Kurzbeitrag

DK 533.15:532.72:546.17:666.1.031.13

Über die Stickstoffdiffusion in Glasschmelzen*)

Von GÜNTHER H. FRISCHAT und HERIBERT J. OEL, Würzburg
(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 19. April 1967)

Der Gasinhalt von Bläschen in geläuterten Gläsern ist fast reiner Stickstoff. Wie SLAVJANSKIJ [1] feststellt, gehen die Gehalte an CO_2 und O_2 mit der Läuterzeit systematisch zurück. Dies schreibt er der geringen (physikalischen) Löslichkeit des Stickstoffs in den Glasschmelzen zu. Der vorhandene Stickstoff scheidet sich also als Folge einer Übersättigung in Blasen aus. Über eine eventuelle Größenveränderung dieser N_2-Blasen wird keine Aussage gemacht.

In einer Reihe von Arbeiten fanden MULFINGER, MEYER und FRANZ [2 bis 4], daß sich Stickstoff unter normalen oxydierenden Bedingungen physikalisch in Glasschmelzen löst. Das bedeutet also, daß das N_2-Molekül nur auf Grund von Van-der-Waals-Kräften in die Hohlräume der Glasstruktur eingelagert wird, wobei insbesondere sterische Gründe entscheidend sind. Unter reduzierenden Bedingungen tritt dagegen eine chemische Löslichkeit des N_2 in der Glasschmelze auf, die die physikalische um Größenordnungen übertrifft. Bei einem anschließenden oxydierenden Schmelzen zersetzen sich die gebildeten Nitride oder N-H-Verbindungen zu molekularem N_2, der dann die N_2-Blasen ergibt.

Über die Diffusion des physikalisch gelösten N_2 in Glasschmelzen ist bisher noch nichts bekannt, obwohl diese Frage auch für technische Belange von großer Bedeutung ist. Sogar über die N_2-Diffusion in festen Gläsern sind bisher nur einige Andeutungen vorhanden (z. B. [5, 6]). Dieser Mangel an Information ist wohl darauf zurückzuführen, daß Stickstoff kein zur Diffusionsmessung brauchbares radioaktives Isotop besitzt und auf Grund seines großen Moleküldurchmessers vermutlich nur sehr langsam diffundiert und somit an die Empfindlichkeit einer Meßapparatur große Anforderungen stellt.

In früheren Arbeiten war von den Autoren die He- bzw. Ne-Diffusion in einer Glasschmelze aus der Auflösung künstlich eingebrachter He- bzw. Ne-Blasen in einem Temperaturbereich von etwa 930 bis 1250 °C bestimmt worden [7, 8]. Diese Methode wurde nun auch auf die Diffusion aus N_2-Blasen angewandt. Das untersuchte Glas, dessen Zusammensetzung etwa einem technischen Glas entspricht, ist dasselbe wie früher[1]). Die Einzelheiten der experimentellen Anordnung sind in [7] ausführlich beschrieben.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen zeigt die Unmöglichkeit, optisch auch nach längerer Zeit (30 h) eine Veränderung in der Größe dieser N_2-Blasen infolge N_2-Diffusion in die umgebende Schmelze im Bereich um 1100 °C messen zu können. Dabei ist es gleichgültig, ob das Versuchsglas zuerst evakuiert wird oder nicht [7]. Die optische Vorrichtung würde bei einem Anfangsradius der N_2-Blase von 0,5 mm gestatten, eine Verkleinerung $\leq$ 1% noch eindeutig zu messen.

*) Vorgetragen auf der Sitzung des FA I der DGG am 3. 11. 66 in Frankfurt (Main).

[1]) Analysenwerte in Mol-%: 73,20 SiO_2; 8,75 CaO; 10,15 Na_2O; 2,42 K_2O; 4,89 MgO; 0,62 Al_2O_3.

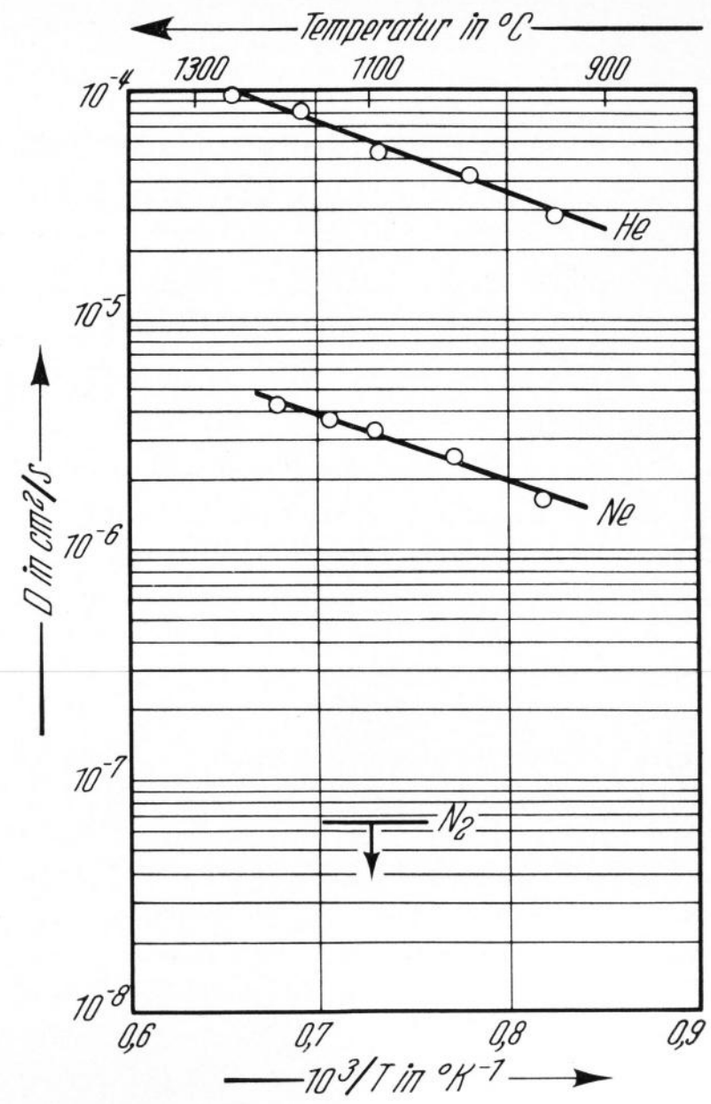

Bild 1. Vergleich von N_2-, He- und Ne-Diffusion in einer Glasschmelze.

Wertet man diesen Versuch nach den in [7] angegebenen Diffusionsgleichungen unter Verwendung eines N_2-Löslichkeitswertes von $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ $cm^3 N_2/g$ Glas [9] und eines Dichtewertes der Schmelze von 2,35 g/cm^3 [10] bei 1100 °C aus, so ergibt sich ein Grenzwert für die N_2-Diffusion in dieser Glasschmelze zu

$$D_{N_2}\,(1100\ °C) \leq 6{,}5 \cdot 10^{-8}\ cm^2/s.$$

Der wirkliche Diffusionskoeffizient liegt noch unter diesem Grenzwert. Längere Diffusionszeiten sind aus zwei Gründen nicht sinnvoll:

a) Es ist schwierig, bei höheren Temperaturen die N_2-Blase über längere Zeit störungsfrei in der Glasprobe zu halten;
b) Bei Diffusionskoeffizienten dieser Größenordnung ist die Grenze dieser Methode erreicht. Um noch eine Zehnerpotenz weiter zu kommen, müßten bereits Diffusionszeiten von 300 h aufgewandt werden.

Bild 1 zeigt den so ermittelten N_2-Diffusionsgrenzwert im Vergleich zur He- und Ne-Diffusion in derselben Schmelze. Bei 1100 °C gilt also folgendes angenäherte Verhältnis:

$$D_{N_2}:D_{Ne}:D_{He} = 1\ (\text{oder kleiner}):50:1000.$$

Aus diesem Verhältnis und aus dem Vergleich der Molekül- bzw. Atomradien dieser Gase zu:

$$r_{N_2}:r_{Ne}:r_{He} = 1{,}45:1{,}1:0{,}8\ (r \text{ in Å})$$

erhält man ein ähnliches Bild von der Verteilung der Hohlräume in der Struktur der Glasschmelze wie aus den Löslichkeitsmessungen von MULFINGER [11].

Für die Praxis ergibt sich aus diesen Untersuchungen folgender wichtige Schluß: Befindet sich eine mit Stickstoff gefüllte Blase einmal in einer Schmelze, so ist die N_2-Diffusion aus der Blase in die Schmelze zu langsam, um ein Verschwinden der Blase oder auch nur eine meßbare Verkleinerung zu bewirken.

Schrifttum

[1] SLAVJANSKIJ, V. T.: Gase im Glas. (Orig. russ.) Moskau: Staatl. Verl. d. Verteidigungsindustrie 1957.
[2] MULFINGER, H. O. und MEYER, H.: Über die physikalische und chemische Löslichkeit von Stickstoff in Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **36** (1963) S. 481–483.
[3] MULFINGER, H. O. und FRANZ, H.: Über den Einbau von chemisch gelöstem Stickstoff in oxydierenden Glasschmelzen. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 235–242.
[4] MULFINGER, H. O.: Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts. J. Amer. ceram. Soc. **49** (1966) S. 462–467. [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1967) H. 8, S. 312.]
[5] NORTON, F. J.: Helium diffusion through glass. J. Amer. ceram. Soc. **36** (1953) S. 90–96. [Ref. Glastechn. Ber. **27** (1954) S. 256.]
[6] LEIBY, C. C. und CHEN, C. L.: Diffusion coefficients, solubilities, and permeabilities for Ne, He, H_2, and N_2 in Vycor glass. J. appl. Phys. **31** (1960) S. 268–274.
[7] FRISCHAT, G. H. und OEL, H. J.: Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Helium in Glasschmelzen aus der Abnahme einer Blase. Glastechn. Ber. **38** (1965) S. 156–166.
[8] FRISCHAT, G. H. und OEL, H. J.: Diffusion of neon in a glass melt. Phys. and Chem. Glasses **8** (1967) S. 92–95.
[9] MULFINGER, H. O.: Private Mitteilung.
[10] COENEN, M.: Private Mitteilung.
[11] MULFINGER, H. O.: Über die physikalische Löslichkeit von Neon in Glasschmelzen. (Fachausschußvortrag,) [Ref. Glastechn. Ber. **40** (1966) S. 78.] (45902)