

DK 666.1.031.15:666.1.031.019.23:532.72

### Vorgänge der Homogenisierung in der Schmelze, Ausziehen der Schlieren, Diffusion.

VON WALTER GEFFCKEN, Mainz.

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

(Eingegangen am 23. Januar 1957.)

Es wird die zeitliche Änderung der Schlierenform durch Einfluß eines Strömungsgradienten im Glase berechnet und beschrieben. Die durch eine solche Strömung bedingte Modifikation der Diffusionsgleichung für eine Schliere im Glas wird abgeleitet. Es wird gezeigt, daß ein Geschwindigkeitsgradient der Strömung von 1/sec schon nach 16 min zu einem Ausgleich durch Diffusion führt, wie er im ruhenden Glas erst nach 10 Jahren eintreten würde.

Die Homogenisierung von Schlieren in einer Schmelze läßt sich auf zwei Grundvorgänge zurückführen:  
 1. Das Ausziehen der Schlieren.  
 2. Der Ausgleich durch Diffusion.

Die Verwendung des Ausdruckes: Ausziehen von Schlieren statt des allgemeineren „konvektive Durchmischung“ soll dabei zum Ausdruck bringen, daß wegen der großen Zähigkeit von Glasschmelzen im allgemeinen die Reynolds-Zahl so klein ist, daß keine Turbulenz auftreten kann, daß also die Konvektionsvorgänge durch die Gesetze der „schleichenden Bewegungen“, um einen Ausdruck von PRANDTL zu gebrauchen, beschrieben werden können.

Es soll zunächst nur der erste Vorgang, das Ausziehen der Schlieren, betrachtet und die Diffusion dabei außer acht gelassen werden. Um die Sache möglichst einfach zu machen, kann man sich vorstellen, man hätte eine Schmelze vor sich, in der lediglich in der x-Richtung eine Strömung herrscht. Der Geschwindigkeitsgradient an Ort der Schliere habe den konstanten Wert grad v. Es existiere nun zu Beginn an diesem Ort ein Gebiet abweichender Zusammensetzung mit rechteckigem Querschnitt (s. Bild 1a) von der Breite a und der

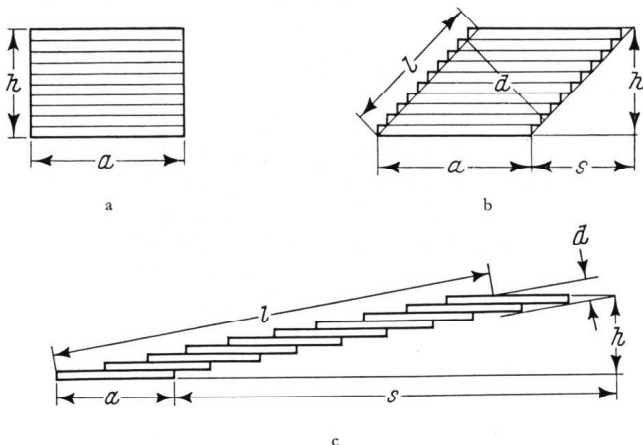


Bild 1a bis 1c. Zeitliche Änderung eines ursprünglich rechteckigen Schlierenquerschnitts als Folge eines räumlich konstanten Strömungsgradienten.

Höhe h und beliebiger Tiefe senkrecht dazu. Die Frage ist nun: Wie verändert sich dieses Gebiet im Laufe der Zeit? Um dies zu erläutern, denkt man sich das Gebiet wie ein Spiel Karten in einzelne Schichten unterteilt. Durch die Strömung mit dem Geschwindigkeitsgradienten grad v wird nun dieses Spiel, wie es in Bild 1b und 1c schematisch angedeutet ist, auseinander geschoben. Die Umrandung des Stoßes läßt sich stets durch ein Parallelogramm mit den unveränderten Größen a und h darstellen, wenn nur die Dicke der einzelnen Blätter genügend klein gegen h gewählt wurde. Der Inhalt des Parallelogramms behält selbstverständlich unverändert seinen Anfangswert a · h bei.

Man kann die Schliere jedoch offenbar auch als Parallelogramm mit der Basis a und der Höhe h auffassen, es gilt also stets:

$$l \cdot d = a \cdot h \tag{1}$$

Nun ist aber nach PYTHAGORAS:

$$l = \sqrt{h^2 + s^2}, \tag{2}$$

wo s die Versetzung des oberen gegen den unteren Schlierenrand infolge der Strömung bedeutet.

Aus (1) und (2) folgt:

$$d = \frac{ah}{\sqrt{h^2 + s^2}} = \frac{a}{\sqrt{1 + (s/h)^2}} \tag{3}$$

Wird  $s \gg h$ , d. h. läßt man die Strömung genügend lange einwirken, so wird  $\left(\frac{s}{h}\right)^2 \gg 1$  und man erhält

$$d \approx \frac{ah}{s} \tag{3a}$$

Nun ist offenbar  $s = h \cdot z \cdot |\text{grad } v|$ , wo z die Zeitdauer ist, und grad v, wie oben erwähnt, den Gradienten der Geschwindigkeit bedeutet. Bild 2 soll das Gesagte verdeutlichen. Damit wird also:

$$d \approx \frac{a}{z |\text{grad } v|} \tag{4}$$

d. h. die Dicke der Schliere nimmt mit  $\frac{1}{z}$  ab. Sie ist proportional der anfänglichen Breite a, aber unabhängig von h, solange nur  $h \ll s$  ist.

Die Schliere besitzt ferner einen keilförmigen An- und Auslauf der konstanten Länge a.

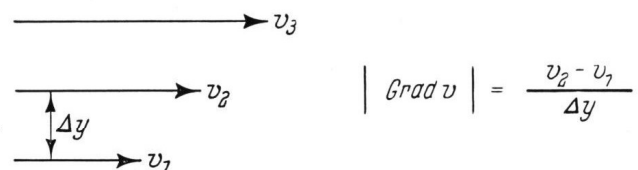


Bild 2. Schematische Darstellung der örtlichen Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit bei konstantem Geschwindigkeitsgradienten.

Nimmt man nun für grad v einen Wert von 1/sec an, was z. B. bedeuten würde, daß die Geschwindigkeit auf einer Strecke von 50 cm um 50 cm/sec wächst, so müßte  $z = 1000 \text{ sec} = 16 \text{ min}$  werden, damit d tausendmal kleiner als a wird. Aus einer Schliere mit der Breite  $a = 5 \text{ mm}$  würde also in diesem Zeitraum eine Schliere von der Dicke  $d = 5 \mu$  entstehen.

Praktisch kann die Strömung natürlich nicht beliebig lange auf einer Geraden verlaufen. Es soll deshalb gefordert werden, daß die Strömung an der Stelle der Schliere in sich geschlossen und wirbelfrei ist, so daß die einzelnen Strömungsbahnen in sich zurückführen. Im Falle einer kreisförmigen Bahn, wie sie z. B. durch einen Rührer in

einem Zylinder entsteht, wird also nach einer gewissen Zeit, wenn nämlich  $s = 2\pi r$  ( $r =$  Radius des Rührkreises) geworden ist, die Spitze der Schliere ihren Schwanz erreicht haben und bei Fortsetzung des Rührvorganges wird sich eine Spirale bilden, die im Laufe der Zeit immer enger und enger wird (s. Bild 3a) wobei die einzelnen Gänge der Spirale jeweils gleich hoch sind. Der senkrechte Abstand des Schlierenkopfes vom Schwanz bleibt dabei immer  $h$ .

Man hat also bei axialem Geschwindigkeitsgradienten (Bild 3a) eine Schraube vor sich, deren gesamte Gewindehöhe einen konstanten Wert  $h$  besitzt, deren Steigung jedoch umso kleiner wird, je mehr  $z$  wächst. Infolgedessen werden die einzelnen Gewindegänge immer feiner. Befinden sich mehrere Schlieren auf derselben Bahn, so hat man sich eine mehrgängige Spirale vorzustellen. Analoge Gesetzmäßigkeiten gelten für radialen Geschwindigkeitsgradienten (Bild 3b).

Wird im eingangs erwähnten Beispiel die Rührung so lange fortgesetzt, bis  $d$  in der Größenordnung einer Wellenlänge liegt, so kann die einzelne Schliere optisch praktisch nicht mehr wahrgenommen werden, das Glas erscheint über die Höhe  $h$  homogen<sup>1)</sup>. Die dazu notwendige Zeit wäre unter den obigen Annahmen rund 10 mal größer, würde also etwa  $2\frac{1}{2}$  Stunden betragen. Das ist ein ganz vernünftiger Wert. In Wirklichkeit werden die Zeiten wesentlich kürzer sein, da die Homogenisierung durch Diffusion eine wichtige Rolle spielt, wenn genügend

starke, durch Temperatur oder Rührung bedingte Strömungen vorhanden sind.

Die starke Beschleunigung der Diffusion durch eine solche Rührwirkung ist leicht zu verstehen. Es müssen dabei die gleichen Vorstellungen wie beim Ausziehen der Schlieren benutzt werden. In ähnlicher Weise nämlich wie die Schliere selbst durch das Ausziehen immer dünner wird, wird auch das Konzentrationsgefälle durch die fortlaufende Annäherung der Konzentrationsschichtlinien immer steiler. Infolgedessen lautet die Differentialgleichung der Diffusion nicht wie üblich:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{5a}$$

sondern: 
$$\frac{\partial c}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} \right) \tag{5}$$

wobei sich geometrisch leicht ableiten läßt, daß:

$$\frac{\partial^2 c}{\partial y^2} = \frac{s^2}{h^2} \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{6)^2}$$

ist.

<sup>1)</sup> Die Frage der Homogenität in radialer Richtung stehe hierbei nicht zur Diskussion.

<sup>2)</sup> Diese Bedingung gilt, wie aus Bild 1b und 1c leicht zu ersehen, nicht mehr am unmittelbaren oberen und unteren Rand der Schliere, da hier die Flächen konstanter Konzentration keine Ebenen mehr sind, sondern sich um die Ecken biegen.

Aus (3) und (4) folgt:

$$\frac{\partial c}{\partial z} = D \left( 1 + \frac{s^2}{h^2} \right) \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D \frac{a^2}{d^2} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = D z^2 |\text{grad } v|^2 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{7}$$

und schließlich:

$$\frac{\partial c}{|\text{grad } v|^2 z^2 \partial z} = \frac{\partial c}{\partial \left( |\text{grad } v|^2 \frac{z^3}{3} \right)} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{7a}$$

Die Lösungen dieser Gleichung für bestimmte Randbedingungen entsprechen völlig den üblichen Lösungen der Diffusionsgleichung, nur ist überall statt der dort vorkommenden Größe  $z$  der Wert  $\frac{z^3}{3} |\text{grad } v|^2$  einzusetzen. Es ist also nach 1000 sec statt  $z$  ein  $\frac{1}{3} \times 10^6$  mal

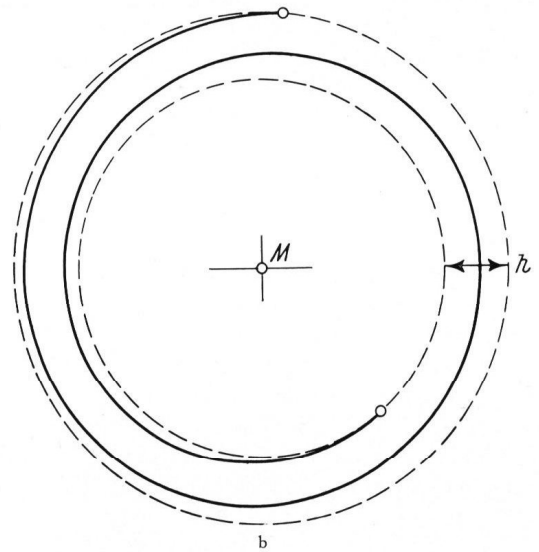
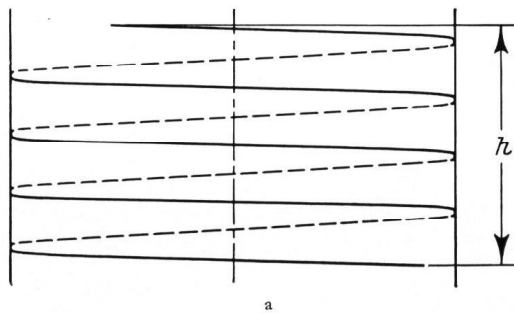


Bild 3. Schematische Darstellung der Schlierenform bei einer in sich geschlossenen Kreisströmung mit a) axialem, b) radialem Geschwindigkeitsgradienten.

kleinerer Wert zu verwenden, wenn die Rührung mit einem Geschwindigkeitsgradienten von 1/sec erfolgt. Nach 1000 sec hat sich also ein Diffusionsausgleich einer Schliere ergeben, wie er im ruhenden Zustand erst in 10 Jahren erreicht wird. Man könnte daran denken, dieses Verfahren zu verwenden, um Diffusionskonstanten an Gläsern zu messen, was ja bisher nur mit großer Ungenauigkeit möglich ist. Kennt man diese, so läßt sich der Schlierenausgleich durch Diffusion während des Schlierenausziehens ohne Schwierigkeit berechnen. Hierauf sei jedoch hier nicht näher eingegangen.

Das bisher Gesagte könnte den Anschein erwecken, als ob durch eine einigermaßen ausreichende Rührung in kurzer Zeit eine ausgezeichnete Homogenisierung erreicht werden muß. Aber bisher wurde noch eines außer acht gelassen. Solange es sich nämlich, wie eingangs vorausgesetzt, um eine wirbelfreie Strömung handelt, kann die Homogenisierung sich immer nur auf ein Gebiet der Höhe  $h$  in Richtung des Strömungsgradienten beschränken. Bei geschlossener Rührbewegung wird auch das betreffende Homogenitätsgebiet in sich geschlossen sein. Gegen die Nachbarschaft wird auch bei unendlich langer Rührzeit ein Konzentrationsunterschied bestehen bleiben. Dieser Konzentrationsunterschied bleibt selbstverständlich unmeßbar klein, so lange es sich nur um einzelne, kleine Schlieren handelt,

d. h., so lange die mittlere Konzentration der Schmelze durch das geringe Volumen der Schlieren nicht merklich verändert wird. Liegt jedoch in dem betrachteten Bereich Schliere an Schliere, so daß das gesamte Schlierenvolumen nicht mehr zu vernachlässigen ist, so ändern sich die Verhältnisse. Es ist dann unbedingt notwendig, einen zusätzlichen Strömungsgradienten in einer anderen Richtung zu Hilfe zu nehmen. Dies wird entweder durch eine thermische Konvektion von selbst erreicht oder durch künstliche Hilfsmittel erzwungen, die alle die Aufgabe haben, die Ausbildung der erwähnten gleich-

mäßigen und geschlossenen Homogenitätsgebiete immer wieder zu durchbrechen und auseinanderzuziehen.

Besonders kritisch sind die Verhältnisse, wenn die Schlieren nicht im Innern der Schmelze aus verhältnismäßig kleinen Inhomogenitätszentren entstehen, sondern wenn sich an der Oberfläche durch Verdampfung Schichten abweichender Zusammensetzung bilden. Wegen der laufenden Nachlieferung von Störmaterial in breiter Fläche können die hier abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten auf diese recht verwickelten Vorgänge nicht mehr ohne weiteres angewandt werden. (28876)

DK 666.1.031.13: 535.822: 535.827.2: 542.42: 542.49: 536.421.1

## Beiträge zur mikroskopischen Durchforschung der Glasschmelzvorgänge bei Temperaturen bis 1500° C.

VON HORST REUMUTH UND WILHELM BUSS, Mannheim.

(Mitteilung aus dem Institut für angewandte Mikroskopie, Photographie und Kinematographie, Mannheim.)

(Auszug aus dem Vortrag von H. REUMUTH anlässlich der Jahrestagung der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie in Bad Neuenahr am 12. Oktober 1956.)

(Eingegangen am 12. Februar 1957.)

Das Erschmelzen eines Glases im Tiegel und die Auflösung von Sandkörnern in einer Glasschmelze werden in 18 Mikrofotografien gezeigt. Die apparativen Bedingungen für Schmelzöfen und Mikroskop eines einwandfrei arbeitenden Erhitzungsmikroskops werden dargelegt und eine erste, erfolgreiche Lösung gezeigt. Abschließend wird auf die Frage des Tiegelmaterials für derartige Versuche eingegangen.

Die mikroskopische Untersuchung von Glasschmelzen wurde schon mehrfach durchgeführt, beschränkte sich aber bei Anwendung der bekannten mikroskopischen Untersuchungsmethoden notwendigerweise auf eine nachträgliche Untersuchung der erstarrten Schmelzobjekte bei Zimmertemperatur. Sie lieferte bei richtiger Durchführung, vor allem einer souveränen Handhabung der verschiedenen Beleuchtungsarten (Auflicht, Durchlicht, polarisiertes Licht) für die laufenden Betriebskontrollen einen Mikrobefund des Schmelzversuches. Nachteilig ist jedoch hierbei, daß man immer nur ein gewisses Endstadium des Schmelzvorganges beobachtet, während die entsprechenden Zwischenstadien sich einer Kontrolle weitgehend entziehen. Gerade diese Zwischenstadien sind jedoch für die Beurteilung des Schmelzverhaltens sehr wichtig; aus dem im normalen Mikroskop ersichtlichen Endzustand läßt sich eine derartige Einsicht meist nur schwierig gewinnen, zumindest müßte man sicher wissen, welche Zwischenstadien einem bestimmten Bild eines Endzustandes zuzuordnen sind.

In Zusammenarbeit mit der HVG wurde deshalb versucht, eine Apparatur zu entwickeln, die eine mikroskopische und, wenn möglich, kinematographische Beobachtung des gesamten Einschmelzvorganges vom Aufheizen bis zum Abkühlen erlaubte.

Die Schwierigkeiten, die sich diesem Unternehmen im Laufe der Untersuchungen entgegenstellten, waren jedoch beträchtlich. Die wenigen, auf dem Markt befindlichen Erhitzungsmikroskope und Mikroöfen erwiesen sich für die vorliegende Aufgabe nur als bedingt brauchbar und waren ohne größere Umbauten nicht einsetzbar. Bis zur Stunde ist eine ideale Lösung noch nicht erreicht worden; es seien jedoch im folgenden die bisher durchgeführten Maßnahmen zur Verbesserung der Apparatur und einige damit erzielten Ergebnisse vorläufig mitgeteilt.

### 1. Der Ofen.

An sich kann das laboratoriumsmäßige Erschmelzen eines Glases im Tiegel in jedem beliebigen Ofen durchgeführt werden, sofern er nur die notwendigen Temperaturspitzen erreichen und halten kann. In Kombination mit einem Mikroskop und für die damit erstrebten Zwecke müssen jedoch eine Reihe von Sonderbedingungen erfüllt sein, Bedingungen, die zu sehr hohen, ja manchmal widersprechenden Anforderungen führen. So soll z. B. das Mikroskop weit genug vom Ofen entfernt sein, damit keine Beschädigung der Optik durch Wärmestrahlung erfolgt, andererseits soll natürlich eine möglichst große Auflösung erreicht werden.

Auf Grund der bisher gemachten Erfahrungen müssen für den Ofen in Verbindung mit einem Mikroskop — im weiteren kurz als Erhitzungsmikroskop bezeichnet — folgende Anforderungen gestellt werden:

1. Der Ofen muß so dimensioniert sein, daß bei größter Temperaturkonstanz trotzdem eine geringe Ofenlänge notwendig ist. Der temperaturkonstante Nutzraum soll einen Tiegel von etwa 60 mm Durchmesser aufnehmen können, weiter sollen Vorrichtungen vorhanden sein, die erlauben, sowohl mit schräg einfallendem Auflicht wie auch im Durchlicht zu arbeiten.

2. Die Beheizung muß zur Vermeidung von Luftbewegungen und Erschütterungen elektrisch erfolgen, wobei eine Dauertemperatur von 1500° C (erhöhte Lebensdauer!) erreicht werden sollte. Heizstäbe und Wicklungen, die in Schutzgasatmosphäre arbeiten müssen, können nicht verwendet werden.

Erstrebenswert ist ferner eine Konstruktion, die Reparaturen leicht und mit Laboratoriumsmitteln durchführbar macht.

3. Der äußere Aufbau des Ofens soll bei geeigneter Halterung auf einer optischen Bank einen schnellen Austausch der Einzelteile der Gesamtanordnung ermöglichen.