

Strahlungswärmeleitfähigkeit von Glas — Einfluß der Glaszusammensetzung auf seine Wärmedurchlässigkeit —

Von Antonín Blažek, Jiří Endrýs, Josef Kada und Jaroslav Staněk, Prag (Tschechoslowakei)

(Mitteilung aus der Chemisch-Technologischen Hochschule, Lehrstuhl für Silicattechnologie, Prag (Tschechoslowakei))

(Eingegangen am 1. Oktober 1974)

Es wird eine Methode zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von Glasschmelzen beschrieben, die auf der Bestimmung der Absorptionseigenschaften des Glases im nahen infraroten Gebiet und auf Berechnung der Wärmeleitfähigkeit (k_r) auf Grund von theoretisch abgeleiteten Gleichungen beruht. Die Strahlungsdurchlässigkeit des Glases wurde dabei im Temperaturbereich von 20 bis 1400° C

und im Wellenlängengebiet von 0,5 bis 4,75 μm gemessen. Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Wärmeleitfähigkeit wurde bei elf Weißgläsern untersucht und mathematisch formuliert. Der wesentliche Einfluß von Fe_2O_3 auf die Wärmedurchlässigkeit der Glasschmelze konnte nachgewiesen werden.

Thermal radiation conductivity of glass — influence of glass composition on its heat transmission —

A method of determining the thermal conductivity of glass melts has been described. This is based on the determination of absorption properties in the near infra-red and calculations based on theoretically derived equations.

The transmissivity of glass has been measured from 0,5

to 4,75 μm between 20 and 1400° C. The influence of glass composition on thermal conductivity has been investigated and formulated mathematically using results for 11 colourless glasses. The important influence of the Fe_2O_3 content on the heat transmission can be established.

Conductibilité thermique par rayonnement du verre — Influence de la composition du verre sur sa conductibilité thermique —

On décrit une méthode de détermination de la conductibilité thermique d'une fonte de verre basée sur la détermination des propriétés d'absorption du verre dans l'infrarouge proche et sur le calcul de la conductibilité thermique (k_r) au moyen des équations dérivées théoriquement. La transmission de rayonnement du verre est alors mesurée dans le domaine de températures de 20 à 1400° C et dans le

domaine de longueurs d'ondes de 0,5 à 4,75 μm . L'influence de la composition chimique sur la conductibilité thermique est étudiée dans 11 verres blancs et est formulée mathématiquement. L'influence prépondérante de Fe_2O_3 sur la conductibilité thermique de la fonte de verre a pu être mise en évidence.

Wärmeleitfähigkeitsmessungen kann man bei Glas in verschiedener Weise durchführen [1 bis 8]. Die Messung der Strahlungswärmeleitfähigkeit ist nur indirekt durch Bestimmung der Absorptionskoeffizienten des Glases in Abhängigkeit von der Wellenlänge im nahen Infrarotgebiet und bei verschiedenen Temperaturen sowie durch Berechnung der Strahlungsleitfähigkeit auf Grund von theoretisch abgeleiteten Beziehungen möglich. Manche Arbeiten veröffentlichten dabei nur die Werte der Absorptionskoeffizienten ohne Berechnung der Strahlungsleitfähigkeit [9 u. 10], andere bestimmten auch die Strahlungsleitfähigkeit [11 bis 13]. Bei den anderen Methoden handelt es sich mehr oder weniger immer um eine Kombination von zwei oder allen drei Mechanismen des Wärmetransportes. Da aber bei stark transparenten Gläsern (vor allem beim Weißglas) bei höheren Temperaturen der Wärmetransport durch Strahlung überwiegt, ist es nötig, bei stationären sowie nichtstationären Methoden bestimmte minimale Abmessungen der Glasprobe einzuhalten, wie in dem theoretischen Teil dieser Arbeit (Abschnitt 1.) erklärt wird, damit die ermittelten Werte wirklich die Wärmeleitfähigkeit des betreffenden Glases, d. h. eine physikalische Konstante, darstellen. In den meisten Fällen ist diese Bedingung nur schwer zu erfüllen, weshalb auch die veröffentlichten Werte relativ schlecht übereinstimmen. Bei einem Vergleich der Ergebnisse muß man daher immer die Meßmethode in Betracht ziehen. Bei der Auswahl der Meßmethode ist also darauf zu achten, in welchem Temperaturbereich man die Messung durchführen will und für welchen

Bereich des Glasherstellungsprozesses die gemessenen Werte benutzt werden sollen.

In der vorliegenden Arbeit interessiert vor allem der Strahlungswärmeleitvorgang von dicken Glasschichten bei Temperaturen von 900 bis 1400° C, wie sie in Glasschmelzen vorliegen. Bei diesen Bedingungen erfolgt der Wärmetransport überwiegend durch Strahlung. Für die Bestimmung der Strahlungswärmeleitfähigkeit wurde daher zunächst eine Apparatur entwickelt und anschließend der Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Wärmedurchlässigkeit untersucht, der bisher nicht systematisch verfolgt wurde.

1. Theoretischer Teil

Der durch Strahlung verursachte Wärmetransport in Glas ist theoretisch in früheren Arbeiten [14 bis 21] beschrieben, sowie in der Arbeit von Condon [22] sehr übersichtlich zusammengefaßt und erklärt worden, so daß man sich hier auf die Einführung der notwendigen Gleichungen beschränken kann.

Vom Standpunkt des Wärmetransportes ist das Glas für einen Teil der infraroten Strahlung durchlässig (bis zu Wellenlängen von 4,5 μm), d. h. bei der Absorption und Emission der Strahlung muß nicht nur die Oberfläche, sondern auch der gesamte Glaskörper berücksichtigt werden. Die Absorptionseigenschaften des Stoffes werden durch den Absorptionskoeffizienten κ charakterisiert, der durch das Lambertsche Gesetz definiert wird:

$$I_x = I_0 \cdot e^{-\kappa x}; \quad (1)$$

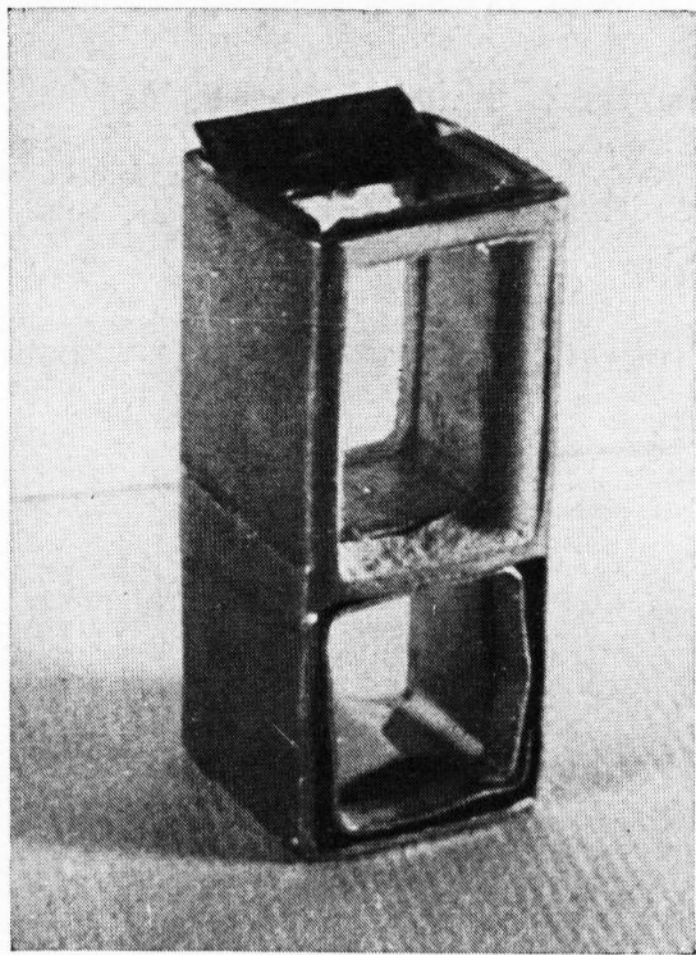


Bild 1. Küvette zum Einschmelzen der Glasprobe.

dabei sind I_0 die Intensität der Strahlung, die senkrecht zur Oberfläche des Materials eintritt, und I_x die Intensität der Strahlung nach dem Durchgang in der Entfernung x von der Oberfläche. Die gemessenen Absorptionskoeffizienten [9 bis 12] zeigen, daß das Glas im Bereich der Wellenlängen von $0,4$ bis $2,7 \mu\text{m}$ durchlässig ist und daß die Absorptionsbanden in diesem Gebiet auf Farboxide zurückzuführen sind. Oberhalb der Wellenlänge von $2,7 \mu\text{m}$ ist die Durchlässigkeit der Weißgläser annähernd um eine Größenordnung niedriger, und oberhalb von $4,5 \mu\text{m}$ sind die Silicatgläser für die Strahlung praktisch undurchlässig. Die Absorptionskoeffizienten sind dabei temperaturabhängig.

Im transparenten Glas wird die einfallende Strahlung nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern des Glases absorbiert. Jedes Volumenelement emittiert dabei zugleich eine Sekundärstrahlung. Vom Standpunkt der Strahlungsausbreitung kann man den transparenten Körper daher in zwei Bereiche aufteilen. Im Oberflächenbereich wird die eintretende Strahlung entsprechend Gleichung (1) absorbiert. Zugleich kommt es aber zur Emission der Sekundärstrahlung. Im Innern spielt die einfallende Strahlung keine Rolle mehr, und der gesamte Strahlungswärmetransport ist nur durch die Sekundäremission gegeben. Für den Strahlungswärmetransport in diesem inneren Gebiet kann man annähernd eine Strahlungsleitfähigkeit k_r entsprechend Gleichung (2) definieren:

$$J = -k_r \frac{dT}{dx}, \quad (2)$$

wobei J die Wärmestromdichte, k_r die Strahlungswärmeleitfähigkeit und dT/dx der Wärmeabfall sind. Für diese Größe ist unter Verwendung der in [21 und 22] eingeführten Voraussetzungen Gleichung (3) abgeleitet worden:

$$k_r = 4 n^2/3 \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} (dE/dT) (1/\kappa_\lambda) d\lambda, \quad (3)$$

dabei sind: E = Funktion nach Planck, T = absolute Temperatur, n = Brechungsindex, λ = Wellenlänge der Strahlung. Im Falle eines wellenlängenunabhängigen Absorptionskoeffizienten erhält Gleichung (3) die Form:

$$k_r = \frac{16 n^2 \sigma T^3}{3 \kappa}, \quad (4)$$

dabei ist σ die Stefan-Boltzmannsche Konstante. $1/\kappa$ wird in der Literatur auch mit F bezeichnet und mittlere freie Weglänge genannt [23].

In der Oberflächenschicht des Glases bis zum Bereich der mittleren freien Weglänge sind die Verhältnisse auf Grund der von außen eindringenden Strahlung und der möglichen Reflexion komplizierter; sie werden in Gleichung (3) nicht berücksichtigt. Der Wärmetransport in dünnen Glasschichten kann daher nicht so berechnet werden, daß man in Gleichung (2) nur den Wert der effektiven Wärmeleitfähigkeit einsetzt. Die Dicke dieser Schicht hängt vom Wert für $1/\kappa$ ab, der bei Weißgläsern auf Grund der niedrigen Absorption sehr groß sein kann (mehrere Dezimeter). Diese Tatsache muß immer bei der Anwendung von k_r -Werten für die Praxis berücksichtigt werden (z. B. bei Berechnung der Emission oder Erwärmungsgeschwindigkeiten von Glastafeln), wo kompliziertere mathematische Beziehungen benutzt werden müssen. Mit diesen Problemen hat sich Gardon [14 u. 15] beschäftigt. Die Beziehungen gelten auch nur für den stationären Zustand.

Bei ausreichend dicken Glasschichten (z. B. in der Glaswanne) ist es aber bis zu einem gewissen Grad möglich, mit den Werten für k_r die Temperaturgradienten und den Wärmefluß durch Strahlung zu ermitteln.

2. Experimentelles

2.1. Versuchsanordnung

Die Absorptionsmessungen im Wellenlängenbereich zwischen $0,4$ und $4,5 \mu\text{m}$ und bei Temperaturen bis zu 1400°C wurden mit einem speziell zu diesem Zweck konstruierten einstrahligen IR-Spektralfotometer der Firma Hilger u. Watts durchgeführt. Ein ausreichend langer optischer Weg des Lichtstrahles bei diesem Gerät ermöglichte den Einbau eines Silitofens mit der Glasprobe. Um die Lichtabsorption selektiv zu messen (d. h. die Strahlung des Ofens wird nicht erfaßt), wurde der Lichtstrahl der Lichtquelle (Wolframlampe) auf die Frequenz von 400 Hz moduliert; nach dem Durchgang durch einen CaF_2 -Monochromator wurde das Signal eines Indium-Antimoniddetektors durch einen niederfrequenten Breitbandverstärker und einen für 400 Hz selektiven Synchrondetektor verarbeitet. Das Signal dieses Detektors wurde registriert.

Die Küvette zum Einschmelzen der Glasprobe (Bild 1) ist einer der wichtigsten Teile. Sie muß eine gute Temperaturbeständigkeit, eine hohe Dichtigkeit für die Glasschmelze und eine entsprechende Durchlässigkeit für den modulierten Lichtstrahl besitzen. Sie wird aus einem 1 mm dicken PtRh-Blech hergestellt und durch eine horizontale Scheidewand in zwei Teile getrennt. Der obere Teil ist mit zwei mit Korund-Kaolinit eingekitteten Saphirplättchen versehen und dient zum Einschmelzen der Glasprobe. Der Abstand der Saphirplättchen voneinander bestimmt die Dicke der Glasprobe und kann mit Hilfe von U-förmigen Einlagen zwischen $0,8$ und 20 mm eingestellt werden. Die Wände dieser Einlagen, die in Kontakt mit den Saphirplättchen kommen, werden geschliffen und die Verkittung von außen durchgeführt, so daß die Glasschmelze nicht in Kontakt mit dem Kitt kommt. Im unteren Teil der Küvette befinden sich in gleicher Entfernung vonein-

ander zwei gleichartige Saphirplättchen, die zur Referenzmessung dienen. Der Ofen ist so konstruiert, daß die Messung der Lichtabsorption in beiden Küvettenteilen möglich ist.

2.2. Messung der Absorptionskoeffizienten und Berechnung der Wärmeleitfähigkeit durch Strahlung

Vor der Messung wurden die Glasproben in eine passende Form gegossen und daraus Prismen geschnitten, deren Form den Dimensionen der Küvette entsprach. Die Prismenflächen, die in Kontakt mit den Saphirplättchen kamen, wurden optisch poliert, so daß auch die Messung mit ungeschmolzenen Glasproben möglich war. Zugleich wurde dadurch beim Einschmelzen des Glases die Entstehung von kleinen Gasbläschen an der Grenzfläche verhindert.

Bei der Messung konnte die Probe im Ofen makroskopisch beobachtet und Blasen- und Entglasungsfreiheit der Probe überprüft werden. Bis zur Temperatur von 1300 °C traten meistens keine größeren Komplikationen auf, wenn keine Entglasung eintrat. Oberhalb dieser Temperatur reagierte die Glasschmelze mit dem Saphir, und an ihrer Grenzfläche entstand oft eine kristalline Phase, welche die Lichtdurchlässigkeit wesentlich verminderte. Das Auftreten dieser Reaktion ist nachgewiesen und wurde in einer früheren Arbeit [13] ausführlich beschrieben. Sie hängt von der Glaszusammensetzung ab. Die obere Temperaturgrenze, bei der man noch messen konnte, war deshalb nicht bei allen Gläsern dieselbe und lag zwischen 1300 bis 1400 °C.

Da bei den Versuchen mit einem einstrahligen Spektralfotometer gemessen wurde, mußte man für die Ermittlung der I - und I_0 -Werte und zur Berechnung der Absorptionskoeffizienten zwei Messungen durchführen. Bei der ersten ging der Lichtstrahl durch die Glasprobe, die sich zwischen zwei Saphirplättchen befand, bei der zweiten nur durch die referenten Saphirplättchen. Da die Brechungsindizes von Saphir und Glas nicht gleich sind und die Messungen an geschmolzenen und ungeschmolzenen Glasproben durchgeführt wurden, entsprachen die registrierten Kurven der Ausgangsspannung auf Grund der unterschiedlichen Reflexionen an den Grenzflächen nicht den wahren I - und I_0 -Werten. So kommt es bei der Messung von I_0 zu Reflexionen an vier Grenzflächen Saphir-Luft. Bei der Messung von I treten zwei Möglichkeiten von Grenzflächenkombinationen auf. Bei Temperaturen unterhalb des Glasschmelzpunktes existieren vier Grenzflächen Saphir-Luft und zwei Grenzflächen Glas-Luft. Nach dem Einschmelzen der Glasprobe existieren nur zwei Grenzflächen Saphir-Luft und zwei Grenzflächen Saphir-Glasschmelze. Für die Intensität des Rückstrahles gilt Gleichung (5):

$$I_r = \left[\frac{n_{1,2} - 1}{n_{1,2} + 1} \right]^2 \quad (5)$$

Dabei ist $n_{1,2}$ der relative Brechungsindex beider Medien.

Auf Grund dieser Beziehung wurden Koeffizienten berechnet, mit denen das abgelesene Verhältnis I_0/I multipliziert werden muß, um die richtigen Werte zu erhalten. Im Fall der nichtgeschmolzenen Glasprobe hat dieser Koeffizient den Wert 0,92; bei der Glasschmelze den Wert 1,13.

Die Berechnung der Absorptionskoeffizienten nach Gleichung (1) und die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit durch Strahlung nach Gleichung (3) wurden mit einem Rechner durchgeführt. Die Dickenwerte der Glasprobe wurden dazu auf Grund der Wärmeausdehnung der Küvette korrigiert. Ähnlich wie in früheren Untersuchungen [12] wurde ein konstanter Brechungsindex von 1,51 zur Berechnung von k_r eingesetzt. Es ist bekannt, daß dieser Wert mit der Temperatur und der Wellenlänge niedriger wird. Da genaue Daten nicht vorliegen, wurde mit dem konstanten Wert gerechnet. Der dadurch entstandene Fehler wird auf etwa 5 bis 8% geschätzt, was annähernd einem doppelt so großen Fehler beim k_r -Wert entspricht. Da aber der Unterschied im Brechungsindex bei verschiedenen Gläsern sehr gering ist, wie durch Messungen bei einer Temperatur von 20 °C nachgewiesen wurde, ist der Fehler beim Vergleich der k_r -Werte nicht so groß, d. h. er betrifft nur den absoluten Wert k_r .

2.3. Auswahl und chemische Zusammensetzung der untersuchten Gläser

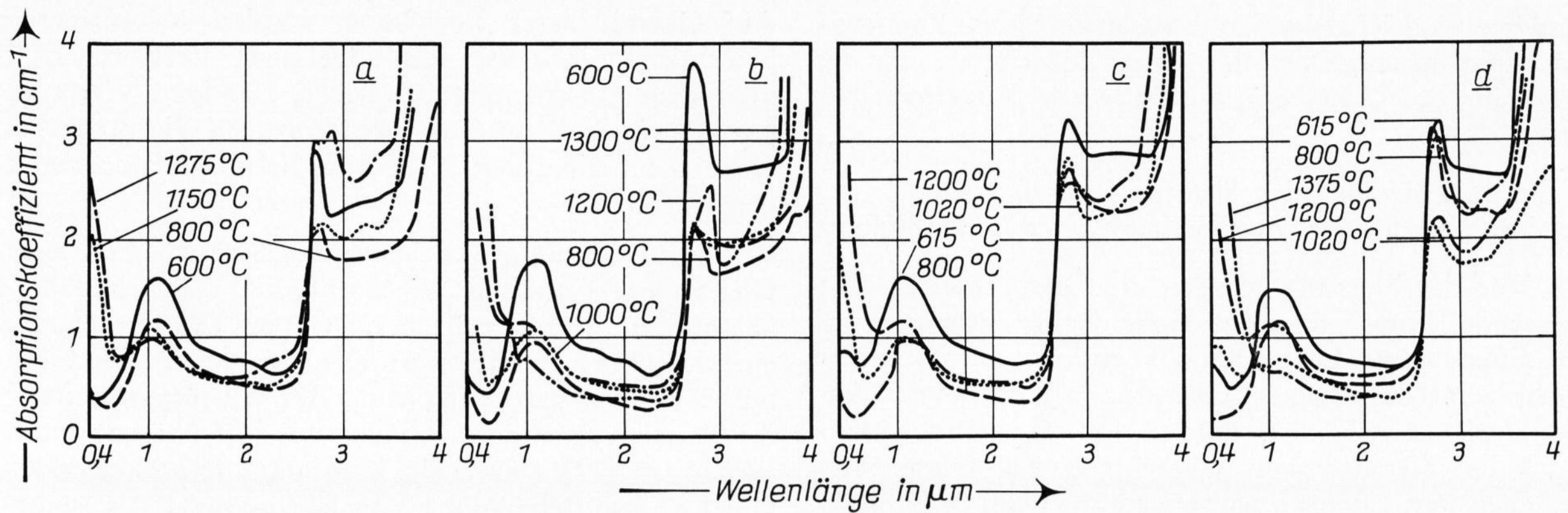
Ziel der Untersuchungen war, den Einfluß der Glaszusammensetzung auf den Wert von k_r festzustellen und formelmäßig zu fixieren. Eine ähnliche Untersuchung hat Šašek [24] bei acht Modellgläsern über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Viskosität der Glasschmelze durchgeführt. Die Glasproben entsprachen in ihrer chemischen Zusammensetzung etwa den Verpackungs- und Flachgläsern. Diese Proben standen auch für diese Arbeit zur Verfügung (Tabelle 1). Tabelle 2 zeigt die chemische Zusammensetzung der ausgewählten Vergleichsgläser. Alle Gläser wurden im Labor in einem Silitofen in Mengen von 300 g, meistens aus Rohstoffen analytischer Reinheit, vorbereitet.

Tabelle 1. Chemische Zusammensetzung (in %) der untersuchten Modellgläser

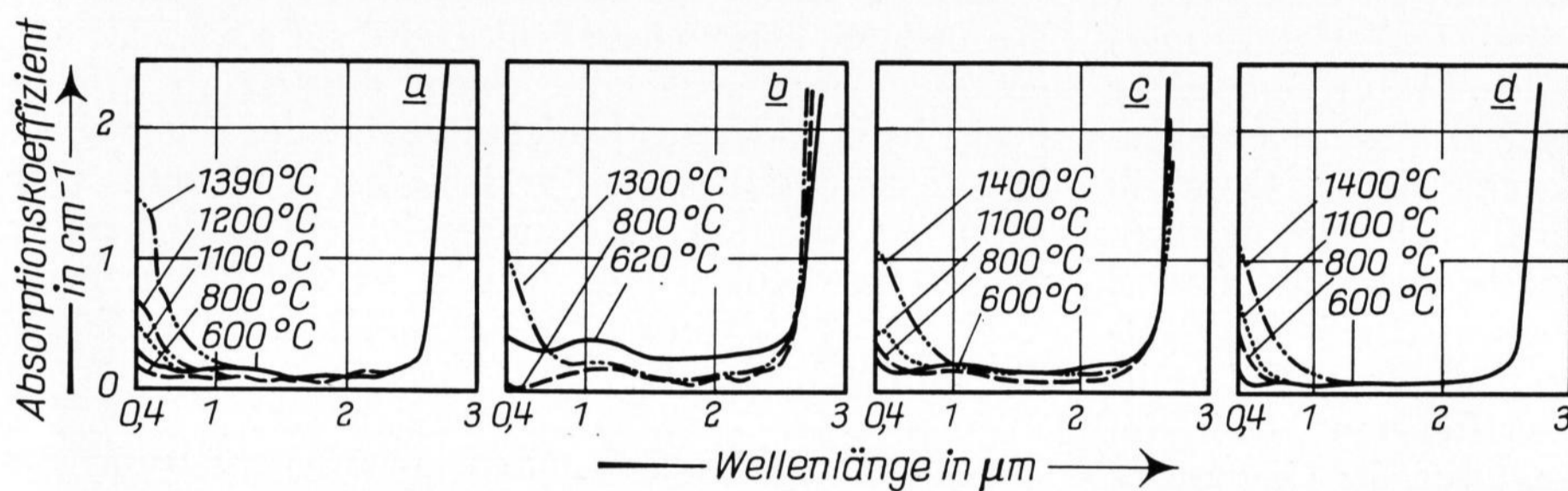
Glas Nr.	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	SiO ₂
1	0,5	2,5	7,0	13	0,5	0,50	76,00
2	3,0	2,5	7,0	16	0,0	0,50	71,00
3	0,5	4,5	8,5	16	0,0	0,50	70,00
4	3,0	4,5	8,5	13	0,5	0,50	70,00
5	0,5	4,5	7,0	16	0,5	0,05	71,45
6	3,0	4,5	7,0	13	0,0	0,05	72,45
7	0,5	2,5	8,5	13	0,0	0,05	75,45
8	3,0	2,5	8,5	16	0,5	0,05	69,45

Tabelle 2. Chemische Zusammensetzung (in %) der untersuchten Vergleichsgläser

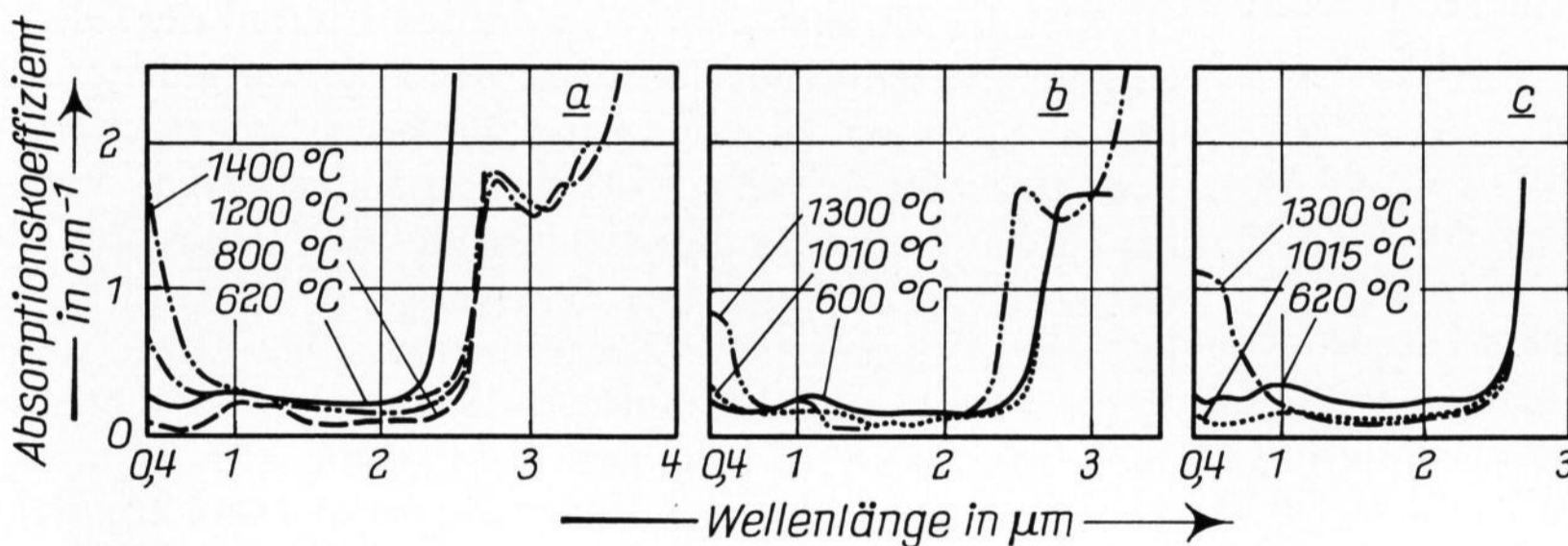
Glas Nr. u. Glastype	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
9 Floatglas	72,60	1,30	0,098	8,35	3,78	13,00	0,46	0,3
10 Fourcaultglas	72,50	0,76	0,050	7,00	4,28	15,45	—	0,3
11 weißes Flaschenglas	71,26	0,50	0,053	8,19	3,95	16,00	—	0,3



Bilder 2a bis d. Absorptionskoeffizienten für Gläser mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 0,5% (siehe Tabelle 1) bei verschiedenen Temperaturen; a) Glas Nr. 1; b) Glas Nr. 2; c) Glas Nr. 3; d) Glas Nr. 4.



Bilder 3a bis d. Absorptionskoeffizienten für Weißgläser (siehe Tabelle 1) bei verschiedenen Temperaturen; a) Glas Nr. 5; b) Glas Nr. 6; c) Glas Nr. 7; d) Glas Nr. 8.



Bilder 4a bis c. Absorptionskoeffizienten für Vergleichsgläser (siehe Tabelle 1) bei verschiedenen Temperaturen; a) Glas Nr. 9: Floatglas; b) Glas Nr. 10: Fourcaultglas; c) Glas Nr. 11: weißes Flaschenglas.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Ergebnisse der Messung von Absorptionskoeffizienten und der Berechnung der Strahlungsleitfähigkeit

Der Verlauf der Absorptionskoeffizienten der Gläser Nr. 1 bis 11 ist in den Bildern 2 bis 4 dargestellt. Bei einigen Gläsern wurde bei Temperaturen im Bereich von 1000 °C ein Entglasungsvorgang beobachtet, so daß dort keine Messungen durchgeführt werden konnten. Die Werte der errechneten Wärmeleitfähigkeit durch Strahlung sind in Bild 5 dargestellt.

3.2. Diskussion der Ergebnisse

3.2.1. Absorptionskoeffizienten

Die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge (Bilder 2 bis 4) kann in zwei Hauptgruppen geteilt werden. Die erste Gruppe umfaßt Gläser mit einem Fe_2O_3 -Gehalt von 0,5% (Gläser Nr. 1 bis 4). Im sichtbaren Gebiet (Wellenlängen von 0,4 bis 0,7 μm) sinkt die Durchlässigkeit dieser Gläser stark oberhalb der Temperatur von 800 °C. Im Gebiet von 1 μm erkennt man die Absorptionsbande von Fe^{2+} , die bei 600 °C die größte Intensität besitzt und mit der Temperatur abnimmt. Die größte Durchlässigkeit be-

sitzen diese Glasproben im Wellenlängenbereich von 1,4 bis 2,6 μm , wo die Absorptionsbande von SiO_2 liegt. Oberhalb dieser Wellenlänge ist der Absorptionskoeffizient ungefähr dreimal größer, der im weiteren Verlauf dann bei Wellenlängen von 3,6 bis 4 μm steil ansteigt. Bei noch höheren Wellenlängen ist das Glas praktisch undurchlässig.

Für den Wärmetransport durch Strahlung hat der Bereich von 1 bis 2,6 μm die größte Bedeutung. Hier äußert sich die Temperaturabhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vor allem durch dessen Abnahme zwischen 600 und 800 °C. Bei einer weiteren Zunahme der Temperatur ändern sich die Absorptionskoeffizienten nur sehr wenig, die Abhängigkeit ist nicht eindeutig und wird vor allem durch die Homogenität der Probe und durch Fehler der Meßmethode beeinflusst.

Bei der zweiten Gruppe, den Weißgläsern (Gläser Nr. 5 bis 8 und 9 bis 11) ist das Verhalten im sichtbaren Gebiet ähnlich dem der vorhergehenden Glasproben, die Absorptionsbande für Fe^{2+} ist dagegen kaum festzustellen. Im Bereich von 1 bis 2,6 μm sind die Absorptionskoeffizienten wesentlich kleiner, und eine Temperaturabhängigkeit ist nicht festzustellen. Oberhalb von

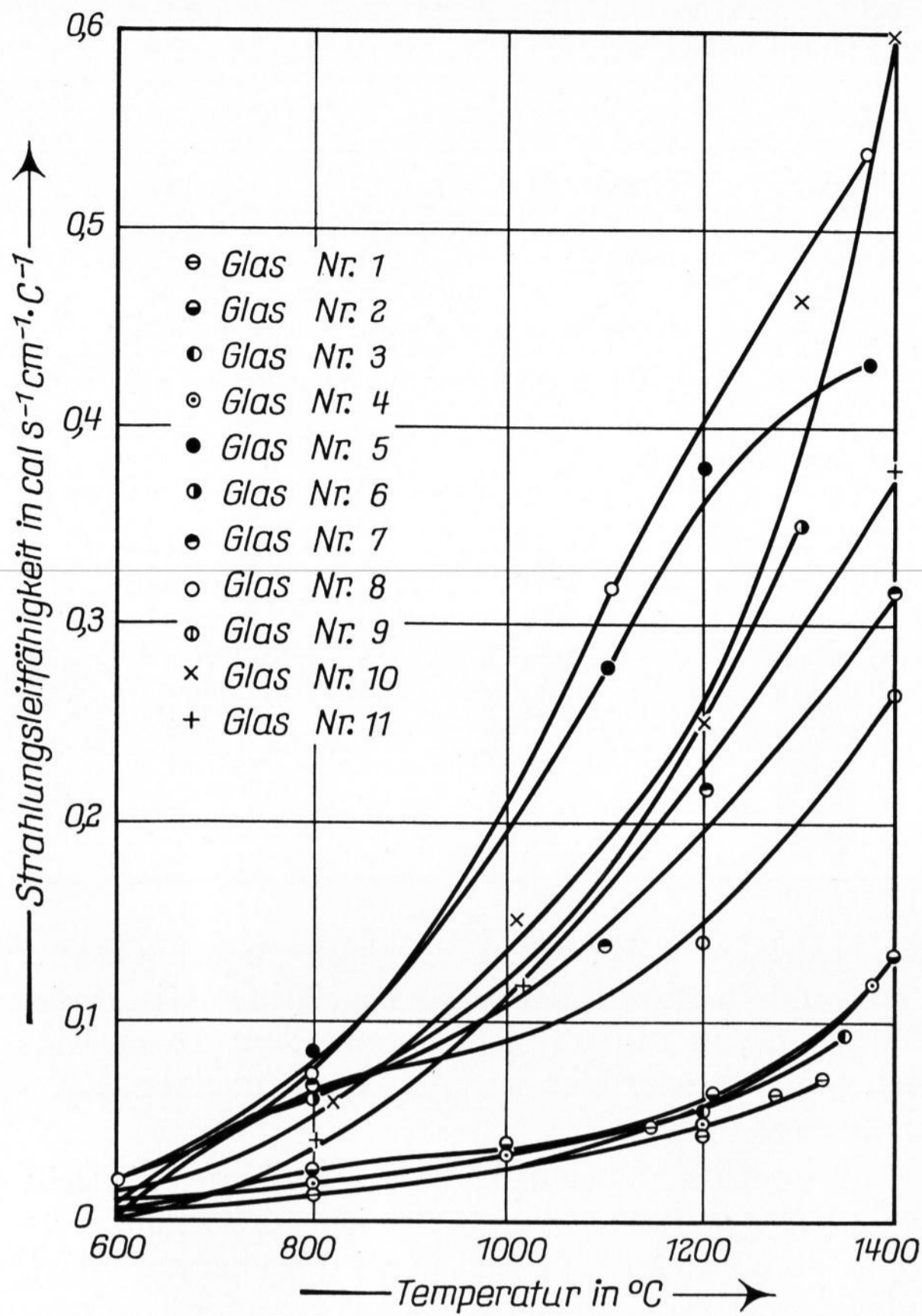


Bild 5. Temperaturabhängigkeit der k_r -Werte für alle untersuchten Gläser.

2,6 μm sind der Verlauf sowie die Absorptionskoeffizienten ähnlich denen der vorhergehenden Glasproben, aber bei der Mehrzahl dieser Gläser war der Ausschlag auf Grund der verwendeten Probendicke (20 mm) praktisch gleich Null. Da die Differenz der Absorptionskoeffizienten bis 2,6 μm und oberhalb 2,6 μm hier viel größer ist, beeinflusst der Wellenlängenbereich oberhalb 2,6 μm den k_r -Wert sehr wenig und deshalb wurde diesem Bereich der Weißgläser weniger Aufmerksamkeit gewidmet. Die Meßwerte der Absorptionskoeffizienten dieser Glasgruppe sind auch mit einem größeren Fehler behaftet. Wie sich aus der Fehleranalyse ergibt, besitzt die Meßmethode die größte Genauigkeit bei einem Intensitätsverhältnis $I/I_0 = 0,53$. Man kann dann bei x mit einem Fehler von $\pm 5\%$ rechnen. Für Gläser mit Absorptionskoeffizienten im Bereich von 10^{-1} cm^{-1} , wie es bei den Weißgläsern der Fall war, wäre zum Erreichen dieses Verhältnisses von I/I_0 eine Probendicke von 5 bis 10 cm nötig. In der Versuchsanordnung beträgt die maximale Küvettendicke 20 mm, was zu höheren I/I_0 -Verhältnissen führt. Dadurch ist die erreichte Meßgenauigkeit der Methode bei Weißgläsern schlechter; sie liegt etwa bei $\pm 15\%$.

3.2.2. Einfluß der Glaszusammensetzung auf die Strahlungswärmeleitfähigkeit

Um den Einfluß einzelner Oxide auf den Wert von k_r auszudrücken, wurde analog zu Šašek [24] folgende Gleichung verwendet:

$$(k_r)_t = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_6 x_6. \quad (6)$$

Tabelle 3. Vergleich von gemessenen und auf Grund der Regressionsgleichung berechneten k_r -Werten

Glas Nr. u. Glastype	Temp. in °C	k_r gemessen in $\text{cal cm}^{-1} \text{s}^{-1} \text{°C}^{-1}$	k_r berechnet	Abweichung in %
1	600	0,0045	0,00241	46,6
	800	0,014	0,014	0
	1000	0,031	0,025	19,4
	1200	0,053	0,040	24,5
	1300	0,067	0,049	26,9
2	600	0,0047	0,0068	-47
	800	0,026	0,026	0
	1000	0,039	0,045	-15,4
	1200	0,062	0,074	-19,4
	1300	0,087	0,100	-14,9
3	600	0,0048	0,0027	43,7
	800	0,02	0,02	0
	1000	0,032	0,026	18,7
	1200	0,056	0,043	23,2
	1300	0,09	0,071	21,1
4	600	0,005	0,007	-40
	800	0,019	0,019	0
	1000	0,037	0,043	-16,2
	1200	0,064	0,076	-18,7
	1300	0,084	0,102	-21,4
5	600	0,0019	0,0040	-110
	800	0,085	0,085	0
	1000	0,21	0,21	0
	1200	0,37	0,38	-2,7
	1300	0,42	0,43	-2,4
6	600	0,01	0,008	20
	800	0,062	0,062	0
	1000	0,155	0,150	3,2
	1200	0,28	0,27	3,6
	1300	0,35	0,33	5,7
7	600	0,014	0,016	-14,3
	800	0,045	0,045	0
	1000	0,105	0,111	-5,7
	1200	0,20	0,21	-5,0
	1300	0,255	0,27	-5,9
8	600	0,023	0,021	8,7
	800	0,08	0,08	0
	1000	0,22	0,22	0
	1200	0,41	0,40	2,4
	1300	0,49	0,47	4,1
9, Fourcaultglas (geschmolzen im Laborofen)	600	0,014	0,0048	71,4
	800	0,06	0,07	-16,7
	1000	0,14	0,16	-14,3
	1200	0,26	0,29	-9,4
	1300	0,37	0,36	2,7
10, Floatglas (geschmolzen im Laborofen)	600	0,0083	0,012	-44,6
	800	0,074	0,056	-24,3
	1000	0,105	0,148	-40,9
	1200	0,140	0,270	-92,8
	1300	0,20	0,32	-60
11, weißes Flaschenglas (geschmolzen im Laborofen)	600	0,01	0,01	0
	800	0,045	0,069	-48,9
	1000	0,12	0,16	-33,3
	1200	0,24	0,29	-20,8
	1300	0,31	0,36	-16,1

Dabei sind $x_1 \dots x_6$ transformierte Koordinaten x_j , die zur Erleichterung der Berechnung von Regressionskoeffizienten eingeführt werden und mit der Oxidkonzentration folgendermaßen zusammenhängen:

$$x_j = \frac{x_j - \bar{x}_j}{h_j}$$

Dabei sind x_j die Konzentration in Gew.-%, \bar{x}_j der Mittelwert der beiden Oxidkonzentrationen, (die Konzentrationen haben immer zwei Werte, siehe Tabelle 1), h_j die Differenz zwischen den eingesetzten Konzentrationen und dem Mittelwert. Nach dem Einsetzen der oberen und unteren Grenze x_j haben dann die trans-

Tabelle 4. Regressionskoeffizienten für Gleichung (6)

Temperatur in ° C	b_0	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5	b_6
600	0,00849	0,00219	- 0,00306	0,00321	0,00011	0,00011	- 0,00374
800	0,04388	0,00288	0,00263	- 0,00288	0,00888	0,00563	- 0,02413
1000	0,10425	0,00975	0,00425	- 0,00450	0,02225	0,02150	- 0,06950
1200	0,18688	0,01713	0,00563	- 0,00438	0,03763	0,03738	- 0,12813
1300	0,23038	0,02238	0,00563	- 0,00063	0,04138	0,03488	- 0,14838

Tabelle 5. f_{k_r} -Faktoren für einzelne Oxide

Oxid	Temperatur in ° C				
	600	800	1000	1200	1300
Al ₂ O ₃	0,00175	0,00230	0,00780	0,01370	0,01790
MgO	- 0,00306	0,00263	0,00425	0,00563	0,00563
CaO	0,00428	- 0,00384	- 0,00600	- 0,00584	- 0,00084
Na ₂ O	0,00007	0,00592	0,01483	0,02509	0,02759
K ₂ O	0,00044	0,02252	0,08600	0,14952	0,13952
Fe ₂ O ₃	- 0,01662	- 0,10724	- 0,30889	- 0,56947	- 0,65947

formierten Koordinaten den Wert ± 1 . Die einzelnen Oxide wurden numeriert und folgende Gehalte gewählt:

$$\begin{aligned} x_1 = \text{Al}_2\text{O}_3: & \quad 0,50 \text{ bzw. } 3,00; \\ x_2 = \text{MgO}: & \quad 2,50 \text{ bzw. } 4,50; \\ x_3 = \text{CaO}: & \quad 7,00 \text{ bzw. } 8,50; \\ x_4 = \text{Na}_2\text{O}: & \quad 13,00 \text{ bzw. } 16,00; \\ x_5 = \text{K}_2\text{O}: & \quad 0,00 \text{ bzw. } 0,50; \\ x_6 = \text{Fe}_2\text{O}_3: & \quad 0,05 \text{ bzw. } 0,50. \end{aligned}$$

Der SiO₂-Gehalt ist veränderlich und ergibt sich aus der Differenz zu 100% (siehe Tabelle 1).

Zur Bestimmung der Regressionskoeffizienten in Gleichung (6) wurde ein verkürzter Faktorenversuch nach [24] verwendet. Die Werte der Strahlungswärmeleitfähigkeit wurden für diese Berechnung aus den Kurven der Temperaturabhängigkeit von k_r für die Gläser Nr. 1 bis 8 (Bild 5) für die Temperaturen 600, 800, 1000, 1200 und 1300 °C abgelesen (Tabelle 3). Die berechneten Regressionskoeffizienten b_0 bis b_6 der Gleichung (6) sind für einzelne Temperaturen in Tabelle 4 zusammengestellt. Nach Gleichung (6) wurden durch Einsetzen der Regressionskoeffizienten die Werte von k_r für die eingeführten Temperaturen auch berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen (Tabelle 3). Auch bei den Vergleichsgläsern wurden nach Einsetzen der transformierten Koordinaten x_1 bis x_6 die Werte von k_r berechnet und mit den gemessenen Werten verglichen (Tabelle 3).

Der Einfluß der einzelnen Oxide auf den Wert von k_r wird durch die Faktoren f_{k_r} wiedergegeben. Diese zeigen, um wieviel der k_r -Wert beim Austausch von 1% SiO₂ durch das betreffende Oxid steigt bzw. sinkt. Diese Faktoren sind für einzelne Temperaturen und Oxide in Tabelle 5 zusammengestellt. Aus den Werten für f_{k_r} wird offensichtlich, daß der Einfluß von Al₂O₃, MgO, CaO und Na₂O keine Bedeutung hat. Der Einfluß von Fe₂O₃ ist dagegen sehr groß und setzt den Wert für k_r in dem ganzen Temperaturgebiet wesentlich herab. Interessant ist dabei der Einfluß von K₂O, der den eingeführten (f_{k_r})_{K₂O}-Werten nach die Strahlungswärmeleitfähigkeit vergrößern sollte. Wenn man aber die Temperaturabhängigkeit von k_r in Bild 5 vergleicht, so erkennt man, daß es zur Erhöhung des k_r -Wertes durch den K₂O-Gehalt von 0,5% nur bei den Weißgläsern Nr. 5 und 8 kommt,

die niedrigere k_r -Werte im Vergleich zu den Gläsern Nr. 6 und 7 besitzen. Bei den grüngefärbten Gläsern ist dagegen dieser Einfluß nicht festzustellen; die niedrigsten k_r -Werte zeigt hier das Glas Nr. 1 mit einem K₂O-Gehalt von 0,5%.

Ein gewisser Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß der Einfluß von SiO₂ nicht direkt zum Ausdruck kommt. Der SiO₂-Gehalt wird immer auf 100% aufgerechnet. Aus den gemessenen Werten für k_r könnte man schließen, daß mit steigendem SiO₂-Gehalt die k_r -Werte sinken. Diese Wirkung kann man auch bei Weißgläsern beobachten, wo der k_r -Wert in der Reihenfolge der Gläser Nr. 8, 5, 6, 7 sinkt, was dem steigenden SiO₂-Gehalt von 69,45 auf 75,45% entspricht. Diese Abhängigkeiten kann man aber nicht als erwiesen ansehen, denn bei den Weißgläsern ist mit einer Meßgenauigkeit zu rechnen, was bei der Diskussion der Absorptionskoeffizienten schon erläutert wurde. Auch der Vergleich der gemessenen und berechneten Werte zeigt eine relativ große Streuung, und besonders bei den technischen Vergleichsgläsern (Float-, Fourcault- und Flaschenweißglas) ist keine befriedigende Übereinstimmung erreicht worden.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Ergebnisse einen unwesentlichen Einfluß der Grundzusammensetzung des Glases auf den k_r -Wert zeigen. Das ist besonders deutlich bei den Gläsern Nr. 1, 2, 3 und 4, bei denen in bezug auf die Höhe ihrer Absorptionskoeffizienten die Meßgenauigkeit befriedigend war. Bei Weißgläsern werden die vorhandenen Differenzen wahrscheinlich durch experimentelle Fehler verursacht, die bei der gegebenen Versuchsanordnung nicht zu eliminieren sind. Der Einfluß von Fe₂O₃, der schon aus früheren Arbeiten bekannt ist, ist auch hier nachgewiesen worden.

In einer weiteren Arbeit soll der Einfluß von K₂O und der Einfluß der Wertigkeit von Eisen untersucht werden.

Die Autoren danken Dr. L. Šašek für die Überlassung der Glasproben und die Berechnung der Regressionskoeffizienten. Dem Betrieb Sklo-Union, Teplice, wird für die finanzielle Unterstützung und das große Interesse gedankt, mit dem die Untersuchungen verfolgt wurden.

4. Literatur

- [1] McCauley, G. V.: Fundamentals of heat flow in molten glass and in walls for use against glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **8** (1925) S. 493 – 504. [Ref. *Glastechn. Ber.* **12** (1934) S. 323.]
- [2] Rodnikova, W. W.: Bestimmung der effektiven Wärmeleitfähigkeit einiger Gläser. (Orig. russ.) *Steklo i Keram.* **15** (1958) Nr. 6, S. 20 – 21. [Ref. *Glastechn. Ber.* **33** (1960) S. 388.]
- [3] Eckhardt, G.: Wärmeleitung und Wärmestrahlung in Gläsern zwischen 100 und 1200 °C. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 373 – 380.
- [4] Gutop, W. G.: Wärmeleitfähigkeit von geschmolzenem Glas. (Orig. russ.) *Stekoln. prom.* **16** (1940) Nr. 11/12, S. 24 – 27. [Ref. *Glastechn. Ber.* **19** (1941) S. 205.]
- [5] Kröger, C. und Eligehausen, H.: Über das Wärmeleitvermögen des einschmelzenden Glasgemenges. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 362 – 373.
- [6] Kruszewski, S.: Total heat-transmission coefficients of amber and green glasses in temperatures of melting range. *J. Amer. ceram. Soc.* **44** (1961) S. 333 – 339. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 438.]
- [7] Zee, A. F. van und Babcock, L. C.: A method for the measurement of thermal diffusivity of molten glass. *J. Amer. ceram. Soc.* **34** (1951) S. 244 – 250. [Ref. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 181.]
- [8] Charnock, H.: Experimental and theoretical comparison of radiation conductivity predicted by steady-state theory with that effective under periodic temperature conditions. *J. Amer. ceram. Soc.* **44** (1961) S. 313 – 317. [Ref. *Glastechn. Ber.* **35** (1962) S. 336.]
- [9] Neuroth, N.: Der Einfluß der Temperatur auf die spektrale Absorption von Gläsern im Ultraroten. Teil 1 und 2. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 242 – 249; **26** (1953) S. 66 – 69.
- [10] Franz, H.: Infrared absorption of molten soda-lime-silica glasses containing transition metal oxides. In: *Proc. 9th Internat. Congress on Glass, Versailles 1971. AI.2, S. 243 bis 269.*
- [11] Grove, F. J. und Jellyman, P. E.: The infra-red transmission of glass in the range room temperature to 1400 °C. *J. Soc. Glass Technol.* **39** (1955) S. 3T – 15T. [Ref. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 369.]
- [12] Coenen, M.: Durchstrahlung des Glasbades bei Farbgläsern. *Glastechn. Ber.* **41** (1968) S. 1 – 10.
- [13] Blažek, A.; Endrýs, J.; Tydlitát, J. u. a.: Messung der Strahlungsleitfähigkeit von Glas bei Temperaturen bis 1400 °C. In: *Proc. 9th Internat. Congress on Glass, Versailles 1971. AI. 7, S. 735 – 755.*
- [14] Gardon, R.: The emissivity of transparent materials. *J. Amer. ceram. Soc.* **39** (1956) S. 278 – 287. [Ref. *Glastechn. Ber.* **30** (1957) S. 229.]
- [15] Gardon, R.: Calculation of temperature distributions in glass plates undergoing heat-treatment. *J. Amer. ceram. Soc.* **41** (1958) S. 200 – 209. [Ref. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 201.]
- [16] Kellet, B. S.: The steady flow of heat through hot glass. *J. opt. Soc. Amer.* **42** (1952) S. 339 – 343. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 120.]
- [17] Genzel, L.: Der Anteil der Wärmestrahlung bei Wärmeleitungsvorgängen. *Z. Phys.* **135** (1953) S. 177 – 195. [Ref. *Glastechn. Ber.* **26** (1953) S. 354.]
- [18] Czerny, M. und Genzel, L.: Energiefluß und Temperaturverlauf im Glasbad von Schmelzwannen als Folge von Wärmeleitung und Wärmestrahlung. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 387 – 392.
- [19] Czerny, M. und Genzel, L.: Über die Eindringtiefe räumlich diffuser Strahlung in Glas. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 134 – 139.
- [20] Czerny, M.; Genzel, L. und Heilmann, G.: Über den Strahlungsstrom im Inneren von Glaswannen. *Glastechn. Ber.* **28** (1955) S. 185 – 190.
- [21] Geffcken, W.: Zur Fortleitung der Wärme in Glas bei hohen Temperaturen. Teil 1 und 3. *Glastechn. Ber.* **25** (1952) S. 392 – 396; **29** (1956) S. 42 – 49.
- [22] Condon, E. U.: Radiative transport in hot glass. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **8** (1968) S. 369 – 385. [Ref. *Glastechn. Ber.* **44** (1971) R71-0204.]
- [23] Huhmann-Kotz, I.: Über den Energietransport in Glas-schmelzen. *Glastechn. Ber.* **32** (1959) S. 189 – 197.
- [24] Šašek, L.: Verwendung von mathematisch-statistischen Methoden in der Silicatforschung. 1. Bestimmung von mathematischen Beziehungen zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität aus der chemischen Zusammensetzung im Bereich des Flach- und Behälterglases. (Orig. tschech.) *Silikáty* **3** (1972) S. 209 bis 228. [Ref. *Glastechn. Ber.* **46** (1973) 73R1317.]