

herausgegeben von der
Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V.

Schriftleitung: Dr.-Ing. H. Maurach, Frankfurt a. M.

Nachdruck oder Vervielfältigung im ganzen oder in Teilen ausdrücklich untersagt.
Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. — Copyright 1934 by DGG in Frankfurt a. M.

12. Jahrg.

Februar 1934

Heft 2

DK 666.15.016.2

Die Glaszusammensetzung von Fourcaultglas.

Von Dr.-Ing. h. c. Jos. Max Mühlig.

(Verlesen bei der 17. Glastechnischen Tagung, Berlin, 16. XI. 1933.)

Zusammensetzung von „mundgeblasenem“ Tafelglas und dessen Resistenz. — Entwicklung der Glaszusammensetzung seit Einführung der Fourcault-Ziehmaschine. — Wichtigkeit der Zähigkeit und der Entglasungstemperatur beim Ziehprozeß. — Resistenzfragen. — Kapillarwirkung des gepackten Glases. — Einführung von Metalloxyden zwecks günstiger Beeinflussung von Entglasungstemperatur, Ziehgeschwindigkeit und Resistenz. — Oberflächenvergütung und Auslaugung. — Anwendung von imprägniertem Zwischenlegepapier. — Zusammenfassung.

Eigenschaften und Verarbeitung des mundgeblasenen Tafelglases.

Als seinerzeit Fensterglas noch nach dem Mundblasverfahren hergestellt wurde, bot die Erreichung einer allen Anforderungen entsprechenden chemischen und physikalischen Zusammensetzung des Glases keine besonderen Schwierigkeiten. Die Sache war ziemlich einfach: Man erhielt aus Sand, Kalkstein, Glaubersalz und etwas Koks ein Gemenge, das allen Anforderungen, die man an das Fensterglas während seiner Verarbeitung und bei seiner Verwendung stellte, vollkommen entsprach. Wollte man ein übriges tun, so konnte man das Glaubersalz ganz oder teilweise durch Soda ersetzen. Dann erhielt man ein Glas, das sich in der Schmelze wohl etwas träger verhielt, das aber die Wandungen der Gefäße, in denen es geschmolzen wurde, also die Häfen oder die Wannensteine, weniger stark angriff, diesen daher eine längere Lebensdauer gewährte und von ihnen weniger Verunreinigungen in sich aufnahm. Außer diesen Hauptbestandteilen wurden häufig noch geringe Mengen Arsenik, Salpeter usw. (zur Läuterung) und Braunstein oder dergleichen (zur Entfärbung) mit verwendet. Ein solches Fensterglas hatte etwa folgende Zusammensetzung:

SiO ₂	70 bis 71%
CaO	15 „ 13%
Na ₂ O	12 „ 14%

Rest: geringe Mengen anderer Oxyde.

Das Gemenge bestand also meist aus 4 bis 5 Rohstoffen, und die Analyse enthielt eigentlich nur 3 Hauptbestandteile. Eine solches Glas zeigte eine vollkommen befriedigende Verarbeitbarkeit vom Posten bis zur fertigen Walze bzw. Tafel. Die Temperaturen des Glases bei der Verarbeitung waren dabei nicht immer gleich.

Bei der Hafenschmelze z. B. folgte nach dem „Lauterschüren“ das „Abstehen“, und nach dem „Abstehen“ wurde mit der Verarbeitung begonnen. Da war zunächst natürlich die Verarbeitungstemperatur noch verhältnismäßig hoch, und sie ging erst zurück mit dem allmählichen Leerwerden des Hafens. Ein zu starkes Abkühlen verhinderte man, indem man das während des Abstehens nahezu ganz abgestellte Feuer wieder allmählich in den Ofen einließ. Beim Wannbetrieb waren die Schwankungen in der Verarbeitungstemperatur natürlich nicht so groß, weil ja an dem einen Ende des Wannensofens ständig bei gleicher Temperatur das Gemenge eingelegt, und am Arbeitsende des Ofens das Glas ständig herausgearbeitet wurde. Trotzdem gab es auch hier ganz erhebliche Schwankungen, da alle Temperaturen während des Schmelz- und Verarbeitungsprozesses nur gefühlsmäßig mit dem Auge gemessen wurden und daher nicht unbeträchtlich schwankten.

Innerhalb gewisser, gar nicht eng gezogener Grenzen beeinträchtigten diese Temperaturschwankungen bei der Verarbeitung die Qualität des verarbeiteten Glases nicht, weil der „Anfänger“ die Möglichkeit hatte, bei seiner Arbeit, dem wiederholten Auflegen der für die Walze nötigen Glasmengen in mehreren Partien („Posten“) auf dem Pfeifenkopf, sich zu helfen, um schließlich doch dem Bläser die Pfeife mit einer zähflüssigen Glaskugel von jenem Gewicht zu übergeben, das für die Verarbeitung einer Walze in den vorgeschriebenen Längen-, Umfang- und Stärkeabmessungen genügte, und zwar mit einem Wärmegrad des Glases, der, im Einklang mit der Zähflüssigkeit, dem Glasbläser die Erzeugung des Hohlkörpers (Walze) ermöglichte, aus welchem dann nach Absprengen, Aufschneiden und Ausbügeln im Streckofen eine Tafel in den gewünschten Abmessungen entstand.

Ein solches Glas besaß die vom Verbraucher gewünschten Eigenschaften an Qualität, z. B. bezüglich Farbstich, wenn die Schmelzmaterialien genügend rein waren, bezüglich Gispfen- und Blasenfreiheit, wenn der Schmelzverlauf gut war, bezüglich Rampen- und Steinfreiheit, wenn Hafn oder Wannensteine nicht zu viel Unreinigkeiten an das Glas abgegeben hatten, und bezüglich Arbeitsfehler, wenn Anfänger, Glasbläser und Strecker eine gute Arbeit geleistet hatten.

Alles dies sind Punkte, welche die sichtbare Qualität des Glases bewirken. Außerdem gibt es noch einen weiteren, äußerst wichtigen Qualitätsbegriff des Glases, nämlich die Widerstandsfähigkeit gegen das Erblinden (Abstehen). Die Qualität eines Glases in dieser Beziehung zeigt sich erst nach längerer Lagerung in verpacktem Zustand unter ungünstigen Lagerverhältnissen (feuchte Räume und starke Temperaturschwankungen). Auch in dieser Richtung entsprach das Handglas gewöhnlich den gestellten Anforderungen in genügender Weise, da infolge seines verhältnismäßig hohen Kalkgehaltes bei nicht zu hohem Alkaligehalt seine Resistenz entsprechend hoch war. Die Resistenzuntersuchung nach der Standardgrießmethode ergibt bei solchen Gläsern Werte von 30 bis 40 mg, manchmal sogar noch darunter.

Entwicklung der Glaszusammensetzung seit Einführung der Fourcault-Ziehmaschine.

Ganz anders gestalteten sich die Verhältnisse, als die Flachziehmaschinen nach dem Fourcault-, Colburn- und Pittsburgh-Verfahren an die Stelle der Anfänger, Bläser und Strecker traten. Von da ab mußten die Rollen getauscht werden. Bei dem Mundblasverfahren ergaben sich Schwankungen in der Temperatur und daher in der Viskosität des Glases, die durch die anpassungsfähige Arbeit der Anfänger und Bläser ausgeglichen wurden. Bei der Ziehmaschine mit ihrem zwangsläufigen Arbeitsprozeß fehlt diese Anpassungsfähigkeit des menschlichen Arbeiters, denn die Maschine kann die von ihr verlangte Arbeit nur unter ganz bestimmten Voraussetzungen gleichmäßig starr und unnachgiebig ausführen. Sie verlangt daher ein besonderes Glas mit physikalischen Eigenschaften, die bei der Verarbeitung dann ein Fertigprodukt ergeben, das den Forderungen der Verbraucher entspricht.

Wichtigkeit der Viskosität und der Entglasungstemperatur beim Ziehprozeß.

Das erste Ziehverfahren war das von Fourcault. Dieser Erfinder versuchte zunächst natürlich, mit der Maschine ein Glas zu ziehen, das aus dem Gemenge von mundgeblasenem Fensterglas erschmolzen war. Diese Versuche schlugen fehl, weil der Ziehprozeß sich nur dann gut abspielt, wenn die Wurzel des Glasbandes (Zwiebel), die das Anfangsstadium des aus der horizontalen zähflüssigen Glasoberfläche senkrecht emporgezogenen Glasbandes bildet, eine Temperatur aufweist, bei der das Glas einen Zähig-

keitsgrad (Viskosität) besitzt, der für eine gute Tafelbildung Voraussetzung ist.

Außerdem ist indes noch ein wichtiger Umstand zu beachten. Tafelgläser scheiden während der Abkühlung bei Unterschreitung einer bestimmten Temperatur, der sogenannten oberen Entglasungstemperatur, Kristalle aus, — sie entglasen. Beim Ziehen muß natürlich das Ausscheiden von Kristallen vermieden werden, weil diese im Fensterglas Fehler bedeuten. Daraus folgt, daß ein Glas, aus dem Tafeln gezogen werden sollen, bei den Temperaturen, die es knapp vor der Zwiebelbildung durchläuft, nicht entglasen darf. Sobald die Zwiebelbildung erfolgt, durchläuft das Glas die nunmehr sehr rasch fallenden Temperaturen so schnell, daß normalerweise die Zeit zum Ausscheiden von Kristallen fehlt. Gläser von der normalen Zusammensetzung des mundgeblasenen Fensterglases entglasen nun bereits bei Temperaturen von 1100 bis 1050° C, während eine günstige Zwiebelbildung erst bei erheblich niedrigerer Temperatur erfolgt. Daher rührt die Unverwendbarkeit des Gemengesatzes von mundgeblasenem Glas für das Fourcault-Verfahren. Bei diesem entlast das Glas in einem solchen Falle bereits unterhalb der Düse. Für Fourcaultglas ist daher nur ein Glas mit tiefliegender Entglasungstemperatur verwendbar, d. h. wie die Versuche des Erfinders bald zeigten, ein weiches Glas, also ein Glas mit hohem Alkali- und niedrigem Kalkgehalt.

Nun hat man bei dem Mundblasverfahren natürlich mit gutem Grund ein möglichst hartes Glas geschmolzen, weil weiche Gläser leicht angreifbare Oberflächen ergeben, die den Einflüssen von Wasser und Atmosphärien nicht standhalten (erblinden), also einen Fehler aufweisen, den der Verbraucher des Fensterglases entschieden ablehnt. Angesichts der oben erwähnten Schwierigkeiten, die hartes Glas zum Ziehen bot, mußte sich Fourcault daher notgedrungen für die Anwendung von weichen, also kalkarmen und alkalireichen Gläsern entschließen. In den Anfangsstadien des Fourcaultverfahrens, und teilweise auch noch viele Jahre nachher, war die Zusammensetzung solcher Gläser folgende:

SiO ₂	70 bis 71	%
Al ₂ O ₃	0,2 „	0,4%
CaO	9 „	11 %
Na ₂ O	18 „	16 %

Rest: geringe Mengen anderer Oxyde.

Die obere Entglasungstemperatur dieser Gläser liegt bei 950 bis 1000°, also wesentlich niedriger als die der mundgeblasenen Gläser.

Resistenz- und Lagerungs-Fragen.

Das Ziehen von gutem Glas unter Vermeidung aller Entglasungserscheinungen war nun ohne weiteres möglich, das Erzeugungsproblem daher gelöst. Leider ist nun aber ein solches weiches Glas von vornherein ganz bedeutend

weniger widerstandsfähig gegen Erblinden. Die Resistenzuntersuchungen nach der Standardgrießmethode geben bei solchen Gläsern meist 70 bis 80 mg, also Werte, die vollständig unzulässig sind.

Dazu kommt noch, da die Glastafeln durch ihre große, bisher in der Glasindustrie unbekannt gewesene Ebenheit beim Verpacken so dicht aneinander zu liegen kommen, daß feine Kapillarräume entstehen, in welchen sich bei Temperaturschwankungen durch Kondensation aus der Luft Niederschläge bilden. Aus diesen zunächst noch harmlosen Beschlägen entstehen durch an und für sich geringfügiges Auslaugen des Glases konzentrierte alkalische Laugen, welche nunmehr erst das Zerfressen der Glasoberflächen, das sogenannte Erblinden oder Absterben, herbeiführen.

Obgleich daher die aus weichem Glas gezogenen Glastafeln während des Produktionsprozesses äußerlich von sehr guter Qualität sind, zeigen sie sich später bezüglich Resistenz als entschieden minderwertig. Da man aber zunächst keine Abhilfe wußte, verblieb man bei dem weich eingestellten Gemenge und nahm die schlechte Resistenz als notwendiges Uebel in Kauf.

Die unangenehmen Folgen, welche die gute Ebenheit des gezogenen Glases, wie erwähnt, infolge der Bildung von kapillaren Zwischenräumen beim Verpacken hatte, glich man wenigstens teilweise durch Einlegen von Zwischenlegepapier aus. Die fortgesetzt von Seiten der Kundschaft einlaufenden Beanstandungen über erblindetes Glas waren selbstverständlich sehr unangenehm, und man versuchte daher, Glaszusammensetzungen zu finden, welche, bei gleichen günstigen Eigenschaften für den Ziehprozeß wie das weiche Glas, resistenter sind.

Einführung von Metalloxyden zwecks günstiger Beeinflussung der Glaseigenschaften und des Ziehens.

Mit dem Fortschreiten der wissenschaftlichen Erforschung unserer Gläser erkannte man bald, daß gewisse Oxyde oft schon in ganz kleinen Mengen die Eigenschaften des Glases vorteilhaft beeinflussen, unter anderem auch nach Gesichtspunkten, die für den Ziehprozeß in Betracht kommen, so z. B. hinsichtlich der Plastizität bzw. Viskosität im Verarbeitungsbereich, mit günstigen Folgen für die Erzeugung in qualitativer und quantitativer Hinsicht. Man machte die Erfahrung, daß zu diesen günstigen Oxyden namentlich die Magnesia zu zählen ist. Ersetzt man etwas CaO im Glas durch MgO, so weisen solche Gläser eine geringere Neigung zur Entglasung bei den in Betracht kommenden Produktionstemperaturen auf, d. h. ihre obere Entglasungstemperatur liegt wesentlich tiefer. Man erhält also durch teilweise Einführung von MgO an Stelle von CaO dieselbe Wirkung, wenn auch nicht in dem Maße wie beim Uebergang von hartem auf weiches Gemenge, also beim Einführen von mehr Na₂O auf Kosten von CaO.

Da andererseits die Resistenz bei Einführung von MgO nur wenig verschlechtert wurde (verglichen mit der starken Verschlechterung bei Einführung von mehr Alkali), so ergab die Einführung von MgO ein Mittel, das Ziehglas zu verbessern. Man erhält den gleichen Endeffekt in Bezug auf Entglasungseigenschaften wie bei sehr weich eingestelltem Glas, wenn man das Glas wieder härter einstellt, wenn auch nicht ganz so hart wie früher beim Handglas, und dafür 3 bis 4% des CaO-Gehaltes durch MgO ersetzt. Den Typus eines solchen Glases zeigt nachfolgende Analyse:

SiO ₂	70	bis 71	%
Al ₂ O ₃	0.2	„	0.4%
CaO	8	„	9%
MgO	4	„	3%
Na ₂ O	14.5	„	15.5%

Rest: geringe Mengen anderer Oxyde.

Die Entglasungstemperatur liegt bei 950 bis 990°. Die Resistenzuntersuchungen nach der Standardgrießmethode geben Werte von 50 bis 60 mg.

Solche Gläser waren, wenn auch nicht ganz so resistent wie früher das Handglas, so doch schon wesentlich resistenter als die früher in den Fourcault-Hütten erschmolzenen Ziehgläser. Sie bedeuten schon einen ganz gewaltigen Fortschritt, besonders auch deshalb, weil die Magnesia noch den großen weiteren Vorteil hat, daß sie auf die Plastizität günstig einwirkt und daher ermöglicht, die Produktion bei guter Qualität noch zu steigern.

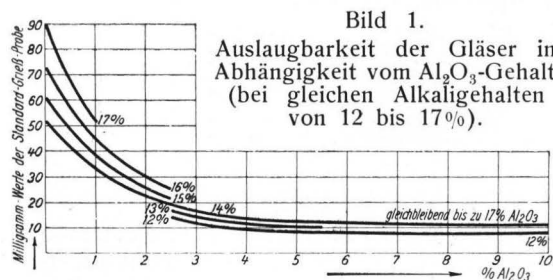
Mit einem so zusammengesetzten Fourcaultglas lassen sich z. B. bei Erzeugung von 2 mm starkem Fensterglas Leistungsfaktoren von 19 bis 22 erreichen, bei ausgezeichneter Qualität des gezogenen Produktes. Unter „Leistungsfaktor“ oder „Ziefaktor“ verstehen wir das Glasvolumen in cm³, welches in der Minute auf je 1 cm Bandbreite gezogen wird. Dieser Ziefaktor lag bei den ursprünglich ganz weich eingestellten Ziehgläsern bei 2 mm-Glas zwischen 15 und 17. Die günstigen Eigenschaften der Magnesia bezüglich der Produktionssteigerung sind demnach, wie man aus dem Vergleich dieser Zahlen ersieht, recht erheblich.

Trotz der in jeder Richtung ganz gewaltigen Verbesserung der ursprünglichen Fourcaultgläser durch die oben besprochene Einführung von 3 bis 4% MgO sind jedoch auch diese Gläser noch nicht befriedigend in ihrer Resistenz, und man suchte daher auch weiterhin nach Verbesserungen in dieser Richtung bei Aufrechterhaltung der sonstigen guten Eigenschaften dieser Gläser.

Der nächste Schritt war die Einführung von Tonerde. Die günstige Einwirkung von Al₂O₃ auf die Resistenz war ja aus der Flaschenindustrie sehr gut bekannt. Eingehende Laboratoriumsversuche zeigten, daß besonders die ersten Zehntel-Prozente der Tonerde ganz ge-

waltige Wirkungen auf die Resistenz hervorriefen.

Um den Einfluß der Tonerde auf die Resistenz des Glases über ein weites Gebiet deutlich zu zeigen, wurde aus Hunderten von Betriebsuntersuchungen von Fourcaultgläsern mit bis zu 1.2% Al_2O_3 , von halbweißen Flaschengläsern mit 2 bis 4% Al_2O_3 und von grünen Flaschengläsern mit 7 bis 17% Al_2O_3 ein allerdings etwas schematisches Bild konstruiert, das den Einfluß der Tonerde bis zu Gehalten von 17% Al_2O_3 zeigt (Bild 1). Da die Resistenz-



untersuchungen nach der Standardgrißprobe bekanntlich ziemlich stark streuende Werte geben, ist es nur durch viele Untersuchungen möglich, verlässliche Mittelwerte zu erhalten. Bei sämtlichen untersuchten Gläsern betrug die Summe Alkali + Erdalkali 26 bis 28%, wobei der Magnesiumgehalt allein meist um 2% herum lag. Größere MgO-Mengen verschlechtern die Resistenz; geringere verbessern sie nicht beträchtlich.

Aus dem Kurvenbild sieht man deutlich den großen resistenzverbessernden Einfluß der ersten Zehntel-Prozente von eingeführter Tonerde (wobei dieselbe an die Stelle von SiO_2 tritt). Der Einfluß größerer Mengen Al_2O_3 ist verhältnismäßig geringer, und von rd. 7% an ist bis zu 17% herauf überhaupt kein nennenswertes weiteres Anwachsen in der Resistenz mehr feststellbar.

Während bei der Zuführung von Magnesia sich als geeignetestes Rohmaterial der Dolomit ergeben hat, ergibt sich Feldspat als das günstigste Rohmaterial zur Einführung von Tonerde. Selbstverständlich kann man aber auch Tonerdehydrat oder andere Al_2O_3 -haltige Substanzen verwenden. Feldspat bietet den Vorteil, daß die Tonerde bereits als Silikat vorliegt, und der Aufschluß daher leichter erfolgt.

Da Tonerde, in Mengen unter 0.8% dem Glas zugefügt, die Neigung zu Entglasungen sogar ein klein wenig herabdrückt — erst Mengen über 1% üben einen ungünstigen Einfluß aus¹⁾ —, erweist sich die Einführung von 1% Al_2O_3 an Stelle von SiO_2 als sehr zweckmäßig. Die Resistenz wird dadurch soweit verbessert, daß man ungefähr auf dieselbe Höhe kommt wie beim

¹⁾ W. Müllensiefen und E. Zschimmer: „Ueber den Einfluß der Tonerde auf die Entglasungskonstanten der Natron-Kalk-Silikat-Gläser“, Glastechn. Ber., 9 (1931), S. 280—307, 33 Abb.

alten Handglas. Etwaige Betriebsschwierigkeiten, die sich durch die Einführung von Al_2O_3 ergeben, lassen sich durch geeignete Vorkehrungen leicht beheben. Das erstrebte Ziel ist daher erreicht:

Man hat ein Glas mit tiefer Entglasungstemperatur, ausgezeichneten Verarbeitungseigenschaften und mit guter Resistenz, die der eines mittleren alten Handglases entspricht.

Im nachfolgenden ist die Analyse eines solchen Glases angegeben:

SiO_2	rd. 71%
Al_2O_3	„ 1%
CaO	„ 8.5%
MgO	„ 3.5%
Na_2O	14.5—15%

Rest: geringe Mengen anderer Oxyde.

Die Entglasungstemperatur liegt bei 950—970°. Die Resistenzuntersuchung nach der Standardgrißmethode gibt 36—40 mg.

Nichtsdestoweniger ist es erstrebenswert, die Resistenz noch weiter zu steigern.

Eingehende Versuche zeigen zunächst, daß die Borsäure, auf die man große Hoffnungen setzte, bei Einführung geringer Mengen bis zu 1% an Stelle von SiO_2 die Resistenz nicht verbesserte. Borsäure als Resistenzverbesserer scheidet daher aus. Dagegen ist sie ein geeignetes Mittel, um die Schmelzbarkeit des Gemenges zu verbessern. Wenn daher die Wanne an der Grenze ihrer Leistungsfähigkeit angelangt, das Gemenge ziemlich hart eingestellt ist und Feldspat oder Tonerdehydrat enthält, erweist sich die Verwendung von Borsäure als zweckmäßig.

Untersuchungen über den Einfluß von Barium und Kalium führten zu dem Ergebnis, daß die Entglasungseigenschaften der Gläser ungünstig beeinflusst wurden.

Beim weiteren Suchen nach Glaskomponenten, welche verbessernd wirken, zeigte es sich, daß Zinkoxyd ausgezeichnete Wirkungen hervorrief. Ersetzt man z. B. 1% Kalk durch 1% ZnO , so wird nicht nur die Resistenz nicht unwesentlich verbessert, sondern es wird auch die Entglasungstemperatur noch weiter gesenkt und gleichzeitig die Plastizität, also die Verarbeitungsfähigkeit des Glases, um ein geringes erhöht. Das Zink zeigt also ähnlich günstige Eigenschaften wie die Magnesia, ist dieser aber noch überlegen dadurch, daß die Resistenz verbessert wird, während Magnesia, als Kalkersatz, die Resistenz etwas, wenn auch nicht viel verschlechtert. Leider ist aber Zinkweiß so teuer, daß (besonders bei den heutigen schwierigen Marktverhältnissen) eine Einführung des ZnO im Großbetrieb aus preislichen Rücksichten unmöglich erscheint. Durch Einführung von ZnO wäre es indes möglich, das alte Handglas in der Resistenz vollständig zu erreichen, ja sogar noch zu übertreffen.

Aus all dem Geschilderten ersieht man, wie es nach und nach gelungen ist, durch Aenderung der Glaszusammensetzung dahin zu gelangen, daß man ein qualitativ besseres Glas wesentlich schneller als früher ziehen kann, das gleichzeitig in seiner Resistenz dem alten Handglas ebenbürtig ist.

Die genannten Metalloxyde, selbst in sehr geringen Mengen eingeführt, verleihen dem Glase also ganz bestimmte physikalische Eigenschaften. Versuche, diese Reihe fortzusetzen, sind sicher sehr nützlich. Es wird uns auf diesem Wege gelingen, das Glas, diesen für das Auge so klaren und edlen, in seiner Entstehung aber doch noch so geheimnisvollen Werkstoff, immer mehr zu meistern und zu beherrschen. Es zeigt in dieser Beziehung viel Aehnlichkeit mit dem Stahl, der bei Einführung von kleinsten Mengen gewisser Metalle wie Wolfram, Nickel, Chrom, Molybdän usw. ganz besondere physikalische Eigenschaften annimmt.

Zudem scheint festzustehen, daß die Vermehrung der Komponentenzahl die Konstitution des Glases verbessert.

Nun noch ein paar Worte über die Ziehgeschwindigkeiten. Während man in den ersten Jahren der Entwicklung des Fourcault-Verfahrens noch keinen besonderen Wert auf die Schnelligkeit des Ziehens legte und schon zufrieden war, wenn man im Kampf mit den Entglasungen die Oberhand behielt, ist selbstverständlich in den letzten Jahren, nachdem die Anfangsschwierigkeiten überwunden waren, die Schnelligkeit des Ziehens stark in den Vordergrund gerückt und neben der Resistenzfrage die Hauptfrage bei der Gemengewahl geworden. Wir haben im bisher Gesagten stets die Resistenzfrage in den Vordergrund geschoben, allerdings die Ziehgeschwindigkeit auch gleich mitbehandelt. Wir wollen aber nunmehr wegen der Wichtigkeit dieses Punktes klar herauschälen, welche Anforderungen an ein Glas gestellt werden müssen, wenn wir es bloß vom Standpunkt der Schnelligkeit des Ziehens, also der Leistungsfähigkeit der Maschine betrachten.

Bei der Erzeugung von Tafelglas nach dem Fourcault-Verfahren ist die Leistungsfähigkeit der Maschinen bezüglich der erzeugten Menge des gezogenen Glases fast ausschließlich abhängig von der Viskosität des Glases bei der Zwiebeltemperatur. Alle anderen Umstände, sachgemäße Kühlung des Glases in und über der Zwiebel vorausgesetzt, sind nur von untergeordneter Bedeutung für die mengenmäßige Erzeugung der Maschine. Da die Viskosität bei jedem Glas mit fallender Temperatur größer wird, so hat man natürlich stets das Bestreben gehabt, mit möglichst tiefen Zwiebeltemperaturen zu arbeiten. Hier ist aber für jedes Glas eine gewisse Grenze gesetzt durch die obere Entglasungstemperatur. Das Glas unterhalb der Düse darf diese obere Entglasungstemperatur

nicht unterschreiten. Erst in der Düse oder noch besser in der Zwiebel, wo die Geschwindigkeit des Durchlaufens der kritischen Temperatur sehr groß ist, darf die obere Entglasungstemperatur unterschritten werden. Hier ist dann die Zeit zu kurz, als daß sich mikroskopisch wahrnehmbare Entglasungen bilden könnten. Für jedes Glas ist demnach diejenige Temperatur des Glases in der Düse am günstigsten, welche gerade der oberen Entglasungstemperatur entspricht. In solchem Fall erhält man die größte Leistungsfähigkeit der Maschine bei guter Qualität. Je nach der Glasart sind aber diese Leistungen verschieden. Ein Glas, das bei seiner oberen Entglasungstemperatur sehr zäh ist, wird größere Leistungen ermöglichen als ein Glas mit geringerer Viskosität bei seiner oberen Entglasungstemperatur.

Es läßt sich daher ganz präzise definieren: Je größer bei einem Glas die Viskosität bei seiner oberen Entglasungstemperatur ist, desto geeigneter ist es für den Ziehprozeß. So einfach diese Definition ist, so wichtig ist sie für die Praxis. Denn man wird heute stets bei der Wahl eines Gemenges bzw. einer Glaszusammensetzung neben der Resistenz auch noch die Schnelligkeit des Ziehens in Betracht ziehen.

Oberflächenvergütung und Auslaugung.

Unsere Betrachtungen, die sich insbesondere auf die Erzeugung von Ziehglas nach dem Fourcault-Prozeß beziehen, wären nicht vollständig, würden wir nicht noch einen Punkt erwähnen, der in der Resistenzfrage eine gewisse Rolle spielt, das ist die Oberflächenvergütung des Glases durch längere Berührung desselben mit Rauchgasen bei Temperaturen um die Erweichungstemperatur herum. Diese besonders in der Flaschenerzeugung schon längst bekannte Tatsache beruht auf der Auslaugung der Glasoberfläche durch SO_2 und vielleicht auch durch CO_2 , die sich in den Rauchgasen befinden²⁾.

Es bildet sich auf dem Glas unter der Einwirkung der Rauchgase ein Belag, der zum großen Teil aus Natriumsulfat besteht. Das Natrium wurde der obersten ganz dünnen Schicht des Glases entzogen, so daß diese Oberfläche alkaliärmer und daher resistenter geworden ist. Diese Vergütung tritt wohl am stärksten auf beim Colburn-Verfahren; aber auch beim Fourcault-Verfahren ist sie, namentlich wenn der untere Ziehraum neben der Düse noch besonders beheizt wird, ziemlich beträchtlich.

Da die Vergütung, wie schon erwähnt, nur eine ganz dünne Oberflächenschicht betrifft, hat sie selbstverständlich keinen wesentlichen Einfluß auf die Resistenzuntersuchung nach der Standardgrießmethode. Man kann sie jedoch zah-

²⁾ Das Verdienst, diese Erscheinung näher untersucht zu haben, gebührt G. Keppeler, der mehrfach darüber geschrieben hat; s. z. B. Glastechn. Ber., 8 (1930), S. 398—401.

lenmäßig erfassen durch die Keppelersche Trogmethode, welche insbesondere in der von Jebsen-Marwedel geänderten Form³⁾ gut Aufschlüsse über den Stand der jeweiligen Vergütung gibt.

Leider läßt sich bis heute noch nichts Genaueres über den praktischen Dauereffekt dieser Vergütung sagen. Sicher ist, daß bei mangelhafter Lagerung der Beginn des Blindwerdens durch die Vergütung herausgeschoben wird. Dagegen sind noch keine exakten Daten darüber bekannt geworden, um welche Zeit es sich dabei handelt. Man weiß also noch nicht genau, um wieviel durch die Vergütung die Gefahr des Blindwerdens verringert wird. Es muß jedenfalls immer das Hauptbestreben bleiben, ein schon in seiner ganzen Masse resistentes Glas zu erschmelzen mit Grißprobenwerten möglichst unter 40 mg. Nebenher ist natürlich eine Vergütung, weil auf alle Fälle vorteilhaft, sehr erwünscht.

Eine ständige Kontrolle des erzeugten Glases im Betrieb ist stets, womöglich nach beiden Richtungen durchzuführen, und zwar durch die Standardgrißprobe bezüglich der Resistenz der Glasmasse, und durch die Keppeler-Trogprobe in der von Jebsen-Marwedel genormten Form bezüglich der Glasoberfläche.

Anwendung von imprägniertem Zwischenlegpapier.

Als letztes wäre noch hinzuzufügen, daß wir heute über ein Mittel verfügen, um bei einem Glas, das von vornherein einigermaßen resistent ist, selbst unter verhältnismäßig sehr ungünstigen Lagerverhältnissen (wie z. B. bei langem Transport durch die Tropen) die Gefahr des Erblindens auszuschließen, indem man beim Verpacken statt des gewöhnlichen Zwischenlegpapiers ein Papier verwendet, welches ziemlich stark mit einem Salz imprägniert ist, das die Verbindung einer starken

³⁾ H. Jebsen-Marwedel und A. Becker, Glastechn. Ber., 10 (1932), S. 556—559.

Säure mit einer möglichst schwachen Base ist. Die Erklärung für die Wirkung dieses imprägnierten Zwischenlegpapiers ist folgende: Der Glasangriff in der verpackten Kiste erfolgt stets in derselben Weise so, wie schon eingangs erwähnt wurde. Ein durch Temperaturschwankungen oder dergleichen entstehender Feuchtigkeitsbeschlag löst etwas Alkali aus der Glasoberfläche, und dieses bildet infolge des nur hauchdünnen Beschlages in den kapillaren Zwischenräumen bald eine stark konzentrierte Alkalilauge, die dann erst in der Folge durch Angriff und Zerstörung der Oberfläche des Glases das Blindwerden hervorruft. Wenn man daher an die Glasoberfläche beim Verpacken einen Neutralisator heranzubringen, der dicht anliegt und beim Feuchtwerden des Glases und Herauslösen von Alkalimengen demselben letztere sofort bindet, so daß sich keine Laugen bilden können, so wird mit Sicherheit das Blindwerden des Glases verhütet.

Die Verwendung eines Zwischenlegpapiers, das mit einem solchen alkalibindenden Mittel imprägniert ist, ist daher sicher zu empfehlen. Es gibt Salze, die in dieser Richtung ganz hervorragende Eigenschaften haben, und bei deren Verwendung nach der angegebenen Art und Weise ein Erblinden des Glases nahezu ausgeschlossen ist.

Zusammenfassung.

Es werden die Mittel besprochen, die es gestatten, bei dem Ziehen des Flachglases die Entglasungsneigung zu verringern, die Ziehgeschwindigkeit zu erhöhen, und die Resistenz des fertigen Glases sowie seine Lagerfestigkeit zu verbessern.

Nach dem heutigen Stande unserer Erfahrungen kann mit völliger Gewißheit gezogenes Flachglas erzeugt werden, das bei höchster Wirtschaftlichkeit im Betrieb allen, auch den strengsten Anforderungen der Verbraucher in Bezug auf sichtbare Güte und Widerstandsfähigkeit selbst unter ungünstigen Verhältnissen vollkommen entspricht. (7784)

DK 666.155.5

Stand und Entwicklung des Sicherheitsglases†).

Von Fritz Ohl, Berlin-Friedenau.

Der Vortrag behandelte den derzeitigen Stand des Sicherheitsglases sowie die gegenwärtigen und zukünftigen Probleme, wobei die Einteilung nach folgenden Gesichtspunkten erfolgte:

Wirtschaftliche Bedeutung der Sicherheitsglasindustrie. — Allgemeines über Sicherheitsglas. — Zweck und Eigenschaften des Sicherheitsglases. — Zwischenschichtmaterialien für Sicherheitsgläser. — Klebemittel für Glas und organische Mittelschichten. — Wertverbesserung der mehrschichtigen Sicherheitsgläser. — Produktionsmittel, Produktionsverfahren und deren Probleme. — Besondere Erzeugnisse aus Sicherheitsglas. — Verwendung mehrschichtiger Sicherheitsgläser. — Hartglas als Sicherheitsglas. — Organische Kunstgläser.

Allgemeines über Sicherheitsglas.

Die Weltzeugung an Sicherheitsglas ist bei einem Verbrauch von rd. 5 bis 6 Millionen m² Folie jährlich auf etwa 10 Millionen

†) Auszug aus einem Vortrag bei der Hauptversammlung der Dechema (Deutschen Ges. für chemisches Apparatewesen) in Würzburg am 8. Juni 1933. — Bericht über diese Versammlung, über die Vorträge und die Aussprachen s. „Chem. Fabrik“, 6 (1933), S. 271.

m² zu veranschlagen; hieran sind ohne Zwischenindustrien bereits mehr als 60 Firmen beteiligt. Während die Entwicklung in England und Amerika sowie auch in Frankreich rasch voranschritt, war sie in Deutschland, obwohl auch hier seit vor dem Kriege Sicherheitsglas hergestellt wird, weniger befriedigend. Seit jüngster Zeit sind jedoch auch hier Ansätze zur Besserung bemerkbar. Die Möglichkeit, durch Verarbeitung