

Spannungen und Ionentransport im Floatglas

Von ROLF BRÜCKNER, Würzburg, und JOSÉ FERNÁNDEZ NAVARRO, Madrid

(Mitteilung aus dem Institut für Silicatforschung, Würzburg, und dem Instituto de Cerámica y Vidrio, Madrid)

(Eingegangen am 19. Mai 1971)

Während des Floatglasprozesses findet eine Alkali-, Erdalkalioxid- und Hydroxyl- bzw. „Wasser“-verarmung der Oberflächenschichten statt, die auf der Atmosphärenseite kaum und auf der Zinnbadseite nur teilweise — zu etwa 35% — durch SnO bzw. zu etwa 17% durch Sn²⁺-Ionen kompensiert wird. Dies führt zu Druckspannungen in den Oberflächenschichten, wobei die atmosphärenseitigen Spannungen größer als die zinnbadseitigen Spannungen sind. Die Druckspannungen werden durch zwei Zugspannungszonen im Innern kompensiert. Im Anlieferungszustand sind diesen Spannungen thermische Spannungen überlagert, die durch Tempern beseitigt werden können, wobei z. T. auch die durch Ionentransport bedingten Spannungen abgebaut werden (Diffusionsrelaxation). Je größer die Schichtdicke der Floatglasscheiben, um so geringer war die Ziehgeschwin-

digkeit beim Herstellungsprozeß, um so länger die Verweilzeit auf dem Zinnbad und in der reduzierenden Atmosphäre, um so größer der Alkali-, Erdalkalioxid- und Hydroxylverlust und um so größer die verbleibenden Druckspannungen in den Oberflächenschichten. Vergleichsweise zeigte ein nach dem „klassischen“ Verfahren hergestelltes Spiegelglas zunächst ebenfalls außen Druck- und innen Zugspannung; nach Abbau der thermischen Spannungen durch Tempern aber Zugspannungen in den Oberflächenschichten, die vermutlich vom Schleif- und Poliervorgang herrühren, und im Innern Druckspannung. Die dem Ionentransport zugrunde liegenden Reaktionsmechanismen an den Floatglasgrenzflächen — reduzierende Atmosphäre/Glas bzw. Zinnbad/Glas — werden erläutert und eine Bilanz der am Ionentransport beteiligten Komponenten gegeben.

Stresses and ionic transport in float glass

Float glass shows an impoverishment of the surface layers in alkali, alkaline earth and hydroxyl ions which is hardly at all compensated by tin on the atmosphere side and only partly compensated (up to about 35% SnO or 17% Sn²⁺ ions) on the tin bath side. This causes compressive surface stresses, greater on the atmosphere than the tin bath side, which are compensated by two interior tensile zones. As usually supplied these stresses are masked by thermal stresses and the latter can be removed by annealing which, however, also partly relaxes the stresses due to ionic transport.

As the thickness of float glass increases, the residence time of the glass in the float bath increases. This increases

the losses of alkali, alkaline earth and hydroxyl ions to the tin bath and the reducing atmosphere which cause higher surface stresses. In contrast ordinary plate glass initially shows external compressive and internal tensile stresses; after removal of thermal stresses this distribution is however reversed and these stresses probably arise during grinding and polishing.

The reaction mechanisms involved in ionic transport in both surface layers of float glass are interpreted and a balance of the components involved in the ionic transport is given.

Tensions et migration d'ions dans le verre flotté

Dans le processus du verre flotté, il se produit un appauvrissement des couches superficielles en oxydes alcalins, alcalino-terreux et en groupes hydroxyles, c'est-à-dire en «eau» l'appauvrissement est à peine compensé côté atmosphère et il ne l'est que partiellement, côté bain d'étain, d'environ 35% par SnO et environ 17% par des ions Sn²⁺. Ceci engendre des compressions dans les couches superficielles, celles du côté atmosphère étant supérieures à celles du côté bain d'étain. Les compressions sont compensées intérieurement par deux zones de traction. A ces tensions se superposent dans le produit fini, des tensions thermiques qui peuvent être éliminées par recuit tandis que celles résultant de la migration d'ions le sont par une relaxation de diffusion.

Plus épaisse est la glace flottée plus faible est la vitesse d'étrépage lors de la fabrication, plus long est le temps de

séjour sur le bain d'étain et dans l'atmosphère réductrice plus grandes sont les pertes en alcalis, alcalino-terreux et en hydroxyles et plus fortes sont les compressions résiduelles dans les couches superficielles. A titre comparatif une glace fabriquée suivant le procédé «classique» présente aussi une compression à l'extérieur et une traction à l'intérieur, mais après élimination des tensions thermiques par recuit, on observe des tractions dans les couches superficielles qui résultent, vraisemblablement, du doucissage et du polissage et à l'intérieur des tensions de compression. Les mécanismes de réaction qui sont à la base de la migration d'ions aux surfaces limites du verre flotté — atmosphère réductrice/verre ou bain d'étain/verre — sont expliquées et on fournit un bilan des éléments qui prennent part à la migration d'ions.

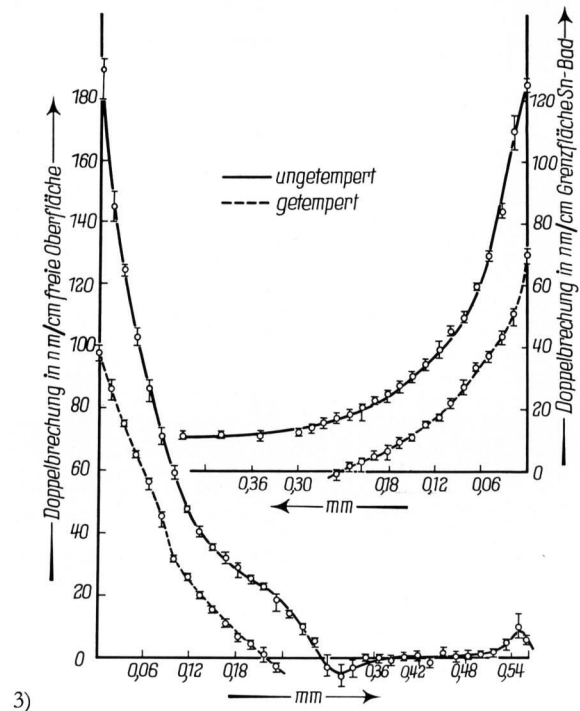
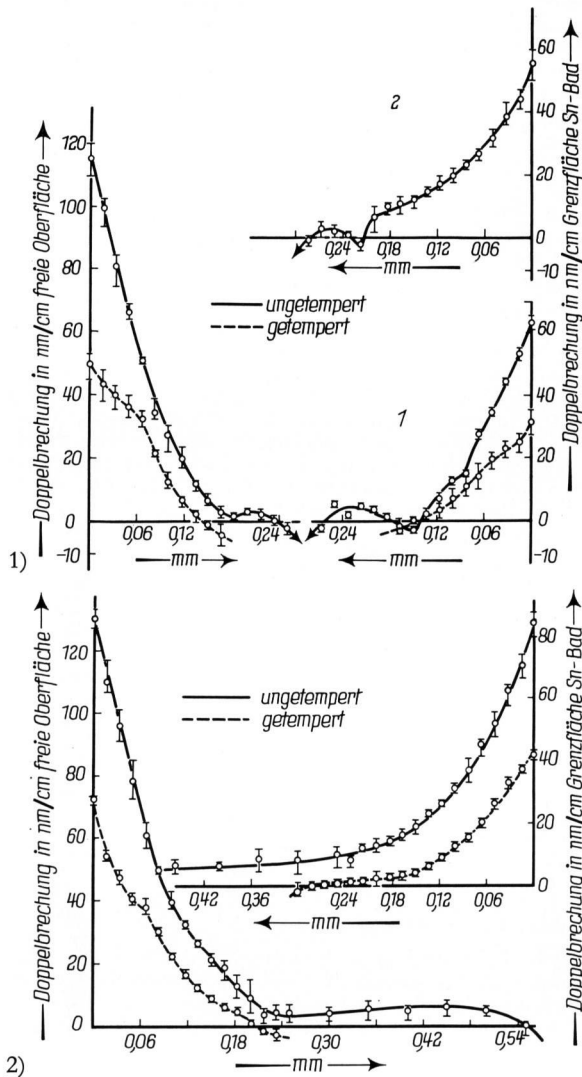
Nach der ersten internen, erfolgreichen Herstellung von Floatglas im Jahre 1957 und seit der offiziellen Bekanntgabe im Jahre 1959, derzufolge die Firma Pilkington Brothers den Floatglasprozeß technologisch in der Hand hatte, arbeitet inzwischen jede größere Flachglasfirma in der Welt in Lizenz nach diesem Verfahren. Das Prinzip ist bestechend einfach: Ein kontinuierliches Glasband ergießt sich aus der Schmelzwanne über eine kurze Abflußfläche auf die Oberfläche eines Zinnbades, das sich in einer abgeschlossenen, chemisch kontrollierten Atmosphäre aus im wesentlichen Stickstoff und Wasserstoff befindet und auf genügend hoher Temperatur gehalten wird, damit beide Seiten des Flachglasbandes unter der Wirkung der Ober- und Grenzflächenspannung so glatt geschmolzen („feuerpoliert“) werden, daß sie mit polierten Spiegelglasflächen vergleichbar sind. So einfach das Prinzip auch ist, so diffizil waren doch die technologischen Entwick-

lungen, die bis zur industriellen Reife notwendig waren, von denen PILKINGTON selbst in einem interessanten Übersichtsartikel einen Eindruck vermittelt [1].

Es ist zu erwarten, daß das nach dem Floatprinzip hergestellte Glas im Vergleich zum bisherigen Tafelglas auf Grund seiner Herstellungsvorgänge mit wesentlich anderen Oberflächeneigenschaften behaftet ist. Auf der einen Seite stand es eine bestimmte Zeit mit flüssigem Zinn in Kontakt, auf der anderen Seite mit einer stark reduzierenden Atmosphäre. Bei den dabei herrschenden Temperaturen von 1050 bis 600 °C ist zu erwarten, daß ein gewisser Ionenaustausch stattfindet, der wiederum zu Spannungen Anlaß geben kann. Damit ist das Ziel der vorliegenden Studie umrissen.

1. Probenmaterial

Drei Floatglasproben standen zur Verfügung, die von der Firma Cristaleria Española, S.A., aus Avilés



3)

Bilder 1 bis 3. Verlauf der Spannungsdoppelbrechung von ungetempertem und getempertem Floatglas (1 h bei 550 °C und Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von 3 °C/min) in den Oberflächenschichten.

- 1) 4 mm dickes Floatglas. Die Kurven 1 und 2 beziehen sich auf zwei verschiedene Proben,
- 2) 5 mm dickes Floatglas,
- 3) 6 mm dickes Floatglas.

stammen, einer der vielen in Lizenz arbeitenden Firmen¹⁾. Die Schichtdicken dieser Proben betragen 4, 5 und 6 mm. Auf Grund des Herstellungsprinzips [1] und der Meßergebnisse der Abschnitte 2. und 3. ist zu schließen, daß die Ziehgeschwindigkeit über das Zinnbad um so größer war, je geringer die Schichtdicke der Proben ist. Bei konstanter Länge des Zinnbades müssen daher diese Proben verschieden lange Zeiten mit der reduzierenden Atmosphäre bzw. mit dem Zinnbad in Berührung gestanden haben. Unter dieser Voraussetzung sind qualitativ zwar die gleichen, quantitativ aber unterschiedliche Veränderungen in den Oberflächen zu erwarten.

2. Spannungsdoppelbrechung

2.1. Optimale optische Weglänge

In einigen Vorversuchen konnten mit Hilfe des BEREK-Kompensators bereits an 1 mm dicken Glasproben (Schnitt senkrecht zur Scheibenoberfläche) Druckspannungen in den Oberflächenschichten festgestellt werden, wobei die Seite zur Atmosphäre hin die größeren, die Seite, die mit dem Zinnbad in Berührung stand, die geringeren Spannungsdoppelbrechungswerte aufwies. Zur exakteren Bestimmung wurde ein BRACE-Kompensator mit einem $\lambda/10$ -Plättchen eingesetzt, doch reichte

¹⁾ Für die Überlassung der Proben sei Herrn Dir. G. ARTIGAS GIMÉNEZ bestens gedankt.

die optische Weglänge von 1 mm für eine genaue Bestimmung der Verteilung der Spannungsdoppelbrechung über die gesamte Probe hinweg wegen der relativ geringen Werte im Innern nicht aus. Es stellte sich schließlich heraus, daß für eine möglichst genaue Bestimmung der Spannungsdoppelbrechung zwei optimale Schichtdicken bzw. zwei verschiedene optimale optische Weglängen benutzt werden mußten: für die Randzonen 4 mm (Bilder 1 bis 3) und für das Innere der Glasplatten 10 mm (Bilder 4 und 5). Der Grund hierfür liegt in der Schlierigkeit der Glasproben. Einerseits steigt die Genauigkeit mit zunehmender optischer Weglänge, andererseits führen aber die Schlieren zu einer zunehmenden Verschmierung, die eine exakte Bestimmung der Spannungsdoppelbrechung bei zu großer optischer Weglänge unmöglich macht. Zwischen den verschiedenen Schlieren herrschen positive und negative Spannungsdoppelbrechungen, denen sich die hier interessierende eigentliche Spannungsdoppelbrechungsverteilung über die gesamte Probe hinweg überlagert. Bei zu großer optischer Weglänge führt dies zu einem Gemisch von Spannungsdoppelbrechungen, das dann nicht mehr zu analysieren ist. An den Randzonen (Oberflächennähe) kommen hierzu noch andere Einflüsse hinzu, wie Abweichung der Glasoberfläche von der Richtung der optischen Achse und Reflexionserscheinungen. Daher war es erforderlich, die Oberflächen der Floatglasproben zu schwärzen und paralleles Licht für die Durchstrahlung der Proben bis zum Objektiv des verwendeten Polarisationsmikroskopes zu verwenden. Außerdem wurde der Strahl mit Hilfe zweier Blenden auf etwa 1 mm

Durchmesser begrenzt. Für den Beleuchtungsteil diente daher eine 100-W/12-V-Osramlampe mit sehr kleiner Wendel und ein Objektiv mit einer Brennweite von 25 cm. Die Genauigkeit der Messungen kann mit ± 1 bis 1,5 nm/cm angegeben werden. Dies bezieht sich jedoch nur auf diejenigen Stellen der Proben, an denen die Schlierigkeit auf ein Minimum reduziert ist. Meist ist der wirkliche, sehr stark schwankende, durch die Schlierigkeit bedingte Fehler wesentlich größer (siehe Bilder 1 bis 6 und Bild 10)²⁾.

2.2. Spannungsdoppelbrechung in den Oberflächenschichten

In den Bildern 1 bis 3 sind die Werte der Spannungsdoppelbrechung in den Oberflächenschichten in Abhängigkeit von der Entfernung von beiden Oberflächen her aufgetragen. Es ergeben sich deutliche Unterschiede in den maximalen Spannungsdoppelbrechungswerten der drei verschiedenen dicken Floatglasscheiben. Die linke Ordinate bezieht sich jeweils auf die freie Oberfläche gegen die reduzierende Atmosphäre, die rechte Ordinate auf die Zinnbadseite. Der Kurvenverlauf der ungetemperten Proben läßt vermuten, daß es sich bei den Druckspannungen in den Oberflächenschichten um eine Überlagerung von thermischen Spannungen und von Spannungen, die durch Ionenaustausch entstanden sind, handelt. Durch Tempern der Proben erhält man sowohl eine starke Erniedrigung der maximalen Spannungswerte als auch eine starke Reduktion derjenigen Entfernungen von den Glasoberflächen, an denen die Spannungsdoppelbrechung Null wird. Während auch bei den getemperten Proben die Unterschiede in den Maximalwerten der Spannungsdoppelbrechung zwischen den drei verschiedenen Floatglasproben bestehen bleiben (mit steigender Schichtdicke steigende Maximalspannungen), ergibt sich für die „Halbwertsbreite“ der Druckspannungsdoppelbrechung (das ist derjenige Abstand von der Oberfläche, bei dem die Druckspannung auf die Hälfte abgesunken ist) kein signifikanter Unterschied zwischen den drei Proben; sie bewegt sich bei allen Proben, ob getempert oder ungetempert, zwischen den Werten 0,06 und 0,08 mm. Der unregelmäßige Verlauf der Doppelbrechung ist durch den inhomogenen Aufbau der Gläser bedingt (Schlieren).

2.3. Spannungsdoppelbrechung im Innern

Die Fortsetzung der Spannungsdoppelbrechung ins Innere der Floatglasproben ist in den Bildern 4 bis 6 dargestellt. Hierbei handelt es sich zwar um die gleichen Floatglasscheiben wie in Abschnitt 2.2., jedoch jeweils um andere Bereiche dieser Scheiben, da für diese Messungen eine optimale optische Weglänge von 10 mm benutzt wurde. Hieraus und vor allem aus dem Vergleich zwischen Bild 4 und 5 sieht man den durch Schlieren bedingten unterschiedlichen Verlauf der Doppelbrechung von Probe zu Probe. Gemeinsam ist aber diesen Messungen das beachtlich große negative Doppelbrechungsfeld

²⁾ Die Schlierigkeit von Float- und Tafelglas ist nur bei Durchleuchtung parallel zur Glasscheibe zu erkennen. Senkrecht dazu erscheinen die Gläser völlig schlierenfrei, solange keine Schlierenausläufer bis an die Oberfläche gelangen und Verwerfungen oder inhomogene Schichten kleiner Ausdehnung oder kurze eingeschobene Schichten in der geradlinigen Schichtung auftreten [2].

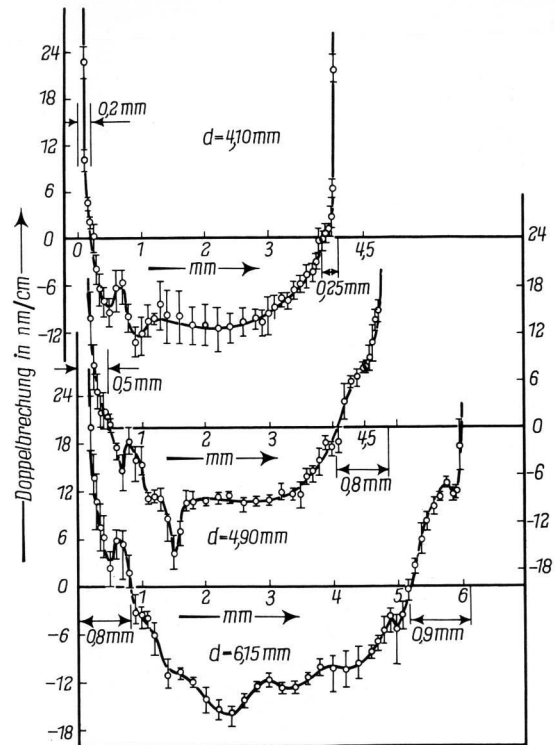


Bild 4. Verlauf der Spannungsdoppelbrechung über den Querschnitt von drei ungetemperten Floatglasscheiben von 4, 5 und 6 mm Schichtdicke.

im Innern der Proben, das, ebenso wie der Verlauf der Doppelbrechung der ungetemperten Proben in den Oberflächenschichten (Bilder 1 bis 3), auf thermische Spannungen schließen läßt.

Dies wird durch Bild 6 bestätigt, in dem der Verlauf der Spannungsdoppelbrechung der getemperten Proben dargestellt ist. Die nicht thermisch bedingten Druckspannungen in den Oberflächenschichten werden durch Zugspannungen im Innern über einen Bereich von 1,5 bis 2,5 cm, je nach Dicke der Glasprobe, kompensiert. In der Mitte der 5 und 6 mm dicken Proben resultiert eine etwa 1,5 mm breite Druckspannungszone mit allerdings sehr geringen Druckspannungswerten. Inwieweit diese Zone in diesem Falle durch den allgemeinen Druck- und Zugspannungsverlauf oder vorwiegend durch den schlierigen Aufbau der Proben bedingt ist, kann mit Sicherheit nicht gesagt werden. Die deutlichsten Unterschiede in den drei Floatglasproben mit 4, 5 und 6 mm Schichtdicke liegen vor allem 1. im Abstand, bei dem die Doppelbrechungen bzw. die Spannungen Null werden, und 2. in der Breite der beiden Zugspannungszonen im Anschluß an die Druckspannungszonen. Beide Größen nehmen mit zunehmender Glasscheibendicke zu. 1. gilt auch für die ungetemperten Proben.

3. Analytische Untersuchung der Oberflächenschichten

Die folgenden chemischen Untersuchungen beziehen sich auf die 5-mm-Floatglasprobe. Die Analyse der mittleren Zusammensetzung dieser Probe ergab ohne die Oberflächenschichten, die um 0,2 bis 0,3 mm abgeschliffen wurden, die in Tabelle 1 angegebenen Werte.

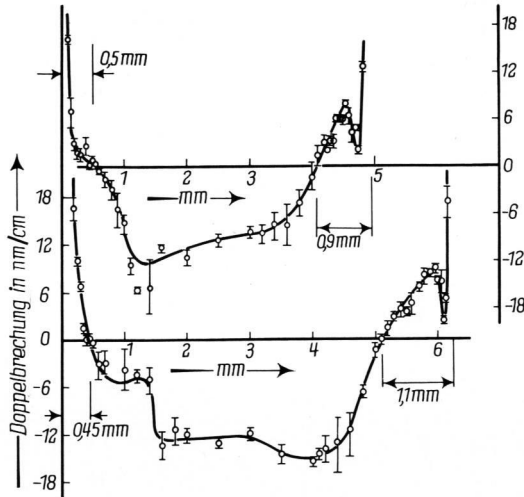


Bild 5. Andere Proben der 5 und 6 mm dicken Floatglas-scheiben mit anderem Schlierenaufbau. Sonst gleiche Verhältnisse wie in Bild 4.

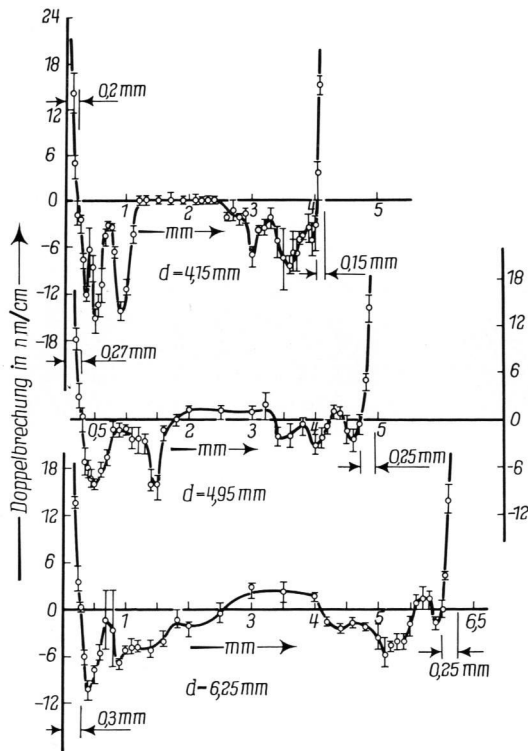


Bild 6. Verlauf der Spannungsdoppelbrechung über den Querschnitt von drei bei 550 °C getemperten und mit einer Geschwindigkeit von 3 °C/min abgekühlten Floatglasproben von 4, 5 und 6 mm Schichtdicke.

3.1. Zinnbadseite

In Bild 7 ist der Konzentrationsverlauf von Sn als Funktion der Eindringtiefe in willkürlichen Einheiten aufgetragen, wie er sich aus Mikrosondenaufnahmen ergab.

Die chemische Analyse, bei der eine Fläche von 25,8 cm² mit einer Schichtdicke von 30 μm abgetragen wurde (Ätzzeit 1 min bei Raumtemperatur in 40 ml HF + 3 ml H₂SO₄ 1:1), ergab einen Wert von 47,5 μg Sn/cm² (entsprechend 53,8 μg SnO/cm² bzw. 60,2 μg SnO₂/cm²). Dieser Wert stimmt mit dem in [1] angegebenen (50 bis 30 μg Sn/cm²) sehr gut überein.

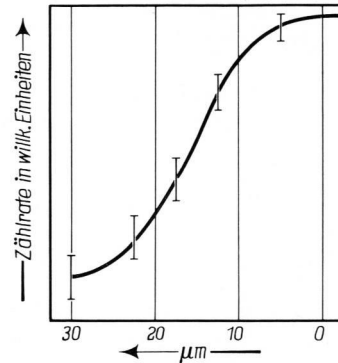


Bild 7. Intensität der charakteristischen Sn-Röntgenstrahlung als Funktion des Abstandes von der Zinnbad-Oberflächen-seite von Floatglas. Mikrosondennmessung an einer 5-mm-Floatglasprobe.

Zur Bestimmung der wichtigsten am Ionenaustausch beteiligten Komponenten wurden vier Platten mit einer Gesamtoberfläche von 302,2 cm² 30 s lang in 70 ml HF konzentriert und 3 ml H₂SO₄ 1:1 geätzt (bei Raumtemperatur), was zu einer abgetätzten Glasmenge von 1,33208 g, entsprechend einer Schichtdicke von 17,5 μm, führte. Man erkennt aus Tabelle 2, daß wesentlich mehr Alkali- und Erdalkalioxide bzw. -ionen vom Glas ins Sn-Bad übergehen als SnO bzw. Sn²⁺ aus dem Sn-Bad ins Glas wandert, wobei etwa gleiche Mengen CaO und Na₂O bzw. Ca²⁺ und Na⁺ aus dem Glas entweichen.

Aus IR-Messungen folgt (siehe Tabelle 4 und Bild 8), daß auch „Wasser“ aus der Grenzschicht des Glases ins Zinnbad übergeht. Auf diese Messungen wird in Abschnitt 3.2. näher eingegangen.

3.2. Seite zur freien Atmosphäre

Die der Tabelle 2 entsprechende Analyse einer 17,5 μm dicken Schicht der der reduzierenden Atmosphäre zugewandten Floatglasoberfläche ist in Tabelle 3 zusammengestellt. Interessant ist der geringe SnO-Gehalt von 0,044%, der darauf schließen läßt, daß Zinn über die Dampfphase in die Glasoberfläche eindringt. Aus der Glasoberfläche entweichen am stärksten Na₂O und etwa die gleiche Menge zu ungefähr gleichen Teilen CaO und MgO.

Wegen der Schnelligkeit des Stoffaustausches liegt zunächst der Gedanke nahe, daß es sich hierbei vorwiegend nicht nur um eine Ionenabgabe, sondern um einen Ionenaustausch handelt. Auf der Zinnbadseite werden genügend Zinn und darin gelöster Wasserstoff, auf der atmosphärischen Seite werden im wesentlichen Stickstoff und Wasserstoff angeboten. An der Ober- bzw. Grenzfläche kann es daher zu Reaktionen mit der Glasschmelze kommen, was zur Bildung von Protonen und Hydroxylionen einerseits und von Nitrid (Siliciumnitrid bzw. Einbau von Stickstoff ins Glasnetzwerk) und NH₂-Gruppen andererseits führen könnte. Um dies zu prüfen, wurden von der Oberflächenschicht Infrarotmessungen im Bereich 2 bis 5 μm durchgeführt und die Oberfläche mit NESSLERS Reagenz getestet. Es ergab sich aus den IR-Messungen weder ein Anhalt für NH₂-Gruppen, noch aus den NESSLERS-Reagenzversuchen ein Anhalt auf Nitridbildung.

Aus den IR-Messungen folgt aber, daß der Hydroxylgehalt in den Oberflächenschichten wesentlich geringer ist als im Innern des Floatglases. Zur Bestimmung des

Tabelle 1. Vollanalyse eines Floatglases, von dessen Oberflächen 0,2 bis 0,3mm abgeschliffen wurden (5-mm-Probe)

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	Glühverlust (650 bis 700 °C)
71,78	0,84	0,113	0,054	9,14	3,49	14,07	0,08	0,32	0,10 Gew.-%

Tabelle 2. Teilanalyse der 17,5 µm dicken, dem Zinnbad zugewandten Oberfläche von Floatglas (5-mm-Probe)

	Gew.-%	Differenz zu Tabelle 1	
		Gew.-%	Mol/100 g Glas
SnO	0,65	+ 0,65	+ 0,49 · 10 ⁻²
CaO	8,78	- 0,35	- 0,62 · 10 ⁻²
MgO	3,42	- 0,07	- 0,17 · 10 ⁻²
Na ₂ O	13,69	- 0,37	- 0,60 · 10 ⁻²

Tabelle 3. Teilanalyse der 17,5 µm dicken atmosphärenseitigen Floatglasoberfläche (5-mm-Probe)

	Gew.-%	Differenz zu Tabelle 1	
		Gew.-%	Mol/100 g Glas
SnO	0,044	+ 0,044	+ 0,033 · 10 ⁻²
CaO	9,00	- 0,16	- 0,28 · 10 ⁻²
MgO	3,38	- 0,11	- 0,27 · 10 ⁻²
Na ₂ O	13,76	- 0,32	- 0,52 · 10 ⁻²

Hydroxylgehaltes in den Oberflächenschichten wurden einerseits 15 etwa 95 µm dicke Scheibchen (je 2 cm² Fläche) durch einseitiges Abschleifen und Polieren parallel zur Oberfläche hergestellt und zur Minderung der Reflexionsverluste in Tetrachlorkohlenstoff senkrecht durchstrahlt und im Vergleich zu einem Scheibchen von 1,4 mm Dicke aus dem Innern des Floatglases gemessen. Wegen der Unsicherheit durch die Reflexionsverluste wurden andererseits 1,2 mm dicke Scheiben senkrecht zur Floatglasoberfläche hergestellt und mit dem Mikrozusatz 6:1 des Leitz-IR-Spektrografen und einem 0,2 mm breiten und 10 mm langen Spalt parallel zur Floatglasoberfläche durchstrahlt, wobei wiederum die Oberflächenschichten im Vergleich zum Innern gesetzt wurden. Das Ergebnis zeigen Bild 8 und Tabelle 4. In letzterer sind das Verhältnis der Extinktionen $E = \epsilon c$ (ϵ : Extinktionskoeffizient, c : OH⁻-Konzentration) der Oberflächenschichten (Index O) zum Innern (Index I) und das Verhältnis der Extinktion der 2,9-µm- zur Extinktion der 3,5-µm-Bande für beide Floatglasoberflächen und für das Floatglasinnere eingetragen. Man sieht, daß die Oberflächenschichten weniger Hydroxylgehalt besitzen als das Floatglasinnere, daß die atmosphärenseitige Oberflächenschicht einen größeren OH⁻-Verlust aufweist als die Zinnbadseite und daß sich das Verhältnis der freien (2,9-µm-Bande) zu den gebundenen OH⁻-Gruppen (3,5-µm-Bande) in den Oberflächenschichten zugunsten der freien OH⁻-Gruppen verschoben hat gegenüber dem Verhältnis im Innern. Die Verschiebung zugunsten der freien OH⁻-Gruppen ist nach [3] ein Anzeichen dafür, daß sich der Alkali-Erdalkaligehalt verringert haben muß, und stimmt mit den Ergebnissen der chemischen Analysen (Tabellen 1 bis 3) gut überein.

Bei den letztgenannten Messungen ist zu erwähnen, daß sich die Messungen, von denen Bild 8 einige Bei-

spiele zeigt, auf eine Oberflächenschicht von 100 µm Dicke beziehen, obwohl ein Spalt von 0,2 mm Breite verwendet wurde. Dies wurde dadurch erreicht, daß zwei Glasscheiben so auf den Spalt, der gleichzeitig als Probenhalter diente, montiert wurden, daß sie mit gleichen Oberflächen — also mit atmosphärenseitigen oder zinnbadseitigen Oberflächen — exakt in der Spaltmitte zusammenstießen. So wurde von jeder der beiden Oberflächen eine 100 µm dicke Schicht durchstrahlt. Für eine geringere Spaltbreite als 0,2 mm reichte die Intensität für eine genaue Bestimmung selbst mit dem größten Spaltprogramm des Spektrografen nicht mehr aus. Bedenkt man, daß die Schichtdicke von 100 µm größer ist als die Schicht, in der der Ionentransport erfolgt, so kann auf einen noch wesentlich größeren Hydroxylverlust in der unmittelbaren Oberflächenschicht, als er sich aus Bild 8 ergibt, geschlossen werden.

4. Diskussion

In Bild 9 ist in halbschematischer Darstellung der Spannungsverlauf in den drei Floatglasproben dargestellt. In Tabelle 5 sind einige charakteristische Daten zusammengefaßt: die maximalen Druckspannungen, die maximalen Zugspannungen, wobei zur Umrechnung der Doppelbrechungswerte der Wert 2,5 cm²/kp als spannungsoptische Konstante zugrunde gelegt wurde, und diejenigen Entfernungen von den Oberflächen, bei denen die Spannung den Wert Null durchläuft. Man sieht aus

Tabelle 4. Verhältnis der Extinktionen der Floatglasoberflächen E_O zum Innern E_I bei 2,9 und 3,5 µm und von E_{2,9 µm} zu E_{3,5 µm} von beiden Oberflächenschichten und vom Innern

	E _O /E _I bei 2,9 µm	E _O /E _I bei 3,5 µm	E _{2,9} /E _{3,5}
	Atmosphärenseite	0,81	0,79
Zinnbadseite	0,86	0,84	0,97
Innere	—	—	0,93

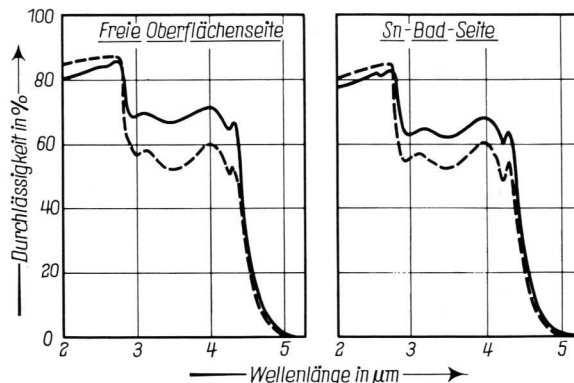


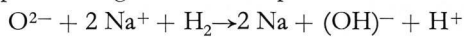
Bild 8. Infrarotspektrometrische Bestimmung des Hydroxylgehaltes in 100 µm Oberflächenschichten (durchgezogene Kurven) und im Innern (gestrichelte Kurven) einer 6-mm-Floatglasprobe.

größer als auf der freien Oberflächenseite. Tabelle 6 gibt eine ungefähre Bilanz des Ionentransportes (ohne OH⁻ und H⁺) über die beiden 17,5 µm dicken Oberflächenschichten, wobei der Verlust an Sauerstoff nach

$$n_{O} = -n_{Ca} - n_{Mg} - \frac{1}{2}n_{Na} + n_{Sn}$$

aus den Absolutwerten der Tabelle 6 berechnet wurde. Die Sauerstoffdiffusion wiederum steht an den Grenzflächen des Floatglasbandes unter dem Einfluß eines hohen Konzentrationssprunges, der durch die Strömungen der reduzierenden Atmosphäre und des Zinnbades aufrechterhalten wird. Aus Tabelle 6 folgt, daß etwa 25% der aus der zinnbadseitigen Oberflächenschicht des Floatglases austretenden Alkali- plus Erdalkaliionen durch Sn²⁺-Ionen ersetzt werden und nur etwa 17%, wenn man die aus der Oberfläche austretenden Sauerstoffionen hinzurechnet. Der Wert wäre noch etwas geringer, wenn man den „Wasser“-verlust noch berücksichtigte.

Die Frage, warum einerseits auf der Zinnbadseite die obengenannte Umladung zwischen Alkali- und Erdalkaliionen mit Zinn abläuft und Sn²⁺ ins Glas wandert und ladungskompensierend wirkt und andererseits atmosphärenseitig nicht die entsprechende Reaktion



abläuft, wobei (OH)⁻ + H⁺ ins Glas wandern und ladungskompensierend wirken, sondern Na₂O und MeO in die Atmosphäre (bzw. auch ins Zinnbad) entweichen, liegt einfach an den Konzentrationsgefällen: Im Zinnbad ist die Konzentration an Zinn groß gegenüber derjenigen im Glas, doch ist im Glas die Konzentration an „Wasser“ groß gegenüber derjenigen in der Atmosphäre und im Zinnbad. Das heißt, daß der Floatglasprozeß unter außergewöhnlich sauberen atmosphärischen Bedingungen, wie z. B. unter der technologisch im industriellen Maßstab sehr schwierigen Einhaltung einer extrem wasserdampfarmen Atmosphäre vor sich gehen muß und eine ständige Regenerierung von Zinnbad und Atmosphäre erfordert. Es findet daher auch eine Verarmung der Oberflächenschichten an „Wasser“ statt, wie durch Bild 8 nachgewiesen werden konnte.

In Bild 9 ist für den Fall der 6 mm dicken Floatglasprobe die Differenzkurve des Spannungsverlaufes von getemperter und ungetemperter Probe eingezeichnet³⁾. Diese Kurve sollte den Verlauf der thermischen Spannung ergeben. Da aber auch nicht annähernd ein parabolischer Verlauf zu erkennen ist und an den Rändern ein zu steiler Abfall erfolgt, kann geschlossen werden, daß durch den Temperprozeß außer den thermischen Spannungen auch Spannungen in den Druckzonen durch Relaxationsvorgänge abgebaut werden, die zum großen Teil auf Diffusionsvorgängen beruhen (Diffusionsrelaxation).

Abschließend sei ein Vergleich mit einem Spiegelglas „klassischer“ Herstellung gegeben (Bild 10). Im Anlieferungszustand zeigt dieses Glas einen nahezu parabolischen Spannungs- bzw. Doppelbrechungsverlauf. Daraus könnte man auf reine thermische Spannungen

³⁾ Die spannungsoptische Konstante ändert sich zwar mit der chemischen Zusammensetzung, jedoch nicht so stark, daß sie einen merklich anderen Verlauf als den der Differenzkurve aus Bild 9 bewirken würde, da die Änderungen in der chemischen Zusammensetzung der Oberflächenschichten nur gering sind (Tabellen 2 und 3).

Tabelle 6. Anzahl der am Stofftransport beteiligten Ionen (ohne OH⁻ und H⁺) in den beiden 17,5 µm dicken Floatglasoberflächenschichten

	Ionen/100 g Glas	
	Zinnbadseite	Atmosphärenseite
Sn ²⁺	+ 2,9 · 10 ²¹	+ 0,2 · 10 ²¹
Ca ²⁺	- 3,7 · 10 ²¹	- 1,7 · 10 ²¹
Mg ²⁺	- 1,0 · 10 ²¹	- 1,6 · 10 ²¹
Na ⁺	- 7,2 · 10 ²¹	- 6,3 · 10 ²¹
O ²⁻	- 5,4 · 10 ²¹	- 6,3 · 10 ²¹

schließen; dagegen spricht aber, daß sich beim Tempern der Spannungsverlauf umkehrt und daß sich im Innern Druck- und in den Oberflächenschichten Zugspannungen ausbilden, die sich beim nochmaligen Temperprozeß (insgesamt 2 h bei 550 °C) und anschließendem langsamen Abkühlen mit einer Geschwindigkeit von etwa 3 °C/min noch verstärken. Auch hier liegt eine Überlagerung von thermischen und anderen Spannungen, die möglicherweise durch den industriellen Schleif- und Poliervorgang hervorgerufen worden sind, vor. Allerdings führt diese Schleif- und Polierbehandlung in diesem Fall zu Zugspannungen, die zwar gering, aber im Vergleich zu den Druckspannungen des Floatglases aus bekannten Gründen der Bruchfestigkeit von Nachteil sind. Der Frage, wie diese Zugspannungen entstehen und ob hierbei auch Stoffaustauschvorgänge eine Rolle spielen, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht nachgegangen worden.

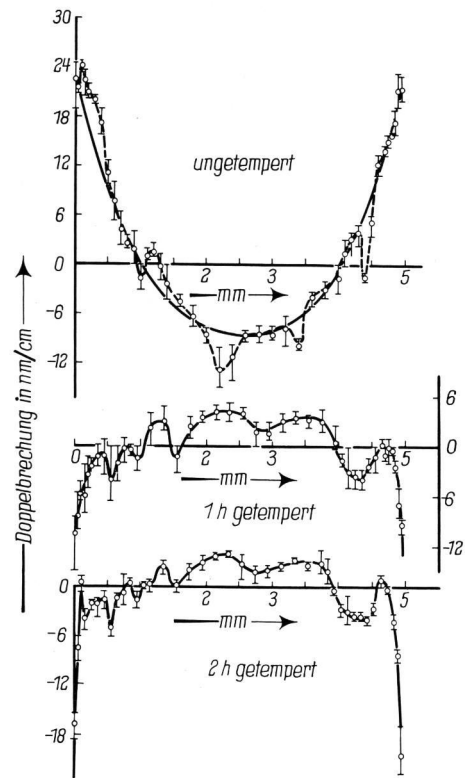


Bild 10. Verlauf der Spannungsdoppelbrechung in einem nach einem der „klassischen“ Ziehprozesse hergestellten Spiegelglas (poliert); ungetempert, 1 bzw. 2 h lang bei 550 °C getempert und mit einer Geschwindigkeit von 3 °C/min gekühlt.

Die Verfasser sind beim Literaturstudium über Floatglas auf keine Arbeit gestoßen, die sich mit der Bestimmung der Spannungsverteilung und der Ionenaustauschvorgänge befaßt hat. Nur ein indirekter Hinweis findet sich in der Arbeit von VAN LAETHEM [5], in der die Ritzhärte von Floatglas mit der von gewöhnlichem Tafelglas (Pittsburgh- und Libbey-Owens-Glas) nach einem definierten Abschreckvorgang verglichen wird. Es wird ein deutlicher Unterschied zwischen beiden Glastypen insofern erhalten, als sich für Floatglas eine wesentlich geringere Ritzspurbreite ergibt als für die beiden anderen. Dies ist mit den hier bestimmten Druckspannungen in den Oberflächenschichten des Floatglases ohne weiteres erklärbar.

Nachtrag: In den Bildern 4, 5, 6 und 9 bezieht sich die linke Seite wie in den Bildern 1 bis 3 auf die Atmosphärenseite, die rechte Bildseite auf die Zinnbadseite. Aus Bild 6 ist zu ersehen, daß den höheren Druckspannungszonen (Bilder 1 bis 3) entsprechend dem Spannungsgleichgewicht auch höhere Zugspannungszonen zur Atmosphärenseite hin zugeordnet sind.

Die vorliegende Arbeit wurde im Instituto de Ceramica y Vidrio in Madrid begonnen und im Institut für Silicatsforschung der Fraunhofer-Gesellschaft in Würzburg zu Ende geführt. Die Autoren danken Frau S. SICKMÜLLER für die mit großer Umsicht und Sorgfalt durchgeführten Spannungsdoppelbrechungsmessungen und Herrn R. SAUER für die ebenfalls sehr sorgfältig durchgeführten chemischen Analysen. Ferner sei Herrn Dr. SALGE, Institut für Steine und Erden der TU Clausthal, für die mit einer Mikrosonde der Firma Joel durchgeführten Messungen bestens gedankt.

5. Literatur

- [1] PILKINGTON, L. A. B.: The float glass process. Proc. Roy. Soc. (London) A **314** (1969) S. 1 – 25.
- [2] JEBSEN-MARWEDEL und HANNES, H.: Erkennung von Schlieren. In: JEBSEN-MARWEDEL, H. (Hrsg.): Glastechnische Fabrikationsfehler. 2. Aufl. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1959. S. 83 – 113.
- GOERK, H.: Eigenschaften und Auftreten der Schichten in der Schichtstruktur des Tafelglases. Glastechn. Ber. **44** (1971) Nr. 1, S. 8 – 19. (Dort weitere Literatur.)
- [3] SCHOLZE, H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. II. UR-Messungen an Silikatgläsern mit systematisch variiertem Zusammensetzung und Deutung der OH-Banden in Silikatgläsern. Glastechn. Ber. **32** (1959) S. 142 bis 152.
- [4] MERKER, L. und SCHOLZE, H.: Der Einfluß des Wassergehaltes von Silikatgläsern auf ihr Transformations- und Erweichungsverhalten. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 37 bis 43.
- [5] LAETHEM, R. VAN: Etude de la griffabilité du verre plat en relation avec le procédé de fabrication et la précontrainte thermique. Silic. ind. **30** (1965) S. 331 – 346. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) S. 243.]

71-1275

DK 621.869.82:621.798.46:666.171

Einsatz von Palettiermaschinen für die industrielle Hohlglasverpackung

Anforderungen und technischer Stand

Von PETER BUCHMAYER, Bad Wurzach/Allgäu

(Mitteilung aus der Entwicklungsabteilung der Oberland-Glas GmbH, Bad Wurzach/Allgäu)

(Eingegangen am 8. Juli 1971)

Die Ausführungen zeigen deutlich, welche Gesichtspunkte bei der Auswahl bzw. Konstruktion eines Palettierers für die Belange der Hohlglasindustrie zugrunde gelegt werden müssen. In bezug auf den gezielten Einsatz eines Hochleistungsaufschiebers, der nur für zylindrische Artikel geeignet ist, wird man der Lagenbildung auf dem Sammeltisch (Drängelprinzip) den Vorzug geben. Geht man jedoch von der Forderung nach universeller Einsatzmöglichkeit aus, so kann nur der Reiheneinschub auf eine mitlaufende Zwischen-

platte in Frage kommen. Mit diesem technischen Konzept ist eine Leistungseinschränkung verbunden, die erzielbare Leistung genügt aber zur Zeit durchaus den Anforderungen. Grundsätzlich sollten außerdem alle Geräte so ausgelegt sein, daß der Einsatz von Stülpböden möglich ist. Ferner ist es erforderlich, daß beide Packbilder mit dem Palettierer (Längs- und Querpack) erzielt werden können. Wie die Untersuchungen gezeigt haben, werden auf dem Markt bereits geeignete Konstruktionen angeboten.

Use of paletting machines for packing container ware. Requirements and technical development

The discussion shows clearly the points that must be taken into account in design and construction of a paletting machine for hollow ware. If it is intended to use a high capacity pusher, which is only suitable for cylindrical articles, it is advantageous to make up the pack on a collecting table (pusher principle). However, if it is desired to handle all types of ware, only a straight line pusher with associated intermediate plate can be used. This method inevitably

means a decrease in rate of handling but a sufficiently high capacity for present day requirements is possible. All apparatus should be capable of allowing for inverted bases. It is also necessary that the paletting machine be able to deal with both longitudinal and transverse packs. This investigation has shown that suitable designs of equipment are available.

Introduction de palettiseurs pour l'emballage industriel du verre creux. Exigences et état de la technique

Les réalisations actuelles laissent clairement entrevoir les facteurs qui doivent être à la base du choix et de la conception d'un palettiseur répondant aux besoins de l'industrie du verre creux. Si l'on compte utiliser un chargeur à haut rendement, approprié aux seuls articles cylindriques, on donnera la préférence au stockage en couches sur table collectrice (principe du tassement). Si, par contre, on exige une universalité d'emploi, on doit se limiter à un stockage en

série sur plateau intercalaire mobile, ce qui limite sans doute le rendement mais peut toutefois très bien suffire aux exigences. En outre, tous les appareils devraient être conçus pour permettre l'emploi de plateaux de renversement. Le palettiseur devrait enfin permettre le tassement dans les deux sens — longitudinalement et transversalement. Les études entreprises montrent que des appareillages répondant à ces exigences sont déjà disponibles sur le marché.

Die Industrieverpackung, deren Vorteile im Zuge der allgemeinen Rationalisierung mehr und mehr er-

kannnt werden, kann ohne Zweifel als die derzeit zweckmäßigste und rationellste Verpackungsart für die