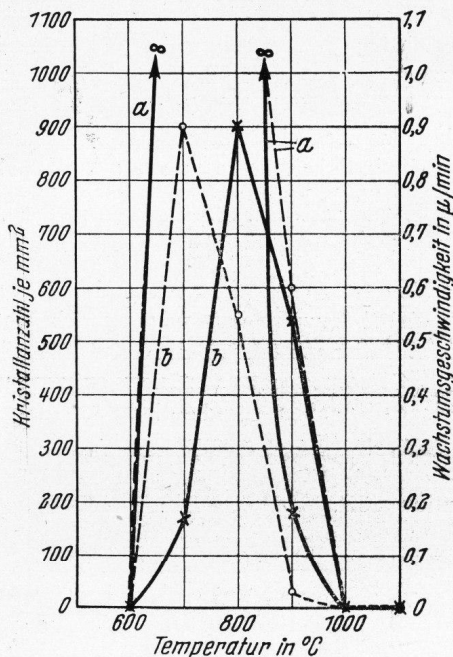


Bild 2. Kristallisationsdaten von Tafelgläsern.
a) mundeblasen,
b) mit der Fourcault-Maschine gezogen (Mittel aus 4 Fourcault-Gläsern).

aus der Oberfläche gezogenen Röhrgläser maßgebend sein. Bild 3 zeigt das Kristallisationsverhalten eines maschinell aus der Oberfläche gezogenen einwandfreien Apparateglases. Ein Beispiel für ein nach diesem Verfahren wegen Entglasung nicht ziehbares Röhrglas liegt uns nicht vor; es ist uns aber bekannt geworden, daß Hartgläser mit erheblich größerem Kristallisations-

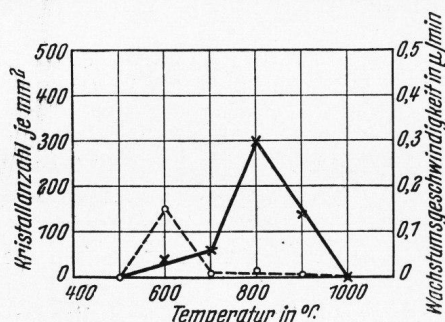


Bild 3. Kristallisationsdaten eines aus der Glasoberfläche nach oben gezogenen Röhrglases.

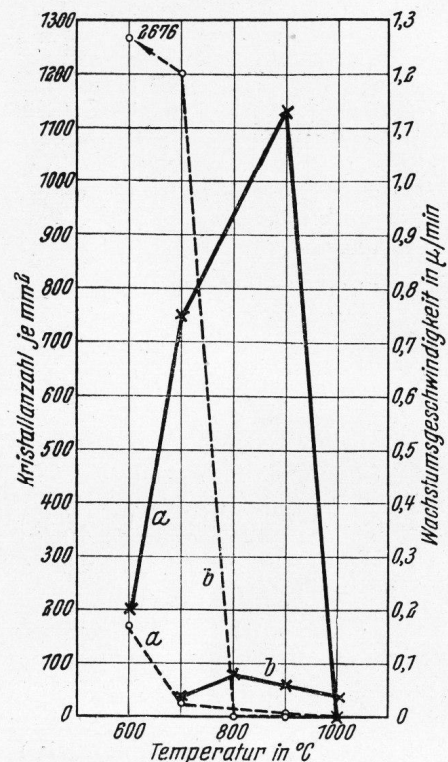


Bild 4. Kristallisationsdaten zweier Röhrgläser
a) für Danner-Maschine ungeeignet,
b) für Danner-Maschine geeignet.

vermögen als das in Bild 3 aufgeführte Glas einwandfrei aus der Glasoberfläche nach oben zu Röhren gezogen werden.

Geringere Kristallisationsneigung setzen u. E. Röhrenziehmaschinen mit einem Leitorgan voraus. Bild 4b gibt das Kristallisationsvermögen eines auf der Danner-Maschine einwandfrei verarbeitbaren hochbleihaltigen Glases (Zusammensetzung Tafel 1a). Zu bemerken ist, daß auch bei diesem bleireichen Glas trotz seiner sehr geringen Kristallisationsgeschwindigkeit gelegentlich einmal einige Kristalle, und zwar offensichtlich Bleisilikatkristalle, namentlich bei der Herstellung von Stäben an der Achse der Stäbe beobachtet werden. Bild 4a gibt das Kristallisationsvermögen eines Glases, das sich bei einem praktischen Versuch wegen Kieselsäureausscheidung als absolut unbrauchbar erwies (Zusammensetzung Tafel 1b). Die Kristallisationsgeschwindigkeit dieses Glases ist relativ hoch. Zwischen diesen beiden Gläsern liegt also das Kristallisationsvermögen der Gläser, die sich noch gerade auf der Danner-Maschine ziehen lassen.

Tafel 1.
Zusammensetzung von Röhrgläsern.

| | a) für die Danner- maschine geeignet | b) für die Danner- maschine ungeeignet |
|--------------------------------|---|---|
| SiO ₂ | 55,2% | 67,1% |
| Al ₂ O ₃ | — | 0,5% |
| B ₂ O ₃ | — | 2,0% |
| Na ₂ O | 4,3% | 7,5% |
| K ₂ O | 8,3% | 8,2% |
| BaO | — | 12,5% |
| ZnO | — | 1,0% |
| PbO | 32,2% | — |
| F ₂ | — | 2,0% |

III.

Wegen der besonderen Schwierigkeiten, denen die maschinelle Herstellung von Röhren durch Entglasung ausgesetzt ist, geben wir im folgenden eine Uebersicht

über einige typische Röhren-Gerätegläser, und zwar von sehr weichen Thüringer Apparategläsern ausgehend bis zu den härtesten Gerätegläsern (Tafel 2).

Die bekannte Entglasungs-festigkeit der verschiedenen Thüringer Apparategläser kommt auch bei der vorliegen-den Untersuchung recht gut her-aus. Gläser dieser Art, insbe-sondere solche mit kleinen Bor-säurezusätzen, werden ja auch im großen Maßstab auf Danner-Maschinen verarbeitet. Das in der nächsten Spalte aufgeführte Glühlampenkolbenglas, welches sich durch sehr geringe Kristal-lisationsgeschwindigkeiten aus-zeichnet, wird in ähnlicher Zu-sammensetzung gleichfalls mit Danner-Maschinen zu Röhren verarbeitet. Ein etwas größeres Kristallisationsvermögen zeigt das Normalthermometerglas 16III. Unter den in der folgenden Gruppe aufgeführten sauren Borosilikatgläsern mit 64—80% SiO₂ zeichnen sich das kiesel-säureärmste Glas 1447 III durch hohe Entglasungsfestigkeit, das kiesel-säurereichste Glas, das Pyrexglas, durch starke Kristalli-sation (alles dieses bei relativ tiefer Temperatur) aus. Es leuch-tet ein, daß bei diesen Glasarten, bei denen sich durchweg Kiesel-säurekristalle ausscheiden, die Gläser geringen SiO₂-Gehaltes bezüglich der Entglasung gün-stiger liegen als Gläser hohen Kiesel-säuregehaltes. Die anderen Gläser dieser Gruppe zeigen mittlere Entglasungsfestigkeit, unter sich unterscheiden sie sich stark in der Temperatur der Entglasung und den gemessenen Kristallisationsdaten; ihre Zu-sammensetzungen sind zu ver-schieden, um allgemeinere Ge-sichtspunkte zu gewinnen.

Die in der letzten Gruppe aufgeführten basischen Hartglä-ser weisen stärkere Kristalli-sationsneigung insbesondere bei tiefer Temperatur auf. Wie nach dem hohen Tonerdegehalt des Supremaxglases und dem hohen Kalkgehalt des Glases für Glas-fasern schon zu vermuten, schei-den sich bei diesen Gläsern Mullit bzw. Wollastonit aus. Das für Glasfasern verwandte Glas ist nur vergleichshalber hierher

Tafel 2. Kristallisationsdaten von Gerätegläsern.

| Glasart | Leicht-schmelzbares Thüringer Apparateglas | Mittelhartes Thüringer Apparateglas | Mittelhartes Thüringer Apparateglas | Mittelhartes Thüringer Apparateglas mit hohem BaO-Gehalt | Glühlampen-glas für maschinelle Herstellung | Normal-thermometer-glas 16 III | Molybdän-Einschmelzglas 1447 III | Geräteglas 2877 III | Durosilglas (Nachschmelze nach J. Soc. Glass Technol., 10 (1926), S. 347) | Duranglas Schott & Gen. (Bäckschüssel) | Pyrexglas Corning Glass Works, Corning (USA) (1937) | Supremaxglas 1565 III Schott & Gen. | Glasfaser (Mittel aus 4 gleichartigen Erzeugnissen) | | |
|-------------------------------|--|---|-------------------------------------|--|---|---------------------------------------|----------------------------------|---------------------|---|--|---|-------------------------------------|---|-------|-------|
| Zusammensetzung | SiO ₂ | 70,0 | 68,6 | 62,6 | 70,3 | 67,5 | 64,64 | 75,55 | 72,4 | 73,78 | 80,8 | 55,34 | 50,2% | | |
| | Al ₂ O ₃ | 3,3 | 3,3 | 4,3 | 1,4 | 2,5 | 4,87 | 5,04 | 4,4 | 4,09 | 2,3 | 22,87 | 13,3% | | |
| | F ₂ O ₃ | 0,2 | — | — | — | — | 0,18 | 0,10 | — | 0,07 | 0,2 | 0,13 | — | | |
| | B ₂ O ₃ | — | 3,2 | 1,9 | — | 2,0 | 10,92 | 8,98 | 12,7 | 13,39 | 12,0 | 7,42 | 14,1% | | |
| | As ₂ O ₃ | — | — | — | — | — | 0,15 | — | — | — | 0,2 | — | — | | |
| | MgO | — | — | — | 3,4 | — | 0,18 | — | — | 0,2 | 0,21 | 8,54 | 4,4% | | |
| | CaO | 6,3 | — | 7,1 | 5,5 | — | 0,51 | — | 0,44 | 0,5 | 0,30 | 4,72 | 15,9% | | |
| | ZnO | — | — | — | — | 7,0 | — | — | — | 3,3 | — | — | — | — | |
| | BaO | — | — | 7,9 | 2,0 | — | — | — | 3,76 | 5,2 | 3,08 | — | 0,61 | 0,5% | |
| | Na ₂ O | 14,0 | — | 10,2 | 16,4 | — | 14,0 | 7,42 | 5,15 | — | 4,63 | — | 0,38 | 1,3% | |
| K ₂ O | 6,2 | 5,3 | 6,0 | 1,0 | — | — | 0,35 | 1,22 | 1,3 | 0,24 | 0,1 | — | 0,3% | | |
| Kristallisationseigenschaften | °C | a) Kristallisations-geschwindigkeit "/min | b) Kristall-anzahl /mm ² | a) KG | b) KZ | a) KG | b) KZ | a) KG | b) KZ | a) KG | b) KZ | a) KG | b) KZ | a) KG | b) KZ |
| | 500 | 0,01 | 410 | 0 | 0 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 600 | 0,03 | 130 | 0,07 | 85 | 0,26 | 110 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 700 | 0,20 | 32 | 0,11 | 31 | 0,29 | 155 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| | 800 | 0,03 | 11 | 0,09 | 4 | 0,31 | 100 | 0 | 0,06 | 0,19 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 900 | 0 | 0 | 0,05 | 2 | 0,50 | 1 | 0,04 | 0,08 | 0,52 | ∞ | 0,05 | 2900 | 0,03 | 1250 |
| | 1000 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,09 | 0,25 | 0,87 | 0,36 | 0,13 | 440 | 0,62 | 100 |
| | 1100 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | — | 0,04 | 0,36 | 2,76 | 0 | 0,48 | 135 | 0,67 | 35 |
| | 1200 | — | — | — | — | — | — | 0,3 | 0,67 | 0,1 | 0 | 0,20 | 3 | 0,50 | 3 |
| | 1300 | — | — | — | — | — | — | 0 | 1,37 | 8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 1400 | — | — | — | — | — | — | — | 1,13 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | — | — | |
| Kristall-tracht | | Cristobalite | Cristobalite | Cristobalite | Cristobalite | Cristobalite teilweise tridymitisiert | Cristobalite | meist Cristobalite | Cristobalite von 1000° an Tridymit | Cristobalite von 1000° an Tridymit | Cristobalite teilweise tridymitisiert | meist Mullit | bei 800° α-Wollastonit, später meist β-Wollastonit | | |

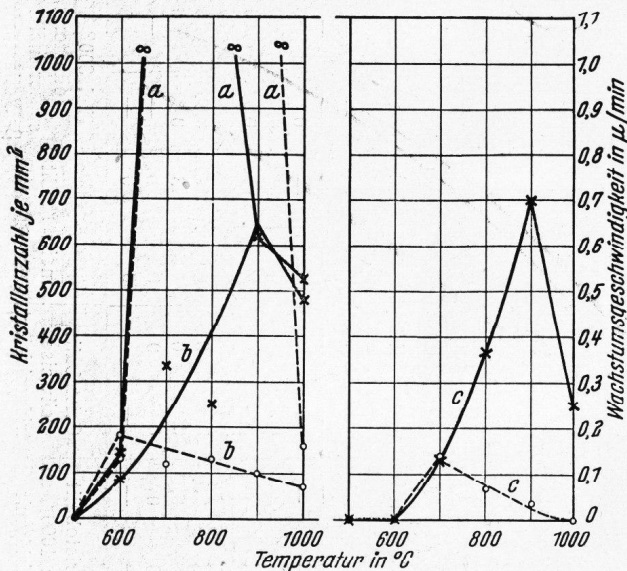


Bild 5. Kristallisationsdaten eines Bleiglasses mit verschiedenem Tonerdegehalt.

- a) 0 % Tonerde, für Danner-Maschine ungeeignet,
- b) 0,3% Tonerde, für Danner-Maschine annähernd geeignet,
- c) 1 % Tonerde, für Danner-Maschine geeignet.

gesetzt; das Glas wird bekanntlich kaum auf Kristallisationsvermögen beansprucht, da man ja die Fäden aus recht heißer Schmelze zu ziehen sucht.

IV.

Bei der Entwicklung neuer, auf Röhrenziehmaschinen ziehbarer Gläser wird man natürlich stets bestrebt sein, das Kristallisationsvermögen soweit wie irgend möglich herunterzudrücken. Wir sahen uns in mehreren Fällen vor diese Aufgabe gestellt. Die bei Lösung dieser Probleme gewonnenen Anhaltspunkte wollen wir in folgendem kurz erläutern:

Die in zahlreichen Fällen erprobte Tatsache, daß man bei Gläsern normaler Zusammensetzung in gewissen Grenzen durch Einführung eines Tonerdegehaltes die Entglasungsfestigkeit stark steigern kann, wurde bereits

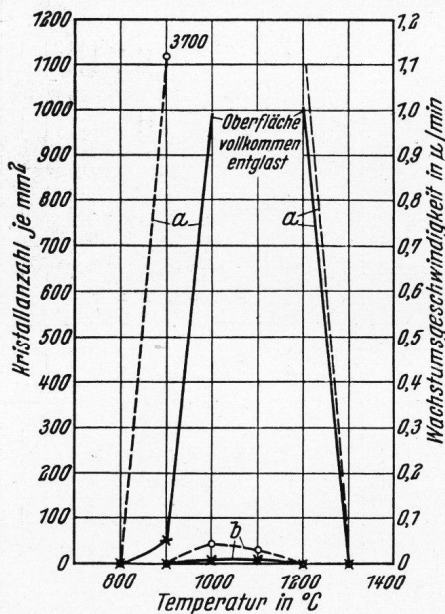


Bild 6. Kristallisationsdaten von Gläsern mit hohem Erweichungspunkt

- a) für Maschinenarbeit ungeeignet,
- b) Zusammensetzung für Maschinenarbeit abgewandelt.

in Bild 1 für ein Natron-Kalkglas erläutert. Daß ein Tonerdezusatz auch bei ganz anders gearteten Gläsern eine günstige Einwirkung auf die Entglasung hat, zeigt Bild 5. Die dort aufgeführten Kristallisationskurven beziehen sich auf ein Bleiglas mit mittlerem Bleigehalt, das in tonerdefreier Form bereits in kurzer Temperzeit vollständig entglast; jedoch wird die Entglasung schon bei Zusätzen in der Größenordnung von 0,2 bis 0,3%, wie sie durch Hafenauflösung in das Glas hineinkommen, auf mäßige Werte heruntergedrückt. Es leuchtet ein, daß man ein derartiges Glas ohne einen beabsichtigten Tonerdezusatz nicht mit Sicherheit auf einer Maschine verarbeiten kann. Ebenso wie bei dem Natronkalkglas ergab auch bei dem Bleiglas Fabrikationsausfall durch Entglasung Gelegenheit, diese Tatsache im Fabrikationsmaßstab zu demonstrieren.

Wie man weiter bei der Entwicklung eines kristallisationsfesten Glases zweckmäßig vorgeht, läßt sich an der Entwicklung eines bleifreien Röhrenglases für die Elektroindustrie erkennen.⁶⁾ An derartige Gläser werden durch gleichzeitige Forderung eines bestimmten Ausdehnungskoeffizienten, eines hohen Isolationsvermögens, einer außerordentlichen Leichtflüssigkeit zwecks guter maschineller Weiterverarbeitung und der für Danner- oder ähnliche Maschinen sehr hohen Kristallisationsfestigkeit beträchtliche Anforderungen gestellt.

Tafel 3 gibt die vorzüglichen Kristallisationseigenschaften der vorläufigen Lösung gleichzeitig mit der Zusammensetzung:

Tafel 3.

| Zusammensetzung: % | Kristallisationseigenschaften | | |
|--------------------------------|-------------------------------|----------------|-----------------|
| | °C | KG (μ/Mjn.) | KZ (Kr./mm²) |
| SiO ₂ | 62,2 | 500 | 0 |
| Al ₂ O ₃ | 0,8 | 600 | 0,07 |
| B ₂ O ₃ | 0,9 | 700 | 0,21 |
| Na ₂ O | 7,6 | 800 | 0,04 |
| K ₂ O | 7,7 | 900 | 0,03 |
| CaO | 1,2 | 1000 | 0 |
| BaO | 10,6 | | |
| MgO | 0,8 | | |
| ZnO | 7,0 | | |
| F ₂ | 2,0 | | |
| ab O für F ₂ | -0,8 | | |

Dieses Glas wurde ohne Spuren von Kristallen mit Erfolg auf der Dannermaschine gezogen. Das niedrige Kristallisationsvermögen wurde in erster Linie dadurch erreicht, daß man wegen der bei den Vorstufen dieses Glases auftretenden Kieselsäurekristallisation (s. Tafel 1b mit 67% SiO₂) den SiO₂-Gehalt stark herabsetzte. Die Grenze des Kieselsäuregehaltes ist nach oben durch das Auftreten von Kieselsäurekristallen, nach unten durch das Auftreten von Silikaten zweiwertiger Glasbildner als Entglasungsprodukten begrenzt. Um das Auftreten von Silikaten zweiwertiger Oxyde zu vermeiden, war es notwendig, diese Oxyde in möglichst vielfältiger Form einzuführen. Bemerkenswert und durchaus nicht unverständlich ist die Tatsache, daß man die Menge der zweiwertigen Oxyde, die man in derartige kristallisationsfest

⁶⁾ KALSING, H., M. THOMAS, M. WAGNER und J. ENSS: „Versuche über die Möglichkeiten des Austausches von Borsäure und Bleioxyd in technischen Gläsern.“ Glastechn. Ber., 18 (1940), S. 210—213.

zu machende Gläser einzuführen vermag, etwa nach dem Verbindungsgewicht geordnet ansetzen kann. An Bariumoxyd mit seinem relativ hohen Molekulargewicht kann gewichtsprozentisch eine beträchtliche Menge eingeführt werden; auch an Zinkoxyd verträgt das Glas einen beachtlichen, aber kleineren Prozentsatz. Erleichternd war im vorliegenden Fall, daß diese beiden Oxyde sich bezüglich der anderen zu verlangenden Eigenschaften gut einordneten. Das Bariumoxyd erscheint uns bei derartigen Entwicklungen allgemein insofern als besonders brauchbarer Bestandteil, als Bariumoxyd, gewichtsprozentisch mit den meisten übrigen Glasbildnern verglichen, die Glaseigenschaften, die man ja meistens nicht viel ändern will, nur mäßig ändert. Es gibt natürlich eine Grenze im zweckmäßigen Bariumoxydzusatz. Bei Gläsern mit höherem Bariumoxydgehalt, beispielsweise solchen mit 20%, ergeben sich sehr starke Bariumdisilikatausscheidungen. — Auch bei anderen Weichgläsern ähnlicher Art kam man mit den gleichen Regeln zum Ziel.

Es spricht für die weitgehende Anwendbarkeit der angeführten Gesichtspunkte zur Verringerung der Kristallisation, daß es auch möglich war, Gläser völlig anderer Zusammensetzung, die bezüglich ihrer Kristallisationsfähigkeit nicht befriedigten, nach den gleichen Richtlinien zu für die Maschine brauchbaren Gläsern abzuändern. Bild 6a zeigt das Diagramm eines sehr stark kristallisierenden basischen Hartglases, Tafel 4a die Zusammensetzung. Bei Abänderungsversuchen an derartigen Gläsertypen wurde nun gefunden, daß man bei höheren Tonerdegehalten (> 22%) zu Gläsern mit Mullitausscheidungen kam. Gläser mit höheren Kieselsäuregehalten (> rd. 55%) gaben Kieselsäureausscheidungen. Man mußte bei Entwicklung eines möglichst wenig kristallisierenden Glases sich demnach auf bestimmte Grenzen im Kieselsäure- und Tonerdegehalt einstellen, ähnlich wie man bei den im vorigen Abschnitt behandelten sehr weichen Gläsern ein bestimmtes Verhältnis Kieselsäure : Basen wählen mußte. Da derartige hochechweiche Gläser praktisch kein Alkali enthalten dürfen und auch der Gesamtgehalt an Borsäure + Phosphorsäure zweckmäßig begrenzt ist, bleiben als weitere Komponenten nur zweiwertige Oxyde übrig. Systematische Studien, insbesondere bei Erdalkalizusatz, zeigten, daß, ebenso wie vorher, Gläser mit relativ hohem Bariumoxydgehalt brauchbar sind. In Bild 6b ist das Kristallisationsverhalten eines in dieser Weise gezüchteten Glases, insbesondere für Elektrozwecke, gegeben, das sich durch außerordentliche Entglasungsfestigkeit auszeichnet. Die in Tafel 4b gegebene Zusammensetzung zeigt die Veränderung gegenüber dem Ausgangsglas.

DK 621.327.31 : 535.37 : 544.65 : 666.115

Zur Anwendung der tragbaren Klein-Analysen-Quarzlampe S 100 (Original Hanau).

Die Lumineszenzanalyse hat — wie eine Reihe von Veröffentlichungen^{1,2)} zeigt — schon auf glaskundlichem und technologischem Gebiet ihre Nützlichkeit bewiesen. Eine Weiterentwicklung in dem Umfange, wie dieser von der Untersuchung organischer Körper her bekannt geworden ist, unterblieb leider bisher. Da in letzter Zeit die Bedeutung organischer Substanzen für die Veredlung verschiedener Gläser, insbesondere der Glasfädenfertigungen, zunimmt, ist zu erwarten, daß das Bedürfnis nach lumineszenzanalytischen Nachweis- und Bestimmungsmethoden wächst und sich zugleich auch auf die Untersuchung verschiedener Roh- und Hilfsstoffe in der Glasindustrie erstreckt.

Tafel 4.
Basische Hartgläser nach Abb. 6.

| | a) stark entglasend: | b) schwach entglasend: |
|--------------------------------|----------------------|------------------------|
| P ₂ O ₅ | 4,6% | 4,3% |
| SiO ₂ | 51,3% | 51,2% |
| Al ₂ O ₃ | 25,3% | 18,4% |
| B ₂ O ₃ | 1,0% | 6,7% |
| CaO | 8,3% | 6,0% |
| BaO | 5,3% | 11,4% |
| MgO | 4,2% | 2,0% |

Genau nach den gleichen Gesichtspunkten gelang es auch, einige saure Hartgläser auf hohe Kristallisationsfestigkeit zu züchten. In Bild 7 ist das Kristallisations-

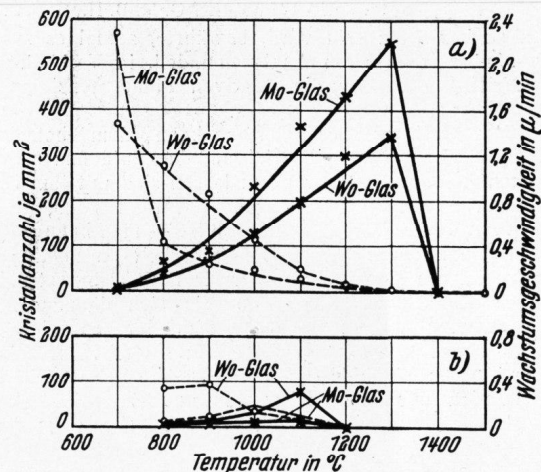


Bild 7. Kristallisationsdaten von Molybdän- bzw. Wolframeinschmelzgläsern

- a) mit mittlerem Kristallisationsvermögen;
b) Zusammensetzung für Maschinenarbeit abgewandelt.

verhalten zweier nach den gleichen Gesichtspunkten abgewandelter Molybdän- bzw. Wolframeinschmelzgläser mit niedriger Kristallisationsneigung zusammen mit den stärker entglasenden Ausgangsgläsern gegeben. In beiden Fällen wurden diese sauren Hartgläser durch stärkere Herabsetzung des Kieselsäuregehaltes, leichte Erhöhung des Tonerdegehaltes und durch einen stärkeren Zusatz von Bariumoxyd und einen kleineren Zusatz von Zinkoxyd entglasungsfest gemacht.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit enthält die Kristallisationsdiagramme einer größeren Anzahl von technischen Gläsern zusammen mit Angaben über ihr Verhalten bei maschineller Verarbeitung. Ferner sind einige Gesichtspunkte, die sich bei der Entwicklung kristallisationsfester Gläser ergeben haben, zusammengestellt. (16 074)

Kurzbeiträge.

Bei der Auswahl einer geeigneten Analysenlampe ist während des Krieges nicht nur der Zweck, sondern es sind auch die verschiedenen Einschränkungen und Sparmaßnahmen genau so bestimmend, wie die leichte Beschaffungsmöglichkeit des Gerätes und die mit ihm durchführbare einfachere Versuchsanordnung. Im Hinblick darauf sei auf das im Schrifttum noch nicht behandelte Modell S 100 (Bild 1) hingewiesen, das sich bei eigenen Untersuchungen, über die nächsten in anderem

¹⁾ DANCKWORTT, P. W.: „Lumineszenzanalyse“, Leipzig 1940, S. 117—120.

²⁾ Hans FREYTAG, Glastechn. Ber., 17 (1939), S. 240—247; wenn auch dieser Ueberblick in mannigfacher Hinsicht überholt erscheint, so kommen darin die zahlreichen analytischen Möglichkeiten, die die Lumineszenz und die strahlungschemischen Veränderungen der Gläser und für sie bedeutsamen Stoffe bieten, doch genügend zum Ausdruck.