DK 620.193.23:620.193.4:666.11.01

Beiträge zur Prüfung des chemischen Verhaltens von Silicatgläsern

Von Karl Rehm, Mainz

(Mitteilung aus dem Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz)

(Eingegangen am 29. September 1965)

Das beschriebene Prüfverfahren gestattet mit einfachen apparativen und analytischen Mitteln die Untersuchung des chemischen Verhaltens von Silicatgläsern gegenüber einer größeren Zahl von Einwirkungsbedingungen, wie Art des Einwirkungsmediums (Wasser, Säuren und ihren Konzentrationen), Temperatur, Zeit und Rühreinfluß, wobei neu geschaffene als auch vorliegende Glasoberflächen untersucht werden können.

Zur Beurteilung des chemischen Verhaltens dienen die Abgaben von Kieselsäure und Natron, doch läßt sich mit entsprechenden analytischen Verfahren auch die Abgabe anderer Glasbestandteile untersuchen. — Bei Auswahl einiger in der Praxis wichtiger Einwirkungsbedingungen lassen sich Standardprüfverfahren aufstellen, insbesondere zur Prüfung der Wasser- und Säurebeständigkeit, auch während längerer Einwirkungszeiten, die eine Ergänzung zu den bereits vorhandenen Standardprüfverfahren der Wasser- und Laugenbeständigkeit darstellen.

1. Grundsätzliches und bisherige Prüfverfahren

Glas ist ein Material von äußerst vielseitiger Anwendung. Dabei unterliegt es den verschiedensten Einwirkungsbedingungen, wie Luftfeuchtigkeit, Gasen, Wasser, Salzlösungen, Säuren und Laugen, dazu oft noch bei hohen Temperaturen und während langer Zeiten. Um ausreichende Informationen über das chemische Verhalten der Gläser zu bekommen, müssen daher vielseitig angewendete Gläser, wie die chemischen Apparategläser, unter einer großen Zahl von Einwirkungsfaktoren geprüft werden.

Weiterhin ist es häufig erforderlich, das Glas in seiner Gesamtmasse, d. h. an frischen Bruchflächen oder geätzten Flächen, wie auch in seiner vorliegenden Oberfläche zu untersuchen. Letztere kann sich vom Grundglas in ihrer Zusammensetzung und in ihrem chemischen Verhalten mehr oder weniger unterscheiden, je nachdem ob sie durch vorhergehenden chemischen Einsatz des Glases, durch Feuerpolitur, durch chemische Behandlung, im Extremfall durch Aufbringung einer Schicht von ganz anderer Zusammensetzung als die des Grundglases, entstanden ist.

Die bisher angewendeten Standardprüfverfahren, wie in Deutschland die Prüfung der Wasser-, Säure- und Laugebeständigkeit nach DIN 12111, 12116 und 52322 [1 bis 3] sowie die Bestimmung der Wasserbeständigkeit der Innenoberfläche nach DIN 52329 (Entwurf 1964) [4] wurden so ausgewählt, daß sie mit geringem apparativem und analytischem Aufwand in kurzen Zeiten Auskünfte über die chemische Resistenz der Gläser unter ausgewählten Prüfbedingungen geben. Sie erlauben dadurch einen Resistenzvergleich verschiedener Glastypen sowie ihre Klassifizierung und gewisse Voraussagen unter wenig abgewandelten Einwirkungsbedingungen.

Die begrenzten Prüfergebnisse reichen jedoch nicht aus zur Charakterisierung der chemischen Resistenz gegenüber der großen Mannigfaltigkeit von Einwirkungsbedingungen, denen zahlreiche Gläser, vor allem im Laboratorium und in der Industrie, ausgesetzt sind. Weiterhin ist bekannt, daß die bisher verwendete Prüfung der Säureresistenz nach DIN 12116 [2] wegen der im allgemeinen hohen Säurebeständigkeit so geringe Gewichtsverluste ergibt, daß die Ergebnisse mit einem großen Unsicherheitsfaktor behaftet sind.

Es wurden bisher eine große Anzahl von Untersuchungsverfahren zur Resistenzprüfung von Gläsern unter verschiedensten Einwirkungsbedingungen angewendet, die sich einfacher analytischer Untersuchungsmethoden bedienen, wie Bestimmung von Gewichtsverlusten, Titration der Abgaben alkalischer Bestandteile usw. Meist sind jedoch die Prüfbedingungen wenig definiert und die Meßwerte unsicher, ferner lassen sich die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Ergebnisse im allgemeinen nicht miteinander vergleichen.

2. Neue Prüfverfahren

Zur weitergehenden Untersuchung des chemischen Verhaltens der Silicatgläser kann das im folgenden beschriebene Verfahren dienen. Es gestattet, mit verhältnismäßig einfachen apparativen und analytischen Mitteln das chemische Verhalten der vorliegenden als auch von neugeschaffenen Oberflächen gegenüber einer Vielzahl von Einwirkungsbedingungen zu untersuchen, nämlich gegenüber Wasser, verschiedenen Säuren und Konzentrationen, weiterhin in Abhängigkeit von der Temperatur und Zeit.

Mit gewissen Abänderungen der Methode ist es auch möglich, den Rühreinfluß, die Einwirkung von Gasen, Dämpfen, speziellen Salzlösungen sowie das Verhalten von Außen- und Innenoberflächen der Gläser zu untersuchen.

Für Standardisierungszwecke lassen sich aus der großen Zahl von Einwirkungsmöglichkeiten diejenigen auswählen, welche in der Praxis am häufigsten auftreten und daher von allgemeinem Interesse sind.

Zur Bewertung der chemischen Resistenz wurden die Abgaben von Kieselsäure und Natron gewählt. Beide lassen sich spektral- bzw. flammenfotometrisch verhältnismäßig einfach und sicher bestimmen. Die Kieselsäureabgaben stellen ein Maß für die Zerstörung des Silicatnetzwerkes dar und bestimmen damit auch die Abgabe weiterer Glasbestandteile. Die Ermittlung der Natronabgaben wurde vorgenommen, da einerseits eine große Zahl von Gläsern Natron enthalten und die Natronabgabe das Resistenzverhalten der Gläser bestimmt (mit einem möglichen Übergang vom wäßrigen in den alkalischen Angriff bei längeren Einwirkungszeiten) und zum anderen wegen der möglichen Veränderung pharmazeutischer Präparate durch die Natronabgaben von Behältern.

Mit der gleichen Methode lassen sich mit Hilfe geeigneter analytischer Bestimmungsmethoden die Abgaben anderer Glasbestandteile, wie K_2O, CaO, Al_2O_3, PbO sowie von Spurenelementen, bestimmen. Als

Untersuchungsmaterial eignen sich am vorteilhaftesten flache Glasplättchen von etwa 40 × 40 mm Größe. Derartige Plättchen sind in den meisten Fällen verfügbar, und ihre Größe reicht im allgemeinen zur spektralanalytischen Feststellung der Abgaben von SiO_2 und Na_2O aus (Temperaturen > 60 bis 80 °C, mindestens 3 h). Zur Prüfung gekrümmter Glasproben sind größere Mengen an Einwirkungsmedium erforderlich, wodurch sich analytische Unsicherheiten infolge hoher Blindwertkorrekturen der Reagenzien ergeben.

3. Untersuchungsmethode

Das Prinzip der Prüfmethode ist folgendes: Zur Untersuchung des Glases in seiner Gesamtmasse dienen geschnittene und polierte Glasproben oder angelieferte (z. B. feuerpolierte) Platten von 40 × 40 mm Größe und 2 bis 4 mm Dicke, deren Schmalseiten poliert und an den Kanten gerundet sind. Durch einminütiges Bewegen der Plättchen in 4-gew.-prozentiger Flußsäure, gelöst in doppeltnormaler Salzsäure, bei etwa 20 °C wird eine frische Glasoberfläche geschaffen[1]). Anschließend werden die Proben sorgfältig abgespült und bei 100 °C getrocknet.

Die Flußsäurebehandlung unterbleibt natürlich bei einer Resistenzprüfung der vorliegenden Oberfläche, z. B. mit Feuerpolitur, einer aufgebrachten Oberflächenschicht oder nach irgendwelchem chemischen Gebrauch.

Die Glasplättchen werden waagerecht in eine 75 bis 100 cm³ fassende Platinschale mit gewölbtem Boden oder auf ein eingehängtes weitmaschiges Platinnetz gelegt, so daß sie in 25,0 cm³ der darin befindlichen Prüflösung völlig untertauchen. (Bei gekrümmten Proben und zur Prüfung des Rühreinflusses können größere Volumina, etwa 50 cm³, erforderlich sein.)

Die Prüflösungen werden zur Vermeidung hoher Blindwertkorrekturen in höchster Reinheit hinsichtlich der zu bestimmenden abgegebenen Glasbestandteile und nur in kleinen Mengen verwendet. Das Wasser wird frisch in einer Apparatur aus höchstresistentem Glas oder Kieselglas destilliert; Salzsäure läßt sich durch Verdampfen in einer Glasapparatur und Kondensation in einem Kunststoffkühler mit -vorlage reinigen. (Gehalte an SiO_2 und Na_2O < 5 µg/25 ml.)

Die Platinschale wird sicherheitshalber mit einem Deckel aus Platin oder einem resistenten Kunststoff bedeckt, in einen geschlossenen Behälter gestellt und dieser eine festgelegte Zeit in einem Thermostaten (Trockenschrank) auf die gewünschte Temperatur erhitzt. (Die Proben, Lösungen und Behälter werden vorher auf die Prüftemperatur gebracht.) Dann wird das Prüfstück aus der Lösung genommen, mit einer gemessenen kleinen Menge Wasser kräftig abgespritzt und die vereinigte Lösung in der Platinschale zur Trockene eingedampft[2]).

[1]) Es wird dadurch eine Schichtdicke von 0,2 bis 0,3 µm entfernt. Versuche haben gezeigt, daß die Abgaben von Kieselsäure innerhalb der analytischen Fehlergrenzen die gleichen waren, wenn in 0,4-prozentiger Flußsäure eine Schichtdicke von nur 0,05 bis 0,08 µm oder in 4-prozentiger Flußsäure im Laufe von einer Stunde eine Schichtdicke von 8 bis 9 µm entfernt wurde.

[2]) Durch Abreiben mit einem Gummiwischer lassen sich bei resistenten Gläsern kaum merkliche Mengen Kieselsäure von der festhaftenden Gelschicht entfernen. Dagegen lösen sich die Gelschichten bei wenig resistenten Gläsern beim Spülen sowie beim Trocknen, feuchten Abreiben usw. unterschiedlich ab, so daß in diesem Falle Prüfungen während kürzerer Zeiten, bei tiefen Temperaturen oder in schwächer angreifenden Lösungen durchzuführen sind.

3.1. Bestimmung der Kieselsäureabgabe

Der Eindampfrückstand wird in der Platinschale mit 1,00 g Na_2CO_3 (SiO_2 < 15 µg/g) sorgfältig aufgeschlossen, die Schmelze mit Wasser aufgenommen und mit gereinigter 6n HCl gegen α-Dinitrophenol neutralisiert. Es wird dann gegebenenfalls in aliquoten Teilen, nach Zugabe von Ammonmolybdat, Schwefelsäure, Weinsäure, Sulfit und 1-Amino-2-naphthol-4-sulfosäure Silico-Molybdänblau erzeugt und die Extinktion gemessen. Zur Eichung werden 1,00 g SiO_2 mit Na_2CO_3 aufgeschlossen und abgestufte Teile der entsprechend verdünnten wäßrigen Lösung eingedampft, mit 1,00 g Na_2CO_3 aufgeschlossen und die Silico-Molybdänblaufarbe in gleicher Weise entwickelt und gemessen wie oben. Die Kieselsäureabgaben werden nach Abzug des Blindwertes der Reagenzien auf eine Glasoberfläche von 100 cm² berechnet.

3.2. Bestimmung der Natronabgabe

Die Prüfung der Natronabgabe wird in gleicher Weise wie die der Kieselsäure an einer zweiten Glasprobe vorgenommen. Die Prüflösung wird kurz vor dem Eindampfen zur Trockene mit einem Tropfen Flußsäure versetzt, bei Prüfung des Wasserangriffes noch mit einem Tropfen Salzsäure. Der trockene Eindampfungsrückstand wird in 10,00 ml reinstem Wasser gelöst, das vorhandene Natron flammenfotometrisch bestimmt und nach Abzug des Blindwertes als Natronabgabe pro 100 cm² Glasoberfläche berechnet. Die Abgabe weiterer Glasbestandteile läßt sich nach den entsprechenden analytischen Verfahren feststellen.

4. Genauigkeit der Ergebnisse

Die Genauigkeit der Bestimmungen hängt ab von den abgegebenen Mengen von Glasbestandteilen und diese wiederum von ihrem prozentualen Anteil im Glas, seiner chemischen Resistenz, den Einwirkungsbedingungen sowie dem Blindwert der Reagenzien. Letzterer fällt bei Haltbarkeitsprüfungen hochresistenter Gläser stark ins Gewicht. So gaben diese beispielsweise bei 3stündigem Erhitzen in 6n HCl auf 100 °C nach Abzug des Blindwertes der verwendeten reinsten Reagenzien HCl und Na_2CO_3 von 14 µg SiO_2 65 µg SiO_2 pro 36 cm² Oberfläche ab. Der Blindwert beträgt also fast 22% der echten Kieselsäureabgabe, ein Bestimmungsfehler von ± 2 µg SiO_2 würde einen Fehler in der Kieselsäurebestimmung von ± 3% verursachen. Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist wesentlich besser als bei der üblichen Bestimmung von Gewichtsverlusten. Wurde ein hochresistentes Borosilicatglas in 6n HCl 3 h auf 100 °C erhitzt, so wurden an verschiedenen Tagen und bei Doppelbestimmungen die folgenden Abgaben festgestellt:

170, 172, 183, 183, 178, 188, 177, 191 µg SiO_2/100 cm²

und

31, 29, 27, 39, 38, 31, 37, 32, 33 µg Na_2O/100 cm².

Die Mittelwerte und ihr mittlerer Fehler betrugen also 180 ± 7 µg SiO_2/100 cm² bzw. 33 ± 4 µg Na_2O/100 cm².

Zur Feststellung des Gewichtsverlustes nach DIN 12116 [2] sind Glasplatten mit Oberflächen von 400 cm² auf ± 0,1 mg genau zu wägen. Da hochresistente Gläser in siedender 6n HCl während 6 h Gewichtsver-

luste von etwa 2 mg erleiden, beträgt der Ablesefehler bereits rund ± 5%; die Bestimmung des wirklichen Gewichtsverlustes ist aber bei der Wägung der 80 bis 100 g schweren Proben trotz Tarakörper infolge unterschiedlicher Wasserdampfadsorption, Temperaturunterschiede und dgl. erheblich ungenauer.

5. Auswahl einer begrenzten Anzahl von Prüfungen für Standardprüfverfahren

Wenn sich auch das chemische Verhalten der Gläser um so vollständiger beschreiben läßt, je mehr Prüfungen unter den verschiedensten Einwirkungsbedingungen vorgenommen werden, so sind vom Gesichtspunkt der Praxis derartig umfassende Untersuchungen nur bei den vielseitig verwendeten Gläsern, wie chemischen Apparategläsern, erforderlich. (Aber auch in diesem Falle reicht oft eine beschränkte Zahl von Prüfungen aus, da sich das unter speziellen Bedingungen gefragte chemische Verhalten meist aus einer Reihe unter vergleichbaren Bedingungen gewonnener Meßwerte extrapolieren läßt.)

Dagegen werden die meisten Gläser nur begrenzten Einwirkungsbedingungen unterworfen, wie Wasser, sehr verdünnten Säuren und Laugen und bei Temperaturen, die häufig 40 bis 50 °C kaum übersteigen. Werden jedoch die Gläser unter den speziellen Einsatzbedingungen geprüft, so sind die oft mit besonderen Prüfmethoden gewonnenen Ergebnisse mit denen anderer Untersuchungsverfahren meist nicht vergleichbar.

Es besteht daher ein Bedürfnis nach einigen einfachen, möglichst international standardisierten Prüfverfahren, die für die Praxis brauchbare Auskünfte über das chemische Verhalten der Gläser geben und die bekannten Standardverfahren DIN 12 111, 52322 und 52329 ergänzen [1, 3 und 4].

Auf Grund der Erfahrungen hinsichtlich des chemischen Verhaltens der Gläser in ihrer Gesamtmasse wie in ihrer vorliegenden Oberfläche sollten wenigstens noch Prüfmethoden vorhanden sein zur Bestimmung der

1. Wasserbeständigkeit bei 100 °C nach 3 und 64 h mit Hilfe der Abgaben von Kieselsäure und Natron,
2. Säurebeständigkeit gegenüber 6n Salzsäure bei 100 °C nach 3 und 64 h mit Hilfe der Abgaben von Kieselsäure und Natron,
3. Resistenzprüfung gegenüber 0,001n HCl und 0,001n NaOH, falls die Gläser nur der Einwirkung stark verdünnter Säuren oder Laugen ausgesetzt werden.

Die Notwendigkeit von Prüfungen nach längeren Einwirkungszeiten hat sich bei manchen Glastypen erwiesen, deren Resistenz in ihrer Gesamtmasse als auch in ihrer Oberfläche im Laufe der Zeit erheblich abnahm, so daß Kurzzeitprüfungen ein falsches Bild über ihr Verhalten in der Praxis ergeben würden.

Die Prüfung ist an neu geschaffenen Oberflächen, am besten nach Abätzen mit Flußsäure (4 Gew.-% in 2n HCl, 1 min, 20 °C) vorzunehmen, wenn die chemische Resistenz eines Glastyps festgestellt werden soll oder bei Vergleich mit anderen Gläsern, ferner wenn eine Oberflächenschicht durch Spülprozesse oder durch Einwirkungsbedingungen der Praxis entfernt werden kann. Falls nur das chemische Verhalten der vorliegenden Oberfläche untersucht werden soll, werden die Gläser im Anlieferungszustand geprüft.

6. Schrifttum

[1] Normblatt DIN 12111 (Januar 1962): Prüfung von Glas. Bestimmung der Wasserbeständigkeit (Grieß-Titrations-Verfahren) und Einteilung der Gläser in hydrolytische Klassen. Berlin u. Köln: Beuth-Vertr. 1962. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 265.]

[2] Normblatt DIN 12116 (November 1960): Prüfung von Glas. Bestimmung der Säurebeständigkeit und Einteilung der Gläser nach Säureklassen. Berlin u. Köln: Beuth-Vertr. 1960.

[3] Normblatt DIN 52322 (Oktober 1957): Prüfung von Glas. Bestimmung der Laugenbeständigkeit. Berlin u. Köln: Beuth-Vertr. 1957.

[4] Normentwurf DIN 52329 (Juni 1964): Prüfung von Glas. Autoklavenverfahren zur Prüfung der Wasserbeständigkeit der Innenoberfläche von Glasgefäßen. Berlin u. Köln: Beuth-Vertr. 1964. [Ref. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 31.]

(42829)

DK 620.171.5:621.3.032.53:666.1.037.5

Spannungsoptische Bestimmung der Hauptnormalspannungsdifferenzen und der Inversionstemperaturen an Druckglasdurchführungen

Von Dieter Fuchs, Landshut

(Mitteilung aus dem Physikalischen Laboratorium des Jenaer Glaswerks Schott & Gen., Mainz, Werk Landshut)

(Eingegangen am 30. Oktober 1965)

Mittels spannungsoptischer Untersuchungen an Druckglasdurchführungen wurde die von Adam [1] angegebene Lösung des elastomechanischen Spannungsproblems überprüft. Die Ergebnisse zeigen weitgehende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie; gleichzeitig werden die Gültigkeitsgrenzen der Theorie aufgezeigt. Insbesondere wurden spannungsoptische Untersuchungen bei homogener und partieller Erwärmung von Druckglasdurchführungen vorgenommen und damit die für die Praxis wichtigen Belastungsgrenzen bestimmt.

1. Problemstellung

Eine Druckglasdurchführung stellt eine vakuumdichte Glas-Metall-Verschmelzung dar, bei der durch geeignete Wahl von Werkstoffen und deren geometrische Anordnung der Glaskörper mit der ihm eingeschmolzenen Elektrode bei Normaltemperatur unter einer hohen allseitigen Druckspannung steht. Diese Druckspannung erreicht man dadurch, daß der thermische Ausdehnungskoeffizient des meist zylindrischen äußeren Metallteiles (Bild 1), im folgenden einfach Druckring genannt, wesentlich höher ist als der des eingeschmolzenen Glases. Bei einer Temperatur T oberhalb des Erweichungspunktes des Glases wird der Glaskörper an den Druckring angeschmolzen. Bei dieser Temperatur kann die Passung des Glaskörpers an den Druckring als ideal angesehen und als völlig spannungs-

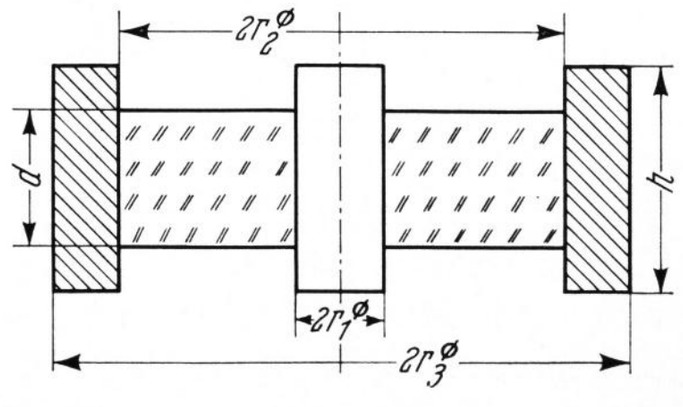

Bild 1. Schematische Darstellung einer Druckglasdurchführung.