DK 532.612.4:532.613.2:539.61:666.11-404.2

Oberflächenspannung, Grenzflächenspannung, Haftspannung in Glasschmelzen

Zwei Beispiele

Von Johannes Löffler, Witten-Stockum

(Vortrag vor dem Fachausschuß III der DGG am 5. April 1973 in Frankfurt (Main))

(Eingegangen am 27. April 1973)

Die Spannungen, die beim Benetzen von festen Körpern durch Flüssigkeiten entstehen, z. B. von feuerfesten Stoffen durch Glasschmelzen, werden gemeinsam von der Oberflächenspannung des Glases und den molekularen Kräften der Festkörper gebildet. Sie müssen nicht gleichsinnig mit der Oberflächenspannung verlaufen. An zwei Beispielen wird gezeigt, daß sie sich extrem entgegengesetzt verhalten können. Es ist notwendig, sie in jedem Einzelfall experimentell zu ermitteln.

Surface tension, interfacial tension and wetting in glass melts. Two examples

The stresses that arise during the wetting of solids by liquids, for example of refractories by glass melts, involve both the surface tension of the melt and the molecular forces of the solid body and must not be taken as synonymous with the ordinary surface tension of the melt. Two examples are used to show that behaviour quite the reverse of what would be expected from the ordinary surface tensions can be observed. It is important to determine the behaviour experimentally in each case.

Tension superficielle, tension interfaciale, tension d'adhérence dans les fontes de verre. Deux exemples

Les tensions qui prennent naissance lors du mouillage de solides par des liquides, par exemple de réfractaires par des fontes de verre, sont engendrées à la fois par la tension superficielle du verre et par les forces moléculaires des solides. Elles ne doivent pas évoluer dans le même sens que la tension superficielle. En partant de deux exemples, on montre que ces tensions peuvent avoir des comportements diamétralement opposés. Il est nécessaire de les déterminer expérimentalement dans chaque cas particulier.

Unter dem Wort „Oberflächenspannung" versteht man bekanntlich die Kraft, die eine frei schwebende, im eigenen Dampf befindliche, begrenzte Menge einheitlicher Flüssigkeit dazu veranlaßt, eine Kugelgestalt anzunehmen, d. h., die kleinste Oberfläche im Verhältnis zur Masse zu bilden. Als „Grenzflächenspannung" bezeichnet man die an der Grenzfläche zweier nicht oder nur begrenzt mischbarer Flüssigkeiten infolge der Verschiedenheit der molekularen Anziehungskräfte auftretende Spannung. Bei völlig mischbaren, aber noch nicht homogenisierten Flüssigkeitspaaren scheint die gegenseitige Beeinflussung der Kräfte, die die Oberflächenspannung hervorrufen, nicht sehr viel von der Wirkung, wie sie in dem mit dem eigenen Dampf gesättigten Vakuum auftritt, abzuweichen, so daß man mit den Oberflächenspannungen rechnen kann, was für noch nicht homogenisierte Glasschmelzen wichtig ist.

Als „Haftspannung" wird diejenige Spannung aufgefaßt, die bei Berührung einer Flüssigkeit mit einem festen Körper entsteht. Man definiert sie als die reversibel zu gewinnende Arbeit bei der Erzeugung eines Quadratzentimeters der Grenzfläche fest/flüssig. Man kann sie bei bekannter Oberflächenspannung der Flüssigkeit aus dem experimentell zu bestimmenden Randwinkel berechnen [1].

In der Glasschmelztechnik spielt die Oberflächenspannung eine hervorragende Rolle. Es ist das Verdienst von Jebsen-Marwedel [2 bis 9], auf ihre Bedeutung hingewiesen und ihre Wirkung an verschiedenen Glas- und Flüssigkeitspaaren aufgezeigt zu haben. Das Rechnen mit der nicht eben leicht zu messenden Oberflächenspannung wurde durch Arbeiten von Dietzel [10 u. 11] möglich gemacht. Er gab Faktoren zu ihrer Berechnung an.

Die Grenzflächenspannung spielt in der Glastechnik nur eine bedingte Rolle, weil das Zusammentreffen zweier nicht oder nur teilweise mischbarer Flüssigkeiten relativ selten ist (Salze an der Oberfläche, geschmolzene Metalle und Selenide unterhalb des Glases) [12].

Die Haftspannung spielt dagegen eine besonders große Rolle, weil sie bei Benetzung der feuerfesten Steine durch die Glasschmelze oder durch deren Reaktionsprodukte mit dem Glas auftritt.

Da man oft den Eindruck hat, es herrsche die Meinung, man könne aus der nach Dietzel [10] einfach zu berechnenden Oberflächenspannung die Größe der Haftspannung, d. h., die Neigung einen festen Körper zu benetzen, ableiten, sei an zwei Beispielen dargelegt, daß das nicht so ist, daß sich im Gegenteil Oberflächenspannung und Haftspannung extrem entgegengesetzt verhalten können.

1. Vergleichende Untersuchungen

Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde weder die Oberflächen- noch die Haftspannung gemessen, sondern beide nur jeweils miteinander verglichen, wobei man aus der Stärke der Effekte wohl einen Schluß auf den Unterschied ziehen kann.

1.1. Fourcault- und Feldspatglas

Bei Arbeiten über die Auflösung von verschiedenen Tonerdeprodukten in Glasschmelzen wurde folgender Versuch gemacht: Es wurde ein Glas hergestellt, das zu gleichen Teilen aus einem normalen Fourcault-Glas und Natronfeldspat bestand, so daß der Tonerdegehalt 9,0% betrug. Dieses Glas wurde in einem Pfännchen aus Gold–Platin mit 10% Gold gegen das Fourcault-Glas geschaltet und eine halbe Stunde auf 1300 °C gehalten.

Tabelle 1. Zusammensetzung (in Gew.-%) des Fourcault- und des Natronfeldspatglases

	Fourcaultglas	Natronfeldspatglas
SiO_2	72,2	70,8
Al_2O_3	1,0	9,0
Fe_2O_3	0,1	0,1
TiO_2	0,05	0,05
CaO	6,6	3,75
MgO	4,4	2,5
Na_2O	15,4	13,78
SO_3	0,4	0
Oberflächenspannung in dyn/cm²	335,8	352,1

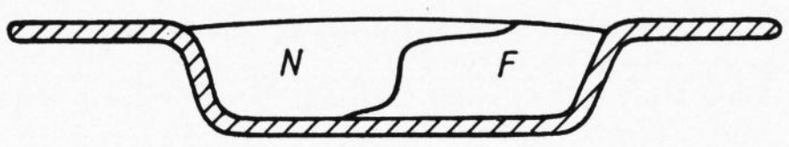


Bild 1. Haftspannung von Fourcault- und Feldspatglas an einer Gold-Platinlegierung (Nachzeichnung).
N = Fourcaultglas; F = Feldspatglas.

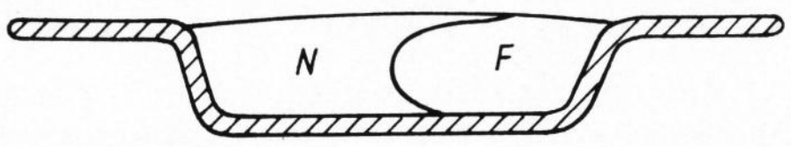
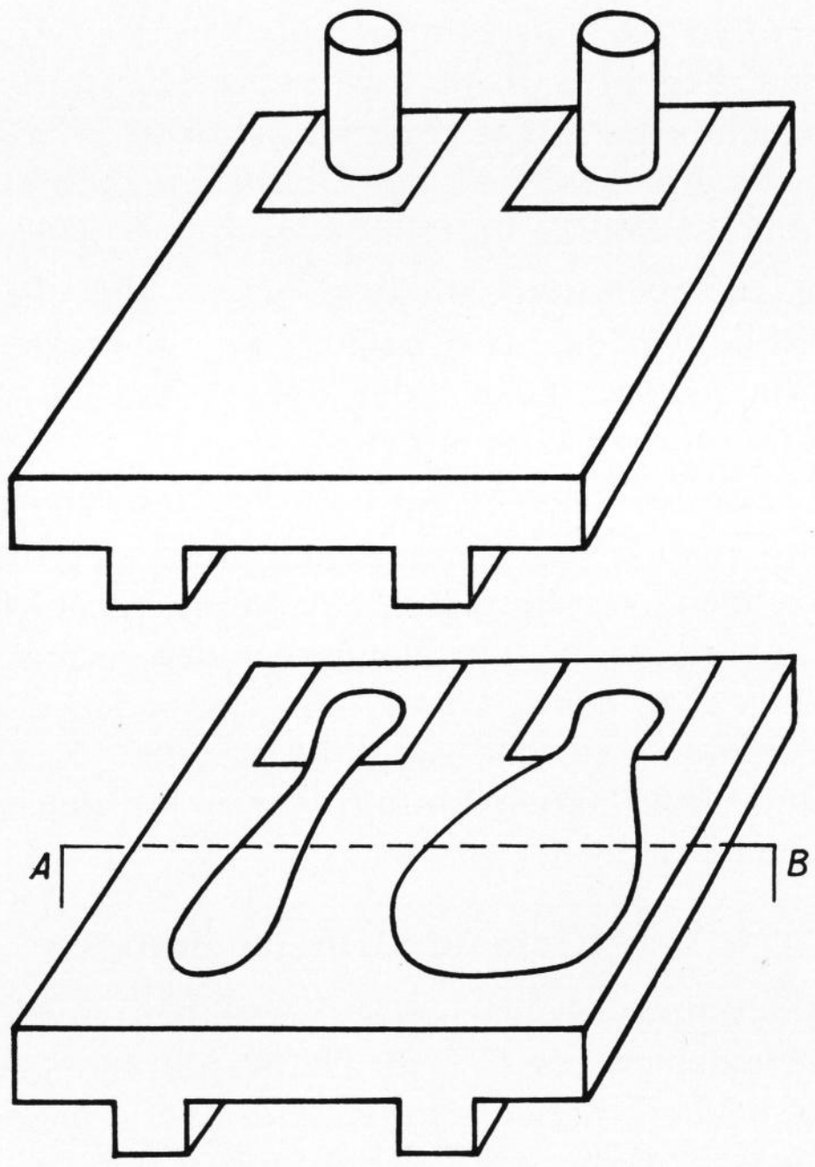


Bild 2. Haftspannung von Fourcault- und Feldspatglas an reinem Platin (Nachzeichnung).
N = Fourcaultglas; F = Feldspatglas.



Bilder 3a bis c. Haft- und Oberflächenspannungen von Zink-Kali- und Zink-Natronglas gegen einen keramischen Scherben;
a) Versuchsaufbau;
b) Probekörper nach der Versuchsdurchführung, Draufsicht;
c) Probekörper nach der Versuchsdurchführung, Schnitt längs AB in Bild 3b.

Tabelle 2. Zusammensetzung (in Gew.-%) des Zink-Kali- und des Zink-Natronglases

	Zink-Kaliglas	Zink-Natronglas[1])
SiO_2	66,0	66,0
Al_2O_3	1,2	6,2
ZnO	13,7	13,7
PbO	0,7	0,7
MgO	0,4	0,4
BaO	1,5	1,5
CaO	1,1	1,1
K_2O	12,8	6,4
Na_2O	1,9	8,5
SO_3	0,3	0,3
F	0,4	0,4

[1]) Erläuterung im Text beachten!

Diese Methode zur Prüfung des Verhältnisses zweier Oberflächenspannungen ist schon von JEBSEN-MARWEDEL angegeben worden, nur daß er zur Charakterisierung die eine Schmelze anfärbte, die andere farblos ließ. Bei den hier beschriebenen Versuchen wurde der entstandene Reaktionskuchen in der Mitte durchgeschnitten, so daß der Schnitt senkrecht zur Trennlinie verlief. Die Schnittflächen wurden poliert und mit Flußsäure geätzt, wobei das tonerdehaltige Glas weniger angegriffen wird und beide so leicht zu unterscheiden sind. In Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen der beiden Gläser angegeben. In der letzten Zeile unten ist die Oberflächenspannung, nach den Faktoren von DIETZEL berechnet, aufgeführt.

Man sieht ohne weiteres, daß das feldspathaltige Glas wegen des niedrigen Alkali- und höheren Tonerdegehaltes eine beträchtlich höhere Oberflächenspannung haben muß. Die Haftspannungen an der Platin–Goldlegierung verhalten sich genau umgekehrt. An der Oberfläche gegen Luft wurde das Feldspatglas stark vom Fourcault-Glas überlappt, wie zu erwarten war, an der Grenzfläche gegen die Legierung wurde das Fourcault-Glas vom Feldspatglas unterwandert. Bild 1 zeigt nicht eine Fotografie, sondern eine Nachzeichnung, die aber sicher richtig ist.

Als man den Versuch in einem Pfännchen aus technisch reinem Platin wiederholte, wurde nun die Feldspatschmelze von dem Fourcault-Glas unterwandert, wie Bild 2 zeigt. Man sieht aus diesem Beispiel, wie stark die Haftspannung von den Eigenschaften des benetzten festen Körpers abhängt und von ihm mitbestimmt wird.

1.2. Zink-Kali- und Zink-Natronglas

Während des letzten Krieges wurde vom Autor die Verwendbarkeit von Zink-Alkaligläsern als Glasuren für keramische Körper bei niedrigen Brenntemperaturen untersucht. Im Zuge dieser Arbeiten wurden zwei Gläser hergestellt, die in ihrer Wärmeausdehnung gleich (eine für keramische Glasuren wichtige Eigenschaft), aber in ihrer Oberflächenspannung sehr verschieden waren. Ihre Zusammensetzung ist in Tabelle 2 angegeben. In der zweiten Zahlenreihe sind nicht Prozente, sondern Veränderungen gegenüber der ersten eingesetzt, um den Unterschied zu verdeutlichen.

Man sieht ohne weiteres, daß die Oberflächenspannung des Natronglases erheblich größer sein muß als die des Kaliglases; die Zahlen sind 320 und 345 dyn/cm².

Weil diese beiden Gläser so auffallende Werte zeigten, wurden sie vor einigen Jahren DIETZEL mitgeteilt, und er hat bestätigt, daß die gemessenen Oberflächenspannungen praktisch mit den berechneten übereinstimmten [13].

Die Haftspannungen gegen einen keramischen Scherben (Ofenkachelschamotte) verhielten sich extrem entgegengesetzt zu den Oberflächenspannungen. Das wurde wie folgt festgestellt: Die beiden Gläser wurden fein gepulvert. Aus den Pulvern wurden kleine Säulen gepreßt und diese soweit gesintert, daß sie festen Zusammenhalt hatten. Dann wurden sie auf kleine glasierte Flächen eines solchen Kachelscherbens gestellt und dort ebenfalls angesintert, damit sie beim Senkrechtstellen nicht abfallen konnten. Der so entstandene Probekörper ist in Bild 3a dargestellt. Er wurde senkrecht stehend in einem technischen Ofen bei SK 010a (etwa 900 °C) gebrannt. Nach dem Brand sah der Probekörper etwa so aus, wie Bild 3b zeigt. Die Schmelze mit der niedrigen Oberflächenspannung hatte den Scherben fast nicht benetzt. Die Berührungsfläche war nur ein Strich. Die Schmelze mit der größeren Oberflächenspannung dagegen hatte sich auf dem Scherben ausgebreitet. Nach unten zu waren beide etwa gleich weit geflossen. Wenn man durch den Scherben mit den beiden Glasflüssen einen Schnitt gelegt hätte, etwa an der Stelle A–B in Bild 3b, hätte der Querschnitt eine Form gehabt, wie in Bild 3c dargestellt. Bei Verwendung als Glasuren verhielten sich die beiden Schmelzen genau entsprechend: Die hochkalihaltigen Glasuren konnten gelegentlich mit einem Messer vom Scherben abgesprengt werden, die mit Natron und Tonerde nicht.

2. Schlußfolgerung

Durch die beiden Beispiele sollte gezeigt werden, daß man die Haftspannung, die beim Benetzen eines festen Körpers durch Glasschmelze auftritt, nicht proportional der Oberflächenspannung setzen darf, sondern daß eine experimentelle Prüfung in jedem Falle nötig ist.

3. Literatur

[1] FRANKE, H. (Hrsg.): Lexikon der Physik. Stuttgart: Franckh 1950.

[2] O. Verf.: Ableitung der Homogenität des Glases aus der „Zelle". Sprechsaal **61** (1928) S. 666 – 669.

[3] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Grenzflächenkräfte als Prinzip des Schlierenschwundes in flüssigen Gläsern. Glastechn. Ber. **21** (1943) S. 57 – 66.

[4] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Qualitative Lösungsmechanik. II. Hydrodynamische Wirkung molekularer Kräfte bei kapillaren Vorgängen an löslichen Flüssigkeitspaaren. Angew. Chem. **19** (1947) S. 239 – 246. [Ref. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 112.]

[5] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Einblick in den Mechanismus des Einschmelzens von Gläsern. Kapillarität als treibende Kraft. Glastechn. Ber. **22** (1948/49) S. 4 – 11.

[6] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Schlieren- und spannungsoptisches Verhalten methodisch inhomogener Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 357 – 374.

[7] JEBSEN-MARWEDEL, H.: „Dynaktive" Flüssigkeitspaare. Kolloid-Z. **137** (1954) S. 118 – 120. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 440.]

[8] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Glases von oxydierender und reduzierender Atmosphäre — eine Folge „ambulanten" SO_3-Gehaltes. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 161.

[9] JEBSEN-MARWEDEL, H.: Dynaktive Flüssigkeitspaare. Ihr Verhalten und ihre praktische Bedeutung für die Glasschmelze. Glastechn. Ber. **29** (1956) S. 233 – 238.

[10] DIETZEL, A.: Praktische Bedeutung und Berechnung der Oberflächenspannung von Gläsern, Glasuren und Emails. Sprechsaal **75** (1942) S. 82 – 85. [Ref. Glastechn. Ber. **20** (1942) S. 119.]

[11] DIETZEL, A. und WEGNER, E.: Einfluß von SO_3 auf die Oberflächenspannung von Gläsern. Atti Congr. Internat. Vetro. Venedig 1953. S. 354 – 363. [Ref. Glastechn. Ber. **28** (1955) S. 166.]

[12] BRÜCKNER, R. und KÄS, H. H.: Grenzflächenkonvektive Erscheinungen und Faltenbildung an der Oberfläche hochfluoridhaltiger Glasschmelzen beim Abkühlen. Glastechn. Ber. **46** (1973) Nr. 1, S. 12 – 20.

[13] DIETZEL, A. (Würzburg): Persönl. Mitt.

73R1286