GLASTECHNISCHE BERICHTE

Im Auftrage der

Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e. V.

herausgegeben von Dr.-Ing. H. Maurach.

*

Nachdruck oder Vervielfältigung im ganzen oder in Teilen ausdrücklich untersagt.
Recht der Uebersetzung in fremde Sprachen vorbehalten. — Copyright 1939 by DGG in Frankfurt a. M.

17. Jahrg. Dezember 1939 Heft 12

DK 541.123.1.012 : 546.284 : 666.1.031.15 (45)

Einfluß der Lösung von Kieselsäure auf den Gasgehalt von Glasschmelzen. (Verdrängung von SO_3 durch SiO_2).

Von H. Jebsen Marwedel, Gelsenkirchen.

(Eingegangen am 29. 11. 1939.)

Die Wichtigkeit des Verhaltens der Gase im Glas liegt auf der Hand. Die bisher vorliegenden Untersuchungen über den Gasgehalt von Glasschmelzen lassen schon einen tiefen Einblick in ihren Zusammenhang mit dem gesamten Läutervorgang zu.[1]) Insbesondere ist es der Gehalt an SO_3, der verschiedentlich untersucht wurde, weil er analytisch viel leichter zugänglich ist als etwa die Kohlensäure, CO_2. — Beide Gase haben sauren Charakter. Ihre Bindung innerhalb der Schmelze ist daher nicht unabhängig von der Zusammensetzung des Glases selbst. Es ist von den Untersuchenden längst erkannt, aber von den Praktikern wohl nicht genügend beachtet worden, daß die Höhe des Gasgehaltes einer Glasschmelze zum beträchtlichen Teil von deren Alkalität abhängig sein kann, die sozusagen einen Maßstab der Bindefähigkeit für gasige Bestandteile abgibt.

Die Kieselsäure, SiO_2, ist selbst eine sehr hitzebeständige Säure und kann als solche die flüchtigen Oxyde SO_3 und CO_2 aus ihren an sich stabilen Bindungen mit Alkalien, Erdalkalien usw. verdrängen.*) Wenn der Restgehalt an gelösten Gasen in der Glasschmelze von dem Verhältnis $SiO_2 : RO + R_2O$ abhängig ist, so bedeutet das zugleich nichts anderes, als daß auch die Menge der jeweils ausgeschiedenen Gase — also die Entgasung überhaupt und damit die Blasenbildung nach dem vollzogenen Einschmelzen der Flußmittel — von der sich dann noch lösenden Kieselsäure mitbestimmt wird.

Daraus ergeben sich praktisch wichtige Schlußfolgerungen, deren Ueberprüfung notwendig zu sein schien, um ein genaueres Bild von den Verhältnissen zu gewinnen, die sich beim Schmelzen und Läutern abspielen; denn nur, wenn auch ein Begriff über die Größenordnung der verschiedenen Gasentbindung vorliegt, die auf Grund einer Veränderung des SiO_2-Gehaltes erfolgt, lassen sich die Vorgänge durchschauen.

Die wichtigste der auftretenden Fragen lautet daher folgendermaßen:

Vermag ein gesteigerter SiO_2-Gehalt (zusätzliche Kieselsäure) eine Verminderung des Gasgehaltes bzw. eine Verstärkung der Entgasung einer Glasschmelze herbeizuführen; wenn ja, in welchem Maße?

Es wurde zunächst ein an sich mißglückter, aber dennoch lehrreicher Versuch zur Klärung dieser Frage angesetzt. Er bestand ganz einfach darin, daß in einigen Tiegeln von 400—500 g Inhalt Glas eingeschmolzen wurde bis zur vollzogenen Läuterung. Jetzt wurden besonders ausgesuchte, runde durchsichtige, also aus reinem Quarz bestehende Kieselsteine von 1—2 cm Größe (99,81% SiO_2) eingetragen (Bild 1). In wiederholten Fällen schäumte der Tiegelinhalt dadurch sehr stark auf. Ein Rückschluß auf die Verdrängung von Gasen durch sich lösende Kieselsäure erschien jedoch unzulässig, weil die Gasentbindung im Verhältnis zur geringen Reaktionsoberfläche und der Lösungsmenge des Kieselsäurekörpers viel zu stark war. Man mußte eher an eine Wirkung denken, die denen von Siedesteinchen in Destillierkolben vergleichbar ist: der durch verzögerte Entspannung labil gelöste Gasgehalt der übersättigten Glasschmelze wird durch die Eintragung der Steine im Bereich der ver-

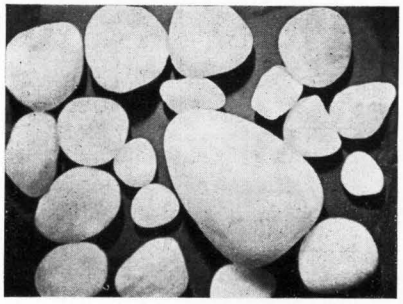

Bild 1. Kieselsteine.

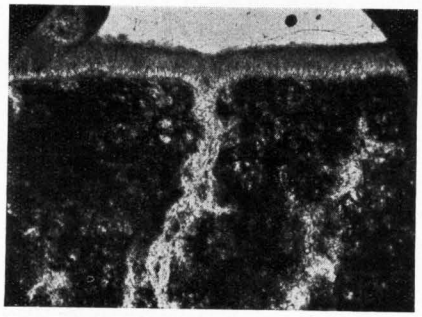

Bild 2a. Dünnschliff der Randpartie eines Kieselsteines nach überstandener Schmelze des Glases.
Der Stein ist mehrfach gesprungen. Rand und Inneres zeigen Umwandlungen in Cristobalit.

[1]) H. Jebsen-Marwedel, „Glastechnische Fabrikationsfehler", Kapitel Gase im Glas (Blasen), S. 58 ff. Berlin, Jul. Springer. 1936; s. dort a. Schrifttumsübersicht bis 1936.

*) Gemeint sind Verbindungen, die man sich innerhalb der Glasschmelze vorzustellen hat, nicht etwa die Umsetzungen im schmelzenden Gemenge.

änderten Grenzflächenspannung gelockert und zum großen Teil entbunden, ein an sich bekannter Vorgang, wie ihn früher schon u. a. Löffler bei der Eintragung anderer mineralischer Körper beobachtete.

Die Anfertigung von Dünnschliffen der Kieselsteine nach Durchführung des Versuches erwies, daß sie — durch die bekannten Umwandlungseffekte — mehrfach zerklüftet, z. T. also scharfkantig geworden waren und daß ihr Rand sich bereits weitgehend in Cristobalit verwandelt hatte. Die vormals glatte Oberfläche bestand also nicht mehr. — Wenn man die Kiesel als grobes Modell für ein Sandkorn betrachtet, ist der Umstand bemerkenswert, daß die Umwandlung der Steine zellenförmig im Innern, also nicht nur vom Rande her, einsetzte, wie man es übereinstimmend auch von Mikroaufnahmen halbwegs eingeschmolzener Sandkörner kennt.

Ueber die aufgeworfene Frage konnte dieser Versuch nicht entscheiden. Daraufhin wurden in weiteren

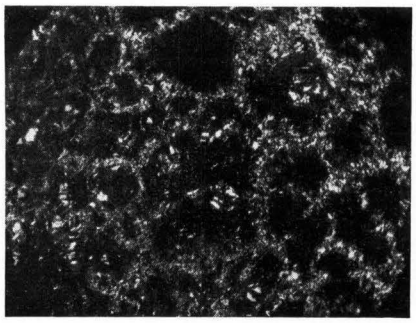

Bild 2b. Die Umwandlung im Innern der Steine erfolgt in Form zellenförmig angeordneter Adern.

Versuchen neue Tiegelschmelzen mit Rohmaterial angesetzt. Der Hälfte von ihnen wurden jetzt von vorneherein einige Kieselsteine zusätzlich beigegeben, die andere Hälfte blieb davon frei. Beide Arten machten den gleichen Ofengang durch. Dem Zustand der Schmelzen war kein deutlicher Unterschied anzusehen. Analytisch ergab sich jedoch, daß die mit Kieselsteinen ausgestatteten Schmelzen nach einer Behandlung bei 1350° größtenteils beträchtlich niedrigeren SO_3-Gehalt aufwiesen, als die kieselsteinfreien Schmelzen, z. B.

mit Kieselsteinen	ohne Kieselsteine
0,25% SO_3	0,59% SO_3

Da die gleichzeitige Lösung an SiO_2-Substanz analytisch nicht sicher nachzuweisen war, läßt auch dieser Versuch nur den — immerhin nicht ganz unwichtigen — Schluß zu, daß durch den Gehalt an SiO_2-Körpern eine Austreibung von Gasbestandteilen stattfinden konnte, die nicht allein mit der Lösung von SiO_2 zusammenhängen muß, sondern die sich nach Art eines „Siedeverzuges" auszuwirken scheint.*)

Darüber, daß schon der Lösungsprozeß als solcher dennoch gasaustreibend wirken muß, gibt das Bild 3 Aufschluß: Im Schnitt zeigt sich die ehemals glatte Oberfläche des Kieselsteines als zerklüftet. Es sind deutlich von ihr ausgehende Schlierenzüge wahrnehmbar, die von besonderer Häufung von Blasen begleitet sind, die nicht aus Poren stammen können.

*) Aus dieser Beobachtung geht auch als wahrscheinlich hervor, daß das Verhalten einer Tiegelschmelze hinsichtlich ihres Gasgehaltes nur bei übereinstimmender Beschaffenheit der mit dem Glas in Berührung befindlichen Innenwandung vergleichbar ist, da eine durch Rauhigkeit oder sonstwie vergrößerte Oberfläche auf Grund veränderter Grenzflächenverhältnisse offenbar gasaustreibend zu wirken vermag.

Um dem Kernpunkt der Frage näher zu kommen, wurden jetzt verschiedenartige Gemenge von je 400 g angesetzt, die auf Gläser einer Reihe von

Berechnet	61,0	64,0	67,0	70,0	73,0	76,0	79,0
Analysiert	61,14	63,45	67,02	69,78	(nicht mehr bestimmt, da ausreichende Einhaltung der Werte gesichert erschien).		

% SiO_2 abgestimmt waren.

In allen Fällen stammten 2% des jeweiligen Na_2O-Gehaltes aus Sulfat, während der CaO-Gehalt gleichmäßig auf 14% gehalten wurde. Die Voraussetzung für die Inlösungnahme von SO_3 von der Rohstoffseite her war also einander weitgehend angeglichen. Desgleichen waren alle (technischen) Rohstoffe auf gleiche, engbegrenzte Korngröße (zwischen 0,2 und 0,3 mm) abgesiebt worden, um auch Zufälligkeiten von dieser Seite möglichst auszuschalten. Sämtliche Tiegelinhalte wurden im gleichen Ofengang bei 1380—1400° eingeschmolzen, einmal 7½ Stunden und einmal 5 Stunden bei einer normal schwach reduzierenden Ofenatmosphäre von 0,5—0,8% CO auf dieser Temperatur belassen und dann entnommen.

Die Durchschnittsproben der Schmelzen wurden mit dem in Bild 4 als Diagramm dargestellten Ergebnis analytisch auf SO_3 untersucht. Es handelt sich dabei um die Wiedergabe von zwei Versuchsreihen, in denen die Höhe des SO_3-Gehaltes für unterschiedliche SiO_2-Werte zwar verschieden ausgefallen ist, aber ihre Abhängigkeit vom SiO_2-Gehalt der Schmelze übereinstimmend hervortritt. Die Verschiebung beider Reihen hängt mit der verschiedenen Schmelzdauer zusammen, auch mögen Unterschiede in der Ofenatmosphäre hineingespielt haben, die sich bekanntlich stärker auswirken können, als ansehnliche Temperaturdifferenzen.

Diesem Unterschied brauchte denn auch keine einschränkende Bedeutung beigemessen zu werden gegenüber der Lehre, die beiden Kurven zu entnehmen ist:

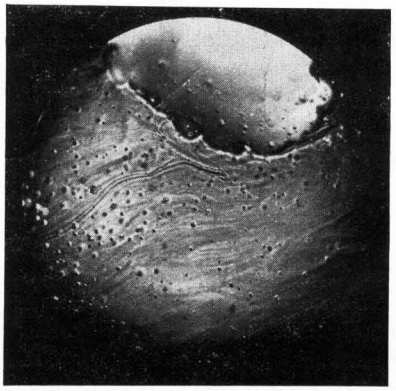

Bild 3. Kieselsteine in der Glasschmelze (Schnitt, etwa 3fach vergrößert).

Es ziehen sich von dem Körper Schlieren ab, deren Verlauf deutlich von einer Häufung der Anzahl Blasen begleitet ist.

Eine Steigerung des SiO_2-Gehaltes um 20% hat sich unter den gegebenen Verhältnissen bei gleichem Ofengang in einer Verminderung des SO_3-Gehaltes um etwa 0,6—0,7% auswirken können. Anders ausgedrückt: Die stufenweise Steigerung des SiO_2-Gehaltes in den Gläsern war begleitet von einer Verminderung des SO_3-Gehaltes um je etwa 0,03% für jedes zunehmende Hundertteil SiO_2.

Will man sich der Tragweite dieser Beziehung bewußt werden, so braucht man nur den entsprechenden Gewichts-%-Satz SO_3 in Raumteile umzurechnen:

1 g SO_3 nimmt — ohne Berücksichtigung thermischer Ausdehnung innerhalb der Schmelze — einen Raum ein von 280 cm³

0,03 g SO_3 dementsprechend . . . . . 8,5 cm³

Nimmt eine Schmelze von beispielsweise 100 g (spez. Gew. 2,5, also 40 cm³) aus den noch ungelösten Sandkorn-

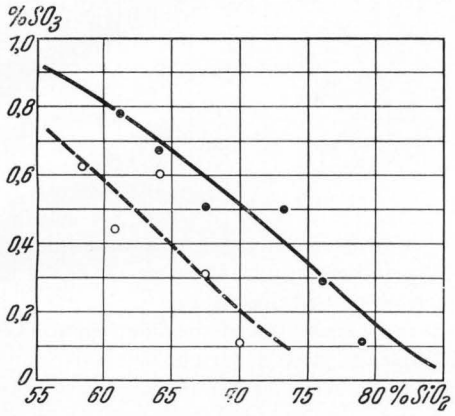

Bild 4. SO_3-Werte von Gläsern mit steigendem SiO_2-Gehalt, ○ = nach 7½ Stunden, ● = nach 5 Stunden. Sie fallen mit der Zunahme von je 1% SiO_2 um 0,05% SO_3.

resten nach und nach ein weiteres Teil SiO_2 in Lösung auf, so vermag sie 8,5 cm³ SO_3 auszuscheiden. Das ist eine Gasmenge, die nicht weniger als 21 Raumteile der Schmelze ausmachen*) würde und über 15 000 Blasen von 1 mm Durchmesser entspricht, die nacheinander entstehen und entweichen wollen. Man erkennt hieraus, daß eine Schmelze praktisch eigentlich kaum jemals blasenfrei ausfallen kann, solange sie noch ungelöste Bestandteile von Sand enthält, sowie, daß die Durchsetzung einer noch sandkornhaltigen Schmelze mit kleinen, eben erst entstandenen Blasen mit der fortschreitenden Lösung von Kieselsäure zusammenhängen kann und muß (Bild 5). Die häufig den Einschlüssen im Glas anhaftenden Blasen brauchen also keineswegs freigelegtem Porenraum zu entstammen.**)

Man hat infolgedessen auch daran zu denken, daß die Korngrößenverteilung des Sandes nicht nur eine entfernte, sondern eine recht einschneidende Wirkung auf den Verlauf der Gasausscheidung ausüben kann und zwar in dem Sinne, daß ein gewisser Gehalt an grobem, längere Zeit vorhaltendem Korn sich u. U. nicht ungünstig verhält***), weil es den Gasgehalt der Schmelze im fortgeschrittenen Zustand zu erniedrigen hilft.

Dadurch würde die Schmelze selbst vor einer ausgesprochenen Uebersättigung an Gasen mit ihrer Gefahr nachträglichen Auftretens in Form von Blasen bewahrt bleiben und im ganzen den Eindruck besserer Läuterung hervorrufen können.

Es liegt in der Natur des behandelten Gegenstandes, daß die Beobachtungen und angedeuteten Schlußfolgerungen wertmäßig nicht allgemeingültig sein können. Mit andersartigen Schmelzen in andersartigen Oefen würden wohl leicht zahlenmäßig abweichende Ergebnisse erzielt werden. Deswegen erübrigt sich zunächst eine genauere Festlegung der Werte. Es genügt, ihnen abzulesen, daß außer der Temperatur und Ofenatmosphäre auch die Art des Fortschritts der Lösung der Kieselsäure im Gesamtglas von meßbar starkem Einfluß auf den

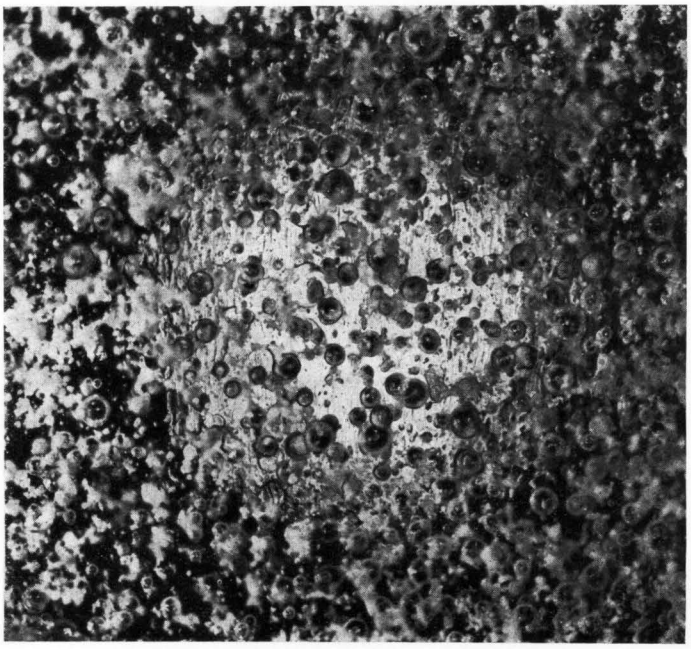

Bild 5. Durchsetzung eines Glases mit Blasen aller Größen, nachdem die Flußmittel geschmolzen und nur noch Sandreste vorhanden sind, an denen sich noch neue Blasen bilden. (Vergrößerung etwa 12fach.)

Verlauf der Entgasung in Glasschmelzen ist, so daß der Lösungsprozeß des Sandes in der technischen Glasschmelze als unmittelbar an dem Verlauf der Läuterung beteiligt angesehen werden muß. (13 574)

*) Wenn man begründeterweise annimmt, daß die Blasen in einem erstarrten Glas dem Volumen bei der Erstarrungstemperatur, also etwa 550°, entsprechen, sogar das Doppelte!

**) Ob dasselbe auch für Einschlüsse von feuerfestem Material gilt, müßte noch besonders untersucht werden, ist aber wahrscheinlich.

***) Wie bereits mehrfach von anderer Seite als beobachtet mitgeteilt.

DK 620.193.4 : 666.112 (045)

Ein neues Gerät zur Bestimmung der chemischen Angreifbarkeit des Glases.

Von Masao Nagaoka.

(Aus dem Forschungsinstitut der Japan. Optical Industry Company, Ltd., Tokyo, Japan.)

(Eingegangen am 24. 7. 1939.)

Einleitung.

Die Bestimmung der chemischen Angreifbarkeit des Glases ist sehr schwer. Es ist nicht nur die Widerstandsfähigkeit gegen Wasser zu prüfen, sondern auch gegen jede Art von Reagenzien und Gasen gemäß ihrer Verwendung. Die Kennzeichnung des Grades der chemischen Widerstandsfähigkeit ist ein Problem. Es ist klar, daß irgendein Wert keineswegs genügt, das gesamte chemische Verhalten des Glases zu beschreiben. Zum Beispiel gibt die wohlbekannte Jodeosinprüfung nur die in Lösung gehenden Na_2O-Mengen an. Bei Anwendung nur dieser Prüfung können Gläser der SK- und F-Gruppe zu den widerstandsfähigen gereiht werden, obwohl dies nicht den Tatsachen entspricht.