

Juni 1950

H V G - Mitteilung Nr. 534

Schlierenbildung in Gläsern durch feuerfestes Material.

(Vortrag, gehalten von Dr. T h o m a s auf der Sitzung des Fachausschusses III der DGG am 2.9.1949.)

Die Gründe für die Schlierenbildung in Gläsern durch feuerfestes Material sind zur Zeit ausser einigen allgemeinen Gesichtspunkten wenig bekannt. Selbstverständlich ist es notwendig, dass bei feuerfestem Material auf Ton-Schamotte-Basis die Kornbindung des Schamotte genügend fest sein muss. Ferner gilt bei Material auf Tonbasis die Regel, dass man saure Gläser zweckmässig in saurem feuerfestem Material und basische Gläser in basischem Material schmilzt; aber diese Regel wird vielfach durchbrochen. Endlich ist anzunehmen, dass Gläser mit geringer Oberflächenspannung empfindlicher sind bezüglich der Schlierenbildung als solche mit höherer, da die aus dem feuerfesten Material gelöste Tonerde die Oberflächenspannung stark erhöht. Da aber diese allgemeinen Gesichtspunkte nicht genügen, um verschiedene Erscheinungen zu erklären, erscheint es zweckmässig, das bei den einzelnen Firmen vorhandene Material zu sammeln und auf Grund einer Sichtung zu allgemeineren Gesichtspunkten zu kommen.

Bei der OSRAM-Gesellschaft liegen folgende praktische Erfahrungen vor:

Das saure Glühlampenkolbenglas mit ca. 70% Kieselsäure und verwandte Thüringer Gläser mit mässig grossen Zusätzen von Kalk, Baryt oder Zinkoxyd lassen sich praktisch schlierenfrei in sauren Hafen erschmelzen, die vorzugsweise aus Grossalmeroder Ton und kleinen Zusätzen von Meissner Ton hergestellt sind. Alle ausprobierten mehr basischen Hafen, die insbesondere aus Teichaer Ton oder Zettlitzer Kaolin hergestellt waren, erwiesen sich auf die Dauer als unbefriedigend. Die Erschmelzung in mehr basisch eingestellten Hafen hätte insofern einen besonderen Reiz gehabt, als die basisch eingestellten Hafen sich erheblich weniger abnutzen, und weil sie auch eine Erschmelzung der Gläser bei höheren Temperaturen (über 1480°C) gestatten.

In Wannen haben sich bei Erschmelzung derartig saurer Gläser vorzugsweise sauer eingestellte Wannensteine, und zwar die bekannten Wannensteine der Firma Didier, Niederlahnstein, mit ca. 24% Tonerde bewährt. Nicht bewährt hat sich dagegen eine Wanne, die in den unteren Lagen aus den sauer eingestellten Vitral A- und oben aus den basisch eingestellten Vitral C-Steinen (nach dem Verfahren Scheithauer-Giesl) zugerichtet war. Auf Grund der Erfahrungen der Hersteller dieser Steine besteht die Meinung, dass die Basisch eingestellten Steine an dem Versagen dieser Wanne Schuld tragen.

Bekannt ist ferner die einwandfreie Herstellung des Glühlampenkolbenglasses und ähnlicher Gläser in Corhart-Steinen. Die Qualität des Glases ist hierbei genau so gut wie bei den sauer eingestellten Steinen auf Schamottebasis.

Bleigläser mit Gehalten von ca. 20% und ca. 30% Bleioxyd wurden jahrzehntelang in sauren Hafen hergestellt, insbesondere für Röhren und zum Teil auch für den dünnwandigen, d.h. besonders schlierenempfindlichen Kolben. Die sauren Hafen liefern zunächst ein völlig sauberes Glas, gegen Ende der Hafen-

reisen nimmt die Störung durch Schlieren zu. Man ist hier sehr oft genötigt, wegen der Schlieren die Hafendreise kürzer zu halten. Es ist bekannt, dass bei der Herstellung von schwerem Bleikristall in sehr vielen Hütten saure Hafendre aus Grossalmeroder Ton verwendet werden. Da die sauren Hafendre von den Bleigläsern stärker angefressen werden als basische, versuchten wir auch basische Hafendre, und zwar aus Teichaer Ton. Wir erschmolzen in diesen Hafendre mehrere Jahrzehnte Bleiröhrengläser. Die Qualität dieser Gläser war praktisch dieselbe wie in sauren Hafendre, jedoch war es auch hier stets unvermeidlich, die Hafendre wegen der mit dem Alter zunehmenden Schlierenbildung vorzeitig auszuwechseln.

Erheblich weniger bewährten sich dagegen die sauren Wannensteine von Didier; bei Gemengeschmelzen wurde das Glas nach ca. 8 Wochen derart schlierig, dass die Erzeugung eingestellt werden musste. Auch bei Barytgläsern (mit 10% Baryt und 7 % Zinkoxyd) erwiesen sich diese Wannensteine als unbrauchbar; wir haben den Eindruck, dass derartige Baryt-Gläser noch erheblich höhere Anforderungen an die Wannensteine und Hafendre stellen als Bleigläser. Die sauren Didier-Wannensteine erwiesen sich gegenüber Bleigläsern nur dann als brauchbar, wenn man das Glas in bereits vorgeschmolzenem Zustand in die Wanne brachte.

Dagegen schmilzt man Bleiröhrengläser mit Gehalten von ca. 20 - 30 % mit grossem Erfolg in Corhart-Steinen. Wir haben aus Laboratoriumsversuchen den Eindruck, dass Corhart-Steine als solche gegenüber Bleigläsern sich auch nicht bezüglich Schlierenbildung besonders günstig verhalten. Das günstige Verhalten in der Wanne möchten wir auf die Kühlwirkung der gut wärmeableitenden Corhart-Steine zurückführen. Wie uns bekannt wurde, hat man Bleigläser vereinzelt in Wannendre aus Natursandstein erschmolzen. Es soll sich hierbei ein recht gutes Glas ergeben haben, indessen ist die Lebensdauer der Wannendre wegen der geringen Temperaturwechselbeständigkeit des Sandsteins und des dadurch bedingten starken Angriffes der Bleigläser begrenzt.

Fluorgetrübte Opalgläser haben wir durchweg in sauren Hafendre aus Grossalmeroder Ton erschmolzen. Störend hierbei ist die verhältnismässig geringe Lebensdauer der sauren Hafendre, die auf der starken Reaktion der Fluoride mit der Kieselsäure der Hafendre beruht. Bezüglich der Schlierenbildung war nichts Unangenehmes festzustellen. Wir hörten, dass gelegentlich auch basische Hafendre für fluorgetrübte Opalgläser verwandt werden. Es ist anzunehmen, dass basische Hafendre nicht so stark von Fluoriden angegriffen werden. Es wäre wünschenswert, Näheres über die Schlierenbildung durch die basischen Hafendre zu erfahren.

Bei Hartgläsern, sowohl bei den sauren wie auch bei den basischen Gläsern, scheidet saure Hafendre und Wannensteine vom Typ des Grossalmeroder Hafendres und des sauren Didier-Wannensteines aus, weil diese Massen nur Temperaturen bis etwa 1480° C gestatten. Corhart-Wannensteine sind nicht verwendbar, offensichtlich wegen der starken Reaktion der Borsäure mit dem hochbasischen Corhart-Material. Es bleiben also nur Hafendre und Wannensteine mit mittlerem Tonerdegehalt von 30 - 45 % Tonerde übrig. Es ist uns bekannt, dass gelegentlich für die Erschmelzung dieser Gläser Wannensteine mit einigen 30% Tonerde Verwendung finden. Wir erschmolzen diese Gläser stets in höherbasischen Schmelzgefässen bzw. Wannensteinen, und zwar verwandten wir durchweg Hafendre aus Teichaer Ton oder aus Kaolin mit kleinen Zusätzen an plastischem Ton mittleren Tonerdegehaltes. Bei Wannendre verwandten wir Kaolin-Wannensteine, die aus geschlämmtem Zettlitzer Kaolin, zum Teil gebrannt - zum Teil roh, und kleinen Zusätzen an basischen Tonen von einigen 30% Tonerde aufgebaut waren. Wir erschmolzen in diesen Hafendre bzw. Wannensteinen die sauren Borosilikat-Hartgläser vom Typ des Pyrex-Glases oder des Jenaer Geräteglases und ähnliche Glasarten für Wolfram- oder Molybdäneinschmelzung mit einigermassen befrie-

digender Homogenität. Wir haben den Eindruck, dass die Schlieren, die sich vorzugsweise in der Oberfläche der Schmelzen befinden, weniger mit dem feuerfesten Material zu tun haben, dass sie vielmehr mit der Verdampfung der Borsäure in der Oberfläche der Schmelzen zusammenhängen.

Bei den basischen Borosilikat-Hartgläsern, d.h. alkalifreich oder nahezu alkalifreien Gläsern mit ca. 22 - 25 % Tonerde und gewissen Gehalten an Magnesium-, Calcium- und Bariumoxyd und mit mässigen Gehalten an Borsäure oder Phosphorsäure, die in den genannten basischen Hafnen oder Wannensteinen erschmolzen wurden, zeichneten sich die Schmelzen durchweg durch besonders grosse Homogenität aus. Der Ausschuss durch Schlieren war stets erheblich geringer als bei sauer eingestellten Hartgläsern. Ob die überraschende Homogenität dieser Gläser mit ihrer verhältnismässig grossen Düninflüssigkeit bei Temperaturen oberhalb 1500°C zusammenhängt, oder ob sie auf der bei dem hohen Tonerdegehalt anzunehmenden hohen Oberflächenspannung beruht, ist uns nicht ganz klar. Unbefriedigend ist die Frage des feuerfesten Materials bei diesen basischen Hartgläsern leider insofern, als die Lebensdauer der Hafnen bzw. Wannnen wegen des starken Angriffs der Gläser begrenzt ist.