

Läuterverhalten von Borosilicatschmelzen bei Unterdruck

Dissertation

zur Erlangung des Akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Rat der Chemisch-Geowissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena

von Dipl.-Min. Steffen Römhild
geboren am 16.04.1971 in Saalfeld

Gutachter:

1. Doz. Dr. D. Ehart
2. Prof. Dr. C. Rüssel

Tag der öffentlichen Verteidigung: 3.11.2004

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung.....	1
2.	Grundlagen.....	6
2.1.	Läuterung.....	6
2.1.1.	Prinzipieller Mechanismus.....	6
2.1.2.	Blasenaufstiegsgeschwindigkeit.....	8
2.1.3.	Einfluß von Druck.....	9
2.2.	Meßmethoden.....	11
2.2.1.	UV - VIS - NIR - Spektroskopie.....	11
2.2.1.1.	Abschätzung der Verschiebung des Redoxverhältnisses.....	13
2.2.2.	Röntgendiffraktometrie.....	14
2.2.3.	Blaseninhaltsanalyse.....	15
2.2.4.	Vakuumheißextraktion (DEGAS: Direct-coupled-evolved-gas-analysis -system).....	16
3.	Glassysteme.....	17
3.1.	Alkaliborosilicatglas (ABS).....	17
3.2.	Alkalifreies Alumoborosilicatglas (AFS).....	18
4.	Experimentelles.....	20
4.1.	Hochfrequenz - Schmelzanlage mit Vakuumapparatur.....	20
4.2.	Vakuumheißextraktion (DEGAS: Direct-coupled-evolved-gas-analysis-system).....	24
4.3.	Versuche zur Blasenkeimbildung.....	25
5.	Ergebnisse und Diskussion.....	27
5.1.	Alkaliborosilicatglas (ABS).....	27
5.1.1.	OH - Konzentration.....	27
5.1.2.	Redoxverhalten von Fe^{3+} / Fe^{2+}	36
5.2.	Alkalifreies Alumoborosilicatglas (AFS).....	42
5.2.1.	OH - Konzentration.....	42
5.2.2.	Redoxverhalten von Sn^{4+} / Sn^{2+}	49

5.2.3.	Gegenüberstellung von Alkaliborosilicatglas (ABS) und alkalifreiem Alumoborosilicatglas (AFS).....	53
5.3.	Auswertung der Videodokumentation.....	56
5.3.1.	Vergleich von ABS und AFS.....	60
5.3.2.	Druckwechselfersuche.....	62
5.4.	Tiegelmaterial und Blasenkeimbildung.....	65
5.5.	Vakuumheißextraktion (DEGAS: Direct-coupled-evolved-gas- analysis-system).....	69
5.5.1.	Vergleich der Entgasungsmuster der Gläser.....	70
5.5.1.1.	Vergleich dreier gleicher Alkaliborosilicatgläser (ABS) mit unterschiedlicher Schmelzgeschichte.....	70
5.5.1.2.	Vergleich dreier gleicher Alumoborosilicatgläser (AFS) mit unter- schiedlichen Zusätzen: A_0 (SnO ₂), B_0 (SnC ₂ O ₄) und C_0 (SnO).....	73
5.5.1.3.	Vergleich der Entgasung der Ausgangsgläser F_C_0 (Fe ₂ O ₃), A_0 (SnO ₂), B_0 (SnC ₂ O ₄) und C_0 (SnO) nach unterschiedlichen Schmelzbedingungen.....	76
5.5.2.	Allgemeine Vergleiche zwischen ABS und AFS.....	78
6.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.....	98
6.1.	Videodokumentation.....	99
6.2.	OH - Konzentration.....	100
6.3.	Redoxreaktionen.....	101
6.4.	Tiegelmaterial und Blasenkeimbildung.....	101
6.5.	DEGAS und Blaseninhaltsanalyse	102
7.	Literatur	

1. Einleitung und Problemstellung

Unter der Läuterung einer Glasschmelze versteht man die Entfernung der durch das Einschmelzen der Rohstoffe entstandenen Gase, um Blasen im Glas zu vermeiden. Das Ziel der Läuterung ist eine möglichst schnelle Entfernung der Blasen. Diese ist direkt verbunden mit dem Aufstieg der Blasen in der Schmelze, welcher wiederum stark von der Viskosität abhängt. Es werden Läutermittel eingesetzt sowie Schmelzbeschleuniger, die bereits beim Einschmelzen eine Viskositätserniedrigung bewirken. Der Blasenanstieg ist abhängig vom Partialdruck-Verhältnis zwischen Gasblase und Atmosphäre. Neben der Entfernung der Blasen ist die Beseitigung der in der Schmelze gelösten Gase wesentlich. Ein gutes Läutermittel sollte eine effektive Gasabspaltung bei der für das gewählte Glassystem günstigen Zersetzungstemperatur bewirken und bereits in kleinen Mengen hochaktiv sein. Eine Möglichkeit ist der Einsatz polyvalenter Ionen. Deshalb werden häufig Arsen- oder Antimon-Verbindungen zugegeben, die zwar sehr gute Lättereigenschaften besitzen und blasenfreies Glas liefern, aber auch sehr giftig sind. Ein Beispiel ist die Läuterung mit Arsenoxid in einem Natriumsilicatglas. Beim Einschmelzen der Grundstoffe entsteht zunächst Natriumarsenit und bei höheren Temperaturen Natriumarsenat mit 5wertigem Arsen. Steigt die Temperatur weiter, geht das 5wertige Arsen wieder in 3wertiges über, wobei Sauerstoff freigesetzt wird [1]. Inzwischen gibt es grobe Vorstellungen über die Vorgänge bei der Läuterung. Die komplexen Zusammenhänge in ihrer Gesamtheit sind jedoch nach wie vor nicht genau verstanden. Das Prinzip besteht in der Änderung der Oxidationsstufe polyvalenter Ionen und der damit verbundenen Abgabe und Aufnahme von Sauerstoff. Läutergase, deren Transport im wesentlichen diffusionskontrolliert ist, gehen in die entstandenen Sauerstoffblasen, welche sich dadurch vergrößern und aufsteigen. Die Betrachtung der physikalischen und chemischen Löslichkeit der Gase in den Schmelzen spielt dabei eine bedeutende Rolle. Die physikalisch gelösten Gase haben bei Normaldruck nur einen Anteil von etwa 0,1 %-0,01 % der Gasmengen, die chemisch gelöst, also chemisch gebunden, werden können [2]. Deshalb gehen Dietzel und Mulfinger [3] davon aus, daß ein Übersättigungsdruck zur Blasen Neubildung in homogenen Schmelzen durch physikalisch gelöste Gase nicht erreichbar ist. Vielmehr führen Änderungen von Temperatur und Partialdrücken sowie der Glaszusammensetzungen zur Freisetzung chemisch gelöster Gase, wobei

deren physikalische Löslichkeit soweit überschritten wird, daß Blasen Neubildung eintritt [4]. Vermutlich finden Blasen Neubildungen oder -veränderungen über den Zwischenzustand der physikalischen Läuterung statt. Von wesentlicher Bedeutung ist dabei die Kenntnis der physikalischen Löslichkeit der nahezu allgegenwärtigen Gase Argon und Stickstoff [5]. Entscheidend für die chemische Löslichkeit sind entweder Säure-Base- (H_2O , SO_2 , CO_2) oder Redoxreaktionen (O_2 , N_2). Somit wird die chemische Löslichkeit von Sauerstoff durch die Anwesenheit polyvalenter Elemente kontrolliert [2]. Entgegen früheren Untersuchungen konnten Rüssel et. al. [6] für Kalk-Natron-Silicatschmelzen experimentell belegen, daß die Menge physikalisch gelösten Sauerstoffs durchaus genügt, um beim Abkühlen Einfluß auf das Redoxverhältnis von $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ zu nehmen, falls die Fe_2O_3 -Konzentration 0,2 mol% nicht übersteigt. Die Gaslöslichkeit ist von vielen Faktoren wie Druck, Temperatur, Gasart und Glaszusammensetzung abhängig. Mit sinkender Temperatur erhöht sich für die meisten Gase die Löslichkeit. Beim Abkühlen verkleinern sich zum einen die in der Schmelze vorhandenen Hohlräume und andererseits werden Blasen aufgrund der höheren Löslichkeit wieder gelöst [7]. Gleichzeitig verschiebt sich das Redoxgleichgewicht der polyvalenten Ionen, sodaß die verbliebenen Restblasen resorbiert werden können. Diese sogenannte Sekundärläuterung spielt eine wichtige Rolle bei der technologischen Herstellung von Gläsern.

Mit steigender Temperatur verringert sich die Viskosität der Schmelze. Die Folge ist eine höhere Beweglichkeit der vorhandenen Blasen sowie der gelösten Gase in der Schmelze, d.h. mit Erhöhung der Temperatur läßt sich eine Beschleunigung der Läuterung erzielen, wobei sich die sinkende Gaslöslichkeit positiv auswirkt.

Als Läutermittel werden auch Alkalisalze (NaCl , Na_2SO_4 u.a.) verwendet. Ein weiteres Beispiel sei die Sulfatläuterung mit Zugabe von etwas Kohlenstoff. In diesem Fall werden SO_2 und CO_2 freigesetzt. Die Läuterung mittels Halogeniden wird durch deren Verdampfung (NaCl , SiF_4 bei Zugabe von CaF_2) und andere Reaktionen bewirkt.

Die Verwendung der meisten Läutermittel verursacht auch Nebenwirkungen. So verdampft ein Teil des stark toxischen Arseniks bereits bei niedrigen Temperaturen während des Einschmelzens, in reduzierenden Flammen erfolgt Schwarzfärbung und in hoher Konzentration kann bei Temperaturen von über 1720 K Feuerfestmaterial angegriffen werden. Die Zugabe von Kohle kann Verfärbungen hervorrufen. Halogenide verdampfen schon bei niedrigen Temperaturen. Bei übermäßigem

Sulfatzusatz kann sich Galle bilden. Bei Verwendung von Natriumsalzen führt Natriumhydroxid-Verdampfung zur Entstehung von Natriumsulfat-Staub [1].

Ein Problem ist die Toxizität einiger Läutermittel oder entstehender Läutergase (arsen- bzw. antimonhaltige Substanzen, Freisetzung von Fluorverbindungen, SO₂ oder Stickoxiden). Für Behältergläser einiger Arzneimittel ist die Abwesenheit toxischer Läutermittel unverzichtbar. Allein bei SCHOTT / Mainz werden täglich rund 1000 kg Arsen und Antimon eingesetzt, was eine erhebliche Umweltbelastung darstellt. Hinzu kommt die aufwendige und teure Installation und Wartung von Filteranlagen. Daher ist man auf der Suche nach umweltverträglichen Methoden.

Eine Möglichkeit ist die Läuterung bei sehr hohen Temperaturen. Leister [8, 9] hat z.B. das Läuterverhalten silicatischer Gläser bei Temperaturen bis 2000 °C untersucht. Aus der Temperaturerhöhung folgt die Senkung der Viskosität der Schmelze. Dies führt zu einem schnelleren Blasenanstieg und damit zu einer beschleunigten Entgasung der Schmelze. Zusätzlich wurde das Redoxverhalten polyvalenter Ionen bei diesen Temperaturen untersucht. Annahme ist, daß durch die Verschiebung des Redoxgleichgewichtes und der damit verbundenen Sauerstofffreisetzung eine Läuterwirkung erreicht wird, wobei mit zunehmender Temperatur die Verschiebung zur niedrigeren Oxidationsstufe erfolgt.

Bei hohen Temperaturen besitzen einige Komponenten an der Oberfläche einen hohen Dampfdruck. Neben den Zersetzungerscheinungen ist auch die Wahl des Tiegelmateriale unter diesen Bedingungen eingeschränkt. Die Methode ist also bedingt geeignet und kann nur für wenige Glassysteme angewendet werden.

Wenn die Erhöhung der Temperatur nicht realisierbar ist, kann die Senkung des Schmelzdruckes eine Alternative sein. Die Anwendung von Unterdruck als Verfahren für die Läuterung von Schmelzen ist bereits lange bekannt, jedoch wegen des hohen technischen Aufwandes meist nur für Spezialgläser mit geringem Schmelzvolumen bei der industriellen Glasherstellung realisiert [10, 11, 12, 13].

Durch Verwendung physikalischer Hilfsmittel wie Unterdruck, Ultraschallwellen oder Einblasen von Gasen kann zum Beispiel die Sulfatzugabe um mehr als die Hälfte reduziert werden [14]. Die Nutzung von Unterdruck als physikalisches Läuterverfahren ist bisher nur wenig systematisch erforscht worden. Sie bietet deshalb ein interessantes Themengebiet, mit dem sich hauptsächlich in der vorliegenden Arbeit auseinandergesetzt wurde. Für die Untersuchung von Schmelzen bei Unterdruck wurden Versuchsreihen mit zwei verschiedenen

Glassystemen, die einen engen Bezug zu praktischen Anwendungen besitzen, durchgeführt. Zum einen ist ein Alkaliborosilicat (ABS) geschmolzen worden. Als Läutermittel wurde das polyvalente Ion Eisen zugesetzt. Diese Gläser, die bei 1300 °C-1400 °C technisch geläutert werden, sind chemisch extrem resistent und temperaturwechselbeständig. Sie werden hauptsächlich als Rohrleitungsmaterialien und Laborgeräte oder in chemisch-technischen Apparaturen eingesetzt. Beispiele sind Duran[®] oder Fiolax[®]. So hat Duran[®] unter den großtechnisch geschmolzenen Gläsern mit $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ den geringsten linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Das ermöglicht eine Beanspruchung bis 200 °C, für dünnwandige Glasteile sogar bis 500 °C. Fiolax[®] ist ein chemisch hochresistentes Glas. Die höhere Laugenbeständigkeit gegenüber Duran[®] macht es zum wichtigsten Verpackungsglas in der Pharmaindustrie. Infolge von Eisen- und Titanbeigaben braungefärbte Gläser gewährleisten lichtempfindlichen Pharmazeutika zusätzlichen Schutz. Das zweite untersuchte Glassystem ist ein alkalifreies Alumoborosilicat (AFS). Der hohe Glastransformationspunkt solcher Gläser erlaubt Anwendungen als Lampenmaterialien, Hochtemperaturthermometer, elektrisch hochbelastbare Schichtwiderstände und Verbrennungsröhren. Besonders wichtig ist, daß Displaygläser alkalifrei geschmolzen werden, da die hohe Mobilität der Alkalien zu Funktionsstörungen führen würde. Die Läutertemperatur dieser Gläser liegt bei etwa 1600 °C [15]. Aus diesem Grund erfolgte für Laborschmelzen der Zusatz des Hochtemperaturläutermittels Zinn.

Im Rahmen eines BMBF-Projektes waren in Zusammenarbeit mit SCHOTT / Mainz Untersuchungen zum Läuterverhalten von Glasschmelzen unter Vakuum und ohne Zusatz von toxischen Läutermitteln zentraler Forschungsschwerpunkt der vorliegenden Arbeit. Ziel dieses BMBF-Projektes war letztlich der Aufbau einer industriell nutzbaren Unterdruckschmelzanlage. Dafür sollten im Labormaßstab Erkenntnisse zum Verständnis des Mechanismus der Läuterung bei Unterdruck als Voraussetzung für die Anwendbarkeit in großtechnischen Prozessen gewonnen werden. Neben anderen Verfahren wie Verminderung der Viskosität der Schmelze, Gaseinblasen, Rühren oder Einsatz von Schallwellen ist die Anwendung von Unterdruck eine physikalische Läutermethode. Die Erwartungen waren, daß die Verwendung von Unterdruck zu einer wesentlich schnelleren Entgasung der Schmelze führen soll, wodurch aus ökonomischen Gründen die Läutertemperatur gegenüber Normaldruckläuterung herabgesetzt werden kann. Zur Anwendung

gelangten von SCHOTT / Mainz kurzzeitig vorgeschmolzene Glasblöcke. Dies ermöglicht eine gute Vergleichbarkeit der Ergebnisse in den Partnerinstituten. Die erste Aufgabe bestand in der Abgrenzung eines Prozeßfensters unter Berücksichtigung der technologischen Parameter Druck, Temperatur und Zeit. Wesentliche limitierende Faktoren waren Schaumbildung und Verdampfung der Schmelze, was durch Veränderung der Zusammensetzung Verschiebungen der Eigenschaften hervorrufen kann. Hauptziel waren Grundlagenuntersuchungen darüber, welchen Einfluß die Wirkung von Unterdruck auf die Läuterung von Glasschmelzen hat, welche Aussagen über die Verschiebung des Redoxgleichgewichtes polyvalenter Ionen, speziell für Eisen und Zinn, möglich sind und wie die Kinetik der Entgasung gesteuert ist. Zum Vergleich wurden Schmelzversuche unter Normaldruck an Luft durchgeführt. Daneben wurde der Einfluß des Tiegelmaterials, als Test für mögliche Wannenmaterialien, auf das Entgasungsverhalten der Schmelze untersucht. Für diesen Teil wurde eine spezielle Versuchsanordnung vorbereitet, um Erkenntnisse über den Einfluß des Tiegelmaterials auf die Blasenkeimbildung zu gewinnen. Eine zentrale Fragestellung der Forschung war die Zuordnung der verschiedenen Analysemethoden bezüglich ihrer Eignung zur Charakterisierung des Läuterzustandes der Glasproben. Die dafür notwendige Bestimmung der Änderung der OH-Konzentration erfolgte mittels UV / VIS / NIR-Spektroskopie. Als ergänzende Methode ist die Blaseninhaltsanalyse bei SCHOTT / Mainz durchgeführt worden, wobei aber gerade bei dieser Analytik die Bestimmung von Wasser problematisch ist. Wesentliche Informationen lieferten insbesondere die Vakuumheißextraktionversuche (DEGAS: Direct-coupled-evolved-gas-analysis-system) des IGW der Uni Jena. Diese sehr sensitive Analysemethode erfaßt Gaskonzentration im Bereich von 10^{-9} Vol%. Einzelne, bei der Zersetzung des Glases, entstehende Komponenten sind qualitativ bestimmbar und halbquantitativ miteinander vergleichbar. Ein weiterer Vorteil ist, daß praktisch alle denkbaren, also auch von der Glasmatrix stammende, Gasfragmente detektiert werden können. Als weitere Analysemethode kam die Röntgendiffraktometrie zum Einsatz. Die visuelle Dokumentation der Entgasung der Schmelze erfolgte mit Hilfe einer Videokamera.

2. Grundlagen

2.1 Läuterung

2.1.1. Prinzipieller Mechanismus

Es werden primäre Läuterung, die Entgasung der sogenannten Rauhschmelze, und Sekundärläuterung, in deren Verlauf insbesondere die eingesetzten Läutermittel aktiv sind, unterschieden. Die beim Einschmelzen in den Rohstoffen enthaltenen Gase wie N_2 oder CO_2 werden freigesetzt, und es bilden sich Blasenkeime. Außerdem befinden sich noch andere, läuterwirksame, Gase in der Schmelze, so z.B. O_2 oder SO_2 . Aufgrund des Konzentrationsgradienten zwischen gelösten Gasen in der Schmelze und den in den Blasen enthaltenen Gasen diffundieren diese Gase zum Keim. Die entstandene Blase wächst und steigt auf. Umgekehrt nimmt nun die Konzentration von N_2 bzw. CO_2 in der Blase stark ab, sodaß auch diese Gase in die Blase diffundieren [2, 11, 16]. Dieser Vorgang wiederholt sich, bis die Blase die Oberfläche erreicht und platzt (Abb.2.1.). Dabei erfährt eine Blase beim Aufplatzen an der Oberfläche eine Verzögerung, die bereits bei sehr niedrigviskosen Flüssigkeiten zu beobachten ist [17]. Die Ursache ist in der Oberflächenspannung der Schmelze zu suchen. Ist die Verzögerung sehr hoch, kann bei starker Blasenauftiegsrate Schaumbildung die Folge sein. Der Schaum wiederum ist in der Lage, das Temperaturregime entscheidend zu beeinflussen. Er stellt dabei eine Isolierschicht dar. Wird beispielsweise eine Schmelzwanne von oben beheizt, so ist die Wärmeübertragung durch die Schaumschicht zur Schmelze gehemmt. Die Schmelzoberfläche kühlt sich ab und Inhomogenitäten in der Schmelze können die Folge sein. Der umgekehrte Fall tritt in einer Laborschmelze in einem induktiv beheizten Tiegel ein. Hier isoliert eine mögliche Schaumschicht die Wärme im Tiegel, sodaß sich die Schmelze stärker aufheizt. Die Verdampfung der Schmelze kann beschleunigt werden. Lokale Temperaturspitzen können bis zur Zerstörung des Tiegels führen. Eine die Schaumbildung dämmende Verringerung der Viskosität ist durch Fluorzusatz [18] oder Temperaturerhöhung erreichbar.

Ist der Einschmelzvorgang beendet, setzt die sekundäre Läuterung ein, bei der der Einsatz des Läutermittels zum Tragen kommt. Der Übergang zwischen beiden Phasen ist fließend. Im Verlauf des Entgasungsprozesses erfolgt auch eine Änderung des Gasinhaltes der Läuterblasen. Untersuchungen von Mulfinger [19] zur

Konzentration von N_2 , O_2 und CO_2 in Blasen zeigen, daß mit zunehmender Schmelztemperatur und analog mit zunehmender Zeit die Stickstoffkonzentration sinkt und die Sauerstoffkonzentration deutlich zunimmt. Aufgrund der starken Übersättigung von CO_2 in der Schmelze bei niedrigen Temperaturen steigt zunächst auch der CO_2 -Anteil in den Läuterblasen. Erst im weiteren Versuchsverlauf und mit steigender Temperatur nimmt schließlich der CO_2 -Blaseninhalt ab. Die Läuterwirkung ist um so mehr begünstigt, je schneller der Anteil des Sauerstoffs steigt [20].

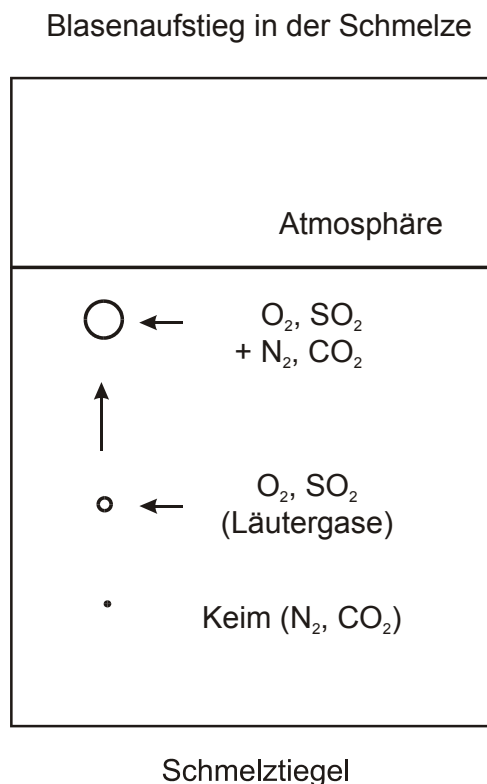
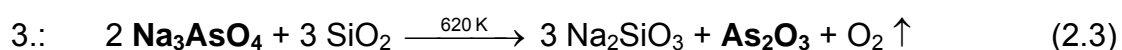
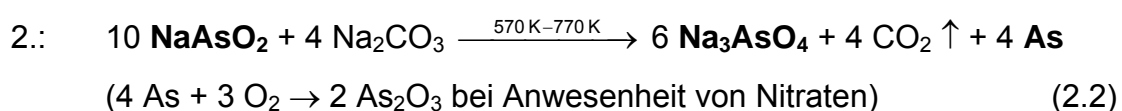
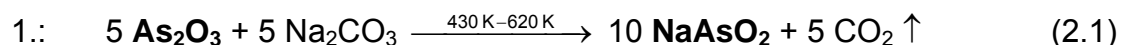


Abb.2.1. Schema zu Blasenwachstum und -aufstieg in der Schmelze

Der sekundäre Entgasungsprozeß sei am Beispiel der Arsenik-Läuterung beschrieben. Nach Karsch [21] und Eichhorn [22] findet ein 3stufiger Prozeß in einer Natronsilicatschmelze statt:



Nach Vogel [23] liegt die Übergangstemperatur des zweiten Schrittes von As^{3+} zu As^{5+} bei rund $1000\text{ }^\circ\text{C}$, also 1270 K , und von As^{5+} zu As^{3+} im dritten Teilschritt bei $1400\text{ }^\circ\text{C}$ (1670 K).

Für ein Natron-Kalk-Silicatglas fand Krämer [24] unter Verwendung von $0,8\%$ Sb_2O_3 mit Nitratzusatz als Läutersubstanz eine maximale Sauerstofffreisetzung zwischen $1220\text{ }^\circ\text{C}$ und $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Bei Ersatz von Antimon durch Arsen verschiebt sich die maximale Sauerstoffentwicklung zu höheren Temperaturen auf $1420\text{ }^\circ\text{C}$ bis $1440\text{ }^\circ\text{C}$. Wird dagegen Antimon nur zur Hälfte durch Arsen substituiert, erniedrigt sich die Temperatur der maximalen Läutersauerstofffreisetzung auf rund $1160\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.2. Blasenauftiegs geschwindigkeit

Neben den thermodynamischen Betrachtungen spielen kinetische Aspekte immer eine wesentliche Rolle. Bestimmende physikalische Größen sind die Zeit und die nach ihr abgeleiteten Größen Geschwindigkeit und Beschleunigung. In einer Schmelzwanne ist deshalb ein limitierender Faktor die für eine Blase benötigte Zeit vom Zeitpunkt der Bildung bis zum Entweichen aus der Schmelze. Die benötigte Zeit läßt sich über die Aufstiegsgeschwindigkeit ermitteln. Die Momentangeschwindigkeit einer Blase ist folgendermaßen bestimmbar. Die Auftriebskraft F_A ist

$$F_A = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \Delta\rho \cdot g \quad (2.4)$$

($\Delta\rho$ Dichteunterschied zwischen Schmelze und Blase, g Erdbeschleunigung und r Blasenradius).

Nach Stokes ist die Kraft, eine Kugel in einer Flüssigkeit zu bewegen

$$F = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v_s \quad (2.5)$$

(η Viskosität der Schmelze und v_s Geschwindigkeit der Blase). Dies gilt allerdings nur für laminare Strömungen.

Setzt man die beiden Kräfte gleich so erhält man:

$$v_s = 2 \cdot g \cdot r^2 \cdot \frac{\Delta\rho}{9 \eta}, \quad (2.6)$$

das heißt, der Blasenauftieg ist im wesentlichen vom Blasenradius r und der Viskosität η kontrolliert.

Diese Formel gilt genau genommen nur für Festkörper. Gase dagegen sind deformierbar. Hadamard [25] hat für Gase in Flüssigkeiten folgende Formel für die

Aufstiegsgeschwindigkeit v_h gefunden, wobei eine Tangentialgeschwindigkeitskomponente beteiligt ist:

$$v_h = g \cdot r^2 \cdot \frac{\Delta \rho}{3 \eta} \quad (2.7)$$

Experimentelle Untersuchungen von Gailhbaut und Zortea [26] ergaben, daß für die kinematische Viskosität

$$\frac{\eta}{\rho} < 0,04 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

die Formel nach Stokes und bei

$$\frac{\eta}{\rho} > 0,05 \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

die Formel nach Hadamard anzuwenden ist.

2.1.3. Einfluß von Druck

Für physikalisch gelöste Gase in einer Schmelze gilt im Gleichgewichtsfall meistens das Henrysche Gesetz

$$c_i = L \cdot p_i, \quad (2.8)$$

mit c_i als Konzentration des physikalisch gelösten Gases und p_i als seinem entsprechenden Partialdruck in der Atmosphäre. Der Proportionalitätsfaktor ist der Löslichkeitskoeffizient L . Aus Formel (2.8) ist ersichtlich, daß mit sinkendem Partialdruck eine geringere Konzentration physikalisch gelöster Gase in Schmelzen erreichbar ist. Der lineare Zusammenhang über große Druckbereiche wurde für die Löslichkeit von Ar, He, N₂ und O₂ in Alkaliborat- und Alkalisilicatschmelzen mehrfach experimentell bestätigt [4, 27, 28]. Aus der Druckabhängigkeit der Konzentration eines physikalisch gelösten Gases ergeben sich folgende Überlegungen für die Entgasung einer Schmelze bei Unterdruck. Für ideale Gase gilt:

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T. \quad (2.9)$$

Bei konstanter Temperatur ist somit $\Delta V \sim \frac{1}{\Delta p}$.

Der Partialdruck p_i eines Gases ist gleich seinem Molanteil x_i mal Gesamtdruck p_{ges}

$$p_i = x_i \cdot p_{\text{ges}}. \quad (2.10)$$

Wird nun der Gesamtdruck erniedrigt, muß sich bei gleichbleibender Gasmenge das Volumen der Blase vergrößern, und die Konzentrationsdifferenz zwischen den Gasen in der Blase und den gelösten Gasen in der Schmelze steigt.

Dabei wirkt zusätzlich der hydrostatische Druck p_h der Schmelze mit der Dichte ρ auf die Blase:

$$p_h = \rho \cdot g \cdot h. \quad (2.11)$$

Bei einer Schmelzhöhe h von 3 cm über der Blase in einem Laborschmelztiegel und einer Dichte von rund $2300 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ für die Schmelze ergibt sich ein für die Betrachtungen von Atmosphärendruckveränderungen um mehrere 100 mbar vernachlässigbarer hydrostatischer Druck auf die Blase von rund 7 mbar. Nach dem Henryschen Gesetz gilt, daß die Konzentration c_i der Komponente i gleich dem Produkt aus Löslichkeitskonstante L und dem Partialdruck p_i von i ist (2.8).

Speziell für Wasser, häufig Hauptbestandteil chemisch oder physikalisch gelöster Volatile in Gläsern, ist

$$c(\text{H}_2\text{O}) = L \cdot \sqrt{p(\text{H}_2\text{O})} \quad (2.12)$$

Durch Senkung des Partialdruckes p_i muß sich gleichzeitig auch die Konzentration c_i verringern (auch bei Wasser), das bedeutet, die Löslichkeit sinkt. Dies führt zu einer schnelleren Diffusion der Gase in die Blasen und aufgrund der Volumenvergrößerung nach dem Stokesschen Gesetz (2.5) zum schnelleren Aufsteigen der Blasen, verbunden mit einer beschleunigten Entgasung der Schmelze (Abb.2.2.). Der Läturvorgang kann demnach durch die Senkung des Atmosphärendruckes deutlich intensiviert werden.

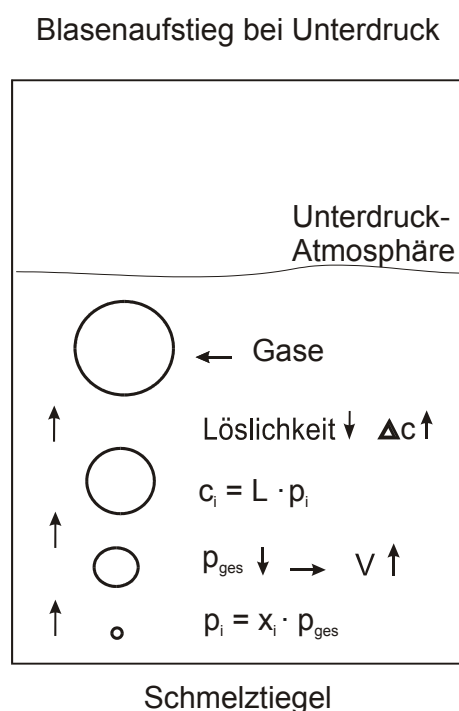


Abb.2.2. Schema zu Blasenwachstum und -aufstieg in der Schmelze bei Unterdruck

2.2. Meßmethoden

2.2.1. UV-VIS-NIR-Absorptionsspektroskopie

Die optische Absorptionsspektroskopie erlaubt sowohl Aussagen über Elektronenübergänge, die das Redoxverhältnis polyvalenter Ionen charakterisieren, als auch über OH-Schwingungen, die dem chemisch gebundenen OH-Anteil in Gläsern zugeordnet werden können. Das Prinzip dieser Methode beruht auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung.

(h Plancksches Wirkungsquantum) ausgesandt wird. Die energiereichen, erlaubten Charge-Transfer-Übergänge mit sehr hoher Intensität liegen im elektromagnetischen Spektrum bei Wellenlängen < 400 nm und sind charakteristisch für die Wechselwirkung von polyvalenten und sie umgebende Ionen. In diesem Wellenlängenbereich sind die meisten technischen Gläser durch deren Verunreinigung bereits optisch undurchlässig, sodaß Charge-Transfer-Übergänge kaum auswertbar sind. Die neben den starken auftretenden schwachen, nach der Ligandenfeldtheorie verbotenen, Übergänge sind von größerem Interesse. Sie finden innerhalb eines Orbitals, beispielsweise die d-d-Übergänge bei Fe^{3+} und Fe^{2+} , statt. Solche Übergänge zeigen sich im längerwelligen Bereich von 300 nm-2500 nm, in welchem die untersuchten Gläser optisch transparent sind.

Der starke, erlaubte s-p-Übergang von Sn^{2+} befindet sich nahe der UV-Absorptionskante und ist deshalb etwas schwieriger auszuwerten[29].

Im IR-Spektrum auftretende Banden von 2500 nm-3500 nm kann man OH-Streckschwingungen zuordnen [30, 31].

Sowohl das Redoxverhältnis polyvalenter Ionen als auch die OH-Konzentration in den Remelting-Glasproben sind wesentliche Größen zur Charakterisierung des Läuterzustandes. Mit dem UV-VIS-NIR-Spektrometer SHIMADZU UV-3101PC wurden deshalb Messungen im Bereich von 190 nm-3200 nm mit Luft als Referenzmedium durchgeführt. Je nach zu erwartender Intensität der Absorption wurden hierfür planparallele polierte Proben mit 0,2 mm, 1 mm, 2 mm und 10 mm Schichtdicke angefertigt. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (2.13) kann über die Intensität der Absorptionsbanden die Konzentration der betrachteten Ionen bestimmt werden:

$$\lg \frac{I_0}{I} = E_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d. \quad (2.13)$$

Dabei beschreibt I_0 die Intensität vor dem Eintritt und I die Intensität nach dem Austritt des elektromagnetischen Strahls aus der Probe. Die Extinktion E_λ ist das Produkt aus materialspezifischem Extinktionskoeffizienten ϵ_λ , der Konzentration c und der Dicke d der polierten Probe. Dabei spaltet sich I_0 in

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_T \quad (2.14)$$

auf, wobei R Reflexion, S Streuung, A Absorption und T Transmission bedeuten. Das heißt für ein Absorptionsspektrum, daß auch Streu- und Reflexionsverluste in die Absorptionsintensität eingehen. Deren Bestimmung ist notwendig, um die tatsächliche Absorption ermitteln zu können. Aus diesem Grund wurde die später beschriebene Basiskorrektur durchgeführt. Der lineare Zusammenhang gilt nur für geringe Konzentrationen polyvalenter Ionen bis 5000 ppm. Die maximale Dotierung betrug 2000 ppm, d.h. das Lambert-Beersche Gesetz ist anwendbar.

Im konkreten Fall wurde das zu schmelzende Glas (ABS) mit Eisen als polyvalentem Ion dotiert. Eisen ist im Glas als Fe^{2+} und Fe^{3+} eingebaut. Die Absorptionsmaxima liegen bei 1100 nm (Fe^{2+}) und 380 nm (Fe^{3+}). Die zur Auswertung benötigten spezifischen Absorptionskoeffizienten für diese Elektronenübergänge sind für das ABS nicht bekannt. Aus diesem Grund wurden zur Bestimmung der Konzentrationsverhältnisse näherungsweise Werte vergleichbarer Gläser eingesetzt. Die Berechnung erfolgte mit der gebräuchlichen empirischen Formel von Bamford [32, 33, 34]:

$$\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 0,133 \cdot \frac{E_{1100 \text{ nm}}}{E_{380 \text{ nm}}}, \quad (2.15)$$

die genaugenommen für ein Braunglas mit einer Schichtdicke von 1 cm gilt [35]. Aufgrund der teilweise schlechten Probenqualität (hoher Blasengehalt, Schlieren), die sich aus den Versuchsbedingungen ergibt, war nicht für alle polierten Proben die Bestimmung des Fe^{2+} / Fe^{3+} -Verhältnisses möglich.

Das zweite untersuchte Glassystem (AFS) wurde mit Zinn dotiert. Die Gesamtzinnkonzentration ist mittels HF / $HClO_4$ -Aufschluß und ICP-OES bei SCHOTT / Mainz bestimmt worden. Die Auswertung des Sn^{2+} / Sn^{4+} -Verhältnisses erfolgte durch Bestimmung der Extinktionen bei 230 nm, 250 nm und 270 nm. Nach Subtraktion der Basisabsorption bei 350 nm von den Extinktionswerten erhält man nach der Division durch die Schichtdicke die Werte für E / d in cm^{-1} . Dieser Wert wird durch den bandenspezifischen Extinktionskoeffizienten ϵ_λ , der mit Mößbauer-

Spektroskopie durch Prof. Wagner (Uni München) und Dr. Mosel (Uni Münster) sowie durch Analysen im OSI Uni Jena bestimmt wurde, geteilt. Das Ergebnis ist die Konzentration an Sn^{2+} in ppm im Glas. Über die Gesamtmenge an Sn ist das $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ -Verhältnis ablesbar [36]. Die Auswertung erfordert den Einsatz hochreiner Rohstoffe, da Verunreinigungen eine deutliche Verschiebung der UV-Bande in den längerwelligen Bereich zur Folge haben. Die Sn^{4+} -Bande liegt im Vakuum-UV-Bereich. Die starke Absorption silicatischer Gläser in diesem Wellenlängenbereich macht eine Betrachtung von Sn^{4+} unmöglich.

Die Ermittlung der OH-Konzentration erfolgte über die Berechnung des Verhältnisses der Peakmaxima für die OH-Schwingung bei 2800 nm zwischen dem vorgeschmolzenen Ausgangsglas und dem nachgeschmolzenen Glas. Zuvor wurde allen Spektren eine Grundabsorption derart abgezogen, daß die Intensität bei 2000 nm gerade Null beträgt. Bei dieser Wellenlänge konnten neben der Grundabsorption keine überlagernden Schwingungen gefunden werden [37]. Die so ermittelten Werte ergeben die relative OH-Konzentration, bezogen auf das jeweilige Ausgangsglas. Für ABS ist bei SCHOTT / Mainz zusätzlich die absolute OH-Konzentration der Ausgangsproben gemessen worden. Danach entspricht $1 \text{ mm}^{-1} = 70 \text{ mmol / l}$ für eine Schichtdicke von 1 mm.

2.2.1.1. Abschätzung der Verschiebung des Redoxverhältnisses:

Allgemein gilt für polyvalente Ionen M in Schmelzen:



wobei O_2 physikalisch gelöst in der Schmelze vorliegt.

Nach dem Massenwirkungsgesetz läßt sich für eine Gleichgewichtskonstante K

$$K = \frac{a(\text{M}^{x+}) \cdot a(\text{O}_2)^{n/4}}{a(\text{M}^{(x+n)+}) \cdot a(\text{O}^{2-})^{n/2}} \quad (2.17)$$

formulieren.

Nimmt man die O^{2-} -Aktivität in einer Schmelze bei konstanter Temperatur als konstant an und betrachtet Sauerstoff als ideales Gas, wobei dann die Sauerstoffaktivität $p(\text{O}_2)$ dem Sauerstoffpartialdruck entspricht, kann nach Ersetzen der Aktivitäten durch Konzentrationen eine neue Konstante K^* formuliert werden mit

$$K^* = \frac{[M^{x+}]}{[M^{(x+n)+}]} \cdot (p(O_2))^{\frac{n}{4}}. \quad (2.18)$$

Aus den Gleichungen von Nernst und Gibbs-Helmholtz folgt die Beziehung für die freie Enthalpie ΔG^θ :

$$\Delta G^\theta = -R \cdot T \cdot \ln K^* = \Delta H^\theta - T \cdot \Delta S^\theta. \quad (2.19)$$

Durch Einsetzen ergibt sich nach Umstellen für polyvalente Ionen M

$$\lg \frac{[M^{(x+n)+}]}{[M^{x+}]} = \frac{\Delta H^\theta}{2,303 R \cdot T} - \frac{\Delta S^\theta}{2,303 R} + \frac{n}{4} \lg(p(O_2)). \quad (2.20)$$

Sind die thermodynamischen Größen Enthalpie ΔH^θ und Entropie ΔS^θ bekannt (z.B. durch Square-Wave-Voltammetrie (SWV) bestimmt), so kann das Redoxgleichgewicht für eine bestimmte Temperatur bei konstantem Sauerstoffpartialdruck berechnet werden. Aus (2.20) folgt, daß mit steigender Temperatur und sinkendem Partialdruck das Redoxgleichgewicht in Richtung reduzierter Spezies verschoben wird.

Die Einstellung des Gleichgewichtes ist in silicatischen Schmelzen jedoch wegen kinetischer Hemmungen unter realen Schmelzbedingungen nicht möglich [38].

2.2.2. Röntgen-Diffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie wird für die Bestimmung kristalliner Phasen angewendet. Sind keine ausreichend großen Probenkristalle vorhanden oder ist die zu untersuchende Probe polykristallin, bedient man sich der Pulverdiffraktometrie. Idealerweise sind die Kristallkörner 1 μm -10 μm und ihre Orientierungen statistisch verteilt. Aufgrund geometrischer Faktoren neigen einige Kristalle zu einer bevorzugten Orientierung. Das muß bei der Probenpräparation oder auch später bei der Auswertung der Diffraktogramme beachtet werden [39]. Die Methode beruht auf der Beugung von Röntgen-Strahlen am Kristallgitter. Aus der Bragg'schen Gleichung

$$n \cdot \lambda = 2 d \cdot \sin \theta \quad (2.21)$$

lassen sich bei bekannter Wellenlänge λ über die Reflexionswinkel θ die für alle Substanzen charakteristischen Netzebenenabstände berechnen. Es wurden die Verdampfungsprodukte nach den Schmelzversuchen analysiert, die bereits mit der geforderten Korngröße vorlagen, sodaß keine weitere Präparation nötig war. An das Röntgendiffraktometer ist im allgemeinen Rechentechnik mit entsprechender

Auswertesoftware gekoppelt. Das erhaltene Röntgendiffraktogramm wird mit der PDF-(Powder Diffraction)-Kartei verglichen und die bestmögliche Übereinstimmung gesucht. Unter Zuhilfenahme anderer Methoden (naßchemische Analyse u.a.) wird schließlich eine Zuordnung getroffen.

2.2.3. Blaseninhaltsanalyse

Wichtiges Anliegen für die Betrachtung des Läuterverhaltens ist die Bestimmung des Gasgehaltes in Blasen sowie dessen Änderung in Abhängigkeit von den Versuchsparametern. Deshalb wurden Blaseninhaltsanalysen bei SCHOTT / Mainz durchgeführt. Die Glasproben wurden derart gewählt, daß Blasen mit Durchmessern zwischen etwa 0,5 mm und 2 mm analysiert werden konnten. Nachdem in den ersten Proben fast nur sogenanntes Defektgas (nicht bestimmbar Gase, kondensierte Gase, Vakuum) gefunden werden konnte, sind alle weiteren Versuche unter Normaldruck beendet worden.

Die prozentuale Nachweisgrenze der wichtigsten Gase ist in Tab.2.1. angegeben. Sie steigt mit geringerer Blasengröße und liegt meistens zwischen 0,1 %-0,5 %. Die Anwesenheit von Wasser ist leider nur qualitativ bestimmbar.

Tab.2.1. Nachweisgrenzen für die wichtigsten Gase, die bei der Blaseninhaltsanalyse bestimmt werden

Blase [Ø]	O ₂ Vol[%]	N ₂ Vol[%]	CO ₂ Vol[%]	Ar Vol[%]	H ₂ Vol[%]	CO Vol[%]	SO ₂ Vol[%]	COS Vol[%]	CH ₄ Vol[%]	H ₂ S Vol[%]
0,3	0,4	0,4	0,4	0,1	9,4	1,3	0,1	0,1	2,8	0,3
0,6	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	1,1	0,2	0,1	0,4	0,1
1,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

2.2.4. Vakuumheißextraktion (DEGAS: Direct-coupled-evolved-gas-analysis-system)

Ergänzend zu den Schmelzen bei Unterdruck bei normalerweise 100 mbar erlaubt die Analysemethode der Vakuumheißextraktion Aussagen zu Entgasungs- und Zersetzungserscheinungen bei Extremvakuum (10^{-9} bar). Als Maß für die Partialdruckänderung eines Fragments, repräsentiert durch eine Massezahl, wird der Ionenstrom gemessen. Zusätzlich erfaßt eine thermogravimetrische Waage den Masseverlust der Probe (Abb.2.2.) [40]. Unter Berücksichtigung einer Leermessung ist eine relative Abschätzung der detektierten Komponenten zueinander möglich. Eine quantitative Abschätzung erforderte die Messung aller Massezahlen, wodurch der zeitliche Rahmen für Messung und Auswertung jedoch weit überschritten würde. Während bei der Blasenanalyse immer bereits vorhandene Blasen untersucht werden, kann es durch extreme Partialdruckänderungen unter Hochvakuum während der DEGAS-Versuche auch zur Neublasenbildung aus der Matrix kommen. Der Inhalt dieser neuentstandenen Blasen kann sich wesentlich von dem der bereits vorhandenen Blasen unterscheiden. Außerdem ist die Detektierung sehr viel geringerer Gasmengen als bei der Blaseninhaltsanalyse möglich. Andererseits gehen bei DEGAS aufgrund der geringeren Korngröße der Proben die größeren Blasen verloren.

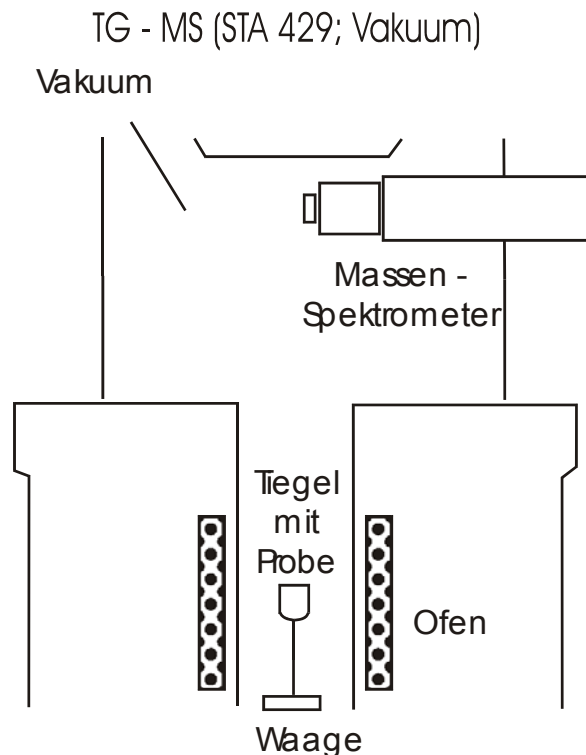


Abb.2.3. Netzsch STA 429 Meßanlage mit Massenspektrometer (MS) und Thermogravimetrie (TG) für die Vakuumheißextraktion nach Heide [40]

3. Glassysteme

3.1. Alkaliborosilicatglas (ABS)

ABS ist ein Alkaliborosilicatglas mit geringem Anteil an Erdalkalien. Die verwendeten Gläser waren ausnahmslos bei SCHOTT / Mainz kurz vorgeschmolzene Glasblöcke mit hohem Blasengehalt, entsprechend der Aufgabenstellung. Einige Materialeigenschaften sind bestimmt worden und in Tab.3.1. zu finden. Die Schmelztemperatur solcher Gläser beträgt in industriell genutzten Schmelzwannen 1450 °C-1500 °C. Als polyvalentes Element wurde Eisen in drei unterschiedlichen Konzentrationen beigemischt (Tab.3.1.). Mit den variierenden Eisendotierungen sollte ein möglicher Einfluß der Verschiebung des $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses sowie die Nutzung als nichttoxisches Läutermittel zusätzlich zum Unterdruck untersucht werden.

Die in Mainz und Jena für ABS bestimmten Viskositätskurven sind gleich (Abb.3.1.).

Tab.3.1. Zusammensetzung und spezifische Eigenschaften von ABS

Oxid	mol%
SiO_2	78
Al_2O_3	3
B_2O_3	10
Na_2O	7
$\text{CaO} + \text{BaO}$	2
F	0,2
Eisenwerte	
Serie und Zusätze	Analyse (OSI)
A,B 500 ppm Fe_2O_3	315 ppm Fe
C 2000 ppm Fe_2O_3	1340 ppm Fe
D 150 ppm Fe_2O_3	110 ppm Fe
Kenngrößen	
ρ (20°C) [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	$2,34 \pm 0,01$
$\alpha_{100-300\text{ °C}}$ [10^{-6} K^{-1}]	$5,3 \pm 0,1$
T_g [°C]	550 ± 5
n_e	$1,493 \pm 0,005$
v_e	$65 \pm 0,5$

3.2. Alkalifreies Alumoborosilicatglas (AFS)

AFS ist ein alkalifreies Alumoborosilicatglas entsprechend der Zusammensetzung in Tab.3.2. Die Abwesenheit von Alkalien sowie der geringere Anteil an B_2O_3 bewirken eine deutlich erhöhte Viskosität im niedrigen Temperaturbereich (Abb.3.1.). Die Schmelztemperatur solcher Gläser liegt bei etwa 1600 °C.

Zur Untersuchung des Redoxverhaltens wurde das Grundglas mit 2000 ppm Zinn, als Hochtemperaturläutermittel bekannt, dotiert. Die Zinnzugabe erfolgte mit drei unterschiedlichen Ausgangsstoffen, $Sn^{II}C_2O_4$ für Glasblock A, $Sn^{IV}O_2$ für Glasblock B und D und $Sn^{II}O$ für Glasblock C. Daraus resultierten unterschiedliche Ausgangskonzentrationsverhältnisse zwischen Sn^{2+} und Sn^{4+} , die Hinweise zur Kinetik der Gleichgewichtseinstellung geben. Die Gesamtzinnkonzentration beträgt für die Blöcke jeweils 1800 ppm, wobei die Konzentrationsverringerung dem üblichen Einschmelzverlust entspricht. Die vorgeschmolzenen, mit Zinn dotierten, Glasblöcke wurden von SCHOTT / Mainz geliefert.

Tab.3.2. Zusammensetzung und spezifische Eigenschaften von AFS

Oxid	Mol-[%]
SiO ₂	67
Al ₂ O ₃	10
B ₂ O ₃	8
MgO	15
CaO	
BaO	
Serie und Zusätze	Analyse (OSI + SCHOTT)
A 2000 ppm SnO ₂	1800 ppm Sn
B 2000 ppm SnC ₂ O ₄	1800 ppm Sn
C 2000 ppm SnO	1800 ppm Sn
Kenngrößen	
ρ (20°C) [g·cm ⁻³]	2,47 ± 0,01
$\alpha_{100-300\text{ °C}}$ [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	4,1 ± 0,1
T _g [°C]	720 ± 10
n _e	1,523 ± 0,0005
v _e	62 ± 0,5

Abb.3.1. zeigt die Viskositätskurven der beiden untersuchten Gläser ABS und AFS im Temperaturbereich von 600 °C bzw. 700 °C bis 1800 °C. Die Glas-transformationspunkte (T_g) unterscheiden sich um 170 K voneinander. Der deutlich niedrigere T_g von ABS (550 °C) gegenüber AFS (720 °C) resultiert aus der Anwesenheit von Alkalien und geringen Mengen Fluor. ABS ist wegen des höheren SiO_2 - und geringeren Erdalkaligehaltes das längere Glas. Somit erreichen die Viskositätskurven einen Schnittpunkt, der entsprechend der Extrapolation nach Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) 1400 °C beträgt. Oberhalb dieser Temperatur bildet ABS im Vergleich zu AFS die zähere Schmelze.

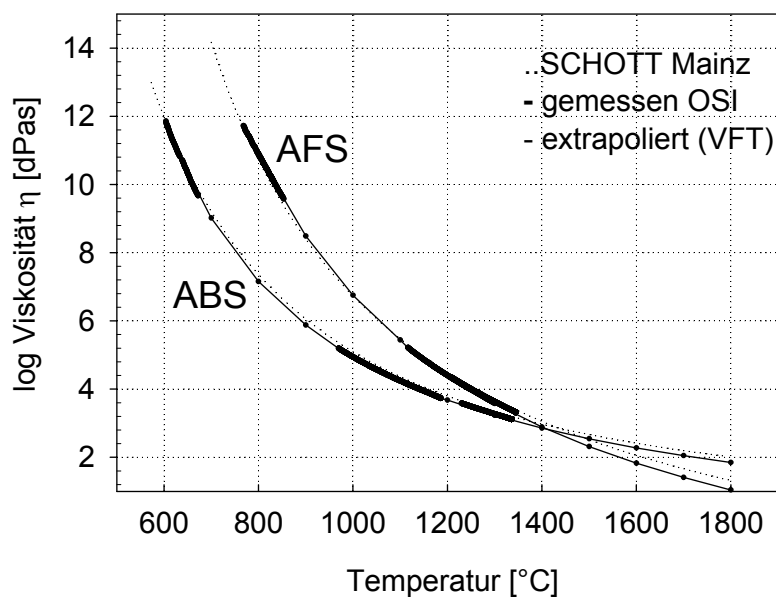


Abb.3.1. Viskositätskurven von ABS und AFS, gemessen bei SCHOTT und im OSI Jena (extrapoliert nach VFT)
 $\log \eta (\text{ABS}) = -1,0116 + 4402,7387 / (T - 260,9072)$
 $\log \eta (\text{AFS}) = -4,1723 + 7984,1229 / (T - 269,1991)$

4. Experimentelles

4.1. Hochfrequenz-Schmelzanlage mit Vakuumapparatur

Aufbau:

Die Schmelzanlage (Abb.4.1.) besteht aus einem drehbar gelagerten, evakuierbaren Ofenraum und einem Gegengewicht. Im Ofenraum befindet sich der Schmelztiegel, im allgemeinen aus Platin (Glasschmelzen bis 1550 °C möglich) oder Iridium (Glasschmelzen bis über 2000 °C) mit einem Fassungsvermögen von maximal 200 ml, der in einen Kieselglasschutztiegel mit Schliff eingefaßt ist. Außerhalb der Kammer ist eine Kupferspule um den Kieselglasschutztiegel angebracht, durch welche der Schmelztiegel im Bereich der untersten 3 cm induktiv mit einer Hochfrequenz von 1 MHz beheizt wird. Nach Beendigung eines Schmelzversuches führt die einsetzende Rotationsbewegung der Anlage zum Ausgießen der Schmelze in eine Graphitform (Schleuderguß). Die Schleudergeschwindigkeit ist variabel einstellbar (maximal 500 U / min). Die Temperaturmessung erfolgt durch ein seitlich installiertes optisches Pyrometer, dessen Temperaturmeßbereich sich von 840 °C-2600 °C erstreckt. Die Beobachtung der Schmelze ist durch ein kleines, oberhalb des Tiegels im Ofendeckel befindliches, Kieselglasfenster möglich. Eine später über dem Fenster montierte Videokamera erlaubte die visuelle Dokumentation aller folgenden Experimente. Die Schmelzanlage läßt sich zusätzlich sowohl mit Schutzgas (Argon oder Stickstoff) als auch unter Vakuum betreiben. Die maximale Schmelztemperatur beträgt 2400 °C. Zur Nutzung der Vakuumfunktion wurde zusätzlich ein Regelgerät (Pfeiffer Vakuum RVC 300) für eine stufenlose Regelung des Druckregimes installiert. Das Gerät wurde mit dem Drucksensor CMR 261 betrieben, der für den Druckbereich von 1 mbar bis 1100 mbar geeignet ist.

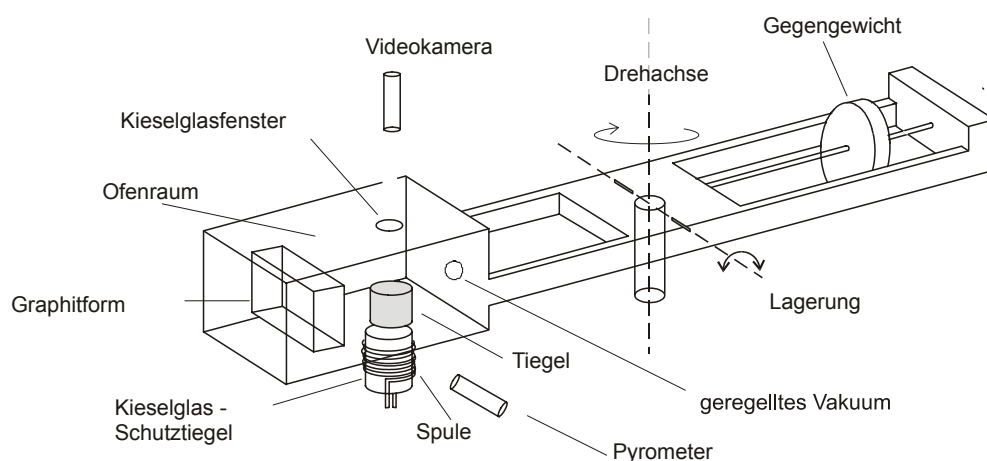


Abb.4.1. Hochfrequenzschmelzanlage „Platicast 600 µP“

Standardversuchsablauf:

Zuerst werden 90 g-120 g von den vorgeschmolzenen Glasblöcken in Form ausgebohrter Zylinder oder als Scherben in den Platintiegel eingesetzt. An der Oberkante des Tiegels wird zur besseren Wärmedämmung ein Keramikdeckel mit Sichtloch befestigt. Anschließend wird die Ofenkammer luftdicht verschlossen. Es folgt eine Aufheizphase von 10 min-15 min bis zur gewünschten Zieltemperatur. Nach einer fünfminütigen Temperaturhomogenisierungszeit startet das Evakuierungsprogramm, das eine Drucksenkung auf 100 mbar linear in 30 min reguliert, was 30 mbar / min entspricht. Der erreichte Druck wird eine Stunde bei konstanter Temperatur gehalten. Am Ende der Haltezeit wird der Schmelzofen in Rotation versetzt und nach dem Schleudergußverfahren die Schmelze unter Vakuum in die Graphitform ausgegossen. Aufgrund unbefriedigender Resultate bei der Blaseninhaltsanalyse sind ab dem 35. Versuch der C-Serie alle Versuche unter Normaldruck beendet worden. Der erhaltene Glasblock wird für 2 h im Kühllofen bei etwa 50 K oberhalb T_g getempert und anschließend im freien Fall abgekühlt.

Zur Ermittlung eines optimalen Prozeßfensters kam es zu Abweichungen von dem genannten Standardversuchsablauf durch Variation der Zieltemperatur, des Enddruckes und der Haltezeit. Außerdem sind verschiedene Tiegelmateriale verwendet worden. Wenn Quarzglas- oder Kieselglasziegel zur Anwendung kamen, wurden diese in den Platintiegel eingesetzt. Je nach Größe der Tiegel ist eine Glasmasse ab 30 g geschmolzen worden. Da ein Abschleudern der locker eingesetzten Tiegel nicht sinnvoll ist, wurden die Tiegel mit Schmelze in den Kühllofen gesetzt.

Speziell in den Hochtemperaturversuchen mit AFS wurde ein Iridiumtiegel verwendet und mit Argon als Schutzgas gearbeitet, um eine Oxidation von Iridium und Verdampfung von Iridiumoxid zu vermeiden. Beide Glassysteme wurden in verschiedene Schmelzserien, die sich durch unterschiedliche Zielstellungen auszeichnen, unterteilt.

Mit dem ABS wurden 4 Schmelzserien A bis D durchgeführt. In Serie A kam ausschließlich ein Platintiegel zur Anwendung. Die erreichten Enddrücke waren nicht kleiner als 550 mbar und das Drucksenkungsregime variierte zwischen 30 mbar / min und 500 mbar in 5 s (entspricht 6000 mbar / min). Die Serie A ist als Testphase zur Prüfung des Druckregimes zu betrachten, bei der keine Gußblöcke, die einer analytischen Auswertung genügen, gewonnen wurden.

Serie B ist durch eine breite Variation von Zieltemperatur (1400 °C-1550 °C), Enddruck (100 mbar-400 mbar, manuell bis 7 mbar) und Haltezeit (0 min-60 min) gekennzeichnet. Wahlweise erfolgte die Nutzung von Keramikabdeckungen des Tiegels, die Unterschiede für das Temperaturgefälle im Tiegel und bei der Schaumbildung belegen sollten. Die gesammelten Daten sind daher nur schwierig miteinander zu vergleichen.

Für vergleichende Versuche zum schnellen Druckwechsel von 100 mbar auf Normaldruck und umgekehrt ist das gleiche Glas mit 315 ppm Eisendotierung verwendet worden. Neben diesen gehören zwei Hochtemperaturversuche (1800 °C) ebenfalls zur Serie B.

Unter Berücksichtigung der Erkenntnisse aus den Serien A und B über die Wirkung von Druck- und Temperaturvariation wurde mit einer systematischen Betrachtung in der Serie C fortgesetzt. Die Versuche sind ereignisorientiert (Blasenteppich geschlossen bei 400 mbar, Teppich angehoben bei 300 mbar, Enddruck erreicht bei 100 mbar, Haltezeiten von 30 min und 60 min) mit jeweils drei Wiederholungen beendet worden. Bei einem zusätzlichen Langzeitversuch betrug die Haltezeit 4 h. Die Temperatur betrug jeweils 1400 °C.

Der Einsatz von Quarzglas und Kieselglas zeigte in weiteren Versuchen den Einfluß des Tiegelmaterials auf die Entgasung der Schmelze.

In der Serie D sind Vergleichsversuche im Superkantalofen unter Normaldruck bei verschiedenen Temperaturen enthalten. Zur Serie B gehören auch die beiden unter Kapitel 4.3. beschriebenen Versuche zur Blasenkeimbildung.

Für das AFS erfolgte eine Einteilung entsprechend den unterschiedlichen Zinndotierungen in die vier Schmelzreihen A-D, wobei die Ausgangsgläser bei 1650 °C 4 h an Luft vorgeschmolzen wurden. Nach einem bei 1400 °C durchgeführten Testversuch, aus dem wegen der zu stark steigenden Viskosität mit sinkender Temperatur kein Gußblock gewonnen werden konnte, ist die Mindestschmelztemperatur mit AFS-Glas auf 1500 °C festgelegt worden. Die Versuchsparameter variierten dabei zwischen den Serien A-C nicht. Die Gläser wurden bei 1800 °C und 1900 °C im Iridiumtiegel unter Argon bei Normaldruck und im Kieselglastiegel bei 1500 °C unter Vakuum geschmolzen. Der Repro-Block D ist für eine Versuchsreihe im Iridiumtiegel unter Argon zur Langzeitstudie bis maximal 8 h Haltezeit bei 1700 °C genutzt worden.

Die Temperaturmessung erwies sich teilweise als schwierig, da die Ursachen für Temperaturdifferenzen während der Versuche unterschiedliche Ursachen haben können. Je nach Temperatur und Material treten am Schmelztiegel Verdampfungserscheinungen auf, die am Kieselglasschutztiegel einen Niederschlag bilden können, der die pyrometrisch gemessene Temperatur verfälschen kann. Weiterhin kommt es während der Schaumbildung zu Temperaturschwankungen in der Schmelze. Einerseits wirkt der Schaum als Isolator, andererseits tritt der Schaum aus der beheizten Zone aus, woraus eine Temperatursenkung im oberen Bereich resultiert. Beim spontanen Druckwechsel konnte ebenfalls eine signifikante, reproduzierbare Temperaturschwankung festgestellt werden. Auf der Schmelzoberfläche sind Temperaturunterschiede zwischen Tiegelrand und Zentrum gemessen worden. Insgesamt betragen die Temperaturdifferenzen aus den genannten Gründen bis zu 50 K.

4.2. Vakuumheißextraktion (DEGAS: Direct-coupled-evolved-gas-analysis-system)

Eine Probe mit einer Masse von 100 mg mit Korngrößen zwischen 200 µm und 600 µm wird in einem Ofenraum in 12 h auf 10^{-9} bar evakuiert. Anschließend wird die Probe in einem Korundtiegel mit einer Aufheizrate von 10 K / min auf 1450 °C erhitzt. Die dabei aus der Probe entweichenden Fragmente werden an einem Quadrupol-Massenspektrometer detektiert. Gleichzeitig erfaßt eine Waage den prozentualen Masseverlust der Probe [40].

Die gemessenen Fragmente sind in Tab.4.1.1. aufgeführt.

Tab.4.1.1 Gemessene Fragmente mit DEGAS

Masse m/e	Fragment
1	H ⁺
2	H ₂ ⁺
4	He ⁺ (D ₂ ⁺)?
12	C ⁺
13	CH ⁺
14	CH ₂ ⁺ / N ⁺
15	CH ₃ ⁺ (NH ⁺)?
16	O ⁺ / CH ₄ ⁺ (NH ₂ ⁺)?
17	OH ⁺
18	H ₂ O ⁺
19	F ⁺
20	HF ⁺
23	Na ⁺
28	CO ⁺
32	O ₂ ⁺ / S ⁺
34	H ₂ S ⁺
35-37	Cl ⁺ bzw. HCl ⁺
40	Ar ⁺
44	CO ₂ ⁺
48	SO ⁺
60	SOC ⁺
64	SO ₂ ⁺
42	NaF ⁺
10	B ⁺
11	B ⁺

Tab.4.1.2. Verwendete Proben für DEGAS

Versuch	Parameter
F_C_0	Ausgangsglas ABS
F_C_13	1400 °C, 100 mbar
F_C_39	1400 °C, 1000 mbar + 1h
A_0, B_0, C_0	Ausgangsglas AFS
A_3, B_3	1500 °C, 100 mbar + 1 h
A_5, B_5	1800 °C, ND + 1 h
A_6, B_6, C_3	1900 °C, ND + 1 h

Hinweise zur Auswertung:

- Wenn H⁺ > H₂⁺, dann kommt H⁺ vom Wasser (bei den untersuchten Gläsern gegeben), andernfalls von Kohlenwasserstoffen (CW).
- Korreliert die Masse 28 (m(28)) mit m(14), dann steht m(28) für N₂⁺.

- Korreliert $m(28)$ mit $m(12)$ oder $m(44)$, dann steht $m(28)$ für CO^+ (trifft für die untersuchten Gläser zu).
- Wenn kein N enthalten ist, repräsentiert $m(17)$ nur OH^+ und nicht NH_3^+ .
- Aus der Anwesenheit von $m(64)$ kann S^+ für $m(32)$ ausgeschlossen werden.
- Die Entgasungsmuster oberhalb $1350\text{ }^\circ\text{C}$ wegen erheblicher Entgasung der Ofenapparatur (siehe Leermessungen) kritisch zu betrachten.
- Starke Peaks entsprechen dem Platzen einer Blase, während sich die Verdampfung an der Schmelzoberfläche durch den Untergrund widerspiegelt.
- Ausgeprägte Peaks verschiedener Massen bei gleicher Temperatur bedeuten Vorhandensein mehrerer Komponenten in einer Blase.
- Es ist generell eine kritische Betrachtung der Entgasungskurven notwendig:
 - Die Leermessung 1 (Abb.5.32.) zeigt für die Masse 34 (H_2S^+) einen Effekt, der nicht gemessen werden dürfte und in der Leermessung 2 (Abb.5.33.) nicht auftritt.
 - In der Leermessung 2 wird ein starker Peak bei Ar^+ detektiert, der das Platzen einer Blase charakterisiert, die eigentlich nicht existieren kann, d.h. isolierte Peaks sind als unsicher anzusehen (Vergleich mit anderen Massen)
- Die Methode ist nicht quantitativ, aber eine relative Mengenabschätzung der Ionen möglich.

4.3. Versuche zur Blasenkeimbildung

Ein Kieselglastiegel mit einer 1 cm dicken Kieselglasscheibe ist in einen Platintiegel eingesetzt. Die Kieselglasscheibe enthält 5 Löcher, die die Eckpunkte eines regelmäßigen Fünfecks beschreiben, und ein Loch in dessen Zentrum. In die Löcher sind 4 Stäbchen aus unterschiedlichen Materialien, Korund, Platin, Kieselglas, Quarzglas, um die verschiedenen Tiegelmaterialien zu simulieren, sowie ein Korundstab als Stütze, gesteckt. Das Loch im Zentrum bleibt frei, um beobachten zu können, ob es bezüglich der Blasenbildung Unterschiede zwischen einer konkaven und einer konvexen Oberfläche gibt. Über dem Kieselglastiegel ist ein Keramikdeckel so angebracht, daß unter ihm der Stützstab fest sitzt und alle anderen Stäbchen beobachtbar sind (Abb.4.2., Abb.4.3.). Der Versuch wird mit ABS (Serie D) durchgeführt, wobei der Kieselglastiegel bei eingeschmolzenem Glas bis etwa

1,5 cm-2 cm über der Scheibe gefüllt ist. Die Versuchsparameter sind in Tab.4.2. angegeben.

Tab.4.2. Parameter für den Blasenkeimbildungsversuch

Masse [g]	93
Temperatur [°C]	1500
Haltezeit [min]	60
Vakuumprogramm	30 min linear von 1000 mbar auf 100 mbar
Kühlung	2 h bei 600 °C, anschließend im freien Fall
Beobachtung	Videokamera von oben auf den Tiegel

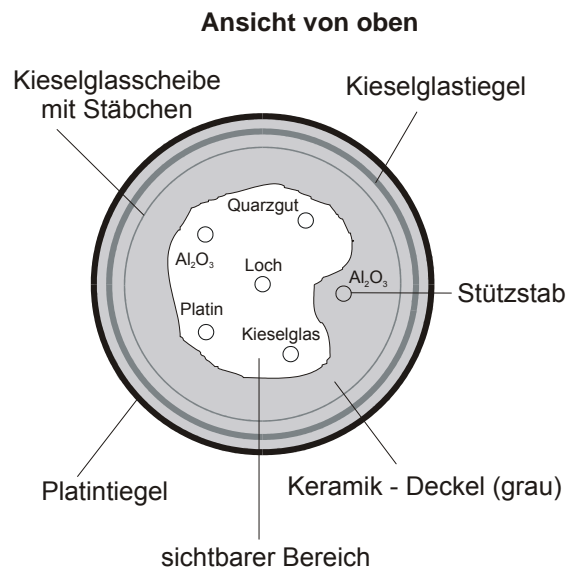


Abb.4.2. Schematische Anordnung für den Versuch zur Untersuchung der Blasenkeimbildung

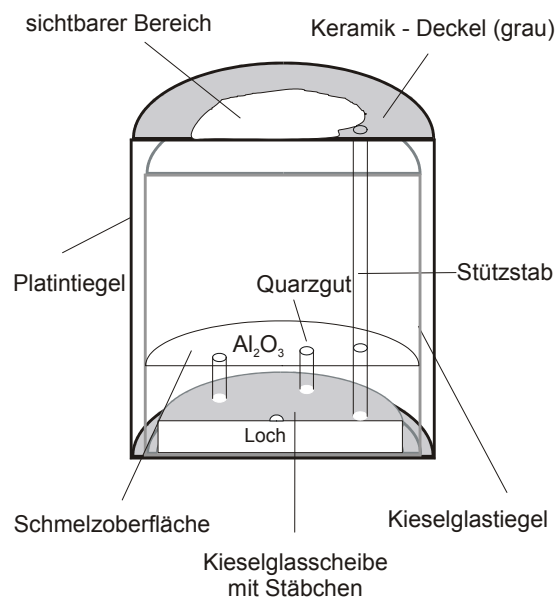


Abb.4.3. Schematischer Querschnitt der Versuchsanordnung zur Untersuchung der Blasenkeimbildung

5. Ergebnisse und Diskussion

5.1. Alkaliborosilicatglas (ABS)

Ein wesentlicher Untersuchungsschwerpunkt war die Frage, ob aus der Änderung des Gasgehaltes ein Maß für die Läuterung von Gläsern abgeleitet werden kann. Relativ einfach und mit hoher Genauigkeit ist die Bestimmung der Konzentration an Wasser, im Glas als OH gebunden und zugleich einer der Hauptbestandteile gelöster Gase in Gläsern, mittels optischer Absorptionsspektroskopie (OAS) möglich. Aus diesem Grund wurde für alle meßbaren Proben die relative OH-Konzentration ermittelt.

5.1.1. OH-Konzentration

Aus den Spektren der OAS wurde die relative OH-Konzentration aller Glasproben aus den durchgeführten Schmelzversuchen gemessen. Aus dessen Änderung, bezogen auf das Ausgangsglas (OH-Konzentration 100 % gesetzt), sollte die Relevanz hinsichtlich der Charakterisierung des Läuterzustandes geprüft werden. Bereits nach der Durchführung der Serie B (Glasblock mit 315 ppm Fe) konnte unabhängig von der Wahl der Versuchsparameter als erster Trend eine generelle Abnahme der OH-Konzentration festgestellt werden (Tab.5.1.). Die Absorption von 1 mm^{-1} entspricht 70 mmol / l bei einer Probendicke von 1 mm.

Tab.5.1. OH-Konzentration der Proben aus der B-Serie (relativ und absolut), (2-mm-Proben, Absorption bei 2800 nm)

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	Deckel	Absorption [mm^{-1}]	[OH] relativ [%]	[OH] [mmol/l]
Ausg.-glas	-	-	-	-	1,597	100	56
F_B_1	1500	400	0	ja	1,474	92	52
F_B_2	1500	300	0	nein	1,265	79	44
F_B_8	1450	100	0	ja	1,147	72	40
F_B_3	1500	100	2	nein	1,533	96	54
F_B_5	1500	100	0	ja	1,181	74	41
F_B_10	1500	100	0	nein	1,232	77	43
F_B_13	1500	100	8	ja	0,671	42	23
F_B_6	1550	100	0	ja	1,140	71	40
F_B_7	1550	100	30	nein	0,843	53	30
F_B_11	1500	100	10	nein	0,406	25	14

Die Variation von Temperatur, Enddruck und Haltezeit sowie der zeitweilige Verzicht auf den wärmeisolierenden Keramikdeckel erschweren die Vergleichbarkeit der Rest-OH-Konzentrationen der Versuchsproben untereinander. So beträgt die OH-Konzentration nach dem Schmelzen ohne Deckel bei 1500 °C und einer Drucksenkung auf 100 mbar mit 2 min Haltezeit noch 96 % (F_B_3), während die OH-Konzentration unter sonst gleichen Bedingungen bei 1450 °C mit Abdeckung (F_B_8) auf 72 % reduziert ist. Nach dem Versuch F_B_13 (1500 °C, 100 mbar + 8 min Haltezeit) betrug die OH-Konzentration sogar nur noch 42 %, wobei hier ein Zyklus kurzzeitigen Belüftens und spontanen Evakuierens eingeschoben wurde. Dies kann eine mögliche Ursache für die stärker verringerte OH-Konzentration sein. Dagegen beträgt die OH-Konzentration gegenüber dem Ausgangsglas nach dem Schmelzen bei 1550 °C und einer Haltezeit von 30 min noch über 50 %. Auffallend niedrig wiederum ist mit 25 % die OH-Konzentration von Probe F_B_11 (1500 °C, 100 mbar + 10 min). Nach Versuchsende wurde die Zerstörung des Platintiegels durch partielles Aufschmelzen ($T_m(\text{Pt}) \approx 1770 \text{ °C}$) festgestellt, das heißt, daß zumindest zeitweise die Temperatur im Tiegel lokal erheblich über der gemessenen lag. Vermutlich ist darin die Ursache für die niedrige gemessene OH-Konzentration zu suchen.

Generell gestaltete sich die Temperaturmessung bis zum Ende der B-Serie problematisch, nicht zuletzt begründet in der Geometrie der Induktionsspule. Hinzu kommt, daß durch Verdampfung das Pyrometrierfenster getrübt werden kann und dadurch eine zu niedrige Temperatur gemessen wird. Die gemessenen OH-Konzentrationen der Versuchsserie B sollten daher nicht überbewertet werden. Dennoch lassen sich bereits hier Trends vermuten.

Betrachtet man die Versuche F_B_1, F_B_2 und F_B_5, so ist bei konstanter Schmelztemperatur (1500 °C) mit sinkendem Zieldruck und ohne Haltezeit eine Abnahme der Rest-OH-Konzentration erkennbar. Bei 1550 °C zeigen F_B_6 und F_B_7 bei konstantem Zieldruck von 100 mbar mit Erhöhung der Haltezeit ebenfalls eine Verringerung der OH-Konzentration. Die Verwendung eines Deckels sollte ebenfalls Einfluß auf das Entweichen von OH aus der Schmelze haben. Das Fehlen eines Deckels hat einen größeren Temperaturgradient im Tiegel zur Folge. Die Temperatur nimmt dann vom Tiegelboden in Richtung Schmelzoberfläche stärker ab. Nach Scholze [41] nimmt mit steigender Temperatur die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserdampf in Schmelzen zu. Für Versuche ohne Abdeckung mit niedrigeren

Temperaturen im oberen Bereich der Schmelze folgt also eine geringere durchschnittliche Diffusionsgeschwindigkeit bis zum Erreichen der Schmelzoberfläche. Ohne Verwendung eines Keramikdeckels müßte eine höhere Restkonzentration an OH in den Proben verbleiben. Einzig bei 1500 °C und 100 mbar ohne Haltezeit wurden je ein Versuch sowohl mit (F_B_5) als auch ohne (F_B_10) Deckel durchgeführt. Auch wenn die gemessenen OH-Konzentrationen 74 % (mit) und 77 % (ohne) diese Annahme stützen, läßt sich bei der geringen Datenmenge keine Verallgemeinerung ableiten.

Nach den als Vorversuche zu wertenden Experimenten der Serie B wurde eine konstante Schmelztemperatur zur systematischen Untersuchung des Läuterverhaltens verwendet. Die Temperatur sollte möglichst praxisnah gewählt werden. Dabei ist eine obere Schranke durch die einsetzende Verdampfung von Schmelzkomponenten gegeben. Bei zu niedrigen Temperaturen ist wegen der höheren Viskosität (Abb.3.1.) der Entgasungsprozeß der Schmelze zu stark gehemmt. Deshalb wurde die Versuchstemperatur auf 1400 °C festgelegt. Bei dieser Temperatur beträgt die Viskosität $\log \eta = 3$ (η in dPa·s).

Im betrachteten Druckintervall zwischen 1000 mbar (Normaldruck) und 100 mbar Unterdruck (UD) konnte eindeutig eine Abhängigkeit derart festgestellt werden, daß mit sinkendem Enddruck die relative OH-Konzentration in den Schmelzproben abnimmt. Dieses Ergebnis entspricht den Erwartungen, da mit sinkendem Druck die Löslichkeit der Gase in Schmelzen abnimmt. Zunächst sinkt die OH-Konzentration bis zum Erreichen des ersten Ereignisses bei etwa 400 mbar (geschlossener Blasenteppich oder einfache Schaumschicht) nur gering, um weniger als 10 %, und noch einmal um den gleichen Betrag bis der Blasenteppich bei rund 300 mbar angehoben ist. Erst am Ende des Evakuierungsprogramms bei 100 mbar ist eine deutliche OH-Konzentrationserniedrigung auf gut 75 % gemessen worden. Nach Erreichen des Zieldruckes (100 mbar) verringert sich die OH-Konzentration mit steigender Haltezeit ebenfalls (Abb.5.1.).

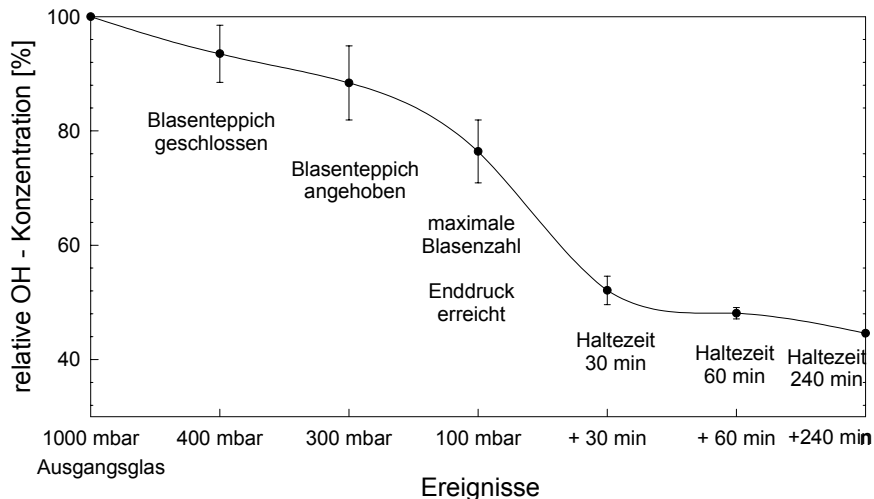


Abb.5.1. Relative OH-Konzentration für verschiedene eingefrorene charakteristische Zustände (ABS, 1340 ppm Fe, C-Serie, 1400 °C)

Die größte Änderung der der OH-Konzentration während des gesamten Versuches ist in der ersten halben Stunde der Haltezeit zu beobachten. In Abb.5.3., bei der die OH-Konzentration über der Versuchszeit aufgetragen ist, kann man das deutlich erkennen. Vermutlich ist beim Erreichen des Enddruckes die größte Konzentrationsdifferenz zum Gleichgewichtszustand erreicht, sodaß nach den Modellen aus Abschnitt 2.1. die Triebkraft für die Entgasung am größten ist und das Wasser schneller aus der Schmelze entweicht als während aller anderen Phasen des Experimentes. Der Konzentrationsunterschied eines Gases zum Gleichgewicht wächst in der Schmelze genau dann, wenn im gleichen Zeitintervall die Verschiebung der Gleichgewichtskonzentration durch Drucksenkung größer ist als die Konzentrationsänderung durch Abgabe desselben Gases aus der Schmelze. Die relative OH-Konzentration erreicht nach einer Stunde Haltezeit rund 50 % vom Ausgangsglas. Der Langzeitversuch mit 4 h Haltezeit (Abb.5.2.) läßt die Prognose zu, daß danach nur noch eine unwesentliche Verringerung stattfindet.

Stellt man die Versuche mit gleichen Versuchsparametern bezüglich der Verwendung eines Keramikdeckels gegenüber (Tab.5.2.), so kann kein deutlicher Trend abgeleitet werden. So sind beispielsweise die relativen OH-Konzentrationen der Versuche mit Deckel bei 300 mbar Enddruck größer und bei 100 mbar kleiner als diejenigen der Versuche ohne Deckel. Bei langen Versuchszeiten (100 mbar + 30 min und + 60 min) liegen allerdings die Werte für die Versuche mit Abdeckung generell geringfügig unter denen der Experimente ohne Abdeckung.

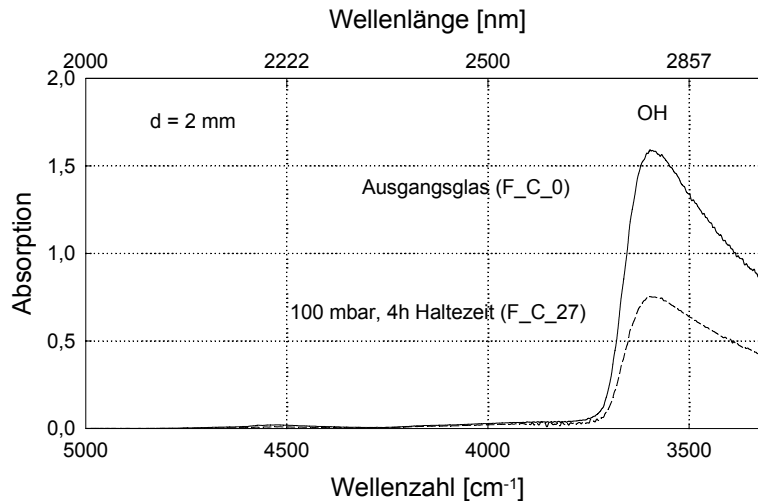


Abb.5.2. IR-Absorptionsspektrum vom Ausgangsglas (1340 ppm Fe) und dem Langzeitversuch (1400 °C, 100 mbar + 4 Stunden Haltezeit) beispielhaft für alle relativen OH-Konzentrationsbestimmungen

Wegen der Überlagerung mehrerer Einflußgrößen auf die OH-Konzentration kann aus den geringen Unterschieden in der relativen OH-Konzentration zwischen Versuchen mit und ohne Deckel keine allgemeingültige Abhängigkeit abgeleitet werden.

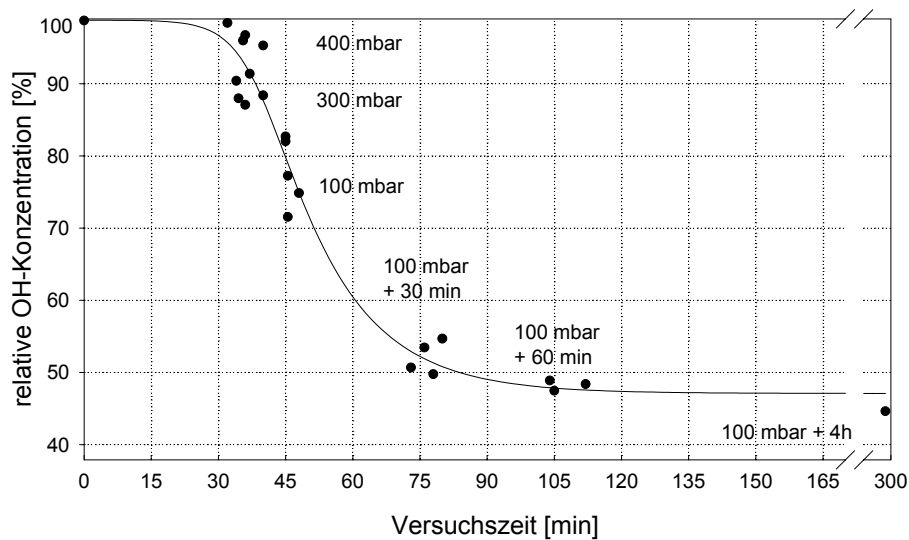


Abb.5.3. OH-Konzentration in Abhängigkeit von der Versuchszeit (ABS, 1340 ppm Fe, C-Serie, 1400 °C); interpoliert mit der empirischen Formel: $[OH] = y_0 + a / (1 + \exp(-(t-t_0) / b))^c$.
 $a = 51,72$; $b = -4,72$; $c = 0,304$; $y_0 = 47,09$; $t_0 = 39,06$

Tab.5.2. OH-Konzentration der Proben aus der C-Serie (relativ + absolut) bei 1400 °C (2-mm-Proben, Absorption bei 2800 nm)

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	Deckel	Absorption	[OH] relativ [%]	[OH] [mmol/l]
Ausg.-glas	-	-	-	-	1,598	100	56
F_C_18	1400	400	0	nein	1,445	90	51
F_C_19	1400	400	0	nein	1,406	88	49
F_C_23	1400	400	0	nein	1,573	98	55
F_C_26	1400	400	0	nein	1,534	96	54
F_C_8	1400	400	0	ja	1,546	97	54
F_C_9	1400	400	0	ja	1,460	91	51
F_C_10	1400	300	0	ja	1,412	88	49
F_C_11	1400	300	0	ja	1,523	95	53
F_C_15	1400	300	0	nein	1,321	83	46
F_C_17	1400	300	0	nein	1,391	87	49
F_C_7	1400	100	0	ja	1,143	72	40
F_C_13	1400	100	0	ja	1,196	75	42
F_C_3	1400	100	0	nein	1,311	82	46
F_C_4	1400	100	0	nein	1,234	77	43
F_C_6	1400	100	30	ja	0,795	50	28
F_C_12	1400	100	30	ja	0,810	51	28
F_C_20	1400	100	30	nein	0,854	53	30
F_C_21	1400	100	30	nein	0,874	55	31
F_C_16	1400	100	60	ja	0,758	47	27
F_C_1	1400	100	60	nein	0,773	48	27
F_C_22	1400	100	60	nein	0,781	49	27
F_C_27	1400	100	240	nein	0,713	45	25

Um die quantitative Wirkung von Haltezeit und Zieldruck zu charakterisieren, sind Vergleichsversuche bei unterschiedlichen Enddrücken (1000 mbar und 400 mbar) mit einer Stunde Haltezeit realisiert worden (F_C_39, F_C_37). In beiden Fällen konnte ein OH-Verlust von rund 15 % (Tab.5.3.) gemessen werden. Die relativ geringe Drucksenkung (Faktor 2,5) auf 400 mbar hat offensichtlich noch keinen meßbaren Einfluß auf die Wasserabgabe im Gegensatz zur deutlichen Drucksenkung auf 100 mbar (Faktor 10), wodurch die Wasserkonzentration nach 1 h Haltezeit etwa halbiert wird. Da in den Versuchen bei 400 mbar ohne Haltezeit, also in relativ kurzer Zeit bereits 5 %-10 % des chemisch gebundenen Wasser abgegeben werden, scheint die Haltezeit keinen großen Einfluß auf die Wasserfreisetzung zu haben. Dagegen kann durch starke Senkung des Schmelzatemosphärendruckes eine wesentlich höhere OH-Abgabe aus der Schmelze bewirkt werden. Neben der durch Drucksenkung hervorgerufen Verschiebung des Gleichgewichts bezüglich der Löslichkeit der Gase spielt dabei vermutlich auch die Vergrößerung der Blasen, verbunden mit einem beschleunigten Aufstieg, eine wesentliche Rolle.

Tab.5.3. OH-Konzentration der Proben aus der B- und C-Serie (relativ + absolut) nach Variation von Enddruck und Schmelztemperatur (2-mm-Proben, Absorption bei 2800 nm)

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	Deckel	Absorption	[OH] relativ [%]	[OH] [mmol/l]
F_C_33	1500	100	0	ja	1,263	79	44
F_C_36	1500	100	60	ja	1,084	68	38
F_C_37	1400	400	60	ja	1,375	86	48
F_C_39	1400	1000	60	ja	1,337	84	47
F_C_40	1500	400	60	ja	1,302	81	46
F_B_14	1500	100..1000	45	ja	1,136	71	40
F_B_15	1400	100..1000	45	ja	1,450	91	51
F_B_17	1800	1000	30	ja	1,363	85	48
F_B_18	1800	1000	60	ja	1,302	82	46

Eine interessante Frage ist auch die nach der Abhängigkeit der OH-Konzentration von der Schmelztemperatur. In einer bei 1500 °C und 100 mbar geschmolzenen Probe wurde noch eine Rest-OH-Konzentration von rund 80 % und nach einer Stunde Haltezeit von fast 70 % gefunden (Tab.5.4.). Der letztere Wert liegt deutlich über dem Durchschnittswert der bei 1400 °C durchgeführten Versuche. Deshalb wurden Vergleichsversuche unter Normaldruck durchgeführt. Scholze et. al. [42] fanden für binäre und ternäre Silicatschmelzen generell eine Zunahme der Wasserdampföslichkeit mit steigender Temperatur. Moulson und Roberts [43] zeigten experimentell eine geringe Abnahme der Löslichkeit mit der Temperatur in reinen SiO₂-Schmelzen.

Die verwendeten Glasblöcke sind aus der Rauhschmelze entnommen und daher im allgemeinen an gelösten Gasen übersättigt [2]. Die im Superkanthalofen durchgeführten Versuche unter Normaldruck zeigen erwartungsgemäß im Temperaturbereich von 1300 °C bis 1600 °C nach 2,5 h Schmelzzeit eine stetige Verringerung der OH-Konzentration bis auf etwa 70 % mit steigender Temperatur (Tab.5.4., Abb.5.3.). Während der Entgasung wirken zwei gegeneinander arbeitende Mechanismen, die die OH-Konzentration im Glas bestimmen. Zum einen wird bei höherer Temperatur die Viskosität erniedrigt, was die Mobilität der Gase und Blasen in der Schmelze verbessert, andererseits steigt die Löslichkeit von Wasserdampf mit steigender Temperatur. Bei eingestelltem Gleichgewicht müßte somit die Rest-OH-Konzentration mit steigender Schmelztemperatur wachsen. Daraus läßt sich schlußfolgern, daß nach 2,5 h Schmelzzeit die gemessenen OH-Konzentrationen noch weit von der Gleichgewichtskonzentration entfernt sind. Diese Vermutung kann auch für die Unterdruckversuche bei 1500 °C angenommen werden.

Zwei bei extrem hohen Temperaturen von 1800 °C im Iridiumtiegel unter Normaldruck mit Argon als Schutzgas durchgeführte Experimente ergaben mit 15 %-20 % ähnliche OH-Verluste, wie die der Schmelzversuch bei 1400 °C und Normaldruck nach 1 h Haltezeit. Diese hohen Schmelztemperaturen sind zwar nicht zuletzt wegen der massiven Verdampfungserscheinungen dieses Glassystems nicht praxisrelevant, lassen jedoch vermuten, daß bei höheren Temperaturen die OH-Abgabe nur unwesentlich von der Temperatur beeinflusst ist.

Tab.5.4. OH-Konzentration der Proben aus der D-Serie (relativ + absolut), geschmolzen im Superkanthalofen (2-mm-Proben, Absorption bei 2800 nm)

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	Deckel	Absorption	[OH] relativ [%]	[OH] [mmol/l]
Ausg.-glas	-	-	-	-	1,509	100	53
F_D_1	1300	1000	150	nein	1,408	93	49
F_D_2	1400	1000	150	nein	1,235	82	43
F_D_3	1500	1000	150	nein	1,198	79	42
F_D_4	1600	1000	150	nein	1,036	69	36

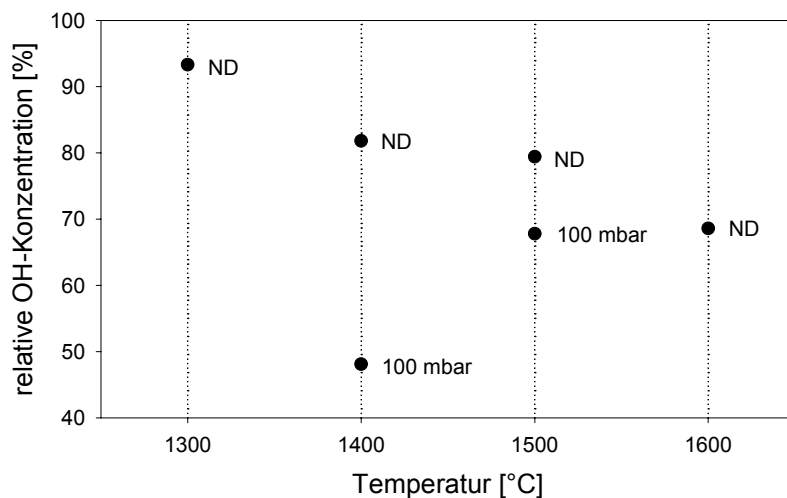


Abb.5.4. Abhängigkeit der relativen OH-Konzentration von der Schmelztemperatur bei Normaldruck (ND) und Unterdruck (100 mbar)

Neben der Variation von Schmelztemperatur und Enddruck ist mit Kieselglas und Quarzglas der Einfluß anderer für Schmelzwannen relevante Tiegelmateriale getestet worden. Nach der Standardprozedur (1400 °C, 100 mbar + 60 min) erreichte die Rest-OH-Konzentration im Kieselglastiegel rund 70 % und im Quarzglas tiegel nur noch etwa 50 % (Tab.5.5.).

Tab.5.5. OH-Konzentration der Proben aus der C-Serie (relativ + absolut), die im Kieselglastiegel (F_C_28, F_C_29) und im Quarzguttiegel (F_C_32) geschmolzen wurden, (2-mm-Proben, Absorption bei 2800 nm)

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	Deckel	Absorption	[OH] relativ [%]	[OH] [mmol/l]
F_C_28	1400	100	60	ja	1,059	66	37
F_C_29	1400	100	60	ja	1,124	70	39
F_C_32	1400	100	60	nein	0,758	47	27

Daraus folgt, daß die OH-Konzentration vom verwendeten Tiegelmaterial abhängig ist. Während die OH-Konzentration im ABS durch Schmelzen im Quarz- und Platintiegel gleichstark reduziert wird, verbleibt unter Verwendung von Kieselglas eine höhere OH-Konzentration im Glas. Die Abhängigkeit des Tiegelmaterials auf das Entgasungsverhalten wird im Kapitel 5.4. genauer diskutiert.

Ziel des Läuterprozesses ist letztendlich, ein gut geläutertes, also blasenfreies, Glas zu erhalten. Aus diesem Grund wurde für alle Schmelzproben der Restblasengehalt halbquantitativ dokumentiert. In Abb.5.5. ist der Einfluß des Tiegelmaterials auf OH-Konzentration und Blasengehalt dargestellt.

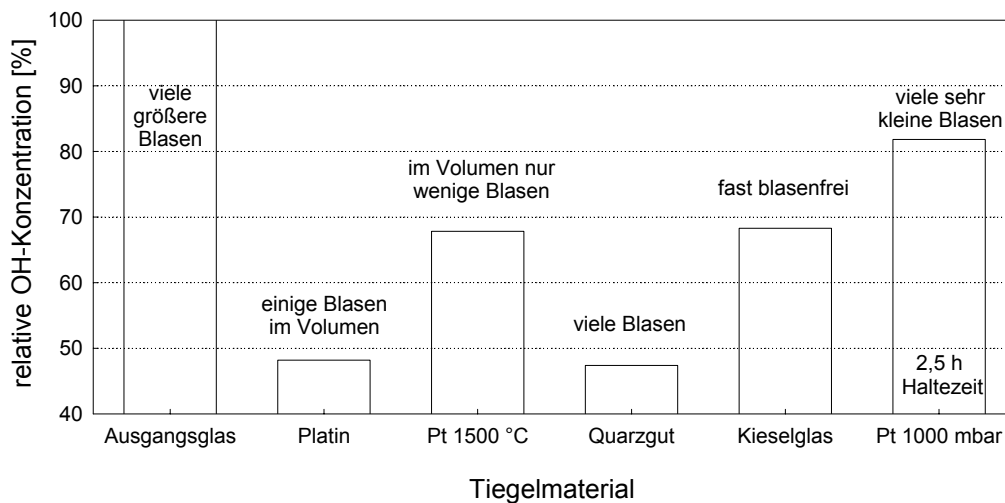


Abb.5.5. Vergleich von relativer OH-Konzentration und Restblasengehalt in Abhängigkeit vom Tiegelmaterial bei 1400 °C und 100 mbar + 60 min

Im Platintiegel konnte unter Standardversuchsbedingungen der ursprünglich hohe Blasengehalt deutlich reduziert werden, während die OH-Konzentration gleichzeitig stark (rund 50 %) abnahm. Im Quarzguttiegel gelang eine genauso deutliche Reduzierung der OH-Konzentration. Der Blasengehalt war im Gegensatz zu dem im Platintiegel extrem hoch. Die Schmelze im Kieselglastiegel war dagegen fast blasenfrei (gut geläutert), enthielt aber mit 70 % noch deutlich mehr OH als bei den

anderen Tiegelmaterialien. Ein ähnliches Resultat wurde im Platintiegel bei 1500 °C erreicht. In der Schmelze unter Normaldruck verblieben sowohl ein hoher Blasengehalt als auch eine hohe OH-Konzentration.

Zusammenfassend konnten sowohl gut geläuterte Proben mit hoher OH-Konzentration als auch schlecht und relativ gut geläuterte Proben mit niedriger OH-Konzentration geschmolzen werden.

Somit kann die OH-Konzentration nicht als alleiniger Parameter zur Charakterisierung des Läuterzustandes herangezogen werden [35].

5.1.2. Redoxverhalten von $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$

Das ABS wurde mit dem nichttoxischen polyvalenten Eisen in Form von Fe_2O_3 in unterschiedlichen Konzentrationen dotiert, um die Eignung von Eisen als chemisches Läutermittel zu prüfen.

Von Interesse ist die zu erwartende Verschiebung des $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses durch Verringerung der Schmelzatemosphärendruckes und damit des Sauerstoffpartialdruckes. Nach der Formel (2.20) läßt sich das Redoxgleichgewicht für den jeweiligen Sauerstoffpartialdruck bei einer bestimmten Temperatur berechnen, wenn Enthalpie ΔH^\ominus und Entropie ΔS^\ominus bekannt sind. Diese Daten sind für das ABS nicht bekannt. Matthai [44] extrapolierte für 1450 °C aus Messungen der Square-Wave-Voltammetrie (SWV) die Fe^{2+} -Konzentration für die ähnlichen Gläser AR[®] (9,7 %) und BK7[®] (6,5 %). Vergleichbare Werte für Fe^{2+} lieferten auch Messungen bei 1400 °C in NS (5 %) [45] und BC (10 %) [46]. Die genannten Werte für Fe^{2+} liegen etwa in der Größenordnung der Fe^{2+} -Konzentration, die für das Ausgangsglas von ABS mit 1340 ppm Fe (7,5% Fe^{2+}) bestimmt wurde. Leister [9] hat die thermodynamischen Daten unter anderem für das Natronsilicatglas DS (33 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 67 \text{SiO}_2$) bestimmt. Danach sind $\Delta H^\ominus = 164 \text{ kJ / mol}$ und $\Delta S^\ominus = 80 \text{ J / (mol}\cdot\text{K)}$. Unter Verwendung dieser Werte in Formel (2.20) ergibt sich bei einem Sauerstoffpartialdruck von 0,21 bar (entspricht 1000 mbar Atmosphärendruck) und einer Temperatur von 1400 °C unter ein relativer Anteil von 14,5 % Fe^{2+} . Dieser Anteil steigt bei Unterdruck (100 mbar Atmosphärendruck) auf 23 %. Die berechneten Daten stellen jedoch nur grobe Richtwerte dar. Nimmt man an, daß sich das Ausgangsglas mit einer durch OAS ermittelten relativen Fe^{2+} -Konzentration von rund 7,5 % im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, ergibt sich unter

Verwendung von Formel (2.18) bei 100 mbar eine Verschiebung zu 12,6 % Fe²⁺. Geht man nun davon aus, daß durch Senkung des Atmosphärendruckes von 1000 mbar auf 100 mbar rund 5 % des Eisens von Fe³⁺ in Fe²⁺ übergehen, kann der dadurch freigesetzte Sauerstoff folgendermaßen berechnet werden:

Bei Raumtemperatur (20 °C oder 293 K) nimmt ein Mol eines Gases 22,4 l ein. Nach Gleichung (2.9) vergrößert sich dieses Volumen bei einer Schmelztemperatur von 1400 °C (1673 K) auf 127,9 l. In 1 l Glas der Dichte 2,34 g / cm³ sind mit einer Konzentration von 1340 ppm 3,13 g Eisen enthalten, wovon 5 % entsprechend der Formel



reagieren, das heißt, wenn 4 mol Fe³⁺ zu Fe²⁺ reagieren, wird 1 mol O₂ freigesetzt. Somit entsprechen 0,156 g reagierendes Eisen 0,7·10⁻³ mol O₂. In einer Standardschmelze mit 50 ml Glas wird bei 1400 °C und 100 mbar unter den genannten Bedingungen eine Gasentwicklung von rund 45 ml O₂ erreicht. Das entspricht einer Gasmenge von fast 1 ml Sauerstoff bei Zimmertemperatur und Normaldruck.

Die berechneten 45 ml Sauerstoff können durchaus einen merklichen Beitrag zur Läuterung der Schmelzen leisten.

Das angewendete Schleudergußverfahren ermöglicht das Einfrieren der erreichten Redoxzustände durch sehr schnelles Abkühlen. Dadurch kann eine theoretisch mögliche Verschiebung zugunsten von Fe³⁺ beim Abkühlen verhindert werden.

Die Verschiebung der Fe²⁺ / Fe³⁺-Redoxverhältnisse wurden durch Auswertung der UV / VIS-Spektren ermittelt. Besonders die Bestimmung der Fe²⁺ / Fe³⁺-Konzentration erwies sich als sehr problematisch. Hoher Blasen- und Schlierengehalt machten vielfaches Wiederholen der Messung notwendig. Dadurch konnte der Meßfehler verringert werden. Die Verwendung einer Meßschablone mit einem nur 5 mm großen Loch konnte den Strahlengang auf einen möglichst kleinen, schlieren- und blasenarmen Bereich fokussieren.

Die tatsächlich ermittelten Änderungen des Fe-Redoxverhältnisses für die entsprechenden Versuchsparemeter und Tiegelmaterialien sind in Tab.5.5. wiedergegeben. Der Rohschmelze für das Ausgangsglas wurde reines Fe₂O₃ zugesetzt.

Tab.5.6. Fe²⁺-Anteil aller meßbaren Proben der B- und C-Serie
(10-mm-Proben, Absorption bei 380 nm und 1100 nm)

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	1100 nm [cm ⁻¹]	380 nm [cm ⁻¹]	[Fe ²⁺] [%]	Tiegel- material
Ausg. glas	-	-	-	0,077	0,103	7,2	
F_B_1	1500	400	0	0,081	0,104	7,9	Platin
F_B_3	1500	100	0	0,094	0,106	9,8	Platin
F_B_6	1550	100	0	0,096	0,112	9,4	Platin
F_B_11	1500	100	8	0,199	0,144	16,9	Platin
F_B_17	1800	1000	30	0,153	0,116	16,5	Iridium / Ar
F_B_18	1800	1000	60	0,203	0,123	20,7	Iridium / Ar
Ausg. glas	-	-	-	0,200	0,306	7,4	
F_C_15	1400	300	0	0,234	0,299	9,1	Platin
F_C_7	1400	100	0	0,229	0,300	8,8	Platin
F_C_13	1400	100	0	0,225	0,303	8,6	Platin
F_C_6	1400	100	30	0,226	0,282	9,3	Platin
F_C_12	1400	100	30	0,243	0,288	9,8	Platin
F_C_20	1400	100	30	0,235	0,297	9,1	Platin
F_C_16	1400	100	60	0,251	0,310	9,3	Platin
F_C_27	1400	100	240	0,230	0,299	8,9	Platin
F_C_28	1400	100	30	0,205	0,297	7,9	Kieselglas
F_C_29	1400	100	60	0,188	0,296	7,8	Kieselglas
F_C_32	1400	100	60	0,218	0,303	8,3	Quarzgut
F_C_33	1500	100	0	0,217	0,309	8,0	Platin
F_C_34	1500	100	30	0,246	0,296	9,7	Platin
F_C_36	1500	100	60	0,236	0,371	7,8	Platin

Bereits in der Vorschmelze verschob sich das Fe²⁺ / Fe³⁺-Redoxverhältnis zugunsten von Fe²⁺ auf einen Anteil von rund 7 %. Die Proben bis F_B_11 der B-Serie, in der die Temperaturmessung bis zum 13. Versuch als relativ unsicher zu werten ist, zeigen eine generelle Erhöhung der Fe²⁺-Konzentration gegenüber dem Ausgangsglas. Aufgrund des Auswertalgorithmus können die Absolutwerte nur als grobe Näherungen betrachtet werden, lassen sich aber untereinander relativ gut vergleichen. Im Versuch F_B_11 konnte ein deutlich erhöhter Fe²⁺-Anteil in der Probe bestimmt werden. Wie schon unter Abschnitt 5.1.1. hinsichtlich der Änderung der OH-Konzentration diskutiert, ist vermutlich auch hier die zu hohe Temperatur, die letztlich Ursache für die Zerstörung des Tiegels gewesen war, für die stärkere Verschiebung zur reduzierten Eisenspezies (Fe²⁺) verantwortlich. Aus der geringen Datenmenge bezüglich der Fe²⁺-Konzentration der Proben in der B-Serie läßt sich keine Abhängigkeit zwischen der Verschiebung des Fe²⁺ / Fe³⁺-Verhältnisses und den Versuchsparametern ableiten.

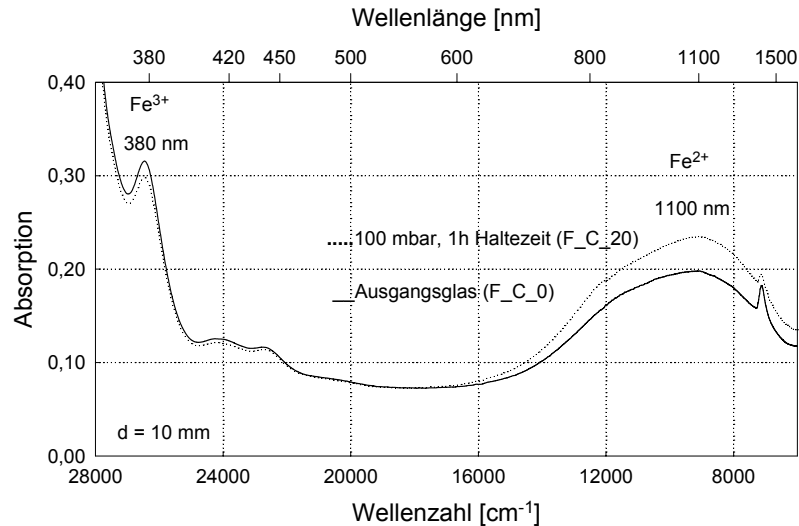


Abb.5.6. UV-VIS-NIR-Absorptionsspektren vom Ausgangsglas (F_C_0, 1340 ppm Fe) und nach dem Standardversuch (F_C_20, 1400 °C, 100 mbar + 1 h Haltezeit) beispielhaft für alle Fe²⁺ / Fe³⁺-Konzentrationsbestimmungen

In Abb.5.6. sind die UV-VIS-NIR-Spektren für das Ausgangsglas mit 1340 ppm Fe und exemplarisch für alle gemessenen Proben die 10-mm-Probe des Standardversuches F_C_20 (100 mbar, 1 h Haltezeit) dargestellt. Nach dem Schmelzen erhöht sich die Absorption an der Fe²⁺-Bande bei 1100 nm, verglichen mit dem Ausgangsglas, während der Absorptionspeak für die Fe³⁺-Bande bei 380 nm kleiner wird. Die Absorptionsspektren konnten nur dann sinnvoll ausgewertet werden, wenn bei der Meßbereichsüberlappung bei etwa 800 nm keine Sprünge auftraten. Deshalb mußte wegen des hohen Blasen- und Schlierengehaltes auf eine Auswertung der in der Frühphase der Experimente (400 mbar und 300 mbar) abgeschleuderten Proben verzichtet werden.

Die aus der systematisch bearbeiteten C-Serie bestimmten Fe²⁺-Werte sind wie in der B-Serie ausnahmslos gegenüber dem Ausgangsglas erhöht (Tab.5.6.). Betrachtet man, ähnlich wie bei der OH-Konzentration (Abb.5.1., Abb.5.3.), den Verlauf der Fe²⁺-Konzentration (Abb.5.7.) mit sinkendem Druck und steigender Haltezeit, so ist kein kontinuierlicher Zuwachs erkennbar. Vielmehr scheint innerhalb bestimmter Fehlergrenzen die Fe²⁺-Konzentration statistisch verteilt zu sein. So liegt der Wert für die Probe mit 4 h Haltezeit bei 100 mbar unter dem der Probe, die bei 300 mbar eingefroren wurde.

Die absolute Änderung der Fe²⁺-Konzentration überschreitet kaum 2 %, sodaß unter Standardbedingungen lediglich maximal 18 ml Sauerstoff durch die Verschiebung des Redoxgleichgewichtes tatsächlich freigesetzt werden, sofern die Redoxreaktion

erst bei Erreichen des Enddruckes einsetzt. Das widerspricht aber dem Meßwert von 9,1 % Fe^{2+} der bei 300 mbar „eingefrorenen“ Probe. Vermutlich liegt also das freigesetzte Sauerstoffvolumen noch weit unter dem maximal anzunehmenden. Während der Absolutbetrag der Fe^{2+} -Konzentration in den nachgeschmolzenen Gläsern nur geringfügig gegenüber dem Ausgangsglas ansteigt, beträgt die maximale relative Erhöhung fast ein Drittel. Die relative Änderung der Fe^{2+} -Konzentration vom Ausgangsglas zu den nachgeschmolzenen Gläsern ist also sehr hoch.

Auch die Erhöhung der Schmelztemperatur um 100 K auf 1500 °C (Tab.5.6.) ergab bezüglich des Fe^{2+} - Fe^{3+} -Redoxverhältnisses keine signifikante Änderung. Die nach der Gleichung (2.20) zu erwartende und von Leister [9] nachgewiesene Verschiebung in Richtung reduzierter Spezies, also Fe^{2+} , konnte nicht festgestellt werden. Möglicherweise liegen die Unterschiede für dieses Glassystem in dem untersuchten Temperaturbereich innerhalb des Meßfehlers. Es muß aber auch beachtet werden, daß die Einstellzeiten des Redoxgleichgewichtes der vergleichbaren Gläser beträchtlich über denen der angewendeten Versuchszeiten liegt.

Neben der OH-Konzentration ist für die vergleichenden Hochtemperaturversuche zusätzlich die relative Fe^{2+} -Konzentration bestimmt worden (Tab.5.6.). Abb.5.6. zeigt die beträchtliche Verschiebung bei 1800 °C unter Argonatmosphäre ($p(\text{O}_2)$ mit Ar rund 0,05 bar [9], also 2,5 mal so hoch wie bei den UD-Schmelzen) in Richtung Fe^{2+} , die bereits nach einer halben Stunde erreicht (16,5 % Fe^{2+}) und nach einer Stunde (20,7 % Fe^{2+}) noch deutlich gesteigert wird. Diese Versuche zeigen einerseits die Abhängigkeit des Fe^{2+} - Fe^{3+} -Redoxverhältnisses in der Schmelze von der Temperatur bei den sehr hohen, für die Praxis nicht relevanten, Temperaturen (siehe Abschnitt 5.1.1.) und andererseits den Einfluß der Kinetik auf das Erreichen des Redoxgleichgewichtes. Im genauer untersuchten Prozeßfenster zwischen 1400 °C und 1500 °C bei Normal- und Unterdruck (bis 100 mbar) sowie Haltezeiten von 0-4 h waren weder Zeit- noch Druck- oder Temperaturabhängigkeiten in bezug auf das Fe^{2+} - Fe^{3+} -Redoxverhältnis nachweisbar.

Selbst wenn eine geringe Läuterwirkung des Eisens im ABS für das untersuchte Prozeßfenster zu erwarten ist und auch nachgewiesen werden konnte, so läßt sich aus der Verschiebung eines ermittelten Fe^{2+} - Fe^{3+} -Redoxverhältnisses keine systematische Aussage über den Läuterzustand hinsichtlich bestimmter

Versuchsparameter ableiten. Für ABS stellt Eisen also weder ein geeignetes Läutermittel dar, noch dient es zu dessen Charakterisierung des Läuterzustandes.

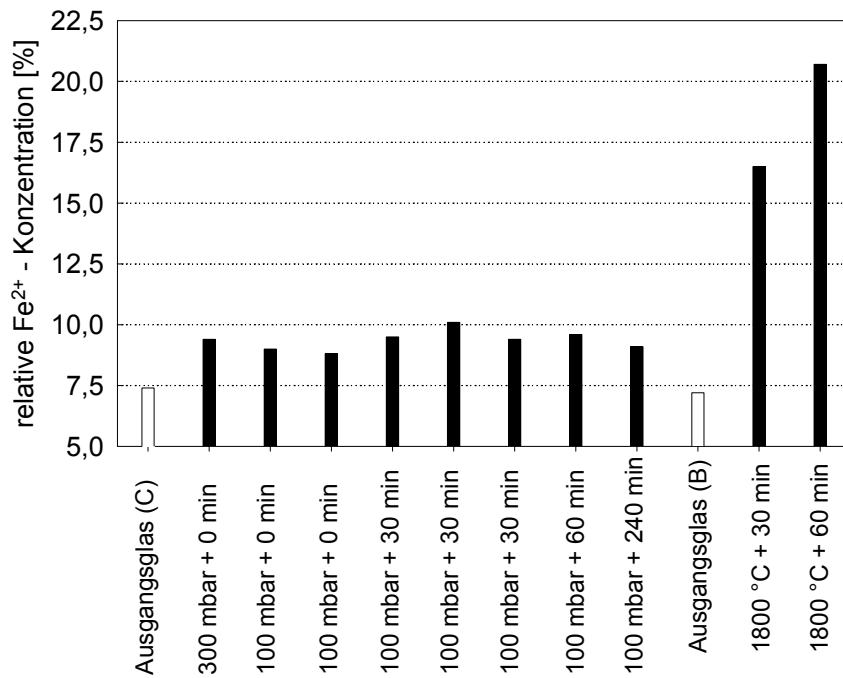


Abb.5.7. Vergleich der Fe²⁺-Konzentrationen für die Standardversuche der C-Serie (links) bei 1400 °C bei verschiedenen „eingefrorenen“ Zuständen und für die Hochtemperaturversuche der B-Serie unter Normaldruck mit Argon

5.2. Alkalifreies Alumoborosilicatglas (AFS)

Neben den Parametern Temperatur, Druck und Zeit wird auch immer die Glaszusammensetzung als Einflußgröße hinsichtlich der Gaslöslichkeiten in Schmelzen und damit auf deren Läuterprozeß genannt. Derartige Untersuchungen von Scholze [42], der in silicatischen Schmelzen eine lineare Zunahme der OH-Löslichkeit mit steigendem Alkaligehalt (steigender Basizität) und zunehmenden Ionenradius fand, oder bereits Salmang und Becker [47], die einen geringeren Restgasgehalt an SO_3 in sauren gegenüber basischen Gläsern bestimmten, sind bei Jepsen-Marwedel, Kapitel 4 [48] aufgeführt. Er konnte seinerseits eine annähernd lineare Abnahme der SO_3 -Konzentration mit steigendem SiO_2 - und konstantem Na_2O -Gehalt in Natronsilicatschmelzen finden [49]. Eine Zunahme der Löslichkeit mit steigender Basizität konnte reproduziert werden [50, 51]. Nach Versuchen von Kelen und Mulfinger [52] verringert sich dagegen mit steigendem Alkaligehalt oder abnehmendem SiO_2 -Gehalt die Stickstofflöslichkeit. Boratgläser wiederum besitzen eine höhere Aufnahmefähigkeit von N_2 als Silicatgläser [53]. Bei Anwesenheit von polyvalenten Ionen ergab sich experimentell für $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ [54], $\text{Cr}^{6+} / \text{Cr}^{3+}$ [55], $\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}$ [56] und $\text{Mn}^{3+} / \text{Mn}^{2+}$ [57] ein Anstieg der Sauerstoffkonzentration mit steigendem Alkaligehalt bzw. wachsendem Ionenradius der Alkalien in Borat- bzw. Silicatgläsern. Die oben gewonnenen Erkenntnisse gaben Anlaß zur Untersuchung eines weiteren für die Praxis wichtigen Glastyps.

5.2.1. OH-Konzentration

Wie für das ABS war auch ein Hauptanliegen der Untersuchungen des alkalifreien Alumoborosilicates (AFS) die Charakterisierung dessen Entgasungsverhaltens. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Nutzung der IR-Absorptionsspektroskopie zur Bestimmung der OH-Konzentration, der einen wesentlichen Anteil gelöster Gase in Gläsern darstellt, sowie seiner Änderung bezüglich der Variation der Versuchsparameter Temperatur, Druck und Zeit.

Zunächst wurden die vier Ausgangsgläser des AFS, die mit SnO_2 (2mal), SnC_2O_4 oder SnO dotiert wurden, hinsichtlich der OH-Konzentration charakterisiert. Wie aus Abb.5.8. ersichtlich, unterscheiden sich deren Absolutkonzentrationen nur geringfügig voneinander (maximal 10 %). Daraus läßt sich ableiten, daß nach einer

Vorschmelzzeit von 4 h bei 1650 °C eventuell aufgetretene Differenzen durch unterschiedlichen Eintrag aus den Rohstoffen bereits annähernd ausgeglichen sind. Andererseits scheint auch der unterschiedliche Zusatz von Zinn das Entweichen von OH beim Einschmelzen nicht entscheidend zu beeinflussen. Zwar liegen die Absolutwerte der OH-Konzentrationen der Sn^{IV}-dotierten Gläser (1 + 2 in Abb.5.8.) leicht unter denen der Sn^{II}-dotierten Gläser (3 + 4 in Abb.5.8.), ein Zusammenhang darf unmittelbar daraus aber nicht abgeleitet werden. Über den Gesamteintrag an OH durch die Rohstoffe ist nichts bekannt, sodaß während der Vorschmelze kein Verlauf für das Entweichen von OH betrachtet werden kann.

Die aus den Absorptionsspektren bestimmten relativen OH-Konzentrationen aller meßbaren Proben (immer bezogen auf das jeweilige Ausgangsglas) sind in Tab.5.7. zusammengefaßt.

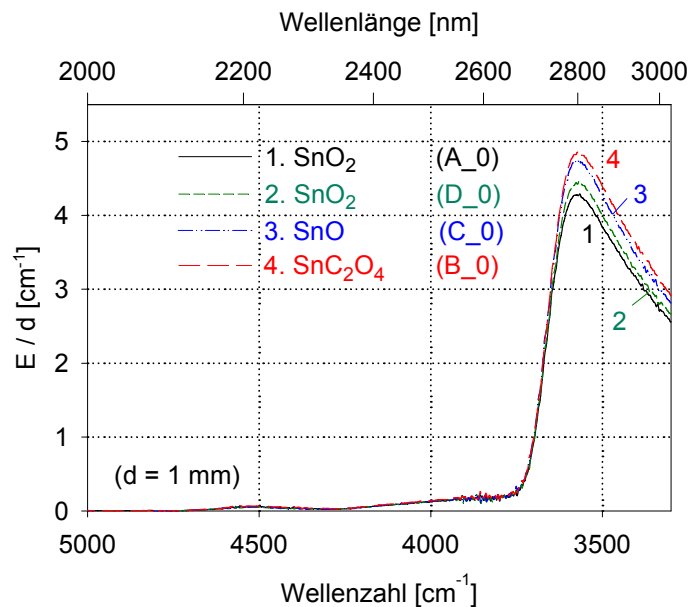


Abb.5.8. IR-Absorptionsspektren der Ausgangsgläser des AFS mit verschiedenen Sn-Zusätzen [36]

Die Abwesenheit von Alkalien im AFS ermöglicht Experimente bei wesentlich höheren Temperaturen als im ABS, ohne daß eine signifikante Zersetzung der Schmelze zu befürchten ist. Deshalb konnten Schmelztemperaturen bis 1900 °C für Hochtemperaturversuche gewählt werden, um diese zum Vergleich den Vakuumexperimenten gegenüberzustellen. Um möglichst praxisnah zu arbeiten, wurden für die Vakuumexperimente Kieselglastiegel anstelle des Platintiegels genutzt. Aufgrund des schnellen Temperaturabfalls, verbunden mit einem schnellen Viskositätsanstieg von AFS (Abb.3.1.), konnte das Schleudergußverfahren für die geringen Schmelzmengen im Kieselglastiegel (maximal 50 g) und der angewendeten

Temperatur von 1500 °C nicht durchgeführt werden. Außerdem war eine notwendige Fixierung des Kieselglastiegels im Platintiegel nicht realisierbar. Es war nur möglich, die Proben mit Tiegel im Kühllofen auf Raumtemperatur zu kühlen. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Tiegel und Probe verhinderten eine Spannungsrelaxation der Probe, sodaß trotz großer Anzahl von Unterdruckversuchen nur eine geringe Datenmenge auswertbar war.

Die Hochtemperaturversuche sind wegen des niedrigen Schmelzpunktes von Platin ($T_m \approx 1770$ °C) im Iridiumtiegel durchgeführt worden. Bei Anwesenheit von Sauerstoff oxidiert Iridium unter den gewählten Schmelzbedingungen. Ebenso wie die Anwendung von Unterdruck führt auch das verwendete Argon als Schutzgas zur Senkung des Sauerstoffpartialdruckes und damit zu einer Verschiebung der Löslichkeit von Wasser in der Schmelze. Deshalb kann man die verschiedenen Änderungen der OH-Konzentration bei Unterdruck und Normaldruck zwischen ABS und AFS nicht direkt miteinander vergleichen.

Die genannten Probleme bezüglich der Unterdruckversuche sowie technische Probleme bei den Hochtemperaturversuchen verhinderten eine bessere systematische Untersuchung des AFS. Für die Schmelzreihen A-C konnten jeweils auswertbare Daten für Unterdruckversuche bei 1500 °C sowie Hochtemperaturversuche bei 1800 °C und 1900 °C mit 1 h Haltezeit gewonnen werden. Stellvertretend für alle drei Serien ist die Änderung der Absorption der Proben der Serie A bei 2800 nm für unterschiedliche Versuchsparameter in Abb.5.9. dargestellt. Nach 30 min Haltezeit (Tab.5.7.) bei 1800 °C ist der OH-Verlust nur sehr gering, und auch nach 1 h Schmelzzeit sind lediglich 10 % OH entwichen.

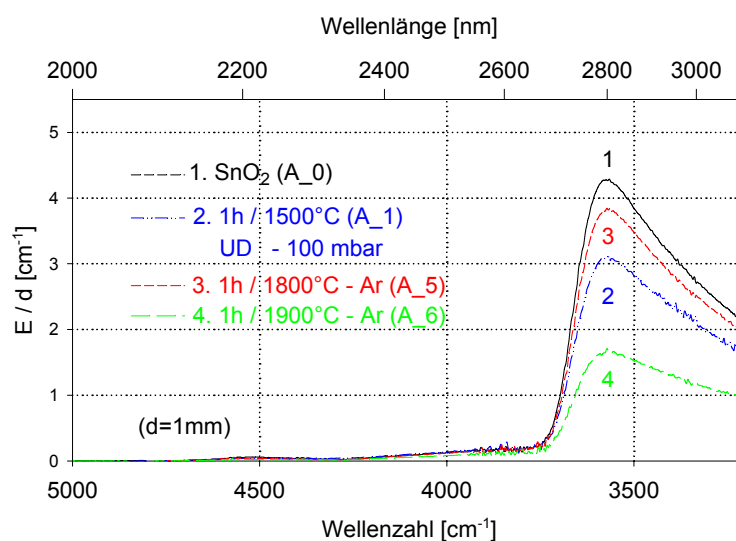


Abb.5.9. IR-Spektren der A-Serie mit SnO₂-Dotierung zur Bestimmung der OH-Konzentration in Abhängigkeit von der Temperatur [36]

Dagegen genügt eine Stunde Haltezeit bei 100 mbar bereits bei 1500 °C, um rund ein Drittel des OH abzugeben. Erst die Schmelze bei 1900 °C liefert eine deutliche Reduzierung der relativen OH-Konzentration auf rund 40 %.

Die Versuchsreihen zeigen generell den gleichen Trend. So beträgt, wie Abb.5.10. verdeutlicht, die Rest-OH-Konzentration der Unterdruckschmelzen einheitlich rund zwei Drittel von der Ausgangskonzentration. Eine gleichmäßige Senkung der OH-Konzentration um etwa 10 % ist auch für die 1800 °C-Schmelzen nach einer Stunde Haltezeit aus Tab.5.7. ablesbar. Übereinstimmend mit den Daten der Ausgangsgläser ist für die ausgewerteten Versuchsparameter keine Variation des Entgasungsmechanismus in Abhängigkeit von der Wahl der Zinnzusätze erkennbar. Hinsichtlich der Reduzierung der OH-Konzentration bildet der 1900-°C-Versuch der C-Serie eine Ausnahme. Mit etwa 90 % verblieb eine sehr hohe relative Rest-OH-Konzentration gegenüber rund 40 % in den Proben der Serien A und B. Es ist nicht zu erklären, warum die hohe Restgaskonzentration durch den Zusatz von SnO des ansonsten mit identischen Rohstoffen vorgeschmolzenen Glases hervorgerufen werden sollte.

Alle drei bei 1900 °C geschmolzenen Glasproben waren blasenfrei. Diese sehr gut geläuterten Proben zeigen, daß die OH-Konzentration kein gut geeignetes Läuterkriterium ist.

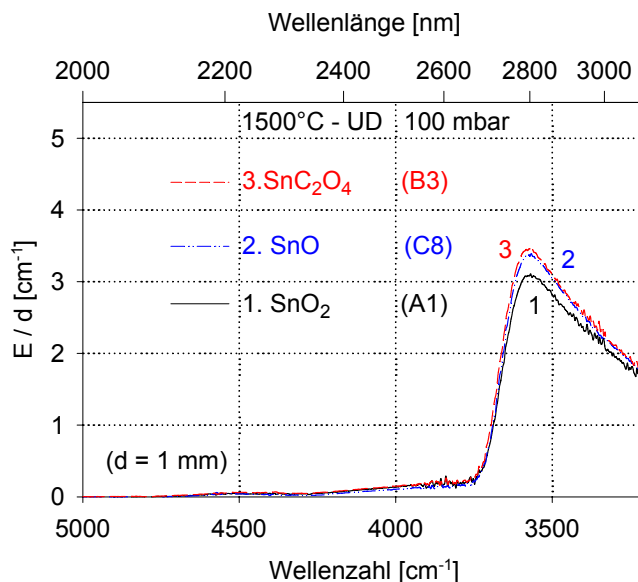


Abb.5.10. IR-Spektren der Proben der Unterdruckversuche (UD) bei 1500 °C für verschiedene Zinn-Zusätze [36]

Der Einfluß der Zeit ist in diesen Versuchsreihen nur unzureichend zu untersuchen gewesen. Die Versuche bei 1800 °C der Serien A und B mit verschiedenen

Haltezeiten können nur mögliche Tendenzen widerspiegeln, jedoch keine gesicherten Erkenntnisse liefern. Nach 15 min Haltezeit (B_4) bleibt die OH-Konzentration noch nahezu unverändert, während nach 30 min (A_4) eine Reduzierung um 5 % und nach einer Stunde um etwa 10 % (A_5, B_5) erreicht werden konnte. Diese Ergebnisse würden den zu erwartenden Trend beschreiben, daß mit zunehmender Haltezeit die OH-Konzentration verringert wird. Geht man von der Annahme aus, daß mit steigender Temperatur die Löslichkeit von Wasser in Schmelzen abnimmt [42] und betrachtet sich gleichzeitig die Werte der Versuche bei 1900 °C (A_6, B_6), so ist zu vermuten, daß die gemessenen OH-Konzentrationen der Experimente bei 1800 °C noch weit von der Gleichgewichtskonzentration entfernt sind. Durch die sich erhöhende Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserdampf mit steigender Temperatur [41], verursacht durch eine deutliche wachsende Mobilität bei sinkender Viskosität, läßt sich die auffallend starke Reduzierung der OH-Konzentration für kurze Haltezeiten erst ab Temperaturen über 1800 °C erklären.

Tab.5.7. Relative OH-Konzentrationen der AFS-Schmelzproben bezogen auf die Ausgangsgläser mit den verschiedenen Sn-Dotierungen

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	Tiegel	[OH] in [%]
Sn-IV-Oxid (A)					
Ausg.-glas (A_0)	-	-	-	-	100
A_1	1500	100	45	Kieselglas	70
A_4	1800	1000	30	Ir / Ar	95
A_5	1800	1000	60	Ir / Ar	90
A_6	1900	1000	60	Ir / Ar	40
Sn-II-Oxalat (B)					
Ausg.-glas (B_0)	-	-	-	-	100
B_3	1500	100	50	Kieselglas	64
B_4	1800	1000	15	Ir / Ar	100
B_5	1800	1000	60	Ir / Ar	88
B_6	1900	1000	60	Ir / Ar	36
Sn-II-Oxid HAT					
Ausg.-glas (C_0)	-	-	-	-	100
C_2	1800	1000	60	Ir / Ar	92
C_3	1900	1000	60	Ir / Ar	88
C_8	1500	100	60	Kieselglas	67
Sn-IV-Oxid (D)					
Ausg.-glas (D_0)	-	-	-	-	100
D_2	1700	1000	60	Ir / Ar	100
D_3	1700	1000	120	Ir / Ar	93
D_4	1700	1000	240	Ir / Ar	89
D_5	1700	1000	480	Ir / Ar	56
D_6	1700	100	60	Ir / Ar	45

Die unbefriedigenden Ergebnisse der 1800 °C-Versuche gaben Anlaß zur Durchführung einer weiteren Schmelzserie mit dem Repro-Glasblock (D-Serie) bei einer technologisch einfacher realisierbaren Temperatur von 1700 °C, um den kinetischen Einfluß auf die Entgasung besser charakterisieren zu können.

Bei 1700 °C wurden Schmelzversuche mit Haltezeiten von 1 h-8 h durchgeführt. Die relativen OH-Konzentrationen, die aus den Absorptionsspektren (Abb.5.11.) entnommen worden sind, stehen in Tab.5.7.

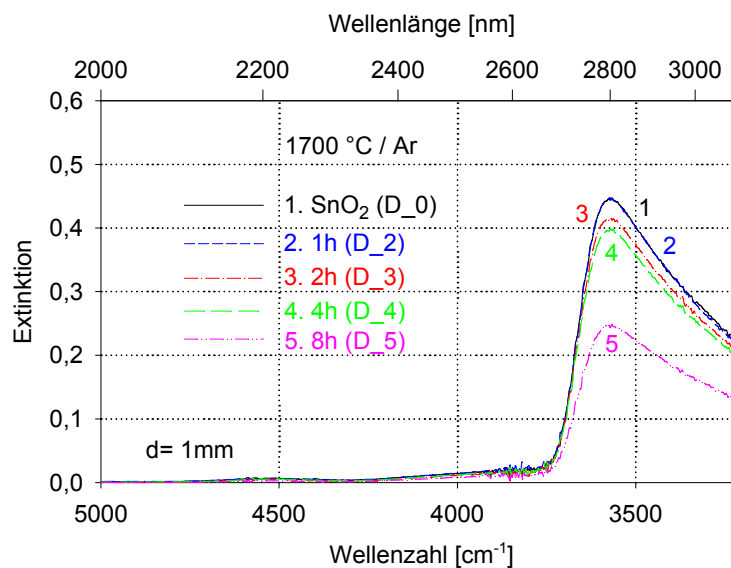


Abb.5.11. IR-Spektren zur Langzeitversuchsreihe (D-Serie) von 1 h-8 h Haltezeit bei 1700 °C unter Normaldruck mit Argon [36]

Trägt man die E / d -Werte der Absorptionsspektren als Maß für die OH-Konzentration über der Zeit auf (Abb.5.12.), so erkennt man eine stetige Abnahme der OH-Konzentration mit der Zeit, wie es die spektroskopisch ermittelten Werte der Versuche bei 1800 °C bereits vermuten ließen. Nach Ehart [36] ist eine logarithmische Abnahme der OH-Konzentration im untersuchten Zeitintervall denkbar. Andere Fits oder Kombinationen verschiedener Fitfunktionen erscheinen möglich, zumal der Betrag des Anstiegs der Fitfunktion in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration mit der Zeit wieder kleiner werden muß (siehe auch Abb.5.3. für ABS).

Die gefundene Kurve deutet auf eine lange Aktivierungszeit hin, bis das chemisch gebundene OH im Netzwerk mobilisiert wird, ehe es dann relativ schnell die Schmelze verläßt. Die Meßwertdichte reicht jedoch bei weitem nicht aus, um eine verlässliche Aussage zur Abhängigkeit der OH-Konzentration von der Zeit zu machen. So ist beispielsweise auch ein annähernd linearer Zusammenhang für bestimmte Zeitintervalle nicht auszuschließen.

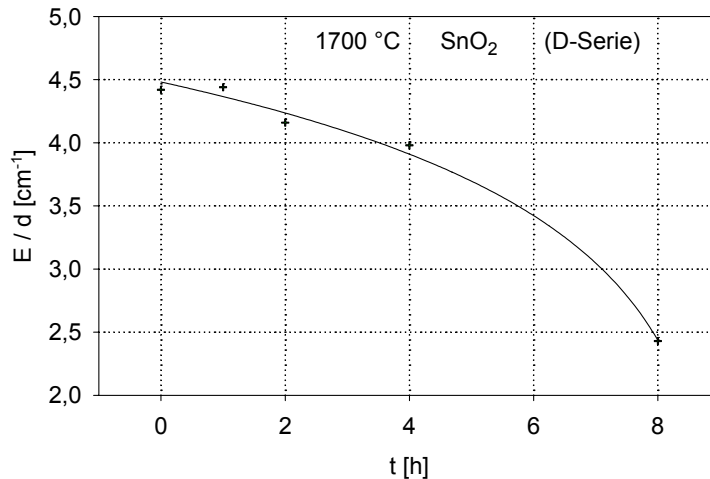


Abb.5.12. Abhängigkeit der OH-Konzentration von der Versuchszeit bei 1700 °C (D-Serie) [36]

Von primärem Interesse blieb aber immer das Verhalten der Schmelzen bei Unterdruck, insbesondere auch bei höheren Temperaturen. Erst als alle Versuchsreihen abgeschlossen waren, konnte das Risiko eines Vakuumversuches im Iridiumtiegel eingegangen werden. Mit der Schmelzanlage ist es nicht möglich, gleichzeitig mit Schutzgas zu spülen und bei Unterdruck zu schmelzen. Zwar kann zunächst die Apparatur mit Schutzgas gespült muß aber anschließend zur Nutzung der Vakuumfunktion neu gestartet werden. Bei diesem Vorgang ist ein Eintrag von Sauerstoff nicht auszuschließen, der eine Oxidation des Iridiumtiegels und schlimmstenfalls dessen Zerstörung verursachen kann. Die D-Serie wurde also mit einem Unterdruckversuch (D_6) bei 1700 °C mit 1 h Haltezeit komplettiert. Bereits nach 1 h Haltezeit konnte die OH-Konzentration (45 % Rest-OH; Tab.5.7.) deutlich stärker reduziert werden, als nach 8 h Schmelzzeit unter Normaldruck bei gleicher Schmelztemperatur, blieb jedoch etwas höher als unter Normaldruck bei 1900 °C. Offensichtlich kann durch eine unterdruckbedingte stärkere Abnahme der Löslichkeit nach Formel (2.12) eine höhere Mobilität und damit eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit von OH erreicht werden.

Die niedrige Viskosität bei 1700 °C erklärt wiederum eine schnellere Diffusion gegenüber der bei 1500 °C, was eine höhere relative OH-Konzentration bei 1500 °C (etwa 65 %) erklären kann. Die OH-Konzentrationen der Proben geben keinen Hinweis darauf, daß die erhöhte CO₂-Entgasung aus Schmelzen mit Zinnoxalat-Zusatz einen Einfluß auf die Entweichung von OH aus der Schmelze hat. Aus den Ergebnissen kann angenommen werden, daß sich die ermittelten OH-Konzentrationen nicht in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration befinden.

5.2.2. Redoxverhalten von $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$

Zinnverbindungen sind als Hochtemperaturläutermittel bekannt, weshalb es dem AFS als Modellglas für ein bei hohen Temperaturen geläutertes Industrieglas zugesetzt wurde.

Neben der bereits untersuchten Verschiebung des $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ -Redoxgleichgewichtes in verschiedenen Modellgläsern bis 2000 °C [36] ist die Änderung des Redoxzustandes von Zinn unter Anwendung von Unterdruck von Interesse. Die zur Interpretation verwendeten Daten wurden von den Autoren aus [36] ausgewertet.

In der Abb.5.13. ist ein exemplarischer Fit für die S-P-Elektronenübergänge des Sn^{2+} für ein 0,2 mm dicke polierte Platte auf 1 cm Dicke normiert dargestellt. Ist die Schichtdicke größer, verschiebt sich die UV-Kante, weshalb nur an dieser gemessen werden kann. Die so hervorgerufene geringere Genauigkeit macht eine Messung bei mehreren Schichtdicken notwendig [36].

Die so ermittelten Sn^{2+} -Konzentrationen mit einem Fehler von 3 %-5 % sind in Tab.5.8. aufgelistet.

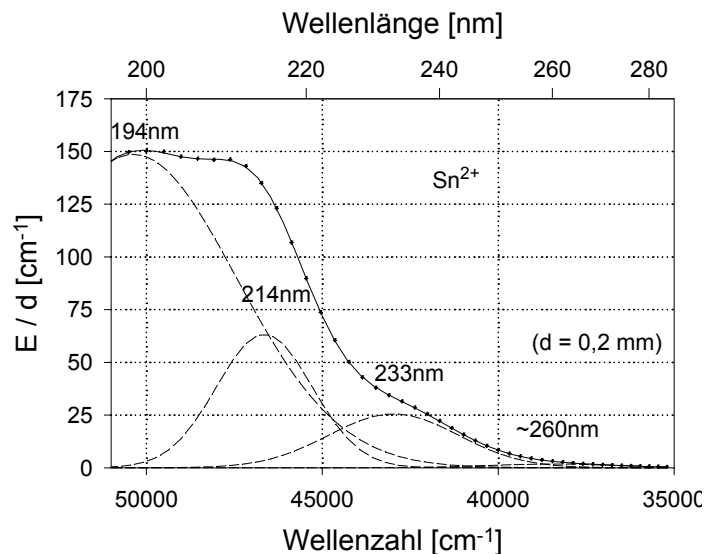


Abb.5.13. Exemplarischer Fit für Sn^{2+} eines experimentellen Absorptionsspektrums von AFS [36]

Die beiden mit Sn^{IV} (SnO_2) dotierten Ausgangsgläser enthalten 28 % Sn^{2+} , während in den mit Sn^{II} dotierten Gläsern noch 32 % bzw. 36 % Sn^{2+} verblieben sind. Die Werte wurden durch Mößbauer-Spektroskopie und OAS ermittelt. Daraus ist eine Gleichgewichtskonzentration von etwa 30 % Sn^{2+} bei 1650 °C anzunehmen. Ähnliche Sn^{2+} -Konzentrationen konnten mittels SWV bei 1400 °C in vergleichbaren BC-Gläsern (27 % und 33 %) bestimmt werden [46].

Wie bereits im Abschnitt 5.2.1. erwähnt, war eine systematische Untersuchung mit Mehrfachwiederholungen nicht möglich. Einige Trends sind aus den gewonnenen Meßdaten dennoch ableitbar. So ist in Abb.5.14. die Änderung der relativen Sn²⁺-Konzentration bei 1800 °C in Abhängigkeit von der Versuchszeit durch Verschiebung der UV-Absorptionskannte dargestellt. Mit steigender Versuchszeit verschiebt sich diese in den Serien A und B zum längerwelligen Bereich sowohl für die 0,2-mm-Proben als auch für die 1-mm-Proben, das heißt die Sn²⁺-Konzentration steigt. Bereits nach nur 15 min Haltezeit beträgt die Verschiebung 14 %, von 36 % auf 50 % Sn²⁺ (B_4). Die gleiche Verschiebung ist in Serie A (A_4) nach einer halben Stunde erreicht (auf 42 % Sn²⁺).

Tab.5.8. Sn²⁺-Konzentrationen der Vorschmelzen und der AFS-Schmelzproben in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Zeit und Dotierung

Versuch	Temperatur [°C]	Enddruck [mbar]	Haltezeit [min]	Tiegel	Sn ²⁺ in [%]
Sn-IV-Oxid (A)					
Ausg.-glas (A_0)	-	-	-	-	28
A_1	1500	100	45	Kieselglas	40-45
A_4	1800	1000	30	Ir / Ar	42
A_5	1800	1000	60	Ir / Ar	55
A_6	1900	1000	60	Ir / Ar	100
Sn-II-Oxalat (B)					
Ausg.-glas (B_0)	-	-	-	-	36
B_3	1500	100	50	Kieselglas	40-45
B_4	1800	1000	15	Ir / Ar	50
B_5	1800	1000	60	Ir / Ar	55
B_6	1900	1000	60	Ir / Ar	100
Sn-II-Oxid HAT					
Ausg.-glas (C_0)	-	-	-	-	32
C_2	1800	1000	60	Ir / Ar	50
C_3	1900	1000	60	Ir / Ar	100
C_8	1500	100	60	Kieselglas	40-45
Sn-IV-Oxid (D)					
Ausg.-glas (D_0)	-	-	-	-	28
D_2	1700	1000	60	Ir / Ar	40
D_3	1700	1000	120	Ir / Ar	60
D_4	1700	1000	240	Ir / Ar	70
D_5	1700	1000	480	Ir / Ar	80
D_6	1700	100	60	Ir / Ar	65

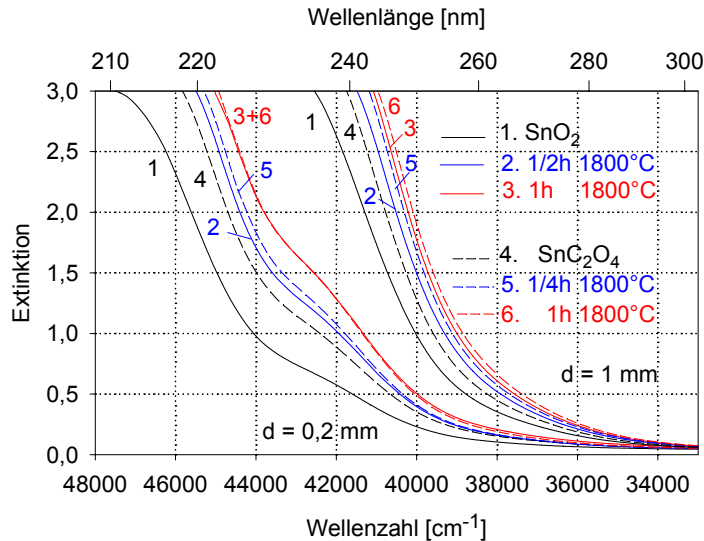


Abb.5.14. Absorptionsspektren der Ausgangsgläser und der Schmelzen bei 1800 °C der Serien A und B nach [36]

Nach jeweils 1 h Haltezeit haben sich die Meßwerte angenähert (Abb.5.15.). Im Rahmen der Meßgenauigkeit wurden für die Proben A-C identische Sn²⁺-Konzentrationen von 50 %-55 % bestimmt [36].

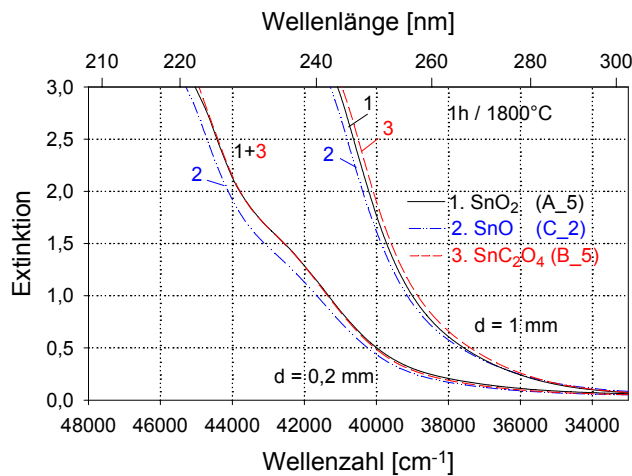


Abb.5.15. Absorptionsspektren der Schmelzen bei 1800 °C mit 1 h Haltezeit der Serien A, B und C [36]

Wie weit der eingefrorene Zustand vom Gleichgewichtszustand entfernt ist, läßt sich nach 1 h Versuchszeit nicht sagen.

Nach den Untersuchungen von Leister [8, 9] zu Vanadium und Eisen in silicatischen Gläsern wird bei 1800 °C ein Redoxverhältnis nahe dem Gleichgewichtszustand erst nach einigen Stunden erreicht. Aus diesen Arbeiten geht auch hervor, daß mit steigender Schmelztemperatur die Zeit bis zur Einstellung des Redoxgleichgewichtes sinkt. Sowohl durch die 1900-°C-Schmelzen aller drei Serien (Abb.5.16.), bei denen nach 1 h Haltezeit mit der Mößbauer-Spektroskopie nur noch Sn²⁺ gefunden werden

konnte [36], als auch durch die Langzeitversuchsreihe der D-Serie bei 1700 °C werden diese Ergebnisse bestätigt. Nach einer für 1650 °C bei etwa 30 % Sn²⁺ (an Luft) anzunehmenden Gleichgewichtskonzentration verschiebt sich die Sn²⁺-Konzentration nach 8 h Haltezeit unter Argon noch auf rund 80 % mit einem möglicherweise logarithmischen Anstieg (Abb.5.16.). Ehrhart [36] läßt aber offen, ob aufgrund des Meßfehlers der Gleichgewichtszustand bei 70 % liegt oder die 80 % Sn²⁺ tatsächlich erreicht werden. Wie Leister [9] bereits durch einen Wechsel von Luft- auf Argonatmosphäre für 1600 °C eine Verdopplung der Sn²⁺-Konzentration bestimmte, so ist auch hier bei 1700 °C eine deutliche Erhöhung der Sn²⁺-Konzentration von 45 % (nach Messungen von Naumann: SCHOTT [36]) an Luft auf 80 % unter Argon durch die Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks in der Argonatmosphäre zu beobachten. Der Sauerstoffpartialdruck bei Normaldruck unter Argonatmosphäre wird auf 0,05 bar [9] abgeschätzt, liegt also deutlich höher als bei den Unterdruckversuchen (0,021 bar), aber auch wesentlich niedriger als bei Normaldruck an Luft (0,21 bar).

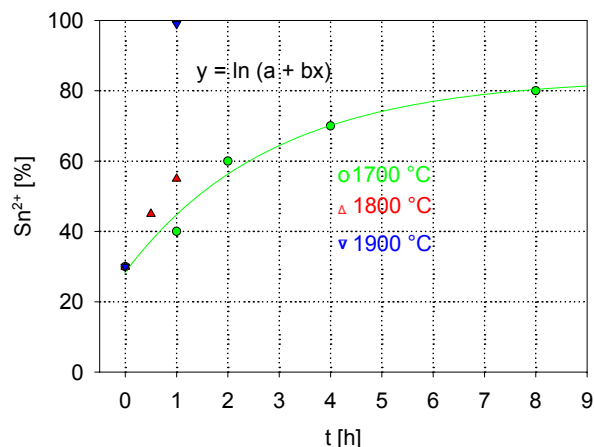


Abb.5.16. Abhängigkeit der Sn²⁺-Konzentration von der Versuchszeit bei 1700 °C (D-Serie) [36], möglicher Fit ist $[Sn^{2+}] = \ln(a + b \cdot t)$

In den Unterdruckversuchen ist bei nur 1500 °C nach 45 min-60 min bereits eine deutliche Verschiebung des Sn²⁺ / Sn⁴⁺-Redoxverhältnisses auf einheitlich 40 %-45 %. Ähnlich den Hochtemperaturversuchen bei 1800 °C kommt es auch bei 1500 °C und 100 mbar nach rund einer Stunde zu einer Konzentrationsangleichung. Die zu erwartende Verschiebung des Redoxgleichgewichtes mit zunehmender Temperatur in Richtung reduzierte Spezies (Sn²⁺) ist mit Hilfe des Unterdruckversuches der D-Serie bei 1700 °C belegbar. Nach 1 h erhöht sich gegenüber 1500 °C die Sn²⁺-Konzentration um über 20 % auf 65 %, der erst nach

einer Versuchzeit von über 4 h unter Normaldruck mit Argon erreicht wird. Bei diesem Versuch wird Argon als Schutzgas bei Unterdruck angewendet, sodaß es eine noch stärkere Senkung des Sauerstoffpartialdrucks gab, als beispielsweise bei den Unterdruckversuchen mit ABS. Das könnte Ursache für die extrem Verschiebung des $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ -Redoxverhältnisses in kurzer Zeit sein.

Nur für die Versuche bei 1900 °C kann man davon ausgehen, daß bereits das Redoxgleichgewicht erreicht werden konnte. Die Hochtemperaturversuche bestätigen frühere Ergebnisse [9], daß mit steigender Temperatur und sinkendem Sauerstoffpartialdruck ein schnellere Verschiebung des $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ -Verhältnisses zur reduzierten Spezies in der gleichen Zeit erreicht wird.

Analog zu der Berechnung der Sauerstofffreisetzung durch den Übergang von Fe^{3+} in Fe^{2+} im ABS im Abschnitt 5.1.2. ergibt sich für



bei 1900 °C und Normaldruck mit einem Umsatz von 70 % Zinn in Sn^{2+} eine Freigabe von rund 110 ml O_2 . Diese Gasmenge dürfte einen wesentlichen Beitrag zur Läuterung leisten.

5.2.3. Gegenüberstellung von Alkaliborosilicat (ABS) mit Eisendotierung und Alkalifreiem Alumoborosilicat (AFS) mit Zinndotierung

Es ist bereits hinlänglich bekannt und vielfach untersucht, daß die verschiedenen polyvalenten Ionen in ein und derselben Schmelze ganz unterschiedliches Redoxverhalten zeigen können [58, 59, 60]. So werden beispielsweise von Rüssel [61] anschaulich Unterschiede im Redoxverhalten von Arsen und Antimon in einer Natronsilicatschmelze mittels Square-Wave-Voltammetrie (SWV) herausgestellt. Andererseits kann auch dasselbe polyvalente Element in verschiedenen Glassystemen unterschiedlich reagieren. Nach Scholze [62] kann das $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Gleichgewicht als Indikator zur Bestimmung der Basizität dienen.

Neben den polyvalenten Ionen wurde zusätzlich noch das Glassystem variiert, weshalb eine quantitative Vergleichbarkeit der Resultate aus den Schmelzen des eisendotierten Alkaliborosilicates mit denen des zinndotierten Alumoborosilicates nicht möglich ist. Dennoch sollen Ähnlichkeiten und Unterschiede der Schmelzserien von ABS und AFS herausgestellt werden.

Die Absolutkonzentration an OH ist im AFS geringer als im ABS. Die Ursache dafür könnte einerseits in den Schmelzrohstoffen, andererseits auch in der steigenden Löslichkeit von Wasserdampf in Schmelzen mit wachsendem Alkaligehalt zu suchen sein. Generell ist festzustellen, daß sich die OH-Konzentration der Vorschmelzen erwartungsgemäß verringert. In beiden Glassystemen ist eine Abnahme der OH-Konzentration mit zunehmender Versuchszeit erkennbar.

Relativ gut lassen sich die Versuche bei 1800 °C im Iridiumtiegel vergleichen. Die relative OH-Konzentration ist im ABS nach 30 min und 1 h Haltezeit etwa 10 % niedriger als im AFS. Auch hier könnte der höhere Gesamtgasgehalt gelöster Gase im ABS eine wichtige Rolle spielen. Einen direkten Vergleich zu den bei 1900 °C mit AFS durchgeführten Versuchen mit dem ABS gibt es nicht, jedoch konnte nur im AFS durch Anwendung sehr hoher Temperaturen bei Normaldruck eine sehr deutliche Erniedrigung der OH-Konzentration erreicht werden. Die Rest-OH-Konzentration der Schmelzen mit ABS bei Normaldruck und 1 h Haltezeit lag unabhängig von der Schmelztemperatur von 1400 °C-1800 °C bei 80 %-85 %.

Die Verringerung des Schmelzatemosphärendruckes bewirkt bei allen Experimenten eine Senkung der OH-Konzentration gegenüber Normaldruckversuchen mit ansonsten gleichen Versuchsbedingungen. Dieses Ergebnis ist nach den Vorbetrachtungen zu erwarten gewesen. Die Erhöhung der Schmelztemperatur von 1500 °C auf 1700 °C führte bei Anwendung von Unterdruck bei AFS zu einer deutlichen Erniedrigung um 20 % OH, während die OH-Konzentration der Unterdruckschmelzen mit ABS bei 1500 °C sogar größer blieb als bei 1400 °C.

Es muß davon ausgegangen werden, daß sich alle nach den Experimenten eingefrorenen OH-Konzentrationen nicht in der Nähe der Gleichgewichtskonzentration der zugehörigen Versuchsparameter befunden haben.

Noch schwieriger als die Gegenüberstellung des Verhaltens von OH in verschiedenen Glassystemen mit nicht immer vergleichbaren Versuchsparametern ist die Herausstellung von Gemeinsamkeiten und Unterschieden im Redoxverhalten verschiedener polyvalenter Elemente (Zinn und Eisen), die in jeweils verschiedenen Glassystemen eingesetzt wurden.

Gegenüber den Vorschmelzen verschiebt sich bei allen Proben das Redoxverhältnis in Richtung reduzierte Spezies, also von Sn^{4+} zu Sn^{2+} und von Fe^{3+} zu Fe^{2+} .

Im Temperaturbereich von 1400 °C-1500 °C beträgt die Erhöhung der Fe^{2+} -Konzentration unabhängig vom Schmelzatemosphärendruck, der Haltezeit und dem

Tiegelmaterial maximal 2,5 % (absolut), wobei keine Abhängigkeit zwischen der Verschiebungsrates und den Versuchsparametern zu erkennen ist. Erst bei 1800 °C unter Argonatmosphäre verschiebt sich das Redoxgleichgewicht deutlich in Richtung Fe^{2+} , und zwar mit steigender Versuchszeit (13 % absolut nach 1 h Haltezeit). Dieses Ergebnis ist auch thermodynamisch zu erwarten gewesen. Die Verschiebung des Redoxverhältnisses mit zunehmender Haltezeit konnte ähnlich für Zinn in Richtung Sn^{2+} im AFS mit Hilfe der Versuche bei 1700 °C und 1800 °C nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den Unterdruckversuchen mit ABS gelang mit den Schmelzen von AFS sowohl durch Temperaturerhöhung als auch durch Anwendung von Unterdruck eine signifikante Erhöhung des Anteils der reduzierten Spezies, also des Sn^{2+} . Mit steigender Schmelztemperatur bei Unterdruck erhöht sich ebenfalls die Sn^{2+} -Konzentration, was im beobachteten Temperaturbereich für ABS mit Eisen nicht nachweisbar war. Betrachtet man die 1800-°C-Versuche mit ABS, so deutet sich an, daß sich mit steigender Temperatur die Einstellzeit für das Redoxgleichgewicht verringert, wie es die Versuche mit AFS belegen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß im untersuchten Prozeßfenster (1400 °C-1500 °C, 100 mbar-1000 mbar und maximal 4 h Haltezeit) beim ABS die Änderung der OH-Konzentration wesentlich stärker von der Variation des Schmelzatmosphärendruckes und der Haltezeit als von der Schmelztemperatur beeinflußt wird. Im Gegensatz dazu führt eine starke Temperaturänderung zu einer deutlichen Verschiebung des $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Redoxgleichgewichtes, während die Senkung des Schmelzatmosphärendruckes nur eine geringe absolute Erhöhung der Fe^{2+} -Konzentration bewirkte.

Eine deutliche Drucksenkung (Faktor 10) ruft im AFS ebenso eine starke Verringerung der OH-Konzentration hervor, wie das Schmelzen unter sehr hohen Temperaturen (1900 °C), wobei jedoch das SnO -dotierte Glas hinsichtlich der hohen Temperatur eine Ausnahme bildet. Die maximale Verschiebung des Redoxgleichgewichtes von Zinn unter Argonatmosphäre, also bereits reduziertem Sauerstoffpartialdruck, ist beim Schmelzen mit sehr hohen Temperaturen möglich. Aber auch die Senkung des Schmelzatmosphärendruckes liefert eine deutliche Änderung des $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ -Redoxverhältnisses.

5.3. Auswertung der Videodokumentation

Zur Beurteilung des Läuterzustandes eines Glases ist die Abschätzung des Blasengehaltes notwendig. Einfachste Möglichkeit ist die visuelle Begutachtung einer Probe. Das Blasenvolumen kann auch mit der Bildanalyse oder anderen optischen Methoden näherungsweise bestimmt werden. Um die Ursachen für den jeweiligen Blasenanteil im Glas beurteilen zu können, ist eine fortlaufende Beobachtung eines Experimentes vorteilhaft. Eine realitätsnahe Rekonstruktion eines Versuches ist durch eine Videoaufzeichnung möglich und ergänzt schriftliche Bemerkungen zum Versuch. Deshalb wurde eine Videokamera installiert, mit der ab dem Versuch F_C_27 alle Experimente dokumentiert werden konnten.

Die Videoanalyse erlaubt eine Darstellung der charakteristischen Versuchsabläufe wie Blasenwachstum, Blasenanstieg, Blasenplatzen, Schaumbildung und -zerstörung sowie Verdampfung. Abhängig von den Versuchsparametern, dem Glassystem und den Tiegelmaterialien läßt sich so ein spezifisches Entgasungsverhalten herausstellen.

Zur Einschätzung der Blasenverteilung im Gußblock wurde ein Farbversuch (F_C_25) durchgeführt. In einen zylinderförmigen Glasblock ist Kobaltoxidpulver in zwei darin vorgebohrte Löcher eingesetzt worden. Anschließend wurde der Glasblock in der Hochfrequenzanlage bis zum Einschmelzen auf 1400 °C aufgeheizt und danach sofort abgeschleudert. Die durch Kobaltoxid dunkel gefärbte Spur (Abb.5.17.) im Gußblock verläuft gerade, sodaß keine Verwirbelung der Blasen beim Schleuderguß zu vermuten ist.



Abb.5.17. Visualisierung des Strömungsverhaltens der Schmelzen beim Schleudergußverfahren im Farbversuch (F_C_25)

Einen wesentlichen Einfluß auf das Entgasungsverhalten von Schmelzen beim Läuterprozeß hat die Schaumbildung. Schaum kann als Flüssigkeit mit einer sehr großen Oberfläche aufgefaßt werden, in dem große Gasblasen eingeschlossen sind. Ein Schaumteppich ist im allgemeinen unerwünscht und wirkt sich negativ auf den Läutervorgang aus [63]. Ein nicht beherrschter Schaumteppich führt zu einem veränderlichen Wärmeeintrag in die Schmelze [64], wie es sich auch bei den eigenen Versuchen in Form von Temperatursprüngen um bis zu 50 K zeigte. Speziell für industriell betriebene Schmelzwannen ist zu beachten, daß Schaum infolge der Wärmeisolierung eine Temperaturerhöhung im Ofenraum erforderlich macht, was wiederum die Lebensdauer der Schmelzwannen verringern kann. Neben der geringeren Effektivität spielt auch der höhere Energiekostenaufwand eine wesentliche Rolle. Ein wichtiger Einflußfaktor für die Stabilität des Schaums ist die Lamellendicke, die letztendlich zeitbestimmender Parameter für das Aufreißen der Schaumdecke als Indikator für die Schaumstabilität ist [64]. Um den Schaum entscheidend kontrollieren zu können, wird hier die Viskositätserniedrigung der Schaumlamellen in Betracht gezogen.

Untersuchungen zum Gaseinblasen in Schmelzen als Variante der physikalischen Läuterung ergaben, daß die Schaumhöhe mit zunehmender Einblasgeschwindigkeit wächst, aber auch die durchschnittliche Größe der Einzelblasen zunimmt [65]. Die Korrelation zu Schaummodellen bezüglich der Schaumbildung und der Schaumhöhe mit der Zeit sind sehr gut. Der Schaumabbau nach Abbruch des Einblasens erfolgte jedoch viel schneller, als im Modell vorausgesagt, das von einer linearen Schaumhöhenenkung ausgeht [65].

Schaum bildet sich dann, wenn weniger Blasen platzen, als neue Blasen die Oberfläche erreichen. Ist die Auftriebskraft größer als die Adhäsionskraft, d.h. ist

$$(\rho_l - \rho_g) \cdot g \cdot V > \sigma \cdot r \quad (5.3)$$

mit der Dichtedifferenz $(\rho_l - \rho_g)$ zwischen Schmelze und Gas, der Erdbeschleunigung g , dem Volumen V und Radius r der Blase sowie Oberflächenspannung σ zwischen beiden Phasen, so löst sich eine Blase von ihrem Entstehungsort und steigt auf [66]. Die Aufstiegs geschwindigkeit wird vom Blasenradius und der Viskosität der Schmelze bestimmt. Bei einer Schmelztemperatur von 1400 °C kann für ABS ($\eta = 100 \text{ dPa}\cdot\text{s}$, $\rho = 2,34 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) mit $\eta / \rho = 0,042 \text{ m}^2 / \text{s}$ die Formel nach Stokes angewendet werden. Danach besitzt eine 5 mm große Blase eine Aufstiegs geschwindigkeit von rund 11,4 cm / min. Einen konstanten Blasendurchmesser

vorausgesetzt, benötigt eine solche Blase in einem konvektionsfreien Versuchstiegel mit einer Füllhöhe von 5 cm etwa 26 s vom Tiegelboden bis zur Oberfläche.

Die tatsächliche Aufstiegszeit der Blasen konnte nicht gemessen werden, da der Zeitpunkt des Verlassens des Tiegelbodens der Blasen nicht bestimmbar war oder die Sicht im Tiegel nicht bis zum Boden reichte.

Beispielhaft für die Schaumentwicklung sei ein Versuch mit ABS beschrieben. Im Verlauf eines Standardversuches kommt es infolge der Druckerniedrigung zum Blasenwachstum und damit zum beschleunigten Blasenanstieg, infolgedessen mehr Blasen die Oberfläche erreichen als platzen. Das führt zur Bildung eines Blasenteppichs, der meistens bei Erreichen von 400 mbar eine geschlossene Decke bildet (Abb.5.18.). Die Bildung des Blasenteppichs begünstigen dabei die vielen Feinblasen, die an den beim Einschmelzen entstehenden Schlieren erscheinen.

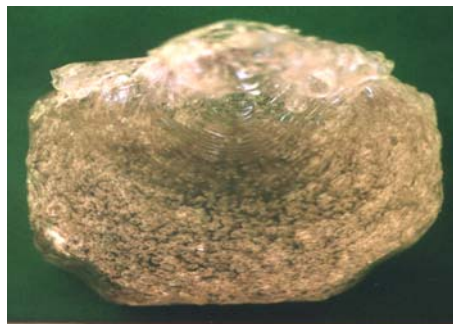


Abb.5.18. Gußblock eines bei 400 mbar eingefrorenen Blasenteppichs (F_C_8)

Bei weiterer Drucksenkung vergrößern sich die Blasen noch stärker, was zu einem Anheben des Blasenteppichs führt. Die maximale Schaumhöhe ist bei einer Drucksenkung auf 300 mbar erreicht. Danach sind einige Blasen bereits so groß, daß die Lamellen im Schaum zu dünn werden und aufbrechen. An einigen Stellen reißt der Schaum auf und wird bereits in dieser Versuchsphase abgebaut.

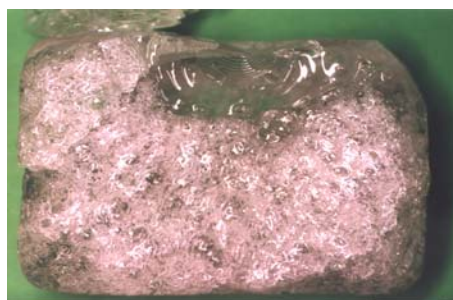


Abb.5.19. Gußblock eines bei 100 mbar eingefrorenen Schaumes (F_C_13)

Bis zur Senkung des Druckes auf 100 mbar steigen ständig neue Blasen mit immer wachsender Geschwindigkeit auf. Deshalb ist bei 100 mbar eine maximale Blasigkeit in der Schmelze erreicht (F_C_13, Abb.5.19.).

Der initial gebildete sphärische Schaum geht mit Beginn der Haltezeit allmählich in einen polyedrischen Schaum über, der mit Rückgang der Entgasungsintensität langsam wieder aufgelöst wird, da er aufgrund der großen Oberfläche thermodynamisch nicht stabil ist (Abb.5.20.).

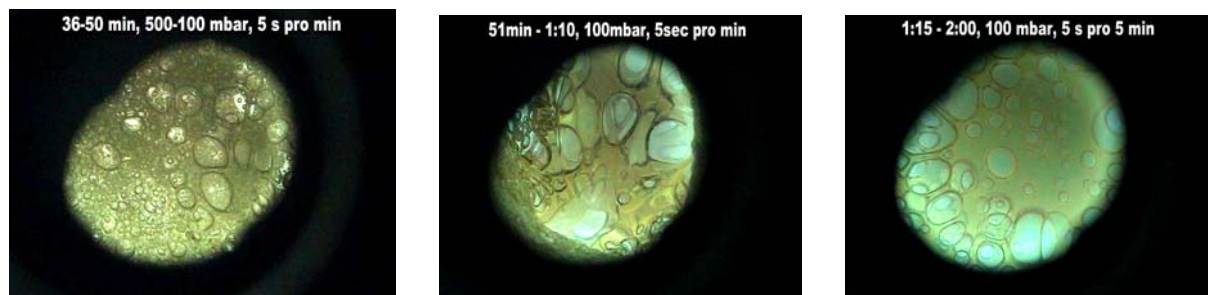


Abb.5.20. Verschiedene Stadien der Entgasung bei einem Standardversuch (1400 °C)

a) 100 mbar erreicht,
sphärischer Schaum

b) 100 mbar + 10 min,
Übergang zum polyedrischen
Schaum

c) 100 mbar + 30 min,
Auflösung des Schaums

Die Vergleichsversuche, die in der Hochfrequenzanlage unter Normaldruck durchgeführt wurden (z.B. F_C_39), zeigten keine Schaumbildung. Am Ende der Vergleichsversuche der D-Serie (Superkanthalofen) unter Normaldruck sind noch viele sehr kleine Blasen in den Proben enthalten (Abb.5.21.).

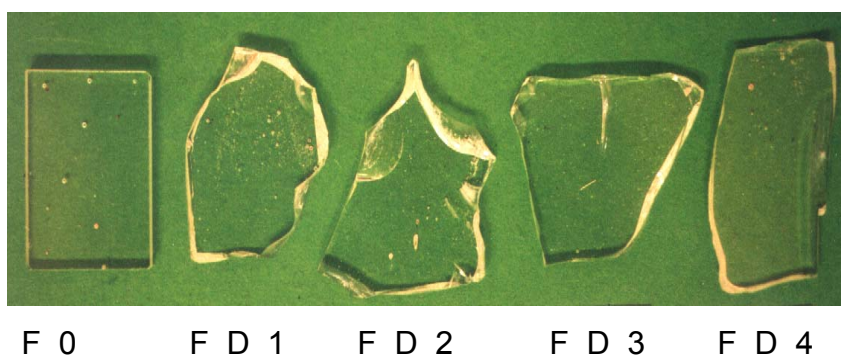


Abb.5.21. Polierte Proben (2 mm) der Serie D, unter Normaldruck geschmolzen

In den Unterdruckversuchen mit AFS beginnt die Schaumbildung erst bei Drücken unter 160 mbar. Vermutlich ist dies auf die geringere OH-Konzentration (vgl. Abb.5.2. und Abb.5.8.) und die kleinere Blasengröße im Ausgangsglas zurückzuführen. Eine

niedrigere zur Verfügung stehende Menge an OH bewirkt vermutlich auch ein langsames Blasenwachstum, weshalb die Blasen im Durchschnitt kleiner sind als im ABS, wenn diese die Oberfläche erreichen. In den Experimenten vermittelt der visuelle Eindruck generell eine höhere Viskosität für AFS bei gleicher Schmelztemperatur, was die Viskositätsmessungen aber nicht bestätigten (Abb.3.1.). Dieser Effekt wird möglicherweise durch die geringere Beweglichkeit der kleineren Blasen im AFS hervorgerufen.

Es wird diskutiert, daß oft polyedrischer Schaum aus sphärischem Schaum hervorgeht, falls die flüssige Phase einen metastabilen Film bildet, der über einen längeren Zeitraum bestehen bleibt. Bei sehr niedriger Viskosität ist auch eine sofortige Bildung von polyedrischem Schaum möglich, während bei hoher Viskosität auch ein relativ stabiler sphärischer Schaum resultieren kann [66]. In der Literatur sind beide Schaumarten bereits seit längerem beschrieben [67].

5.3.1. Vergleich von ABS und AFS

Das unterschiedliche Entgasungsverhalten von ABS und AFS soll anhand je eines Hochtemperatur- und eines Unterdruckversuches beschrieben werden. In den Tabellen 5.9. und 5.10. sind Unterschiede und Gemeinsamkeiten gegenübergestellt.

Tab.5.9. Vergleich zweier Versuche der beiden Glassysteme bei 1400 °C bzw. 1500 °C und Unterdruck (100 mbar) im Kieselglastiegel

	Alkaliborosilicat ABS (F_C_29)	Alumoborosilicat AFS (B_3)
Ausgangsblasengehalt	hoch	niedriger
Blasenteppich	ab 400 mbar	ab 130 mbar
Entgasung	sehr stark	nur wenige min stark
Dauer der Entgasung	bis 15 – 20 min Haltezeit	bis zum Versuchsende, aber sehr langsam
Verdampfung	stark	gering
Restblasengehalt	gering	hoch
OH – Konzentration	mit rund 70 % relativ hoch	

Bei den Unterdruckversuchen ist einerseits der Ausgangsblasengehalt im ABS deutlich höher und die Blasen sind größer, wodurch die Bildung des Blasenteppichs bei 400 mbar gegenüber 130 mbar im AFS erklärt werden kann, andererseits ist der Restblasengehalt (vgl. Abb.5.22., 5.25.) in der AFS-Probe wesentlich höher.

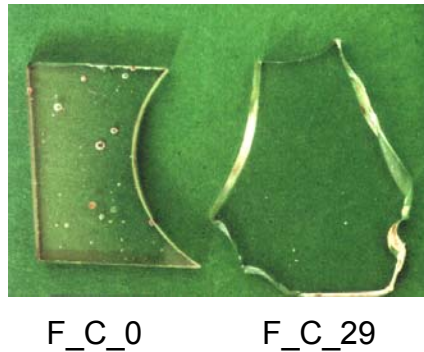


Abb.5.22. Polierte Proben (2 mm), Ausgangsglas und Unterdruckversuch F_C_29 im Kieselglastiegel (1400 °C, 100 mbar + 1 h)

Die Verdampfung an der Oberfläche ist beim alkalihaltigen ABS erwartungsgemäß höher als beim AFS. In beiden Glassystemen verbleibt nach Anwendung von Unterdruck im Kieselglastiegel eine relativ hohe Rest-OH-Konzentration. Zwar findet bei dem Versuch mit AFS bis zum Ende eine Entgasung statt, die aber verglichen mit ABS verhältnismäßig träge ist. Insgesamt ist die Entgasungsrate in diesem mit Oxalat dotierten Glas aufgrund der stärkeren CO₂-Entwicklung höher als in den anderen AFS-Schmelzen. Die heftigere aber kürzere Entgasung im ABS führt letztlich zur gleichen relativen Rest-OH-Konzentration.

Im Gegensatz zu den Unterdruckversuchen entsteht bei 1800 °C unter Normaldruck kein Blasenteppich. Die Entgasung im Hochtemperaturbereich ist genauso heftig wie bei niedrigeren Temperaturen mit Unterdruck, aber die niedrige Viskosität verhindert bei 1800 °C längere Verweilzeiten, und die meisten Blasen platzen direkt nach Erreichen der Schmelzoberfläche. Trotz der kurzzeitigen, heftigen Entgasung bleibt die OH-Konzentration mit jeweils rund 90 % sehr hoch. Eine Erklärung könnte sein, daß die bereits vorhandenen Blasen, die hauptsächlich Sauerstoff enthalten, zu schnell aufsteigen, um noch größere Mengen an Wasser aufzunehmen. Während die höhere Wasserlöslichkeit bei höheren Temperaturen dem Entweichen von Wasser entgegenwirkt, ist die Entgasung von Sauerstoff durch dessen Freisetzung bei der Redoxreaktion der polyvalenten Ionen begünstigt. Wie bei den Unterdruckversuchen ist auch nach dem Schmelzen bei hohen Temperaturen der Restblasengehalt im AFS höher. Die im ABS bereits bei 1700 °C, also bei 100 K weniger, einsetzende starke Entgasung vermittelt wiederum eine experimentell nicht bestätigte geringere Viskosität als im AFS. Die bei niedrigeren Temperaturen einsetzende starke Entgasung des ABS gegenüber AFS spiegelt sich durch den höheren

Komponenten enthalten. Der Blasendurchmesser verringert sich dabei um den Faktor 2,5 bis 3. Betrachtet man das System bei konstanter Temperatur, wobei die reproduzierbaren Temperaturschwankungen von 20 K beim Belüften und Evakuieren vernachlässigt werden, so führt eine Druckerhöhung auf das 10fache zu einem 10tel des Ausgangsblasenvolumens. Der Blasenradius müßte sich demnach annähernd halbieren. Durch den Druckwechsel allein kann die Verkleinerung des Blasenradius beim Belüften nicht erklärt werden. Einerseits steigt nach dem Henrysche Gesetz bzw. Formel (2.12) mit wachsendem Partialdruck die Löslichkeit von Gasen in der Schmelze an. Andererseits bewirkt das Belüften des Ofenraums ein Schrumpfen der Blasen. Dadurch steigt bei konstanter Gasmenge in der Blase die Konzentration der einzelnen Komponenten und somit die Konzentrationsdifferenz zwischen Gasen in der Blase und den gelösten Gasen in der Schmelze. Beide Fakten stellen Triebkräfte für Diffusion der Gase aus den Blasen in die Schmelze dar. Ein Vorgang mit ähnlichem Resultat kann beobachtet werden, wenn Blasen bei konstantem Druck die Oberfläche erreichen. Die Blasen bewegen sich zum Rand und werden häufig kleiner. Entscheidende Triebkraft könnte die Konzentrationsdifferenz von Wasser zwischen Blase und Schmelzatmosfera an der Oberfläche sein. In [35] wird dieser Vorgang unter Verwendung verschiedener Literaturdaten diskutiert und abgeschätzt, ob die Blasen durch Diffusion in einem Zeitraum von 15 s-45 s, in dem der Druckausgleich bzw. das Blasenschrumpfen an der Oberfläche stattfinden, die entsprechenden Gasmengen abgeben können. Bei Beerrens [68] und Jepsen-Marwedel [48] werden für Wasser in Kalk-Natron-Silicatgläsern bei 1450 °C bzw. 1400 °C Diffusionskoeffizienten von etwa $4\text{-}5\cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ angegeben. Nimmt man für ABS und AFS vergleichbare Größenordnungen des Diffusionskoeffizienten D an und geht von ähnlichen Lamellendicken d der Blasen von 100 nm-200 nm aus, wie sie von Laimböck [66] in Kalk-Natron-Silicatgläsern gemessen wurden, so ergibt sich unter Verwendung von

$$d = (D\cdot t)^{-1/2} \quad [66] \tag{5.4}$$

näherungsweise eine Durchdringungszeit t der Lamellen für Wasser von 20 s-50 s. Mit diesem berechneten Zeitintervall für Diffusionsprozesse ließe sich durchaus die beobachtete Verkleinerung der Blasen erklären.

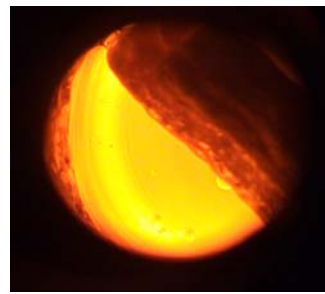
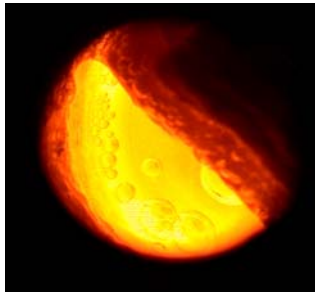


Abb.5.24. Druckwechselfersuch F_B_15 (ABS) bei 1400 °C im Platintiegel
a) 100 mbar b) 1000 mbar (belüftet)

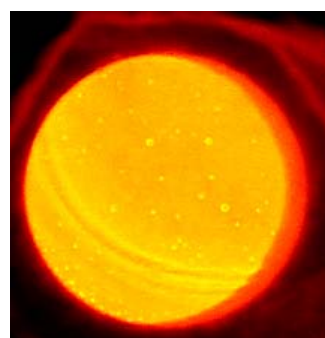
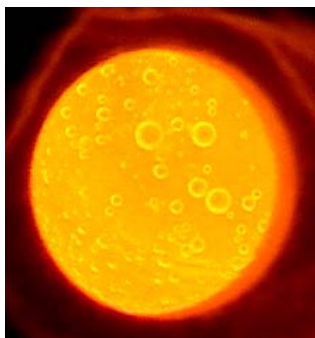


Abb.5.25. Druckwechselfersuch B_3 (AFS) bei 1500 °C im Kieselglastiegel
a) 100 mbar b) 1000 mbar (belüftet), Versuchsende

Die Diffusionszeit wird am stärksten durch die Konzentrationsdifferenz und die Löslichkeit bestimmt [69]. So benötigt für eine diffusionsgesteuerte Halbierung von 1 mm auf 0,5 mm bei 1000 °C eine CO₂-Blase bereits die 100fache und eine Stickstoffblase sogar die 100000fache Zeit wie eine Blase aus Sauerstoff [2]. Vermutlich sind an dem beschriebenen Diffusionsprozeß hauptsächlich die Gase mit hoher Löslichkeit wie Wasser und Sauerstoff beteiligt.

Die Rest-OH-Konzentration ist in den Proben der Druckwechselfersuche von ABS mit 91 % (1400 °C) und 71 % (1500 °C) noch relativ hoch (Tab.5.3.). Die gewünschte Beschleunigung der Entgasung gegenüber den reinen Unterdruckversuchen (F_C_28, F_C_29) im Kieselglastiegel konnte nicht erreicht werden. Vermutlich waren die Phasen unter Normaldruck zu lang und die Anzahl der Druckwechsel zu gering, um eine deutlich schnellere Mobilisierung der Gase zu bewirken. Mit AFS wurden alle Versuche im Kieselglastiegel als Druckwechselfersuche durchgeführt, sodaß keine Vergleichsmöglichkeit zu Standardunterdruckversuchen besteht.

Nachdem in den Blasenanalysen nach den Unterdruckversuchen nur sogenanntes Defektgas (unbestimmbar) detektiert wurden, sind alle späteren Versuche nach spontanem Belüften beendet worden, um die Gasmenge der Blasen zu vergrößern.

5.4. Tiegelmaterial und Blasenkeimbildung

Es wurden Versuche unter Standardversuchsbedingungen in Tiegeln unterschiedlicher Materialien, Platin, Quarzglas und Kieselglas, durchgeführt. Die resultierenden Glasproben sind auf Blasengehalt, Restschaumgehalt, Änderung von $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis, OH-Konzentration und Brechzahl untersucht worden.

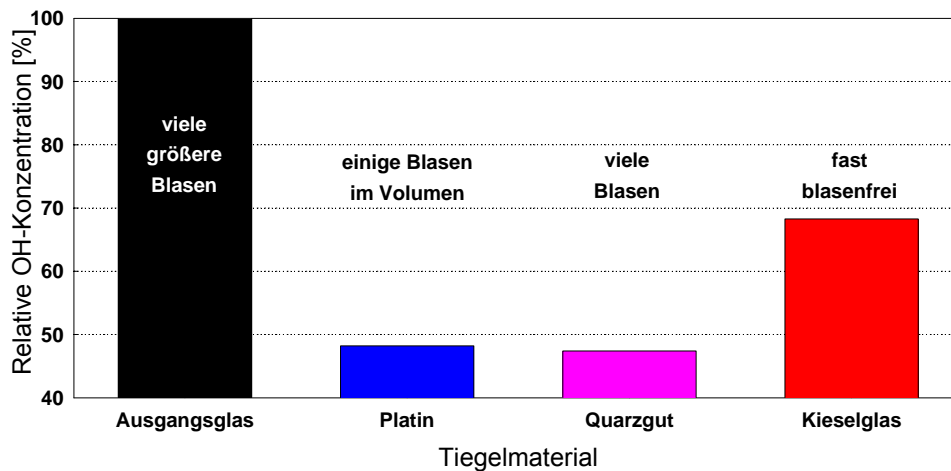


Abb.5.26. Relative OH-Konzentration und Restblasengehalt in Abhängigkeit vom Tiegelmaterial bei 1400 °C und 100 mbar + 1 h (Ausschnitt aus Abb.5.5.)

Bei allen Versuchen konnte generell ein Anstieg des $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses und eine Brechzahlerniedrigung festgestellt werden. Eine Abhängigkeit hinsichtlich des Tiegelmaterials war nicht erkennbar.

Interessanter sind die Ergebnisse bezüglich Blasengehalt und OH-Konzentration. Die OH-Konzentration senkte sich bei Versuchen in Platin- und Quarzguttiegel auf etwa 50 % von der Ausgangskonzentration und die Entgasungsaktivität dauerte bis zum Versuchsende nach 1 h Haltezeit an (Abb.5.27.).

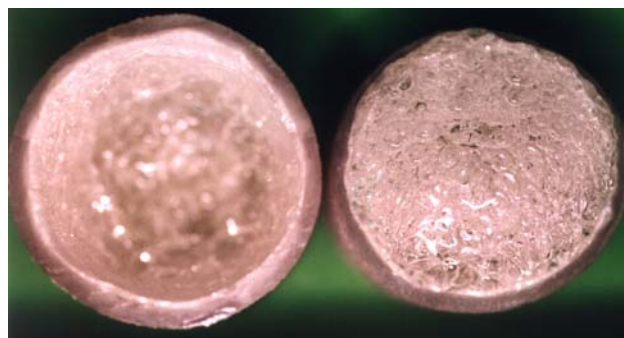


Abb.5.27. Versuch F_C_31 (1400 °C, 100 mbar + 1 h) im Quarzguttiegel, links: blasenreiches Glas im Tiegellinneren, rechts: angehobener erkalteter Blasenentpich

Demgegenüber ging die OH-Konzentration bei Versuchen im Kieselglastiegel nur auf 70 % zurück, aber die Entgasung erlosch bereits nach weniger als 30 min Haltezeit. Das Resultat war ein fast blasenfreies Glas (Abb.5.22.) mit relativ hohem Restgasgehalt (Abb.5.26.). Eine Schlußfolgerung aus den Versuchen mit unterschiedlichen Tiegelmaterialien war, daß der Läuterzustand sich nicht allein durch die Bestimmung der OH-Konzentration im Glas charakterisieren läßt. Die Beobachtungen und Ergebnisse der Versuche mit unterschiedlichen Tiegelmaterialien sind in Tab.5.11. zusammengefaßt.

Tab.5.11. Vergleich der Tiegelmaterialien bezüglich OH-Reduzierung, Entgasungsverhalten und Restblasengehalt im ABS

Platin:	[OH] ↓↓	Entgasung stark	viele Restblasen
Quarzgut:	[OH] ↓↓	Entgasung stark	viele Restblasen
Kieselglas:	[OH] ↓	Entgasung geringer	kaum Restblasen

Aus diesen Daten wurde ein mögliches Modell über den unterschiedlichen Einfluß der Tiegelmaterialien auf die Keimbildung entworfen (Abb.5.28.).

Im Ausgangsglas lag eine Übersättigung der OH-Konzentration und von Restgasen vor, wobei die Entgasung durch Druckerniedrigung angeregt wurde.

Gelangen OH-Ionen an die Platinwand, so setzt eine katalytische Zersetzung ein. Die sehr kleinen Wasserstoffionen diffundieren dabei in das Platin. Bei der relativ hohen Konzentration von OH findet dieser Vorgang mit sehr vielen OH-Ionen gleichzeitig statt. Lokal wird dadurch die Sauerstoffkonzentration am Platin extrem erhöht. Diese lokale starke Sauerstoffübersättigung führt zur Bildung von Sauerstoffblasen an der Platinwand. Auch bei verringerter OH-Konzentration kann noch dessen Zerlegung am Platintiegel erfolgen, weshalb das Ausgasen der Schmelze bis zum Versuchsende andauert und die OH-Konzentration stark reduziert wird. Im Gegensatz zum Platintiegel enthält der Quarzgttiegel viele Blasen und Einschlüsse und eine rauhe Oberfläche (Abb.5.28.). An einer rauhen Oberfläche ist eine geringere Arbeit zu verrichten, um eine kritische Clustergröße zu erreichen, ab der die Blasen wachsen [70], weshalb die Keimbildung gegenüber einer glatten Oberfläche begünstigt ist. Zusätzlich löst sich der Quarzgttiegel während eines Experimentes langsam auf. Dadurch werden immer wieder neue Blasen und Einschlüsse freigesetzt, die ihrerseits als neue Blasenkeime fungieren. Die Folge ist

ein Ausgasen bis zum Versuchsende mit einer daraus resultierenden sehr niedrigen Rest-OH-Konzentration wie bei den Experimenten im Platintiegel.

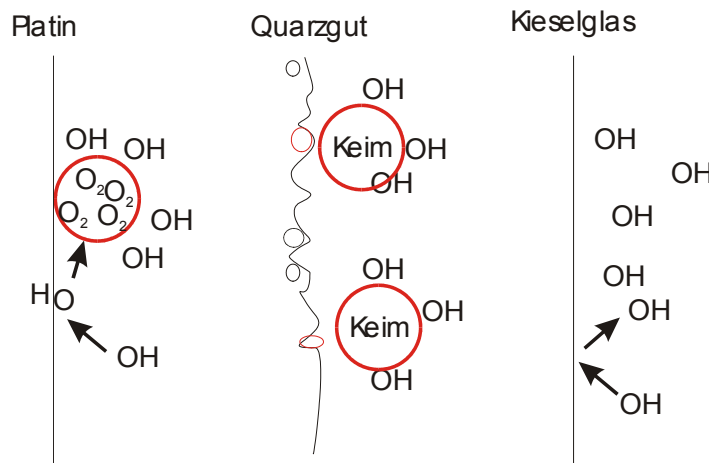


Abb.5.28. Modell zur Blasenkeimbildung an verschiedenen Materialien

Kieselglastiegel besitzen eine glatte Oberfläche und sind nahezu einschlußfrei. Erreichen die OH -Ionen den Tiegelrand, so ist eine höhere Übersättigungskonzentration notwendig, um Blasenkeime zu bilden. Wird die OH -Konzentration gesenkt, ist die Keimbildung stärker gehemmt, als in den anderen beiden Tiegelarten. Dennoch tritt eine deutliche, aber weniger starke, Senkung der OH -Konzentration im Kieselglastiegel ein. Der hohe Anfangsblasengehalt sowie die starke OH -Übersättigung des Ausgangsglases begünstigt zunächst die Keimbildung und ermöglicht den Abtransport von Gasen aus der Schmelze. Danach kommt die Entgasung über die Blasen fast vollständig zum Erliegen.

Tab.5.12. Schlußfolgerungen aus dem Modell zur Blasenkeimbildung in Abhängigkeit vom Tiegelmaterial im ABS

Platin:	Erniedrigung der Sättigungskonzentration am Tiegel durch Zersetzung von Wasser an der Wand
Quarzglas:	Keimbildung begünstigt durch Einschlüsse und Rauheit
Kieselglas:	am glatten Tiegelrand höhere $[OH]$ -Übersättigung notwendig Keimbildung gehemmt

Tab.5.12. gibt einen Überblick zu den Schlußfolgerungen bezüglich der Abhängigkeit der Blasenkeimbildung vom Tiegelmaterial.

Der Modellentwurf zur Blasenkeimbildung in Abhängigkeit vom Tiegelmaterial gab Anlaß zur Durchführung eines Experimentes, bei dem unter exakt gleichen Versuchsbedingungen Unterschiede im Entgasungsverhalten für verschiedene

Tiegelmaterialien simuliert werden sollten. Der Versuchsaufbau ist in den Abbildungen 4.2. und 4.3. dargestellt und der Ablauf unter Kapitel 4.3. beschrieben. Zusätzlich zu den bisher verwendeten Materialien kam Korund als mögliches Tiegelmaterial für Laborschmelzen von ABS zur Anwendung.

Wie in Abb.5.29. a) (Schmelze nach dem Aufheizen auf 1500 °C und Homogenisieren unmittelbar nach Beginn des Vakuumprogramms) erkennbar ist, treten bezüglich der Intensität der Entgasung die Stäbchen oben rechts (Quarzgut) und links (Platin) deutlich hervor. Der rechte Teil der Abb.5.29. zeigt bei 940 mbar nur am Quarzgut- und Platinstab deutliche Veränderung im Blasenbild verglichen mit dem linken. Alle anderen Stäbchen inklusive Loch in der Mitte zeigen keine signifikanten Unterschiede zueinander. Das heißt, Korund verhält sich bezüglich der Keimbildung ähnlich dem Kieselglas. Im Beobachtungszeitraum gelang es nicht, Unterschiede bei der Blasenbildung an konkaven und konvexen Unebenheiten festzustellen, wie Gutzow [70] beschreibt, simuliert durch das freie Loch in der Kieselglasscheibe und das Kieselglasstäbchen.

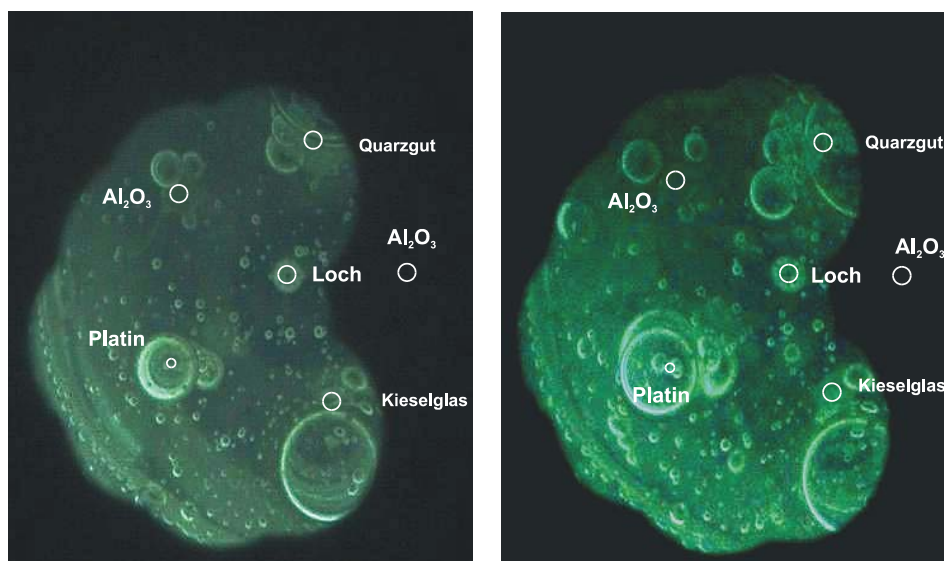


Abb.5.29. Versuch zur Blasenkeimbildung an verschiedenen Materialien mit ABS (F_D_7)
 1500 °C, 100 mbar + 1 h
 a) 1000 mbar, Start Vakuumprogramm b) 940 mbar

Als in der Ofenkammer ein Druck von 400 mbar erreicht war, lag an der Oberfläche der beschriebene sphärische Schaum vor. Bei 100 mbar ist der Übergang zu polyedrischem Schaum vollzogen (Abb.5.30.). Die starke Schaumbildung verhinderte die Beobachtung der einzelnen Stäbchen, weshalb nicht geklärt werden konnte, wann an welchem Material die Entgasung aufhört.

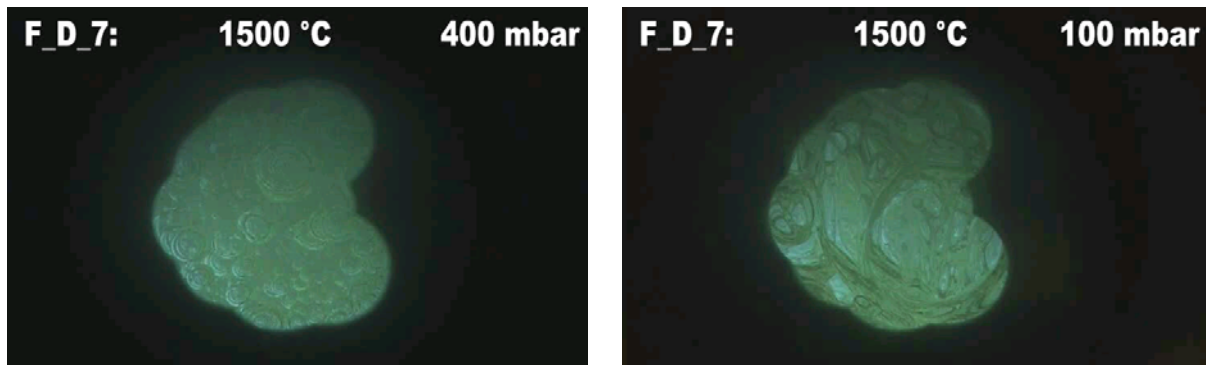


Abb.5.30. Versuch zur Blasenkeimbildung an verschiedenen Materialien mit ABS (F_D_7)
 1500 °C, 100 mbar + 1 h
 a) 400 mbar, b) 100 mbar

Die erhöhte Entgasung an Platin- und Quarzglasstäbchen bestätigt die nach den früheren Versuchen aufgestellten Thesen zur Abhängigkeit der Keimbildung vom Tiegelmaterial. Wegen der Kristallisationsanfälligkeit (Cristobalit wurde nachgewiesen) scheint Kieselglas kein geeignetes Wannenmaterial für ABS zu sein.

5.5. Vakuumheißextraktion (DEGAS: Direct-coupled-evolved-gas-analysis-system) und Blaseninhaltsanalyse

Zur Charakterisierung der aus den Schmelzen entweichenden Gase sind bei SCHOTT / Mainz Blaseninhaltsanalysen an vorhandenen Blasen durchgeführt worden. Diese Analysen sollten Aufschluß über die Verhältnisse der Gasarten in den aufsteigenden Blasen sowie über die Abhängigkeit der Gasarten von den Versuchsparametern geben, um letztlich zu versuchen, ein Entgasungsmodell zu erstellen. Die Methode läßt jedoch nur unsicher qualitative Aussagen bezüglich des Wassergehaltes der Blasen zu. Als ergänzende Methode kam deshalb die Vakuumheißextraktion (DEGAS) zur Anwendung. Mit dem sehr sensiblen DEGAS lassen sich die einzelnen Gasfragmente im Spurenbereich qualitativ bestimmen und untereinander halbquantitativ vergleichen. Daneben erlaubt DEGAS die Bestimmung von Bestandteilen, die bei der Glaszersetzung entstehen, wodurch Rückschlüsse auf die Verdampfungserscheinungen während des Schmelzprozesses gezogen werden können. Die Vakuumheißextraktion sollte einen wesentlichen Beitrag zur Untersuchung des Entgasungsverhaltens von Schmelzen bei Unterdruck leisten und Aussagen über den Restgasgehalt der erhaltenen Schmelzproben ermöglichen.

5.5.1. Vergleich der Entgasungsmuster der Gläser

5.5.1.1. Vergleich dreier gleicher Alkaliborosilicatgläser (ABS) mit unterschiedlicher Schmelzgeschichte

Das Ausgangsglas (F_C_0) wurde sowohl unter Unterdruck (UD) (F_C_13) bis zum Erreichen des Enddruckes von 100 mbar nach 30 min, als auch 1 h bei Normaldruck (ND) (F_C_39) bei 1400 °C geschmolzen und anschließend eingefroren. Ausgangsglas und Remelting-Gläser wurden auf Blaseninhalt bei SCHOTT / Mainz untersucht. Die Blasen enthielten nahezu reines O₂ (Ausgangsglas), im wesentlichen Luft (F_C_39) und sogenanntes Defektgas (F_C_13) bei Unterdruck (Tab.5.13.). Der Gesamtmasseverlust durch die Vakuumheißextraktion war erwartungsgemäß bei F_C_0 mit 3,4 % am größten (Abb.5.34.). Deutlich weniger Verlust zeigen F_C_13 (2,7 %) (Abb.5.35.) und F_C_39 (2,3 %) (Abb.5.36.), wobei das UD-Remelting-Glas einen höheren Masseverlust aufgrund der geringeren Gesamtschmelzzeit aufweist als das bei ND geschmolzene (F_C_39).

Tab.5.13. Gasgehalte der Blasen, bestimmt mit der Blaseninhaltsanalyse

	Ausgangsglas	UD (1400 °C)	ND (1800 °C)	UD mit Belüften (1500 °C)
F_C – Serie (Fe ₂ O ₃)	O ₂	Def.gas	Luft (1400 °C)	Luft, z.T. O ₂ , 5% CO ₂ (1400 °C)
A – Serie (SnO ₂)	O ₂	----	CO, CO ₂ , Ar	SO ₂ , etwas CO ₂
B – Serie (SnC ₂ O ₄)	50 % CO ₂ , 45 % SO ₂ , 5 % Luft	----	CO, CO ₂ , Ar	CO ₂ , SO ₂ je 40 %, N ₂ 20 %
C – Serie (SnO)	80 % O ₂ , 15 % CO ₂ 5 % Luft	----	Ar	SO ₂ , Luft, etwas CO ₂

Die wesentlichen verdampfenden Komponenten unter Hochvakuum sind im ABS H⁺, C⁺, O⁺, OH⁺, H₂O⁺ (am stärksten), CO⁺ / N₂⁺, O₂⁺ und CO₂⁺ (Abb.5.34.-37.).

Daneben verdampfen auch geringere Mengen an B und Na, die zwar chemisch gebunden sind, jedoch hauptsächlich über Blasen entweichen.

Die Entgasung erfolgt in drei deutlichen Stufen, wobei in der ersten Stufe von 100 °C-600 °C mit einem Maximum zwischen 100 °C und 200 °C der Masseverlust vernachlässigbar klein ist. Die vermutlich organogenen Relikte mit den Massen 12-15 gasen in diesem Temperaturbereich genauso wie Ar⁺ (40) und NaF⁺ (42) (Abb.5.34.) aus. Diese Relikte sind vermutlich durch Verunreinigungen eingetragen worden und

sollten nicht überbewertet werden. Ein dreistufiger Entgasungsprozeß ist bereits für die Komponenten H_2O , CO_2 und O_2 in einem Natron-Kalk-Silicatglas gefunden worden [71].

Die zweite Stufe beginnt ab $850\text{ }^\circ\text{C}$. Die Verdampfung setzt relativ spontan ein und ist bei fast allen Fragmenten zu beobachten. Als mögliche Erklärung dieser Tatsache ist das einsetzende Erweichen des Glases in Betracht zu ziehen ($\eta = 10^5 \dots 10^6\text{ dPa}\cdot\text{s}$, Abb.3.1.), welches eine deutliche Steigerung der Mobilität der Blasen sowie der Volatile der Schmelze insgesamt zur Folge hat.

Im Gegensatz zur ersten Stufe verlassen diese Gase die Schmelze vorrangig durch Aufplatzen aufgestiegener Blasen.

Das Fehlen von O_2^+ in dieser Stufe läßt darauf schließen, daß keine der laut Blasenanalyse mit O_2 gefüllten Blasen in der präparierten Probe (Korngröße $0,2\text{ mm}$ - $0,6\text{ mm}$) enthalten sind.

Die übereinstimmende Entgasung der Massen 2 und 4 (Abb.5.34.) legt die Vermutung nahe, daß nicht vorrangig He^+ , sondern eher Deuterium gefunden wurde, wobei das Intensitätsverhältnis zwischen H_2^+ und D_2^+ mit rund $200:1$ stark vom natürlichen Verhältnis von etwa $6650:1$ abweicht.

Die Verdampfung von Na^+ , zum großen Teil über Blasen, setzt etwas später ein und ist zweistufig. Sie ist möglicherweise Folge der Lockerung des Netzwerkes, die durch erhöhte Aktivität der gelösten Gase hervorgerufen wird. Nach dem Ende der zweiten Entgasungsstufe der leicht entweichenden Komponenten geht auch die Verdampfung von Na^+ stark zurück (Abb.5.34.).

Ab $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1350\text{ }^\circ\text{C}$ geht die Entgasung in die dritte Stufe über. Es ist nun die Zersetzung aller Bestandteile der Schmelze anzunehmen, die den Hauptanteil des Massenverlustes trägt.

In diesen Temperaturbereich fällt auch die zweite Stufe der Na^+ -Verdampfung. Die Entgasungsmuster von Na^+ und B^+ stimmen überein (Abb.5.36.), was zu der Annahme führt, daß Natriumborate aus der Schmelze verdampfen. Bekräftigt wird diese These, wenn man die Masse 34 (H_2S^+) betrachtet. Besonders stark ist die Blasenaktivität in der 3. Entgasungsstufe ab $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Diese steht nicht im Einklang mit den anderen Schwefel-Spezies SO^+ (48) und SO_2^+ (64).

Erklärbar wird dieser Effekt, wenn neben H_2S^+ für die Masse 34 auch NaB^+ als Fragment eines Natriumborates angenommen wird. Klar ist auch, daß die Entgasungsmuster von Na^+ und B^+ einerseits und $m(34)$ andererseits voneinander

abweichen, da für die Masse 34 zwei verschiedene Ionen detektiert werden und es zu Überlagerungen kommt.

Aus den Diagrammen wird deutlich, daß Na^+ und B^+ nicht aus denselben Blasen entweichen wie F^+ und HF^+ (Abb.5.36.). Andererseits konnte mittels XRD als Kondensationsprodukt im Schmelzofen NaBF_4 ermittelt werden (Abb.5.31.). Zumindest unter Hochvakuumbedingungen entweicht diese Phase vermutlich nicht, worüber allerdings erst die Messung der entsprechenden Masse 112 endgültig Aufschluß geben würde. Sollte dieses Ergebnis auf den Schmelzversuchs-Unterdruck von 100 mbar übertragbar sein, folgt daraus, daß NaBF_4 erst durch Kondensation nach Verdampfung von HF und eines Natriumborates entsteht. Die gute Übereinstimmung von Diffraktogramm und PDF-Kartei spricht für die Anwesenheit von nur einer kristallinen Phase. Auch ein für amorphe Phasen typischer Glaspeak zwischen 20° und 30° ist nicht erkennbar, sodaß das Kondensationsprodukt vermutlich nur aus einer Phase besteht.

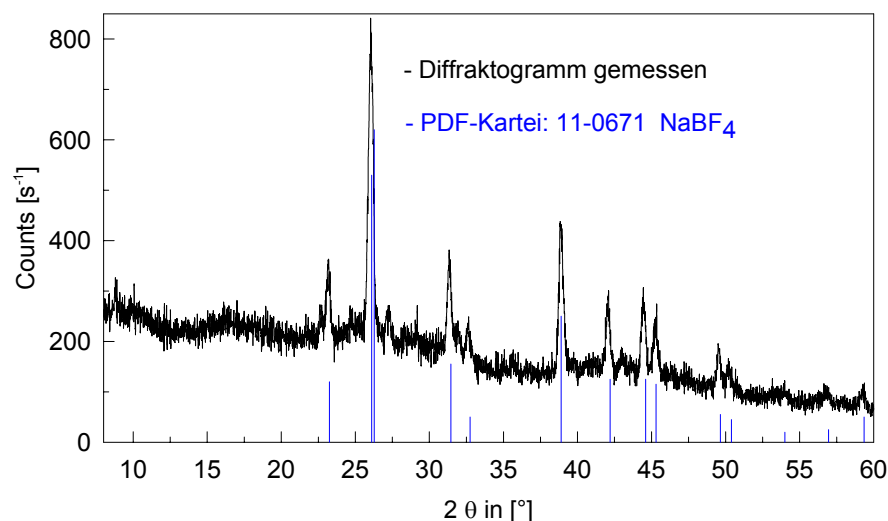


Abb.5.31. Röntgendiffraktogramm der kondensierten Niederschläge in der Vakuumkammer nach einem Versuch mit ABS

Der Anteil an entweichenden Einzelkomponenten ist für F_C_13 meist deutlich geringer als bei F_C_0 und F_C_39 (Abb.5.37.). Dieses Verhalten ist zu vermuten gewesen, da auch die spektroskopisch ermittelte OH-Konzentration nach UD-Versuchen wesentlich geringer als im Ausgangsglas oder nach Schmelzen bei ND war.

Einzige Ausnahme bildet $m(32) (\text{O}_2^+)$ (Abb.5.37.), was momentan nicht erklärbar ist.

Ungewöhnlich hoch ist der Anteil an $m(14)$ für F_C_39. Unter Zuhilfenahme der Blasenanalyse deutet alles auf die Anwesenheit von N_2 in diesem Glas hin. Unter Berücksichtigung von $m(14)$ scheint plausibel, warum die Entgasung von F_C_39 (unter Normaldruck an Luft geschmolzen) bezüglich $m(28)$ stärker als die des Ausgangsglases ist, da sowohl N_2^+ als auch CO^+ dieser Masse zuzuordnen sind (Abb.5.37.).

Dagegen lassen sich die höheren Entgasungsraten von F_C_39 gegenüber F_C_0 bei F^+ , HF^+ , H_2S^+ , CO_2^+ und SO^+ nicht sofort erklären.

Wiederholungsmessungen würden helfen, zueinander im Widerspruch stehende Effekte aufzuklären.

Insgesamt kann ein deutlich geringerer Massenverlust nach Anwendung von UD festgestellt werden. Die Hauptentgasungsphase der einzelnen Fragmente liegt bei 850 °C - 1050 °C . Erwartungsgemäß ist der Anteil an Fragmenten, die bei der Wasserersetzung entstehen, am höchsten. Zweiter nennenswerter Bestandteil ist die Gruppe der anorganischen C-Fragmente, die sicher durch carbonathaltige Rohstoffe bedingt sind.

Einige Effekte wie die hohe relative Konzentration von $m(14)$ sind erklärbar, andere dagegen bedürfen weiterer Untersuchung und Interpretation (z.B. O_2^+ -Maximum bei UD).

5.5.1.2. Vergleich dreier gleicher Alumoborosilicatgläser (AFS) mit unterschiedlichen Zusätzen: A_0 (SnO_2), B_0 (SnC_2O_4) und C_0 (SnO)

Verwendet wurden drei kurz vorgeschmolzene blasenreiche Gläser, wobei die Blasen bei A_0 O_2 , bei B_0 CO_2 und SO_2 bei C_0 O_2 und etwas CO_2 enthielten (Blaseninhaltsanalyse SCHOTT / Mainz, Tab.5.13.).

Der Gesamtmasseverlust dieser Gläser durch Verdampfen ist mit 2,6 % (A_0, C_0) und 2,3 % (B_0) etwa gleich (Abb.5.38.-40.).

Die Entgasung der wesentlichen Komponenten setzt erst bei ungefähr 1100 °C ein ($\eta = 10^5 \dots 10^6\text{ dPa}\cdot\text{s}$, Abb.3.1.).

Der Hauptmasseverlust, der wie bei ABS mit der Zersetzung der Schmelze einhergehen dürfte, beginnt bei 1300 °C .

Der aus der Größenordnung des Ionenstromes ablesbare relative Anteil der entweichenden Komponenten liegt für B_0 und C_0 bei allen gemessenen

Komponenten höher als bei A_0, wobei er für C_0 meistens am größten ist. Es ist zu vermuten, daß die Konzentration an gelösten Gasen in B_0 und C_0 deutlich höher als in A_0 ist (Abb.5.41.).

Diese These wird durch eine höhere Absorption von B_0 und C_0 gegenüber A_0 bei rund 2800 nm, charakteristisch für OH-Schwingungen, bekräftigt (Abb.5.8.).

Mengenmäßig deutlich häufigstes Fragment ist H_2O^+ in allen drei Gläsern. Der Ionenstrom liegt in der Größenordnung 10^{-9} A und erreicht im Fall C_0 sogar 10^{-8} A. Hinzu kommen bei A_0 nach Intensität sortiert OH^+ (10^{-9} A), CO_2^+ , O^+ , CO^+ , H^+ , C^+ und H_2^+ (10^{-10} A). Die wesentlichen verdampfenden Ionen von B_0 sind CO_2^+ , OH^+ (10^{-9} A), CO^+ , C^+ , O^+ , H^+ , H_2^+ (10^{-10} A). Die Reihenfolge für C_0 lautet CO_2^+ und OH^+ (10^{-9} A), CO^+ , O^+ , H^+ , C^+ und H_2^+ (10^{-10} A).

Interessanterweise konnte in dem eigentlich alkalifreien Glas auch Na^+ nachgewiesen werden. Ebenso wurde F^+ (HF^+) bestimmt.

Entsprechend den Schmelzzugaben liegt der Anteil an CO_x^+ -haltigen Fragmenten (incl. C^+) in B_0 weit über denen von A_0. Die hohe C-Konzentration in C_0 ist dagegen unter Annahme gleicher Rohstoffbasis nicht erklärbar. Alle Gläser zeigen jedoch das gleiche Muster bezüglich der Entgasungstemperaturen (Abb.5.41.).

Ebenso fällt die Menge der bei der Wasserentweichung auftretenden Bestandteile H_2O^+ , OH^+ , O^+ , H^+ , H_2^+ bei C_0 wesentlich höher aus.

O_2^+ wurde in der Probe A_0 nicht festgestellt, obwohl die Blasenanalyse für diese Probe fast reines O_2 ergab. Vermutlich enthielt das für DEGAS präparierte Material, welches dem Korngrößenbereich von 0,2 mm-0,6 mm entnommen wurde, keine Blasen mehr.

Ähnlich verhält es sich mit der Probe B_0. Die Blaseninhalte SO_2 und CO_2 sind nicht als Gase geplatzter Blasen (deutliche Peaks) nachgewiesen worden (Abb.5.39.).

Dies bedeutete aber auch, daß alle über Blasen entweichenden Gase aus neu entstandenen Blasen gekommen sein müßten.

Im Gegensatz dazu gelang sehr wohl für C_0 der Nachweis, daß bei etwa 1100 °C CO_2^+ aus geplatzten Blasen entwichen ist, wodurch das Ergebnis der Blasenanalyse gestützt wird (Abb.5.40.). Nach Mulfinger [2] scheidet sich in der Rauhschmelze CO_2 erst relativ spät ab. Danach werden die Läuergase SO_2 und O_2 freigesetzt. Diese Beobachtungen erklären zwar, warum bei den Blasenanalysen der Vakuumversuche CO_2 gegenüber SO_2 im Vergleich mit dem Ausgangsglas zurücktritt, läßt aber offen, wieso nach den Hochtemperaturversuchen SO_2 gänzlich fehlt und Kohlenoxide

dominieren. Die DEGAS-Versuche selbst können ebenfalls als Läuterprozeß angesehen werden. Wie auch unter den Normaldruckläuterungen entweicht SO_2 erst bei sehr hohen Temperaturen (alle Abbildungen zu DEGAS). Mit den vorhandenen Meßdaten ist leider nicht entscheidbar, ob der Hauptanteil von der Verdampfung der Apparatur oder der Probe herrührt.

Obwohl AFS keine Fluorkomponente enthält, werden in allen Proben bei der Vakuumheißextraktion Fluor-Fragmente gefunden. Das verdampfende Fluor entweicht über Blasen, kann also nicht allein durch oberflächliche Verunreinigungen erklärt werden. Demzufolge müssen geringste Mengen Fluor im Schmelzgemenge als Verunreinigungen vorkommen.

Na^+ und B^+ entgasen mit der gleichen Intensität und haben das gleiche Entgasungsmuster. Hier muß ein geringer Anteil Natrium in den Rohstoffen für das eigentlich alkalifreie Glas enthalten sein (üblich sind Mengen von maximal 200 ppm). Die übereinstimmenden Muster der Entgasung sprechen für die Entweichung eines Natriumborates im Spurenbereich. Im Gegensatz zum ABS konnte nach den Schmelzversuchen mit AFS in der Ofenkammer kein NaBF_4 gefunden werden.

Der Fluoranteil ist zu gering, um ebenfalls ein Fluorborat als Kondensat entstehen zu lassen.

Die Intensitätsmaxima bei Zimmertemperatur hinsichtlich der Massen 14, 28 und 32 von C_0 sind auf den Meßbeginn vor Erreichen des Enddruckes (10^{-9} bar) zurückzuführen und repräsentieren die Hauptkomponenten von Luft.

In Spuren treten neben Fluor auch etwas H_2S^+ (A_0, B_0 siehe Effekt bei Leermessung) Cl^+ , SO^+ und Ar^+ (nur C_0) auf. Die Maxima bis 800 °C sind durch anhaftende Verunreinigungen erklärbar, und die Peaks oberhalb 1000 °C bei Argon und Chlor sind Hinweis für Gase in physikalisch gelöster Form (Abb.5.40.).

Das Entgasungsverhalten entspricht bezüglich der C-Fragmente nur bei A_0 und B_0 den Erwartungen.

Die Unterschiede bei der Wasserentgasung unter Voraussetzung der gleichen Rohstoffbasis sind nicht zu erklären. Die Ausgangsstoffe von C_0 müssen generell einen höheren Anteil leichtflüchtiger Komponenten enthalten haben, was bei der Entgasungsintensität deutlich nachweisbar ist (Abb.5.41.).

Das im eigentlich alkalifreien Glas gefundene Na kann nicht allein durch spätere Verunreinigungen erklärt werden und muß Bestandteil der Schmelzrohstoffe sein.

Die Entgasungsmuster der drei Ausgangsgläser sind identisch, was für die Reproduzierbarkeit innerhalb des Glassystems spricht.

5.5.1.3. Vergleich der Entgasung der Ausgangsgläser F_C_0 (Fe₂O₃), A_0 (SnO₂), B_0 (SnC₂O₄) und C_0 (SnO) nach unterschiedlichen Schmelzbedingungen

In Tab.5.14. sind für die Interpretation des Entgasungsverhaltens wichtige bei der Vakuumheißextraktion entweichende Fragmente gegenübergestellt. Für beide untersuchten Glassysteme kann eine Tendenz abgeleitet werden, wie sich unter verschiedenen Versuchsbedingungen der Gasgehalt zum Ausgangsglas ändert.

Tab.5.14. Änderung des Gasgehaltes der Proben in Abhängigkeit von den Versuchsparametern

	Fragment	Ausgangs - glas	Unterdruck (UD) 100 mbar		Normaldruck (ND)		Normaldruck 1900 °C (Ar)
			1400 °C (Luft)	1500 °C (Luft)	1400 °C (Luft)	1800 °C (Ar)	
F_C – Serie (Fe ₂ O ₃)	H ₂ O ⁺ CO ₂ ⁺ O ₂ ⁺ Na ⁺ Ar ⁺	++ ++ ++ + gering	+ ++ ++ + -	 k.M. 	+ ++ + + -	 k.M. 	 k.M.
A – Serie (SnO ₂)	H ₂ O ⁺ CO ₂ ⁺ O ₂ ⁺ Ar ⁺	++ + + -	 k.M. 	++ ++ (?) - gering	 k.M. 	+ + - -	- ++ (?) - sehr gering
B – Serie (SnC ₂ O ₄)	H ₂ O ⁺ CO ₂ ⁺ O ₂ ⁺ Ar ⁺	++ ++ ++ -	 k.M. 	++ ++ + -	 k.M. 	+ + - gering	- + - gering
C – Serie (SnO)	H ₂ O ⁺ CO ₂ ⁺ O ₂ ⁺ Ar ⁺	++ ++ + gering	 k.M. 		 k.M. 		- +++ (??) + -

„k.M.“ = keine Messung, „++“ sehr hoher Anteil, „+“ wesentlicher Bestandteil, „-“ kaum oder nicht nachweisbar

Beim ABS wurden die Proben der 1400 °C-Schmelzen jeweils bei UD (100 mbar) eingefroren, sofern die Versuche nicht unter ND verliefen.

Im ABS verringert sich die Wasserkonzentration sowohl bei UD als auch bei ND (Abb.5.37.), wobei UD bei gleicher Versuchsdauer und -temperatur zu einer stärkeren Absenkung der OH-Konzentration beiträgt, wie IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen. Auf die O₂-Entweichung hat der kurze Einfluß von UD offensichtlich eine geringere Wirkung als eine längere Versuchsdauer, eine längere Anwendung von UD sollte jedoch eine stärkere Absenkung der O₂-Konzentration bewirken.

Die CO₂-Konzentration bleibt nach den relativ kurzen Versuchzeiten fast unbeeinflusst (Abb.5.37.).

Weitere Erkenntnisse wurden von Versuchen bei höheren Temperaturen (1800 °C) erwartet, die auch bei ABS eine Gegenüberstellung UD / HT ermöglicht, wie sie bereits für AFS realisiert ist. Ergänzende Messungen waren leider wegen des extrem hohen Kosten- und Zeitaufwandes nicht durchführbar.

Es kann nur vermutet werden, daß die Sauerstoffverdampfung nach Hochtemperaturversuchen geringer wird, da die Redoxreaktionen für die O₂-Löslichkeit bestimmend sind [2]. Die stärkere Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ konnte für die Proben der Schmelzen bei 1800 °C nachgewiesen werden. Daraus resultiert ein geringerer Anteil chemisch gelösten Sauerstoffs in der Schmelze.

In den AFS-Versuchsreihen wurden alle Proben unter Normaldruck eingefroren. Die Änderung des Entgasungsverhaltens ist nach gleichen Versuchsbedingungen unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Schmelzzusätze für die drei Ausgangsgläser etwa gleich.

Der Masseverlust sinkt erst nach 1900 °C deutlich und schwankt bei niedrigeren Temperaturen innerhalb eines Fehlerbereiches:

A-Serie: 2,6 % auf 1,3 % (Abb.5.43.),

B-Serie: 2,3 % auf 1,6 % (Abb.5.44.),

C-Serie: 2,6 % auf 1,9 % (Abb.5.45.).

Die Wasserkonzentration nimmt bei den Proben von 1500 °C (UD) über 1800 °C und 1900 °C erwartungsgemäß ab (Abb.5.49. und 5.43. oder Abb.5.50. und 5.44.). Der Unterschied zwischen 1500 °C und Ausgangsglas ist nur sehr gering.

Bei den Remelting-Proben der Versuche mit 1900 °C ist die Entgasung nur noch sehr schwach und erfolgt im Gegensatz zu den Versuchen bei anderen Bedingungen nicht mehr über Blasen sondern durch Verdampfung an der Schmelzoberfläche (Abb.5.46.: Vgl. mit Abb.5.38.).

Das heißt, daß nach Schmelzen bei 1900 °C und anschließendem Evakuieren auf 10⁻⁹ bar bis 1450 °C keine Blasen gebildet werden.

Es liegt ein sehr gut geläutertes Glas vor!

Die Entgasung von O₂ verhält sich ähnlich wie die des Wassers. Bei 1900 °C ist nur noch wenig Aktivität meßbar.

CO₂ zeigt ein bisher nicht geklärtes Verhalten. Zwar nimmt der Gasgehalt gegenüber dem Ausgangsglas etwas ab, jedoch erfolgt insbesondere in A- und C-Serie nach

dem Schmelzen bei 1900 °C eine deutlich intensivierete Entgasung (Abb.5.46. und 5.48.).

Daß es sich hierbei nicht um elektronische oder ofenbedingte Effekte handelt, läßt sich aus der Schulter bei 1300 °C-1400 °C zumindest für C_3 eindeutig belegen (Abb.5.48.)!

Eine Aktivierung der gelösten Gase erst bei 1900 °C scheint ausgeschlossen.

Am ehesten sind eingetragene Verunreinigungen zu vermuten, wobei dennoch offen bleibt, wieso der Hauptteil der anorganischen C-Komponenten erst über 1200 °C verdampft.

Andererseits ist eine Entgasung mit der gemessenen Intensität aus dem Schmelzinneren ohne Blasenbildung schwierig vorstellbar.

Eine erneute Messung mit unmittelbar vorausgehender Leermessung könnte hierfür Aufschluß geben.

Zum Teil ist in den Gläsern eine geringe Anreicherung von Ar zu beobachten. Diese wird vermutlich durch Verwendung des Ar als Schutzgasatmosphäre hervorgerufen.

Allerdings erhöht sich der Argonanteil auch nach dem Schmelzen bei UD.

5.5.2. Allgemeine Vergleiche zwischen ABS und AFS

In den Ausgangsgläsern ist der Gasgehalt bei ABS deutlich höher als bei AFS (Vgl. der Ionenströme gleicher Komponenten).

Der Masseverlust von ABS (3,3 %) liegt über dem von AFS (2,5 %), aufgrund der Zusammensetzungen wurde ein größerer Unterschied erwartet.

Bei Vergleichsmessungen mit der Thermogravimetrie unter Normaldruck war bei ABS und AFS kein Masseverlust nachweisbar.

In beiden Glastypen ist der überwiegende Anteil entweichender Gase dem Wasser (bzw. OH) zuzuordnen (ABS: Abb.5.34. und AFS: Abb.5.38.-40.).

Zweiter Hauptanteil ist jeweils Kohlenoxid, repräsentiert durch die Fragmente CO₂, CO und C. Erwartungsgemäß ist im Oxalat-zugesetzten AFS eine höhere Konzentration an CO₂ gemessen worden als in ABS.

Die Entgasungsmuster beider Glastypen unterscheiden sich grundlegend.

Unterschiede zeigen beide Gläser hinsichtlich der Entgasungstemperaturen. Das Hauptintervall der Entgasung gelöster Gase ist für ABS von 850 °C-1050 °C. Die Entgasung des AFS beginnt erst ab 1100 °C. Die Ursache dafür ist wahrscheinlich im

unterschiedlichen Erweichungsverhalten zu suchen. Betrachtet man sich die Viskositätskurven beider Glassysteme (Abb.3.1.), so ist erkennbar, daß die Hauptentgasung jeweils bei einer Viskosität von etwa 10^5 bis 10^6 dPa·s beginnt.

Die Verdampfung von AFS erfolgt allmählich. ABS hingegen zeigt stark ausgeprägte Verdampfungspeaks in kurzen Temperaturbereichen. Die beiden wesentlichen Ausnahmen sind Na^+ und B^+ .

ABS: Die Entgasung ist 3stufig mit scharfem Einsatz der 2. Stufe:

- 100 °C-600 °C Verunreinigungen,
- 850 °C-1050 °C Blasen und gelöste Gase (Hauptanteil H_2O^+),
- ab 1200 °C Zersetzung der Schmelze (Hauptmasseverlust).

AFS: Die Entgasung erfolgt insgesamt bei höheren Temperaturen aber etwa gleicher Viskosität und ist allmählich steigend:

- Entgasung erst ab 1100 °C,
- Zersetzung ab 1300 °C

Zwischen 1350 °C und 1400 °C setzt eine signifikante Entgasung der Apparatur ein (siehe Leermessungen Abb.5.32. und 5.33.). Deshalb ist eine Interpretation der Diagramme im obersten Temperaturbereich generell problematisch.

Wegen der unterschiedlichen Fluorkonzentrationen konnte nur nach dem Schmelzen mit ABS Kondensationsprodukte in der Vakuumschmelzanlage NaBF_4 gefunden werden.

Für AFS zeigen die bisher gefundenen Ergebnisse von DEGAS, daß sich im untersuchten Prozeßfenster die Verwendung sehr hoher Schmelztemperaturen günstiger auf den Läuterzustand auswirkt, als die Anwendung von UD mit etwas niedrigeren Temperaturen.

Bei kritischer Betrachtung einzelner Effekte (siehe Restgaskonzentration von CO_2 bei den Proben der 1900-°C-Versuche) ist DEGAS eine sinnvoll ergänzende Methode zur Charakterisierung von Entgasungsprozessen in der Schmelze und zur Abschätzung des Restgasgehaltes der Glasproben.

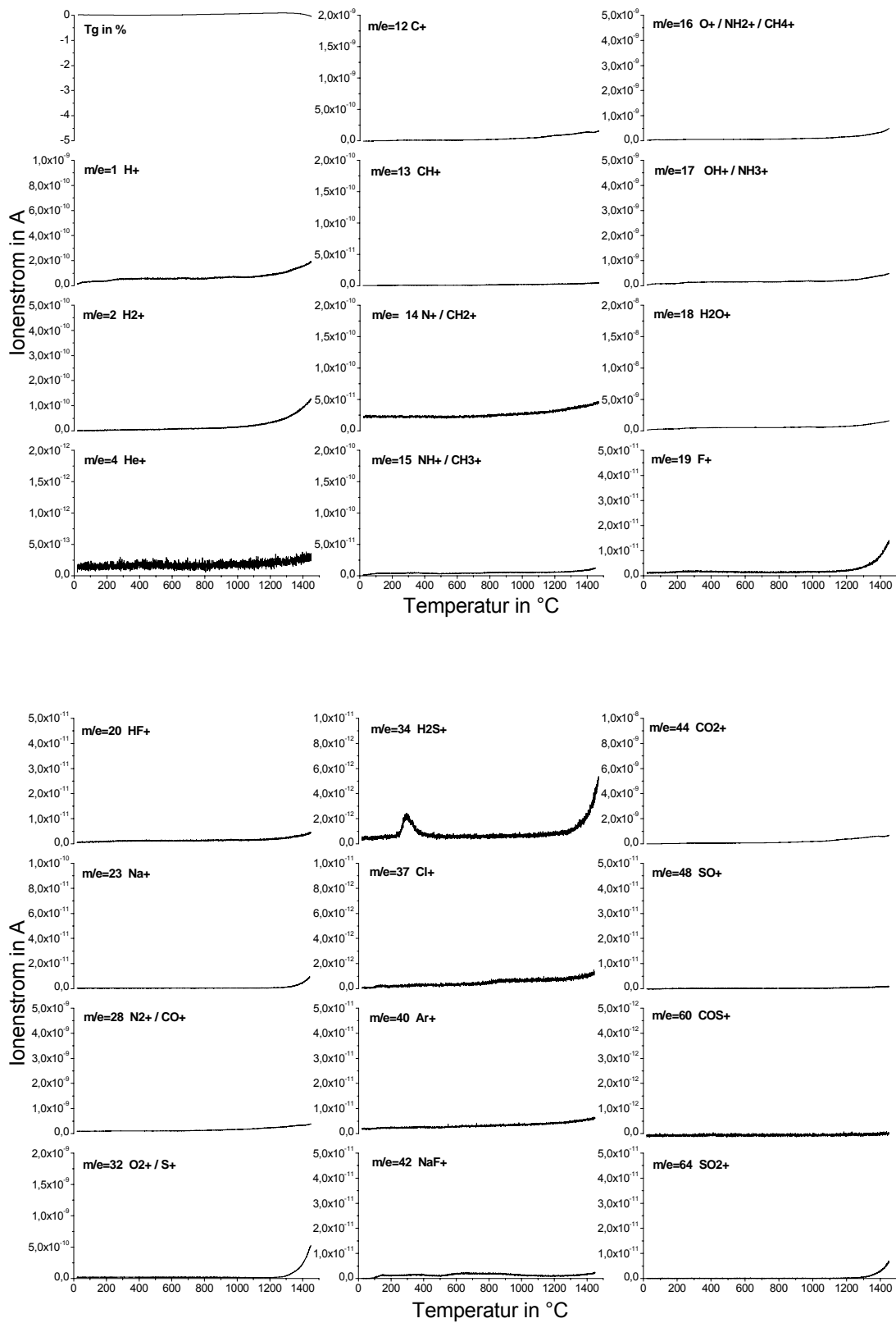


Abb.5.32. DEGAS: Leermessung 1

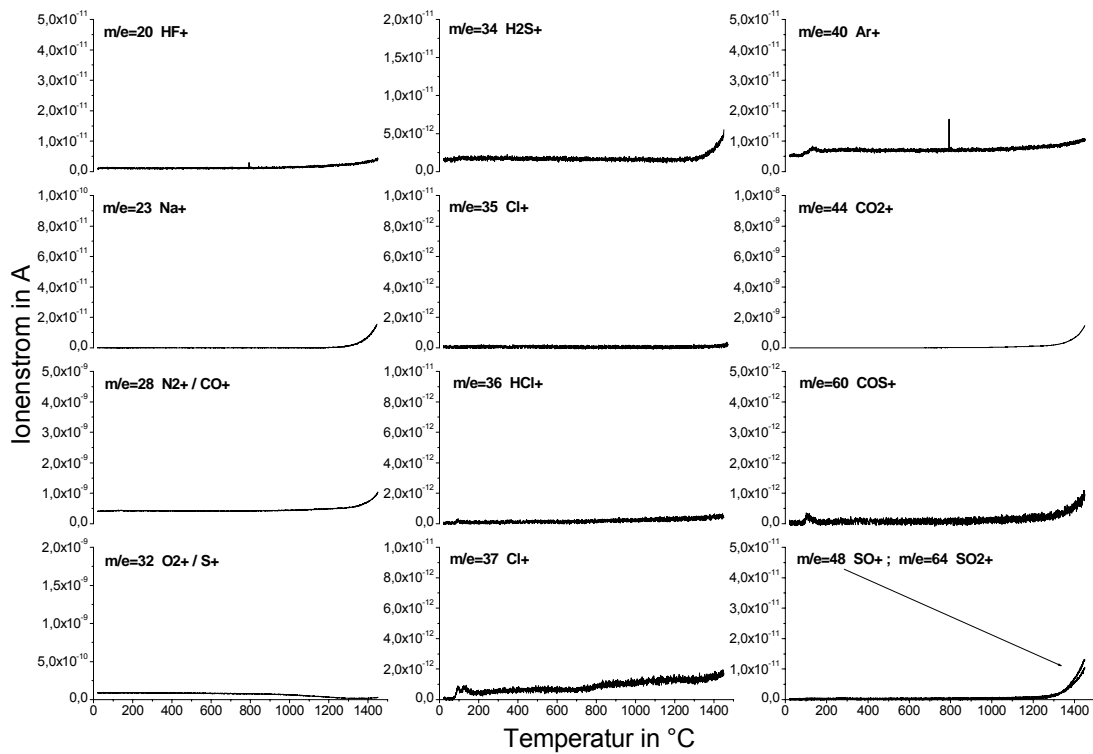
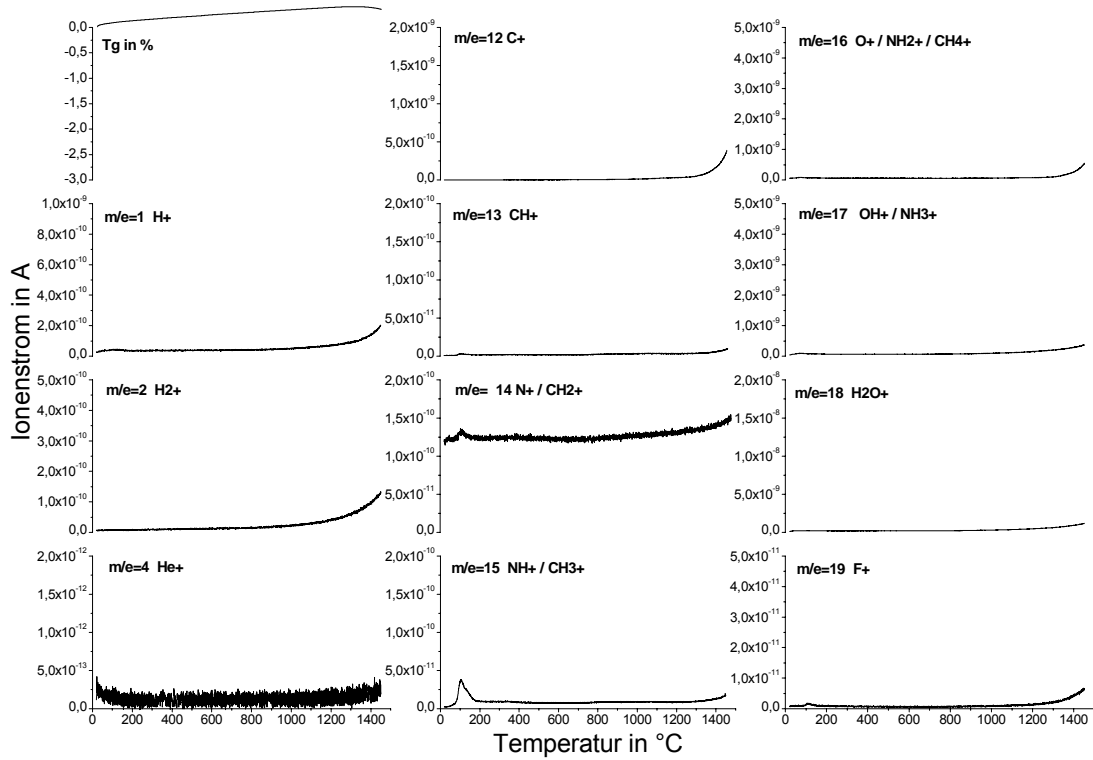


Abb.5.33. DEGAS: Leermessung 2

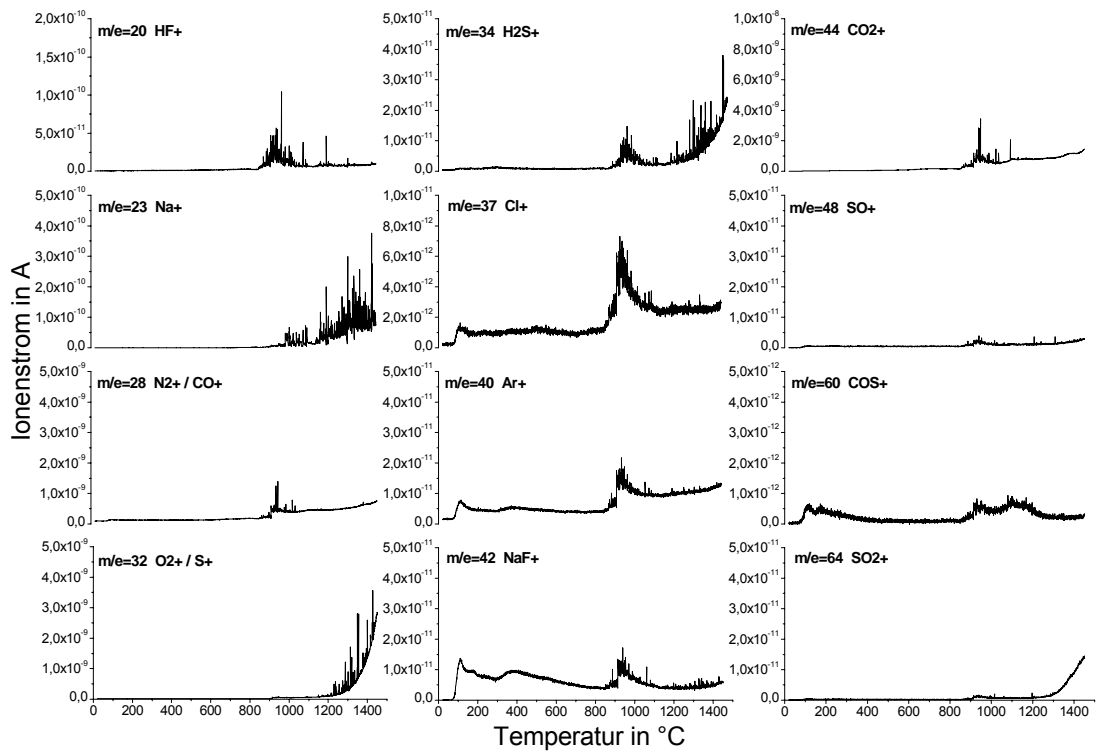
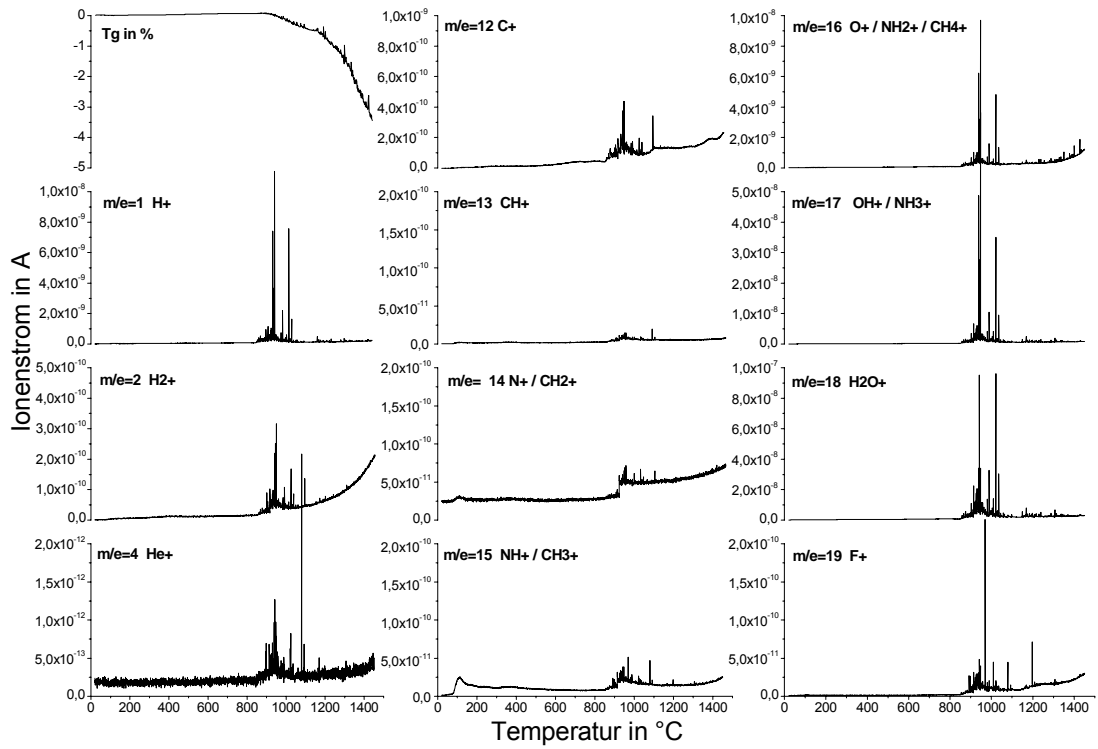


Abb.5.34. DEGAS: ABS, Ausgangsglas (F_C_0)

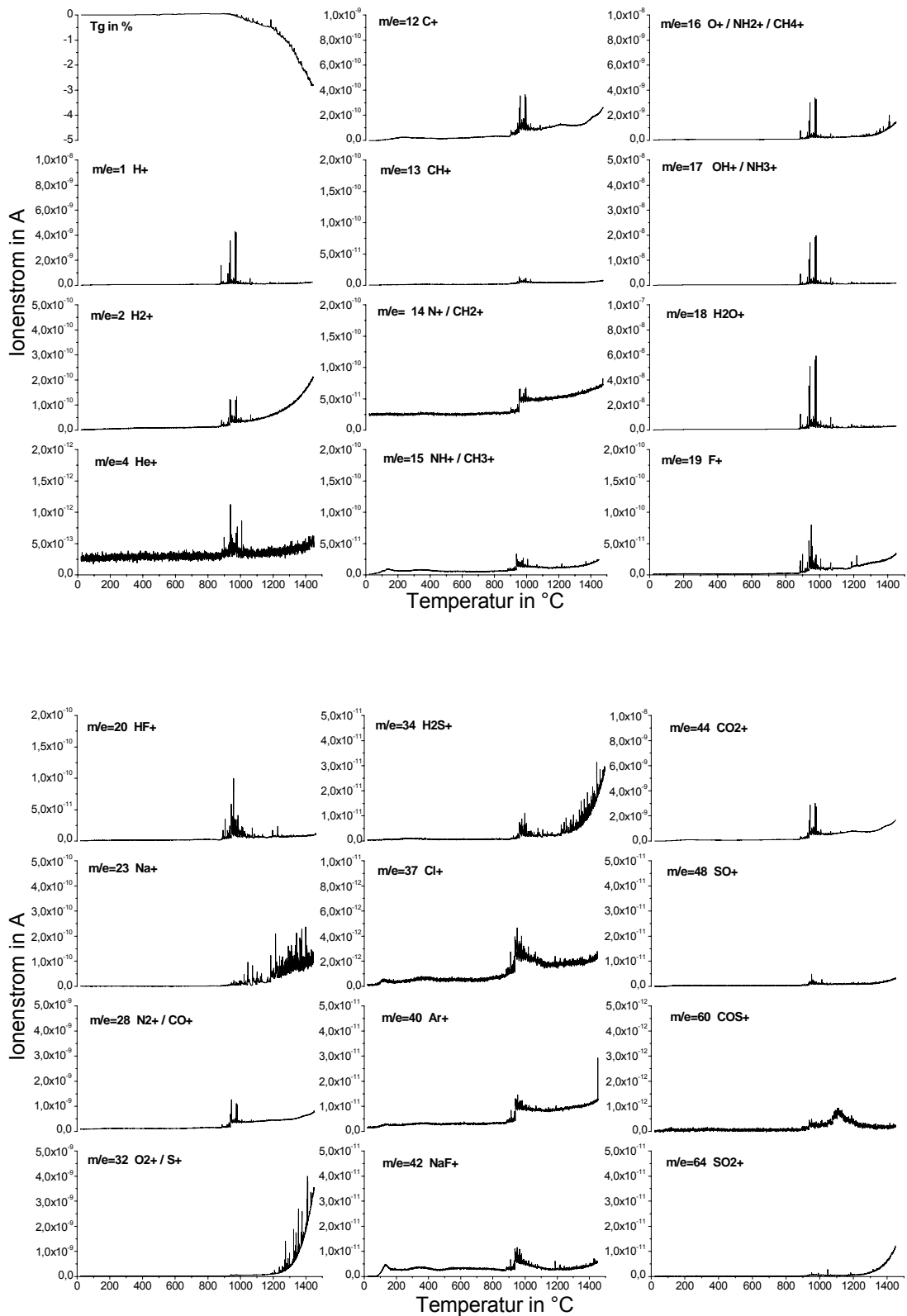


Abb.5.35. DEGAS: ABS, 1400 °C, 100 mbar ohne Haltezeit (F_C_13)

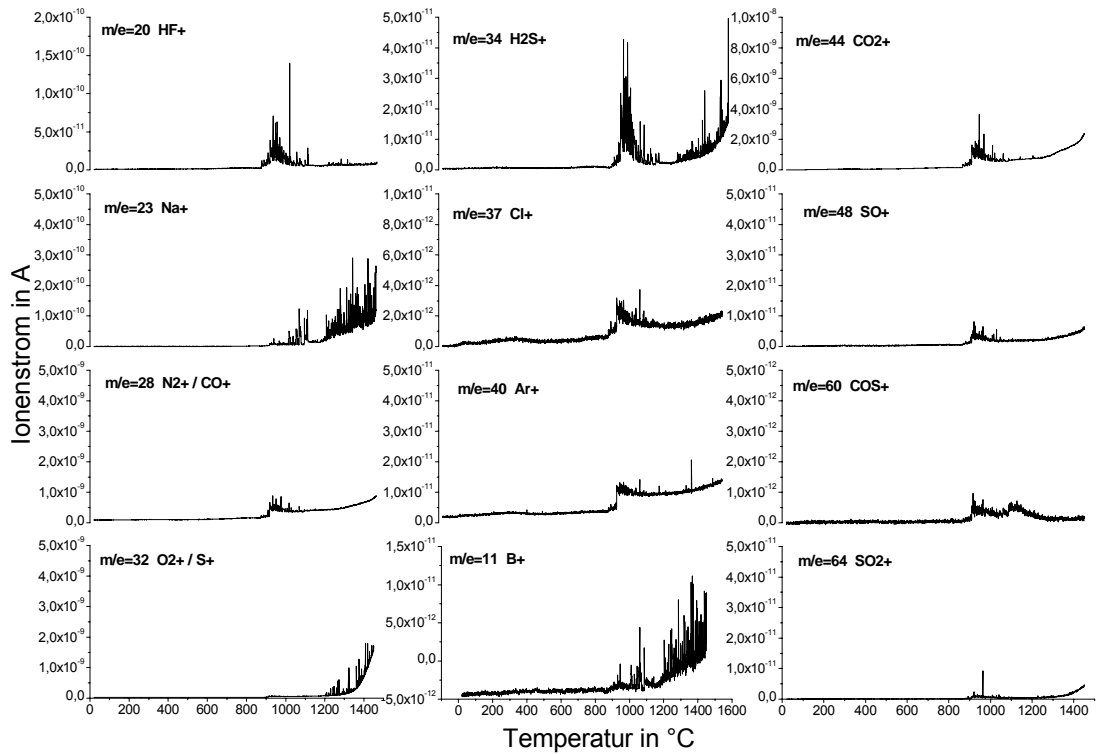
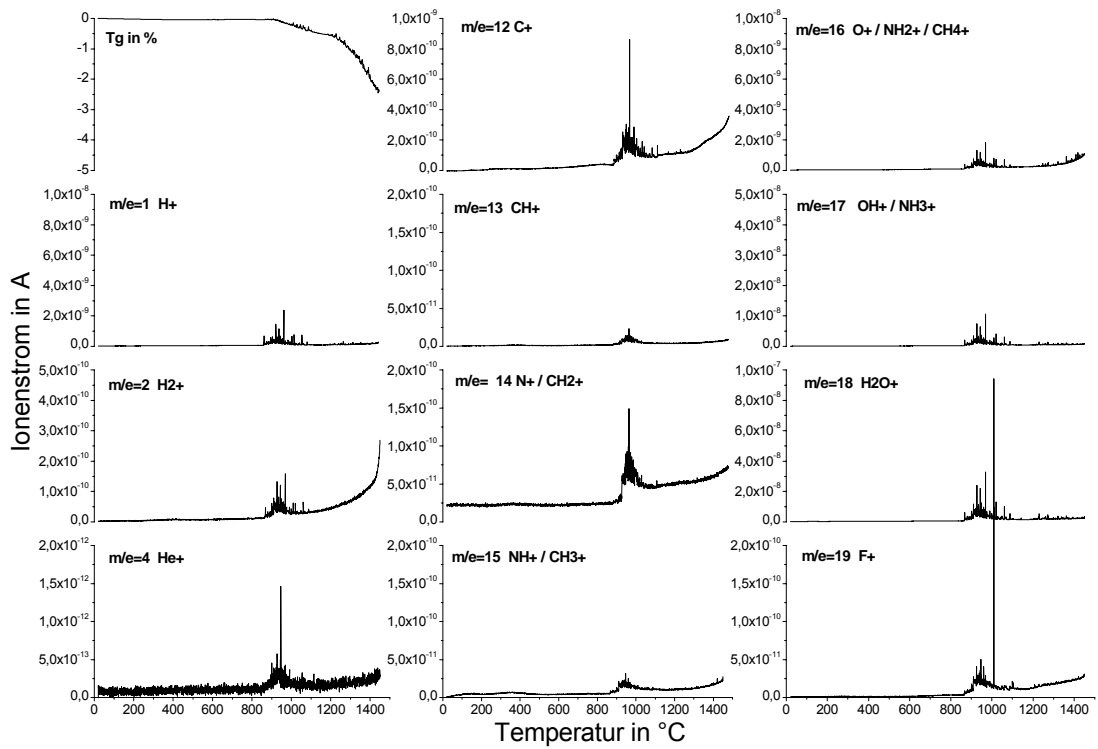


Abb.5.36. DEGAS: ABS, 1400 °C, 1000 mbar + 1 h Haltezeit (F_C_39)

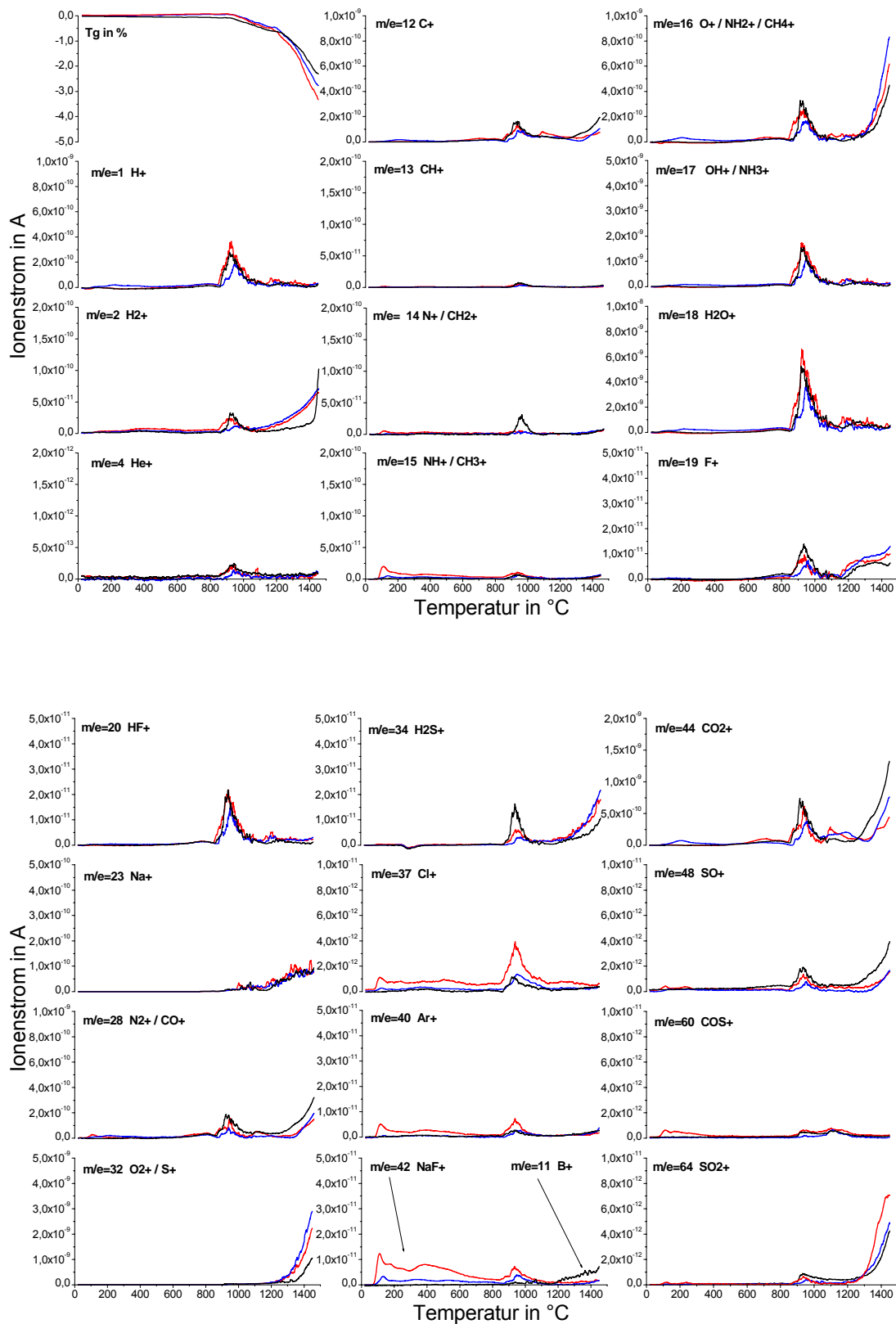


Abb.5.37. DEGAS: ABS, F_C_0 (Ausgangsglas, rot), F_C_13 (1400 °C, UD (100 mbar), ohne Haltezeit, blau), F_C_39 (1400 °C, ND + 1 h Haltzeit, schwarz), geglättete Kurven

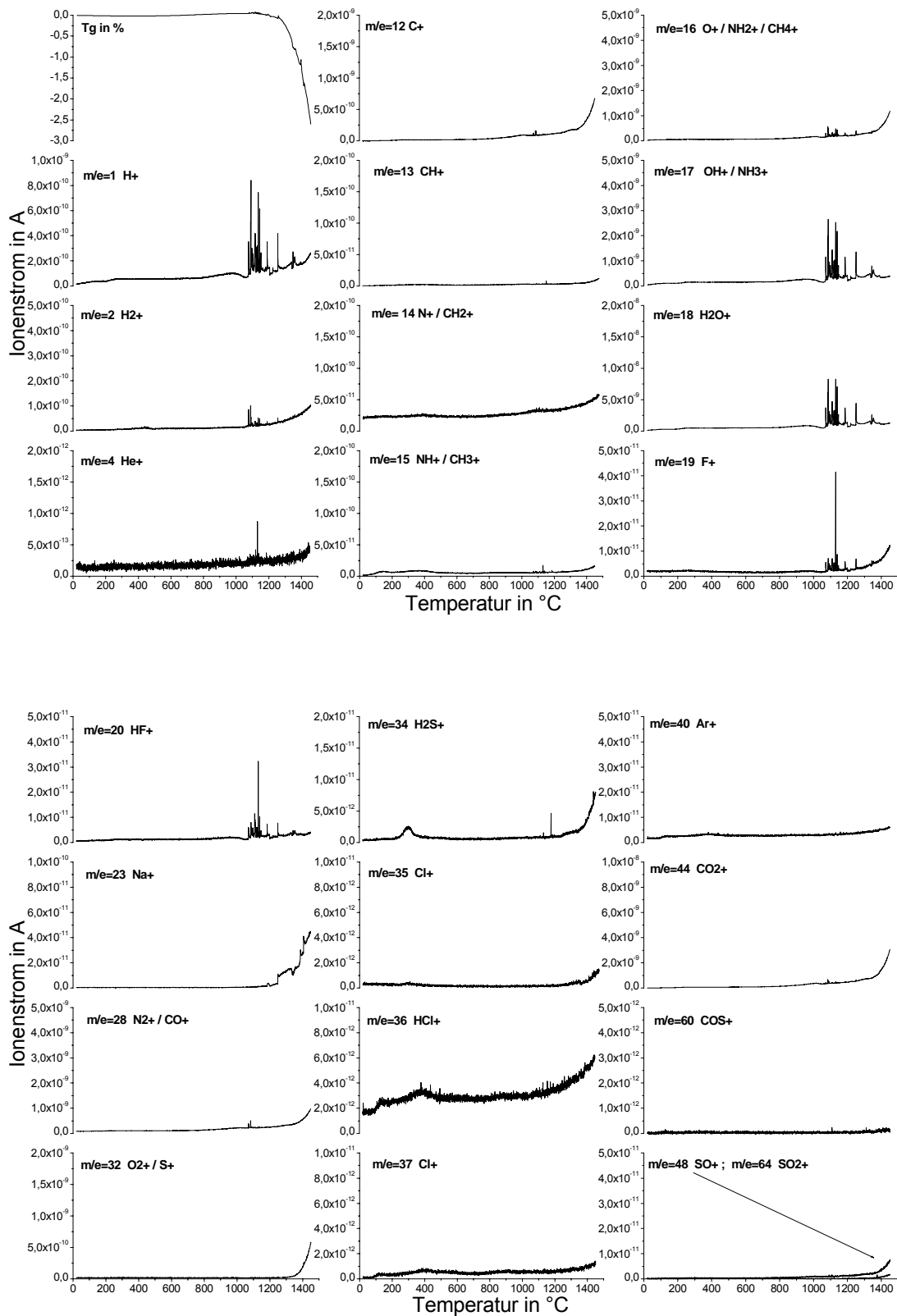


Abb.5.38. DEGAS: AFS, Ausgangsglas A_0 (mit SnO₂)

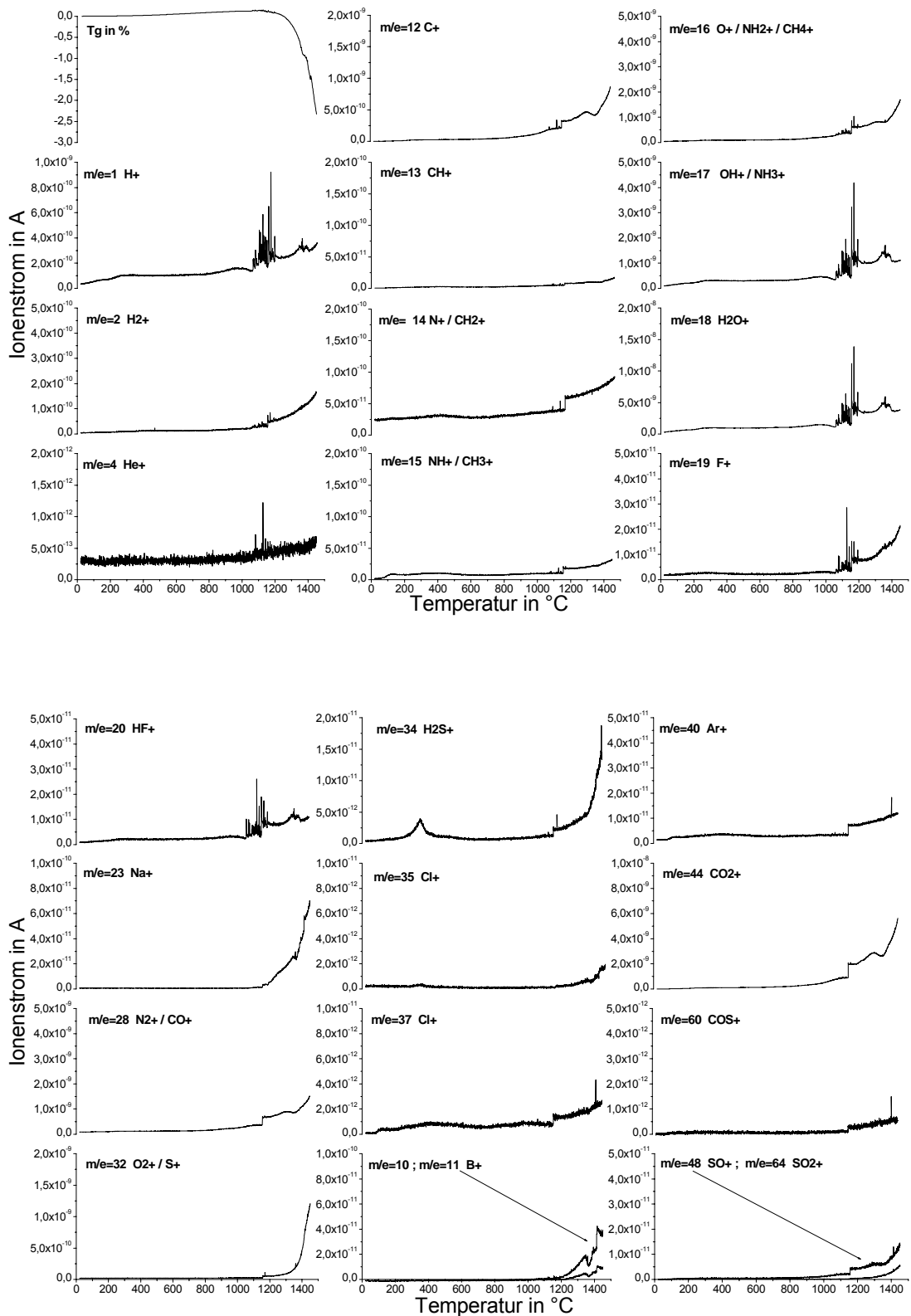


Abb.5.39. DEGAS: AFS, Ausgangsglas B_0 (mit SnC₂O₄)

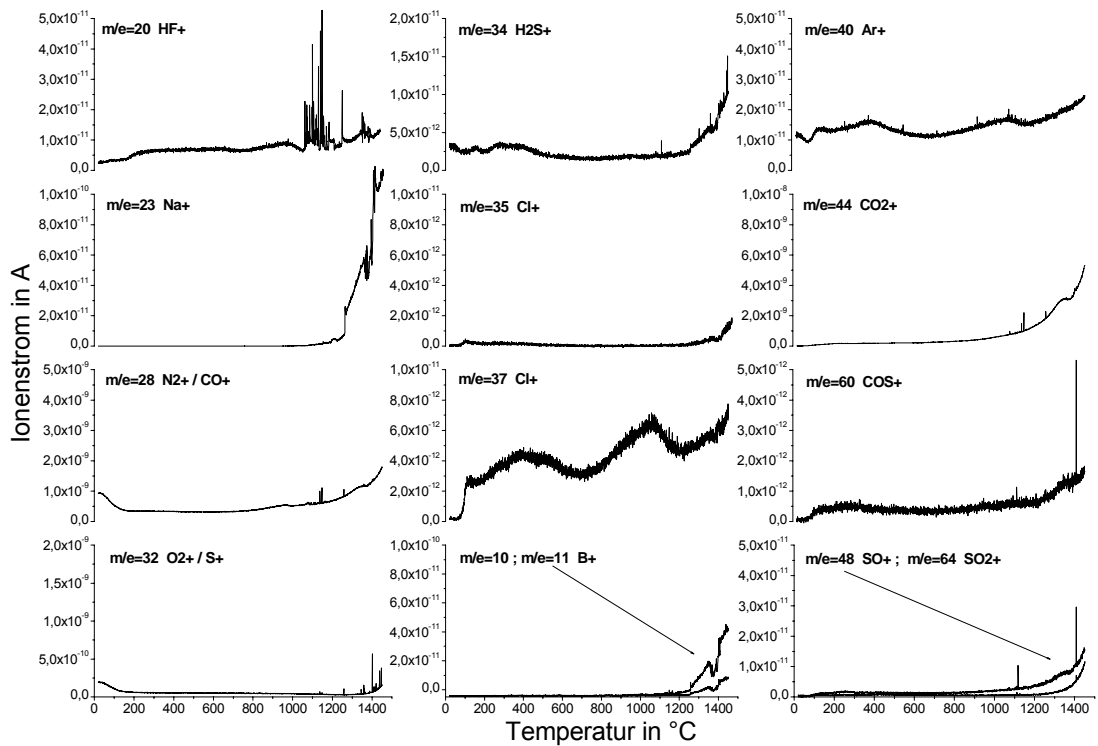
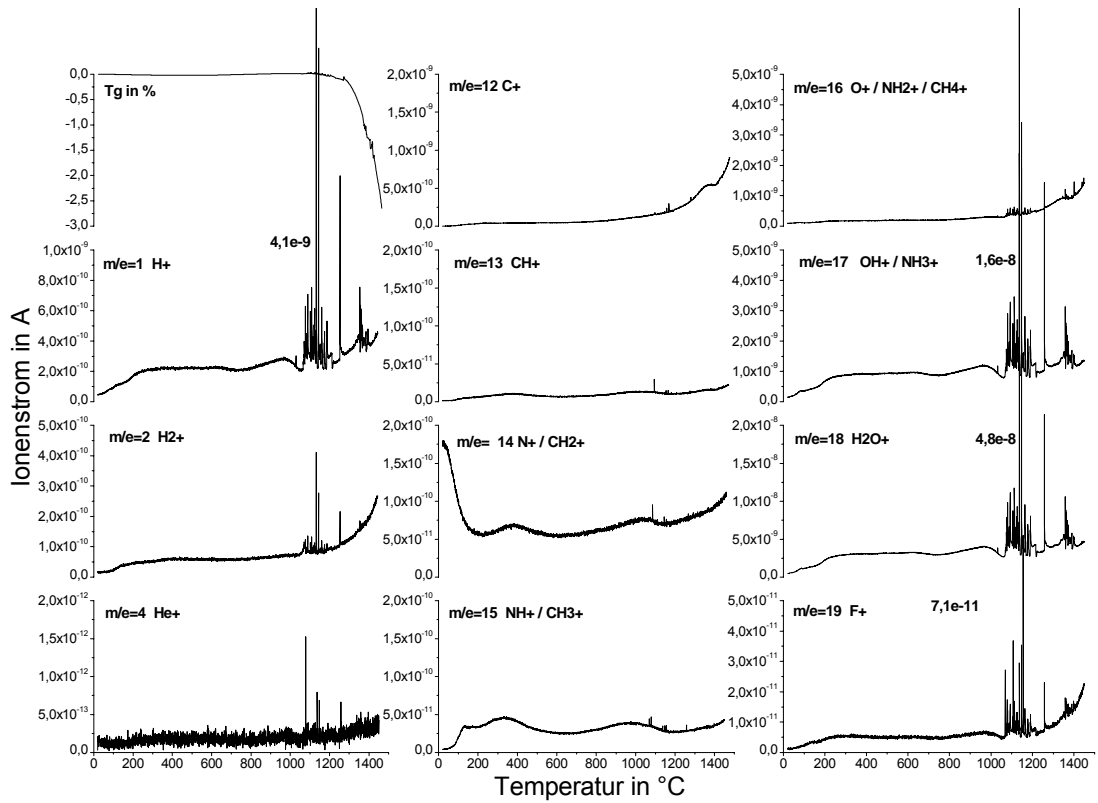


Abb.5.40. DEGAS: AFS, Ausgangsglas C_0 (mit SnO)

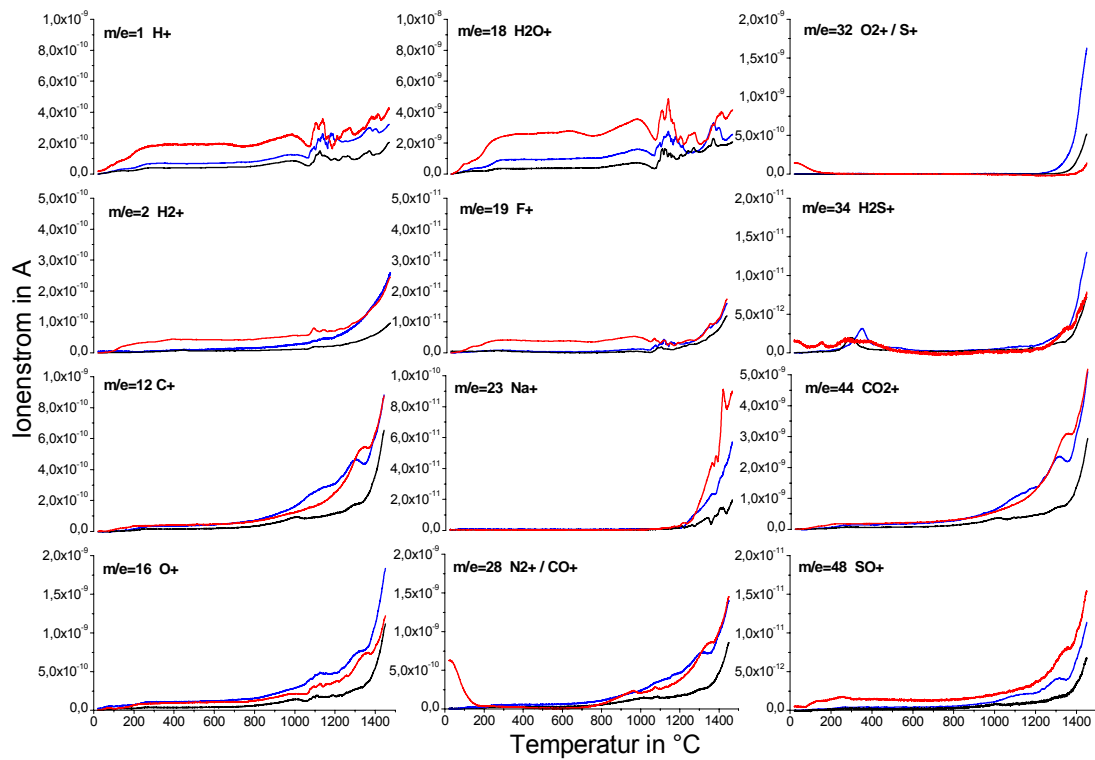


Abb.5.41. DEGAS: AFS, A_0 (schwarz), B_0 (blau), C_0 (rot), geglättete Kurven



Abb.5.42. Kondensierten Niederschläge in der Vakuumkammer nach dem Schmelzen von ABS (NaBF_4 laut Röntgendiffraktogramm)

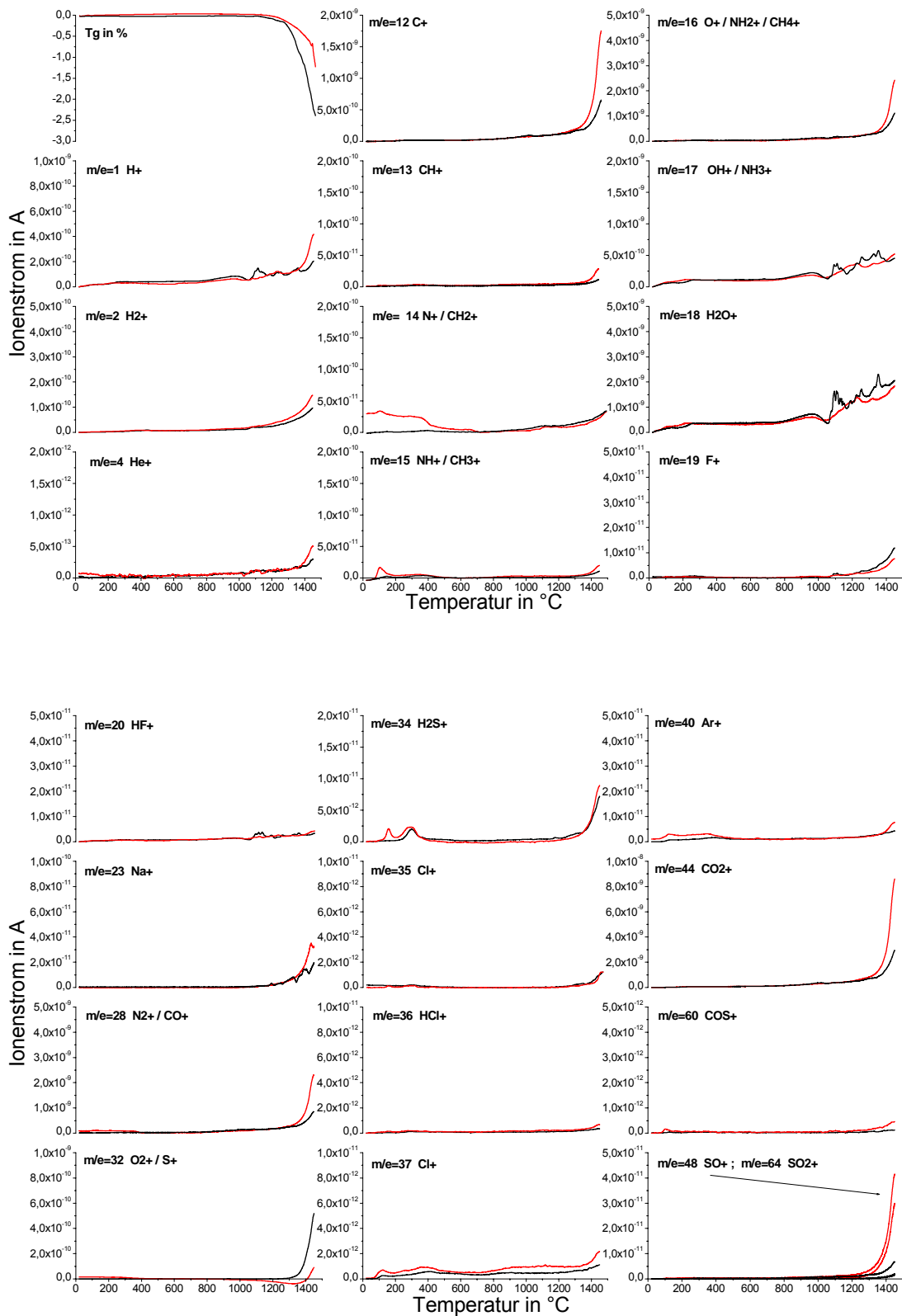


Abb.5.43. DEGAS: AFS, A_0 (Ausgangsglas, schwarz), A_6 (1900 °C, + 1 h Haltezeit, Ar, rot), geglättete Kurven

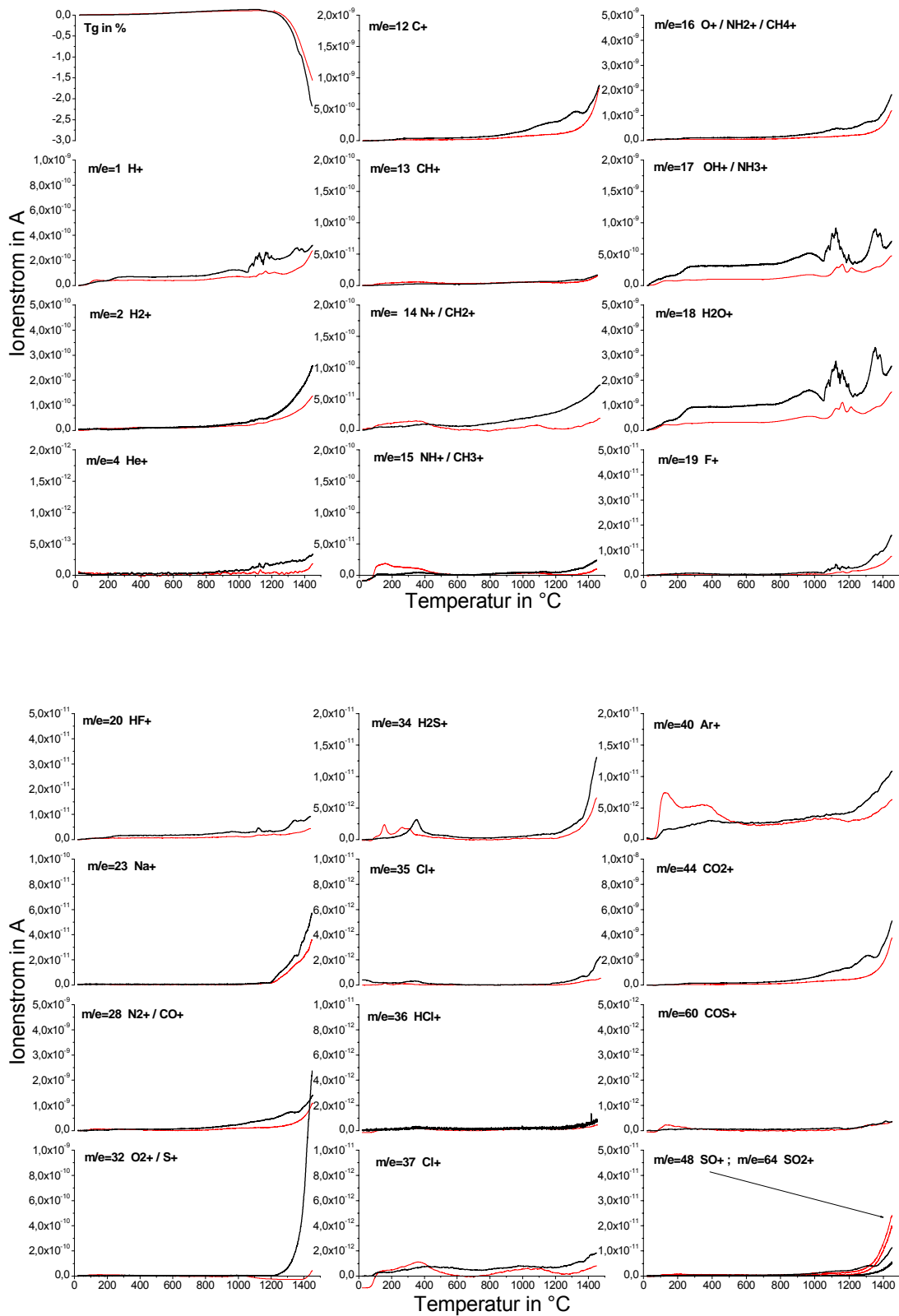


Abb.5.44. DEGAS: AFS, B_0 (Ausgangsglas, schwarz), B_6 (1900 °C, + 1 h Haltezeit, Ar, rot), geglättete Kurven

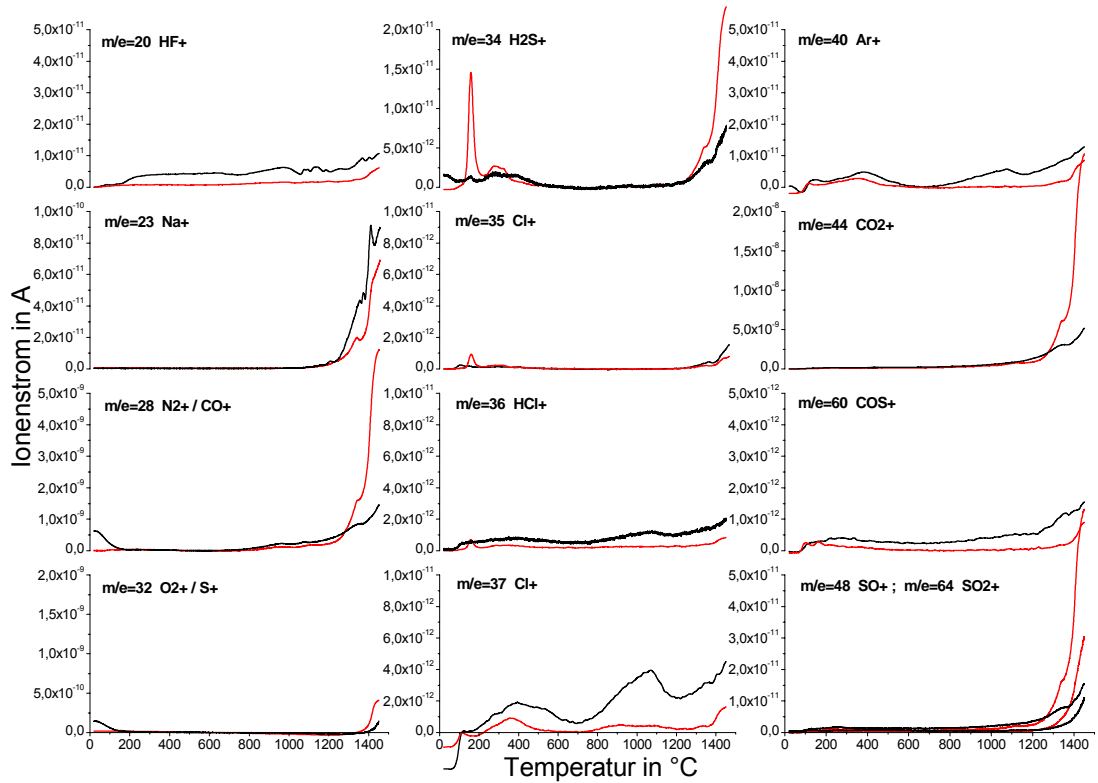
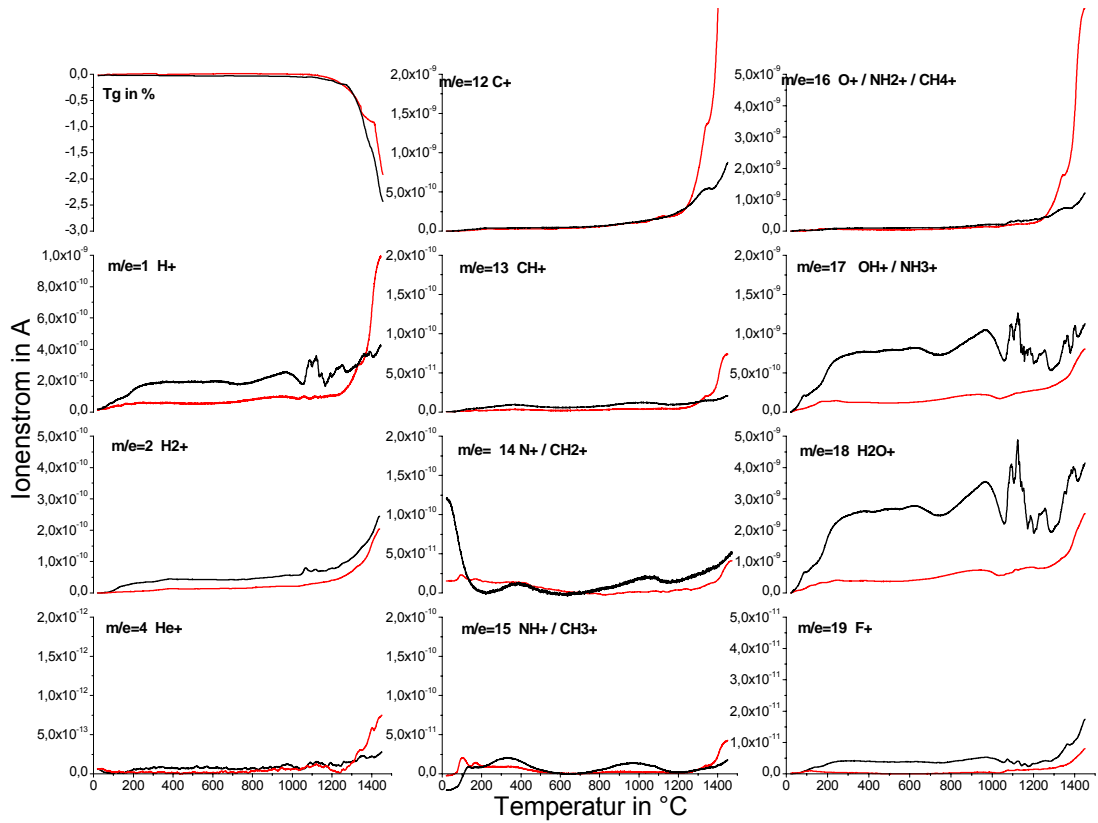


Abb.5.45. DEGAS: AFS, C_0 (Ausgangsglas, schwarz), C_3 (1900 °C, + 1 h Haltezeit, Ar, rot), geglättete Kurven

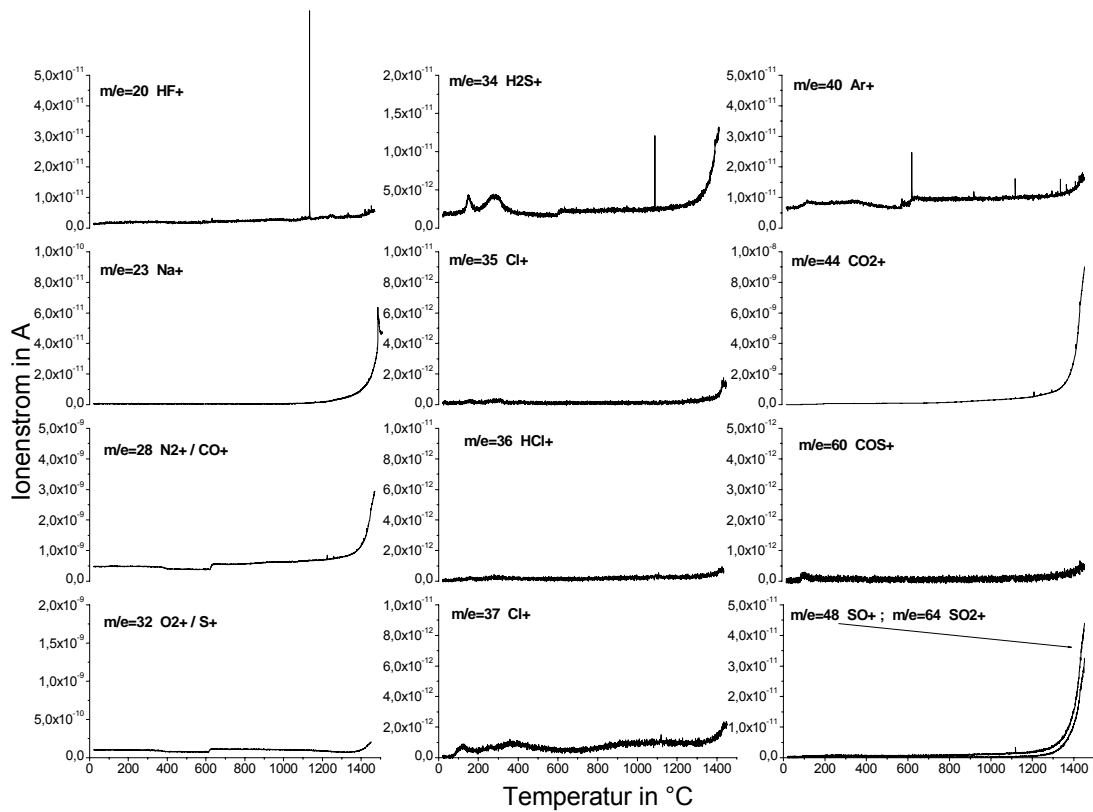
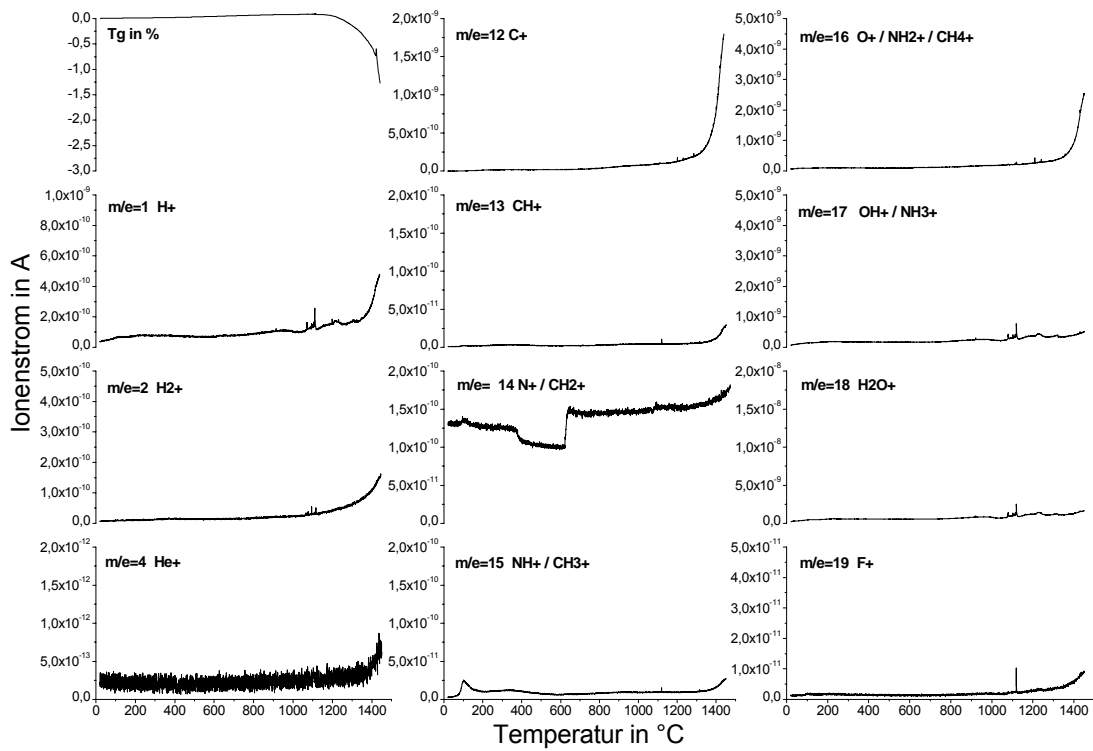


Abb.5.46. DEGAS: AFS, A_6 (1900 °C, + 1 h Haltezeit, Ar)

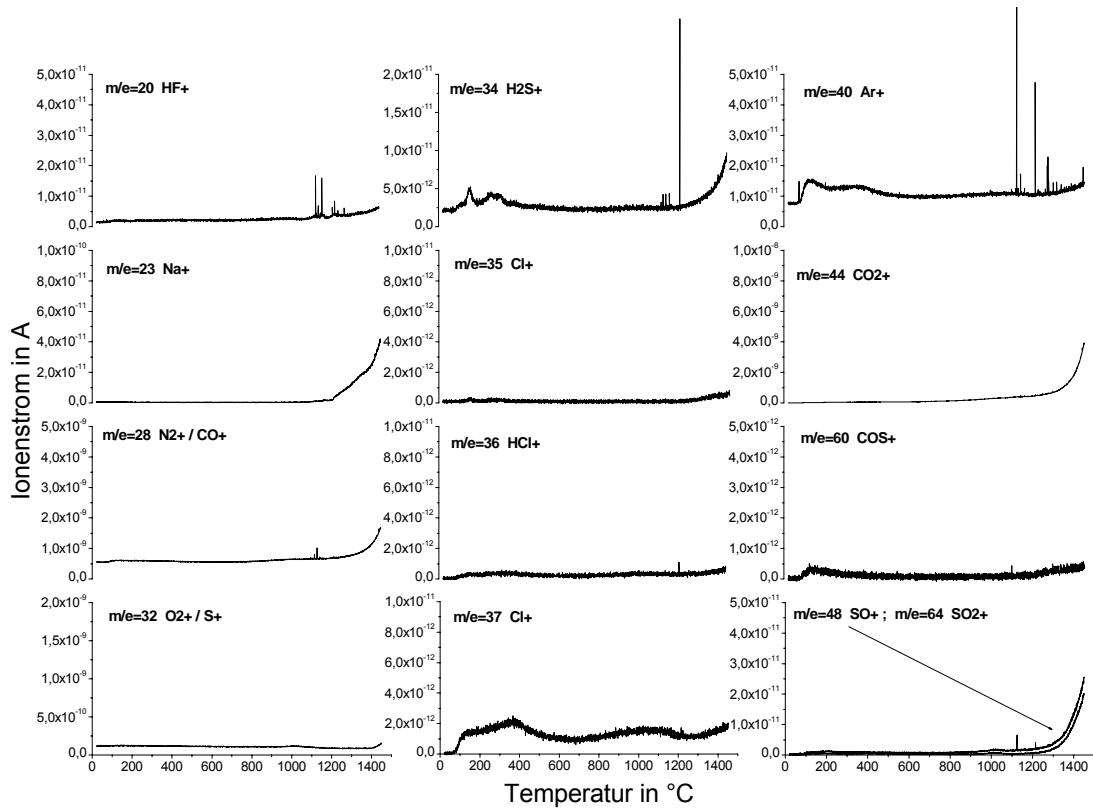
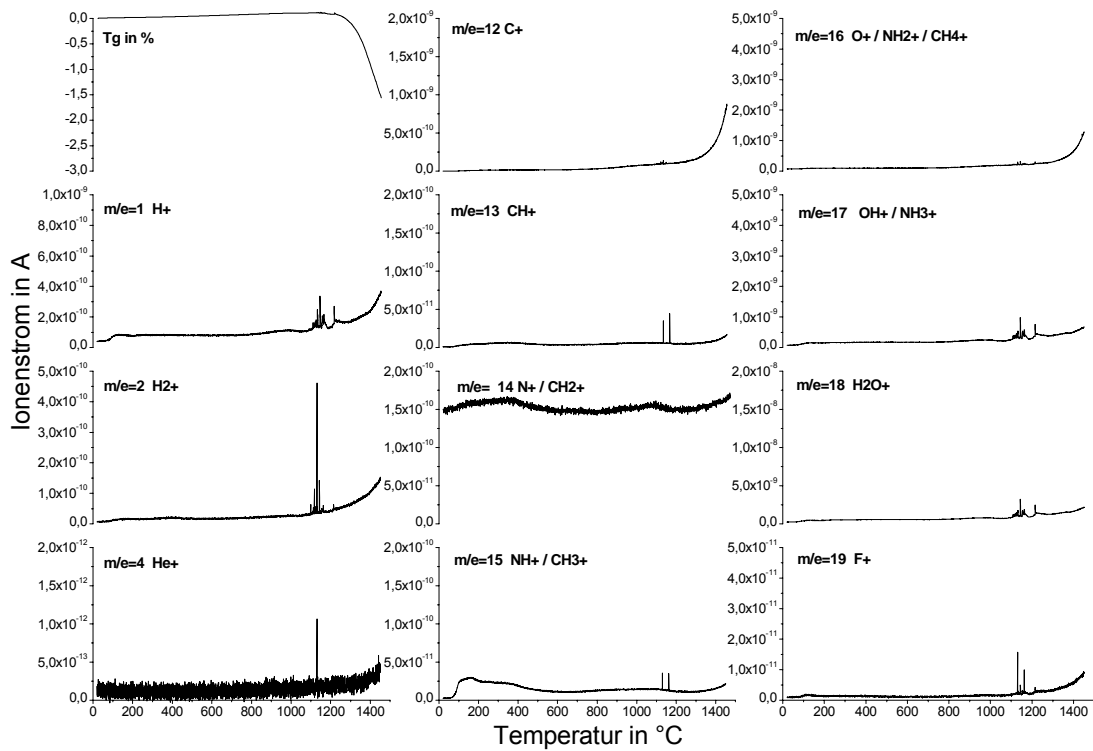


Abb.5.47. DEGAS: AFS, B_6 (1900 °C, + 1 h Haltezeit, Ar)

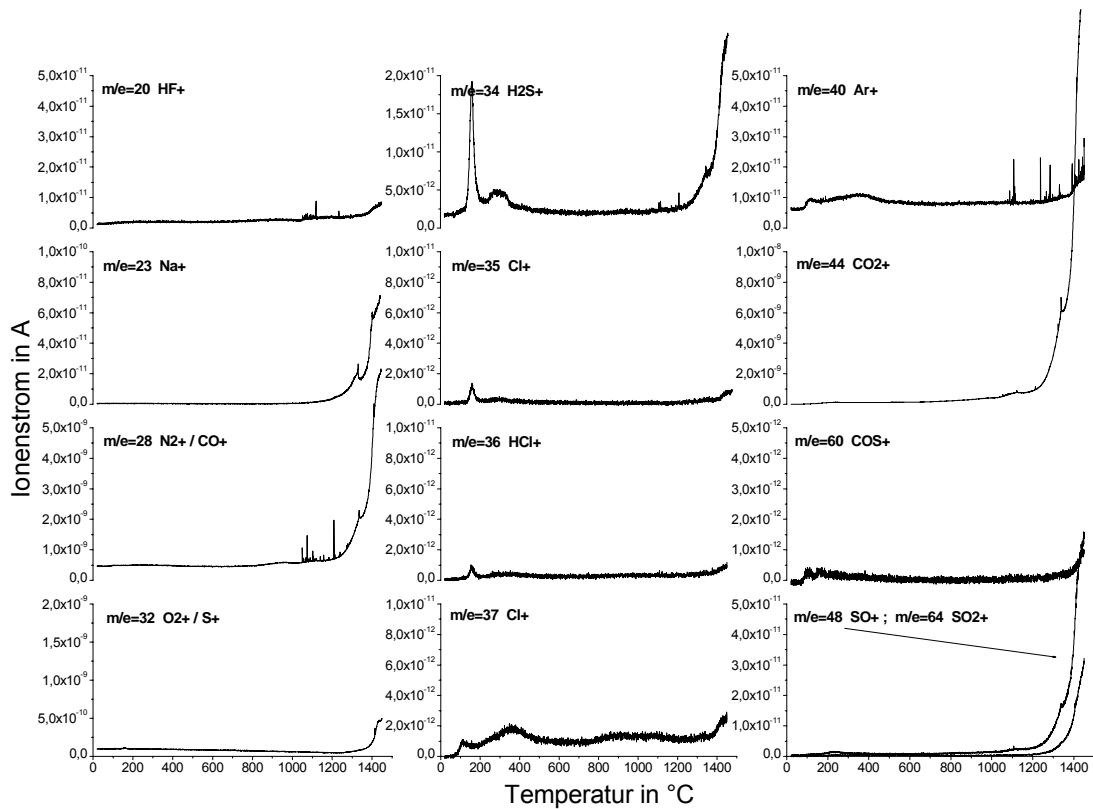
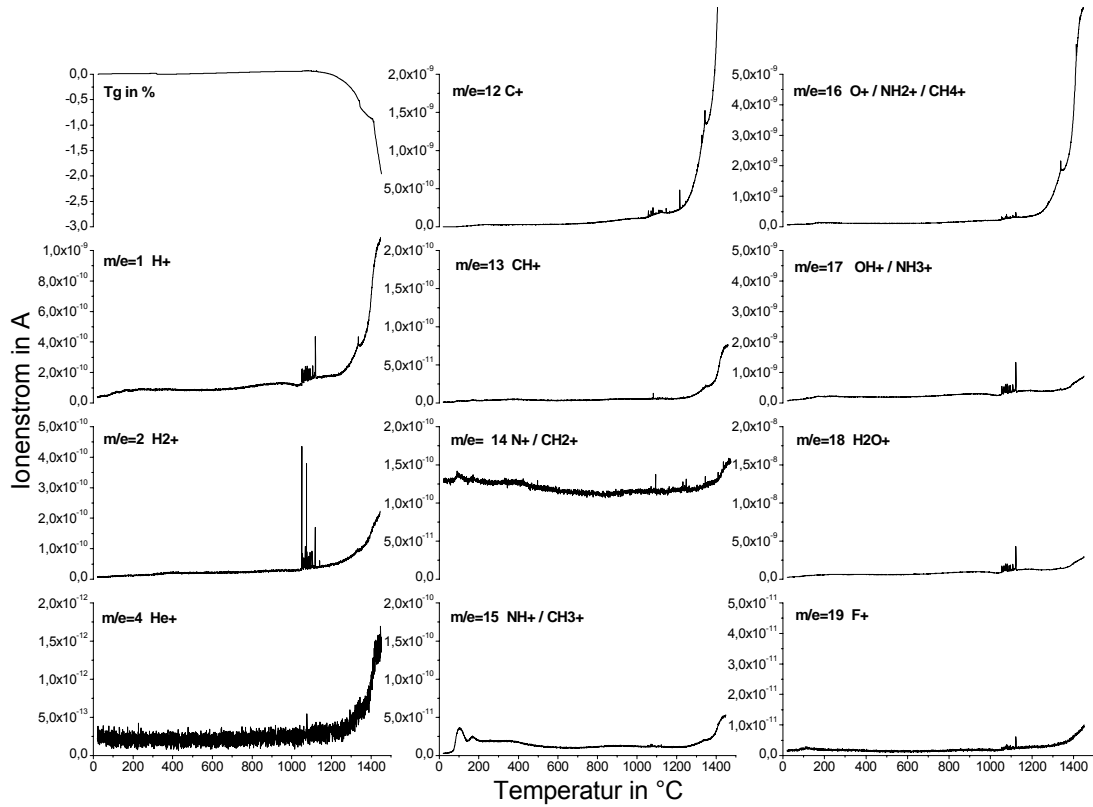


Abb.5.48. DEGAS: AFS, C_3 (1900 $^{\circ}\text{C}$, + 1 h Haltezeit, Ar)

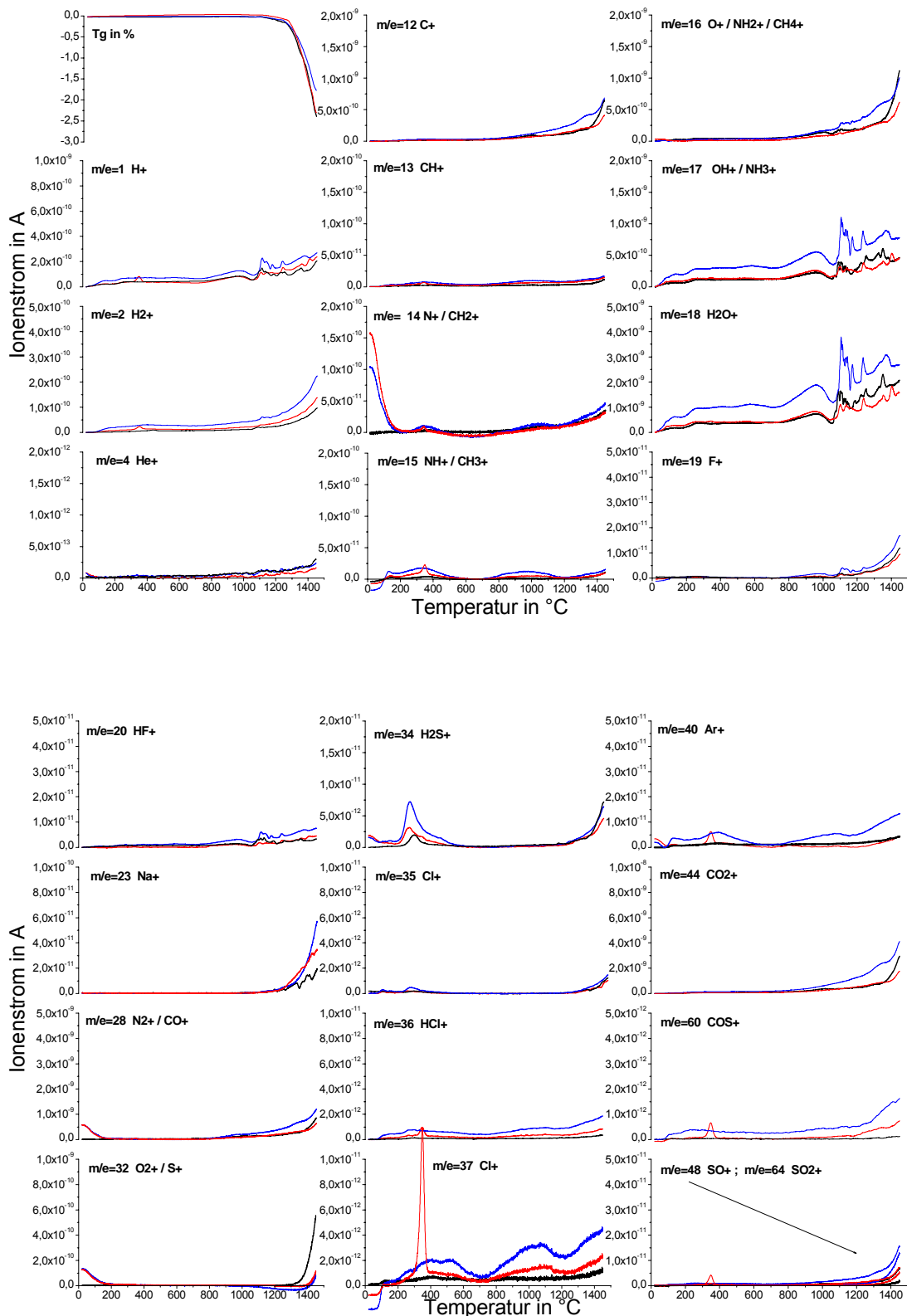


Abb.5.49. DEGAS: AFS, A_0 (Ausgangsglas, schwarz), A_3 (1500 °C, UD (100 mbar), + 1 h Haltezeit, blau), A_5 (1800 °C, Ar, + 1 h Haltezeit, rot), geglättete Kurven

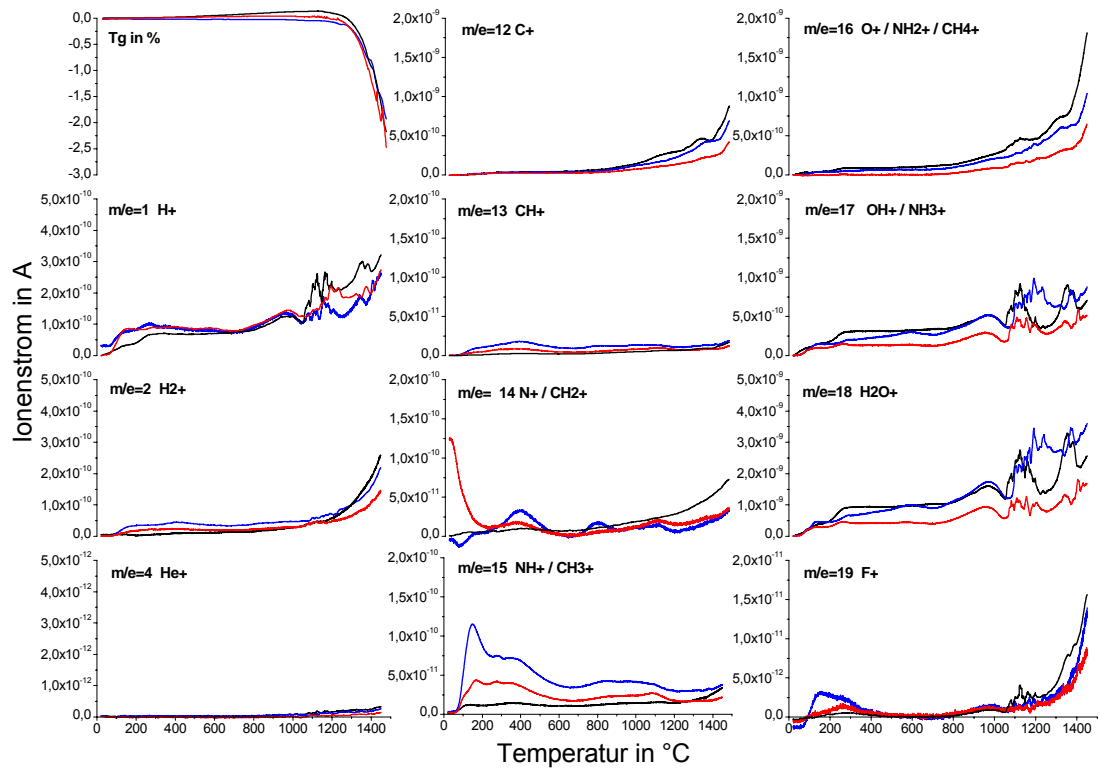
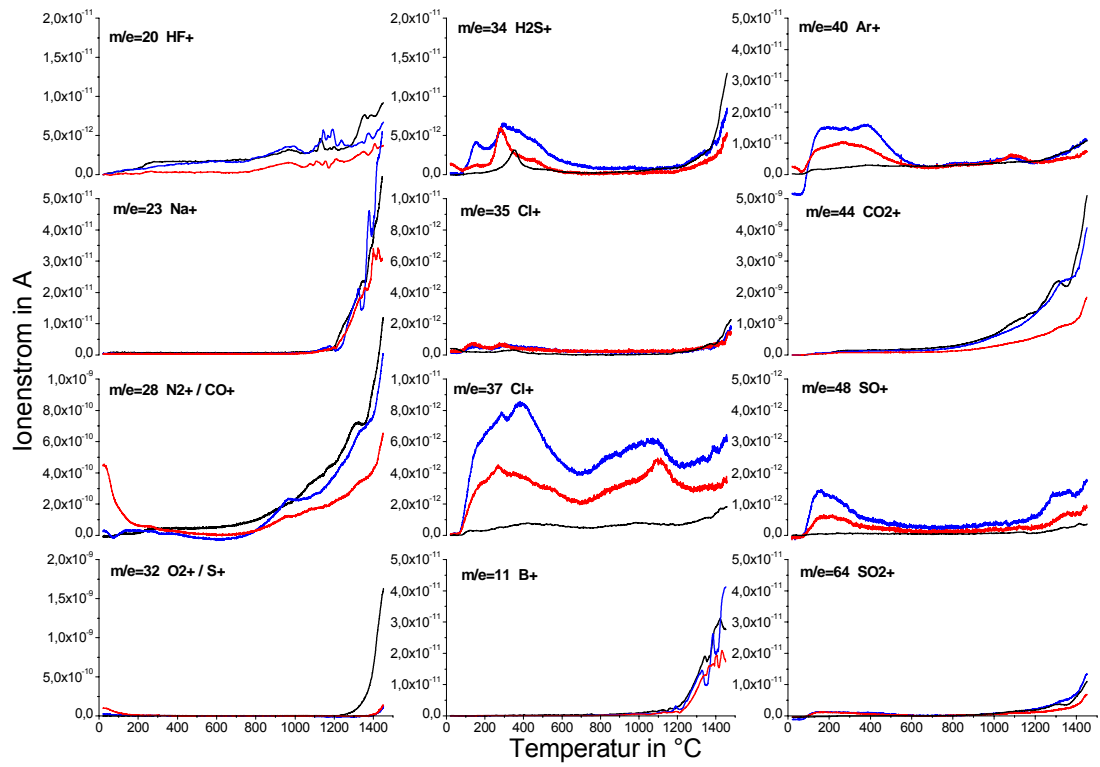


Abb.5.50. DEGAS: AFS, B_0 (Ausgangsglas, schwarz), B_3 (1500 °C, UD (100 mbar), + 1 h Haltezeit, blau, B_5 (1800 °C, + 1 h Haltezeit, Ar, rot), geglättete Kurven

6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Beitrag zur Untersuchung des Läuterverhaltens von Borosilicatschmelzen bei Unterdruck zu leisten. In der Literatur angegebene Ergebnisse zeigen, daß die Anwendung der Unterdruckläuterung als physikalisches Läuterverfahren zu einer beschleunigten Entgasung der Schmelze führt. Dabei wirkt Unterdruck, vergleichbar mit der Anwendung hoher Temperaturen, als initialer Läuterstoß. Die daraus ableitbaren Vorteile für den technologischen Glasproduktionsprozeß sind sowohl kürzere notwendige Wannendurchlaufzeiten und niedrigere Wannentemperaturen als auch ein geringerer notwendiger Zusatz von zum Teil toxischen Läutermitteln. Wegen des hohen technischen und ökonomischen Aufwandes ist der Läuterprozeß bei Unterdruck bisher nur wenig untersucht worden und findet auch nur in einem industriellen Glasherstellungsprozeß Anwendung (Asahi, Japan). Aus diesem Grund war eine systematische Betrachtung des Läuterverhaltens bei Unterdruck von Interesse und wurde für 2 Borosilicatgläser mit praxisnaher Zusammensetzung durchgeführt. Zusätzlich wurde der Einfluß polyvalenter Elemente (Sn, Fe) auf den Läutervorgang bei Unterdruck betrachtet. Es wurden Experimente mit einem Fe-dotierten Alkaliborosilicatglas (ABS) als Modellglas für pharmazeutische Behältergläser und einem Sn-dotierten alkalifreien Alumoborosilicatglas (AFS) als Modellglas für Displaygläser durchgeführt.

Die Charakterisierung der Entgasung erfolgte mit unterschiedlichen Analysemethoden. Die Änderung der OH-Konzentration und die Verschiebung der Redoxverhältnisse von $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ und $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ sind mittels UV-VIS-NIR-Spektroskopie bestimmt worden. Wesentliche Erkenntnisse lieferte die in diesem Zusammenhang noch wenig angewendete Vakuumheißextraktionsmethode (DEGAS), deren wesentlicher Vorteil in der Bestimmung von Spurengehalten eines breiten Spektrums von Gasspezies liegt. Außerdem findet diese Methode selbst bei Unterdruck statt, sodaß vertiefende Aussagen zur Unterdruckläuterung möglich werden. Unterstützt wurde die Auswertung durch Daten aus Blaseninhaltsanalysen. Die Verwendung verschiedener Tiegelmateriale gab Anlaß zur Entwicklung eines Blasenkeimbildungsmodells in Abhängigkeit vom Tiegelmateriale, wobei die Videodokumentation der Experimente einen wesentlichen Beitrag leistete.

Für die Untersuchungen kamen kurzzeitig vorgeschmolzene Gläser von Schmelzen der Firma SCHOTT Mainz zum Einsatz. Zunächst bestand die wichtigste Aufgabe darin, ein praxisrelevantes optimales Prozeßfenster für die Experimente bezüglich der Einflußgrößen Druck, Temperatur und Zeit zu ermitteln. Aus ökonomischen Gründen sollten möglichst niedrige Temperaturen und kurze Versuchszeiten sowie eine geringe Drucksenkung zur Anwendung kommen. Neben der Problematik der Schaumbildung bei zu schneller Drucksenkung mußte berücksichtigt werden, daß mit sinkender Temperatur die Viskosität steigt, wodurch die Entgasung der Schmelzen gehemmt wird. Nach einigen Vorversuchen konnte das Prozeßfenster stark eingegrenzt werden. Danach wurde folgender Versuchsablauf für die Versuche im Labormaßstab für ABS als Standardversuch festgelegt:

Die Glasprobe wurde im Platintiegel auf 1400 °C aufgeheizt. Nach einer Homogenisierungszeit der Schmelze von 5 min begann das Vakuumprogramm, wobei sich der Atmosphärendruck in der Ofenkammer in 30 min linear auf 100 mbar senkte. Anschließend ist der erreichte Druck von 100 mbar 1 h gehalten und danach die Schmelze sofort abgeschleudert worden. Der Einfluß der Versuchsparameter wurde im Prozeßfenster zwischen 1400 °C-1500 °C, 1000 mbar-100 mbar und Druckhaltezeiten von 0 h-4 h systematisch untersucht. Für die aus dieser Prozedur entstandenen Glasblöcke erfolgte eine Charakterisierung hinsichtlich der nachfolgend aufgeführten Merkmale.

6.1. Videodokumentation

Aus der Videobeobachtung läßt sich schematisch folgender Versuchsablauf für die durchgeführten Unterdruckversuche verallgemeinern. Anlegen von Unterdruck führt unterhalb 500 mbar bei ABS und unterhalb 200 mbar bei AFS zur Bildung eines Blasenteppichs, aus dem sich zunächst sphärischer Schaum bildet. Dieser sphärische Schaum geht im weiteren Versuchsverlauf in polyedrischen Schaum über, welcher sich allmählich abbaut bis er aufgrund der sich verringernden Entgasungsaktivität ganz verschwindet. Bis zum Versuchsende erreichen nur noch einzelne Blasen die Schmelzoberfläche.

Aus der Videodokumentation konnten mehrere charakteristische Ereignisse (Blasenteppich geschlossen bei 400 mbar, Teppich angehoben bei 300 mbar, Enddruck erreicht bei 100 mbar, Haltezeiten von 30 min und 60 min) im

Schmelzverlauf bestimmt werden, die zur Bestimmung der jeweiligen OH-Konzentration und des $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Redoxverhältnisses eingefroren wurden.

Außerdem konnte mit Hilfe spontaner Druckwechsel die Änderung des Blasenradius in Abhängigkeit von der Variation des Druckes bestimmt werden. Der Druckausgleich in der Blase erfolgte ohne erkennbare Verzögerung entsprechend der Druckänderung in der Schmelzatmosfera. Es wurde festgestellt, daß sich der Blasenradius um einen größeren Faktor (2,5-3,0) ändert, als bei isothermer Volumenänderung zu erwarten war (rund 2,0). Wie auch in der Literatur beschrieben, ist die größere Volumenänderung vermutlich auf Diffusionsprozesse schnell diffundierender Gase (z.B. Wasserdampf) zurückzuführen.

Bei einer Füllhöhe von 50 mm wurde für eine 5 mm große Blase für 1400 °C eine Aufstiegszeit von 26 s vom Tiegelboden bis zur Schmelzoberfläche berechnet. Aufgrund schlechter Sichtverhältnisse im Tiegel war die Bestimmung der tatsächlichen Aufstiegszeit der Blasen nicht möglich.

Die beiden untersuchten Glassysteme zeigten unterschiedliches Verhalten bezüglich der Entgasung mit der Variation der Versuchsparameter. AFS benötigte eine stärkere Aktivierung durch Drucksenkung und Temperaturerhöhung, um die gleiche Entgasungsintensität zu erzielen.

6.2. OH-Konzentration

Generell ist in allen Versuchsserien die Tendenz zu beobachten, daß mit steigender Versuchszeit die OH-Konzentration abnimmt.

Das Anlegen von Unterdruck führte zu einer stärkeren Erniedrigung der OH-Konzentration in den untersuchten silicatischen Schmelzen als bei vergleichbaren Versuchen unter Normaldruck. Im ABS verringerte sich bei 1400 °C nach einer Stunde Haltezeit die OH-Konzentration bei Normaldruck um rund 15 %, während er mit Unterdruck halbiert werden konnte. Noch deutlicher wird der Unterschied mit AFS. Bei 1700 °C wurde nach einer Stunde Schmelzzeit bei Normaldruck keine merkliche Verringerung der OH-Konzentration festgestellt. Dagegen ergab die Verwendung von Unterdruck nach einer Stunde Haltezeit eine Verringerung der OH-Konzentration um mehr als die Hälfte.

Die Variation der Temperatur zeigt nur geringe Auswirkungen auf die Änderungen der OH-Konzentration. Erst nach dem Schmelzen bei sehr hoher Temperatur mit

AFS (1900 °C, Ar) sank die OH-Konzentration deutlich. Nach jeweils einer Stunde Versuchszeit unter Normaldruck führte die Erhöhung der Schmelztemperatur um 100 K von 1800 °C auf 1900 °C zu einer Erniedrigung der OH-Konzentration von 85 % auf etwa 40 %.

6.3. Redoxreaktionen

Nach allen Versuchen verschob sich das Redoxverhältnis der eingesetzten polyvalenten Elemente $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ bzw. $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ in Richtung reduzierte Spezies. Die Senkung des Atmosphärendruckes führte zur Erhöhung der Fe^{2+} -Konzentration (bis ≈ 10 % absolut) im ABS, jedoch wurde keine Abhängigkeit von der Höhe des Enddruckes gefunden. Auch kleine Variationen der Schmelztemperatur ließen auf keine Abhängigkeit schließen. Nach deutlicher Erhöhung der Schmelztemperatur stieg die Fe^{2+} -Konzentration signifikant von rund 7,5 % im Ausgangsglas auf über 20 % Fe^{2+} nach einer Stunde Schmelzzeit bei 1800 °C unter Argon an. Im angestrebten Prozeßfenster zwischen 1400 °C und 1500 °C und 100 mbar war nur eine sehr geringe absolute Verschiebung des $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ -Redoxverhältnisses nachweisbar. Deshalb ist der Beitrag von Fe an der Läuterung des ABS nur sehr gering.

Für Sn in AFS zeigte sich, daß sowohl mit wachsender Versuchszeit, als auch mit steigender Temperatur eine stetige Verschiebung in Richtung Sn^{2+} zu erzielen war. Bei 1900 °C unter Argon konnte nach einer Stunde Versuchszeit kein Sn^{4+} mehr nachgewiesen werden. Im Gegensatz zum Fe im ABS führte auch die Verwendung von Unterdruck mit AFS zu einer deutlichen Verschiebung des $\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}^{2+}$ -Verhältnisses bei 1500 °C von etwa 30 % Sn^{2+} auf rund 40 %-45 % Sn^{2+} .

6.4. Tiegelmaterial und Blasenkeimbildung

Die Verwendung verschiedener Tiegelmaterialien beeinflusst das Entgasungsverhalten von ABS. Im Platin- und Quarzguttiegel findet eine intensivere Entgasung als im Kieselglastiegel statt. Dies drückt sich in einer unterschiedlichen Rest-OH-Konzentration im Glas aus. Nach dem in Abb.5.28. beschriebenen Modell kommt es am Platintiegel zu einer verstärkten Blasenbildung aufgrund der Zerlegung von Wasser mit einhergehender Diffusion von H_2 in Platin, und im Quarzguttiegel ist eine

erhöhte Blasenaktivität durch rauhe Tiegeloberflächen sowie bereits vorhandene Einschlüsse begünstigt. Diese Eigenschaften zeigt der Kieselglastiegel nicht. Die Blasenbildung wird dort erschwert und eine geringere Entgasungsrate ist die Folge. So erhält man zum einen blasenreiche Gläser mit niedriger OH-Konzentration (Platin, Quarzglas) und zum anderen blasenarme Gläser mit hoher OH-Konzentration. Mit Hilfe des Blasenkeimbildungsversuches wurden die oben genannten Annahmen visuell bekräftigt, wobei Al_2O_3 ein ähnliches Verhalten wie Kieselglas zugeordnet werden konnte.

6.5. DEGAS und Blaseninhaltsanalyse

Der Gasinhalt der Blasen in den Ausgangsgläsern wurde mit Hilfe der Blaseninhaltsanalyse bestimmt. Danach befindet sich im ABS fast reines O_2 und im AFS O_2 und zum Teil SO_2 sowie ein variierender Anteil CO_2 je nach Art der Zinndotierung. Nach Anwendung von Unterdruck befand sich in den Blasen vom ABS neben O_2 noch ein geringer Anteil CO_2 , was in der Literatur beschriebene Untersuchungen bestätigt, daß CO_2 erst relativ spät im Läuterprozeß aktiviert wird. Dementsprechend wurde im AFS in allen untersuchten Proben neben SO_2 auch CO_2 gefunden. Das Problem der Detektierung von Defektgas nach den unter Vakuum beendeten Versuchen konnte durch jeweiliges Belüften am Versuchsende beseitigt werden.

Die Vakuumheißextraktionsversuche belegen eindeutig, daß das mit Hilfe der Blaseninhaltsanalyse schwierig nachweisbare Wasser mengenmäßig größter Anteil an Volatilen im Glas ist. Im Zinnoxalat-dotierten AFS konnte erwartungsgemäß eine höhere CO_2 -Konzentration gefunden werden als im SnO_2 -dotierten AFS. Die hohe CO_2 -Konzentration im Block C (SnO -Zusatz) ist nicht zu erklären. DEGAS stellte eindeutig Unterschiede im Entgasungsverhalten unter Hochvakuumbedingungen zwischen ABS und AFS heraus. Die Entgasung des ABS ist deutlich 3stufig mit einer ersten Verdampfung von Oberflächenverunreinigungen im Niedrigtemperaturbereich bis $600\text{ }^\circ\text{C}$. Die zweite Stufe setzt bei $850\text{ }^\circ\text{C}$ ein und ist scharf ausgeprägt. In dieser Stufe erfolgt bis etwa $1150\text{ }^\circ\text{C}$ die Entweichung von Blasen und gelösten Gasen mit Wasser als Hauptanteil. Oberhalb $1200\text{ }^\circ\text{C}$ beginnt in einer dritten Stufe die massive Zersetzung der Schmelze, einhergehend mit dem Hauptmasseverlust. Beim Schmelzen von AFS setzt die Entgasung erst bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ein, was einer ähnlichen

Viskosität von 10^5 - 10^6 dPa·s wie der für ABS bei 900 °C entspricht, ist aber weniger scharf ausgeprägt. Die Zersetzung der Schmelze beginnt erst bei 1300 °C.

Wegen der Entgasung der Ofenapparatur sind die Entgasungsmuster oberhalb 1350 °C generell kritisch zu betrachten (Leermessungen Abb.5.32. und Abb.5.33.)

Aus den mit DEGAS detektierten Massenfragmenten läßt sich sehr gut die Bildung der im Ofenraum mit XRD bestimmten Kondensationsprodukte rekonstruieren. Nach DEGAS sind demnach F bzw. HF und Natriumborate aus dem ABS separat verdampft und haben sich als NaBF_4 niedergeschlagen. Aus dem AFS war NaBF_4 nicht als Verdampfungsprodukt nachweisbar.

Ein Problem stellt der Restblasengehalt bei Versuchen im Platintiegel dar. Insbesondere bei ABS ist die Anwendbarkeit von Kieselglas wegen dessen Kristallisation (Cristobalitbildung, vermutlich begünstigt durch Anwesenheit von Alkalien) fraglich. Alternativ sollte das nur im Keimbildungsversuch verwendete Al_2O_3 in betracht gezogen werden.

Sehr gut geläuterte Gläser resultierten am besten bei sehr hohen Schmelztemperaturen (AFS bei 1900 °C). Die Experimente bei Unterdruck und niedrigeren Temperatur führten zwar zu einer niedrigen Rest-OH-Konzentration, aber auch zu einem höheren Anteil an Restblasen. Ganz allgemein kann für die untersuchten Glassysteme festgestellt werden, daß die Erhöhung der Schmelztemperatur die Verschiebung der Redoxgleichgewichte stärker beeinflusst, während die Senkung des Schmelzatemosphärendruckes einen größeren Einfluß auf die Änderung der OH-Konzentration ausübt. Durch Anwendung von Unterdruck (100 bbar) konnten die Schmelztemperaturen um etwa 200 K-300 K gesenkt werden, um die gleichen Effekte wie unter Normaldruck zu erzielen.

Sn eignet sich wesentlich besser als Läutermittel für AFS als Fe für ABS.

Mit Hilfe von DEGAS konnten einige zu erwartende Effekte wie die Entgasung von SO_4 erst bei hohen Temperaturen bestätigt werden, andere Ergebnisse sind widersprüchlich, z.B. die stärkere CO_2 -Entgasung von AFS nach den 1900 °C-Schmelzen gegenüber den Ausgangsgläsern. Für die Klärung dieser gegensätzlichen Ergebnisse bedarf es weiterer Messungen.

Das Anlegen von Unterdruck beschleunigt die Entgasung erheblich. Folge kann eine unerwünschte Schaumbildung sein. Dieser Umstand muß bei der Entwicklung einer großtechnischen Unterdruckschmelzanlage berücksichtigt werden.

7. Literatur

- [1] Lange, J.: Rohstoffe in der Glasindustrie, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig (1980)
- [2] Mulfinger, H.O. in Jebesen-Marwedel, H., Brückner, R., Glastechnische Fabrikationsfehler, Kap. 4 193-268. Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1980)
- [3] Dietzel, A, Mulfinger, H.O.: Gase im Glas. Umsch. Wiss. Tech. (1966) 422-426
- [4] Faile, S.P., Roy, D.M.: Solubilities of Ar, N₂, CO₂ and He in glasses at pressures to 10 kbars. J. Am. Ceram. Soc. 49 (1966) 638-643
- [5] Swarts, E.L., Grimm, R.E.: Bubble defects in flat glass from large tanks. Am. Ceram. Soc. Bull. 55 (1976) 705-710
- [6] Rüssel, C, Kohl, R., Schaeffer, H.A.: Interaction between oxygen activity of Fe₂O₃ doped soda-lime-silica glass melts and physically dissolved oxygen. Glastech. Ber. 61 (1988) Nr. 8
- [7] Smrček, A.: Die Blasenbildung beim Kontakt flüssiger Glasmasse mit Feststoffen. Sklar Keram. (1972) 10, 265-271
- [8] Leister, M., Ehrt, D.: Redox behavior of iron and vanadium ions in silicate melts at temperatures up to 2000 °C, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. Vol 72 (1999) 5, 153-160
- [9] Leister, M.: Das Verhalten polyvalenter Ionen in Silicatgläsern im Hochtemperaturbereich (1400-2000 °C), Dissertation, FSU Jena (2000)
- [10] Takei, Y., Kawaguchi T.: Refining under sub-atmospheric pressures and its effect on energy saving, New Glass, 15(2), 51-55 (2000)
- [11] Beerkens, R.G.C.: Future industrial glass melting concepts. Proc. ICG, Vol 1, Inv. Papers, Edinburgh, Scot. 1-6 July 2001, 180-192
- [12] Kawaguchi T. et al.: Refining of Glasses under sub-atmospheric pressures –IV, Proc. Int. Congr. Glass, A8, San Francisco, July 1998, 39-44
- [13] Wintzer, W., Römhild, S., Ehrt, D.: Effect of vacuum on fining behaviour of glass melts, Proceedings of the 7th Otto Schott Colloquium, Jena, (July 2002), p. 485-488
- [14] Beerkens, R.G.C.: Bewertung neuer und schneller Läuterverfahren für Glasschmelzen und ihre Bedeutung für die Schadgasemissionen. DGG Journal 3 (2004) 2
- [15] SCHOTT: Technische Gläser, Mai 1999
- [16] Beerkens, R.G.C.: Advances in the modelling of the quality of glass melting processes. Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 74 C (2001)
- [17] Jebesen-Marwedel, H.: Ursprung und Verhalten von Blasen und Schlieren in ruhender und strömender Glasschmelze. Glastech. Ber. 10 (1932) 257
- [18] Götz, I: The effect of fluorine on melting properties of glass melts. X. Int. Congr. on Glass, Kyoto 1974
- [19] Mulfinger, H.O.: Gasanalytische Verfolgung des Läutervorganges im Tiegel und in der Schmelzwanne. Glastech. Ber. 49 (1976) 232-245
- [20] Cable, M., Clarke, A.R., Haroon, M.A.: The effect of arsenic on the composition of gas in seed during the refining of glass. Glass Technol. 10 (1969) 15-21
- [21] Karsch, Z.; Theoretische Grundlagen und praktische Beobachtungen über die Läuterung und Entfärbung von Fensterglas mit Arsenverbindungen. Sprechsaal 103 (1970) 427-436

- [22] Eichhorn, H.J.: Zum Reaktionsverhalten des Arseniks in einfachen Glasgemengen unter dynamischen thermischen Bedingungen. *Silicattechnik* 26 (1975) 28
- [23] Vogel, W.: *Glaschemie*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1992)
- [24] Krämer, F.: Gasprofilmessungen zur Bestimmung der Gasabgabe beim Glasschmelzprozeß. *Glastech. Ber.* 53 (1980) 7
- [25] Hadamard, J.: Movement permanent lent d'une shpère liquide et visqueuse dans un liquide visqueux. *C.R. Acad. Sc.* (1911) 1735-1738
- [26] Gailhbaud, J., Zortea, M.: Recherches sur la coalescence des bulles dans un liquide visqueux. *Rev. Gen. Therm* 8 (1969) 433-453
- [27] Faile, S.P., Roy, D.M.: Gas solubility in relations to structures of glasses. *Am. Ceram. Soc.* 56 (1973) 12-16
- [28] Nair, K.M., White, W.B., Roy, R.: Solubility of oxygen in glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 48 (1965) 52
- [29] Ehrt, D.: UV-absorption and radiation effects in different glasses doped with iron and tin in the ppm range. *C.R. Chimie* 5 (2002) 679-692
- [30] Schilling, H. : *Optik und Spektroskopie*, VEB Fachbuchverlag Leipzig (1980)
- [31] Fadini, A., Schnepel, F.-M.: *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag Stuttgart New York (1985)
- [32] Bamford, C.R.: A study of the magnetic properties of iron in relation to ist colouring action in glass. *Phys. Chem. Glasses* 1 (1960) 159-162; 2 (1962) 163-168; 3 (1962) 54-57
- [33] Bamford, C.R.: The application of the ligand field theory to coloured glasses *Phys. Chem. Glasses* 3 (1962) 189-202
- [34] Bamford, C.R.: *Colour generation and control in glass*. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Scientific 1977
- [35] Ehrt, D., Wintzer, W., Römhild, S., Atzrodt, R., Naumann, K.: *Alternative Läuterverfahren. Abschlußbericht BMBF-Projekt* (2002)
- [36] Ehrt, D., Atzrodt, R., Römhild, S., Wintzer, W., Naumann, K.: *Untersuchungen zum Sn²⁺ / Sn⁴⁺-Redoxverhalten in Aluminosilicatgläsern. Abschlußbericht* (2004)
- [37] Ebendorff-Heidepriem, H.; Ehrt, D.: Determination of the OH content of glasses, *Glastech. Ber. Sci. Technol.* 68 (1995), 5
- [38] Schreiber, H.D.: Redox processes in glass forming melts, *J. Non-Cryst. Solids* 84 (1986) 129-141
- [39] Jost, K.-H.: *Röntgenbeugung an Kristallen*, Akademie-Verlag Berlin (1975)
- [40] Heide, K., Gerth, K., Hartmann, E.: The detection of an inorganic hydrocarbon formation in silicate melts by means of a direct-coupled-evolved-gas-analysis-system (DEGAS), *thermochim. acta* 354 (2000) 165-172
- [41] Scholze, H., Mulfinger, H.O.: Der Einbau des Wassers in Gläsern. V: Die Diffusion des Wassers in Gläsern bei hohen Temperaturen. *Glastech. Ber.* 32 (1959) 381-386
- [42] Scholze, H., Mulfinger, H.O., Franz, H.: Measurement of the physical and chemical solubility of gases in glass melts, (He, H₂O) *Adv. in Glass Technol.* 1962

- [43] Moulson, A.J., Roberts, J.P.: Entry of water into silica glass. *Nature* 182 (1958) 4, 6, 2, 9, p. 200-201.-*Trans. Brit. Ceram. Soc.* 59 (1960) 388-399.-*Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 1208-1216
- [44] Matthai, A., Ehrhart, D., Rüssel, C.: Voltammetric investigations of the redox behaviour of Fe, Ni, Co and Sn doped glass melts of AR[®] and BK7[®] type. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 73 (2000) 2
- [45] Gönna, G.v.d., Rüssel, C.: Thermodynamics of various polyvalent elements in a 15Na₂O-85SiO₂ glass melt. *J Non-Cryst. Solids* 262 (2000) 236-243
- [46] Gönna, G.v.d., Rüssel, C.: Voltammetric studies on redox equilibria of various polyvalent elements in CaO/BaO/Al₂O₃/SiO₂-melts. *J. Non-Cryst. Solids* 288 (2001) 175-183
- [47] Salmang, H., Becker, A.: Gase im Glas. *Glastech. Ber.* 5 (1927/28), 520-537; 6 (1928/29), 625-634; 7 (1929/30), 241-244
- [48] Jepsen-Marwedel, H., Brückner, R.: *Glastechnische Fabrikationsfehler*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1980)
- [49] Jepsen-Marwedel, H.: Einfluß der Lösung von Kieselsäure auf den Gasgehalt von Glasschmelzen. (Verdrängung von SO₃ durch SiO₂). *Glastech. Ber.* 17 (1939) 325-327
- [50] Scholze, H.: Gases in Glass. *Proc. Of the VIII Congress on Glass* (1968) Soc. of Glass Tech., Sheffield 69-83
- [51] Beerkens, R.G.C.: The role of gases in glass melting processes *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (1995) 12, 369-380
- [52] Kelen, T, Mulfinger, H.O.: Mechanismus der chemischen Auflösung von Stickstoff in Glasschmelzen. Kinetik der Reaktion zwischen Siliciumnitrit und oxidischen Glasschmelzen. *Glastech. Ber.* 41 (1968) 230-242
- [53] Navarro, J.M.F.: Einführung von Stickstoff in Alkaliboratgläser bei verschiedenen Temperaturen. *Glastech. Ber.* 45 (1972) 397-405
- [54] Paul, A., Douglas, R.W.: Ferrous-ferric equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 6 (1965) 6, 207-211
- [55] Nath, P., Douglas, R.W.: Cr³⁺-Cr⁶⁺ equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 6 (1965) 6, 197-202
- [56] Paul, A., Lahiri, D.: Cerous-ceric equilibrium in alkali borate glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 49 (1966) 565-568
- [57] Paul, A., Douglas, R.W.: Manganous-manganic equilibrium in binary alkali silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 6 (1965) 6, 207-211
- [58] Paul, A.: Effect of thermal stabilization on the redox equilibria and color of glass, *J. Non-Cryst. Solids* 71 (1985) 269-278
- [59] Johnston, W.D.: Oxidation-reduction equilibria in iron containing glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 47 (1964) 198-201
- [60] Claußen, O., Rüssel, C.: Thermodynamics of various polyvalent main group elements in a borosilicate glass melt. *J. Non-Cryst. Solids.* 209 (1997) 292-298
- [61] Rüssel, C.: Controlled fining of glass melts. *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 74 C (2001)
- [62] Scholze, H.: *Glas*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, (1988)

- [63] Gerard, A.H., Smith, H.I.: Laboratory Techniques for Studying Foam Formation and Stability in Glass Melting. *Glastech. Ber.* 56K (1983) 13-18
- [64] Hessenkemper, H., Hegewald, F.: Ein Beitrag zur Schaumstabilisierung in Glasschmelzwannen. Kurzreferat DGG Tagung Bad Soden (2002)
- [65] Schaaf, J.v.d., Beerkens, R.G.C.: Foamformation, stability, and breakdown in glass-melting furnaces. 6th ESG, Montpellier (2002)
- [66] Laimböck, P.R.: Foaming of glass melt. Dissertation TU Eindhoven (1998)
- [67] Bikerman, J.J.: *Foams*. Springer-Verlag, New York (1973)
- [68] Beerkens, R.G.C., Faber, A.J., Verheyen, O.: Einfluß des Wasserdampfdruckes der Ofenatmosphäre auf der Glasschmelze. Kurzreferat der 70. Glastechnischen Tagung der DGG, Cottbus (1996), 123-126
- [69] Scholze, H.: Das Verhalten von Gasblasen, insbesondere Wasserdampfblasen in Glasuren. *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 39 (1962) 162-167
- [70] Gutzow, I., Schmelzer, J.: *The Vitreous State*. Springer Verlag Berlin Heidelberg (1995)
- [71] Stelzner, T., Heide, K., Kothe, K.: Extraction of oxygen during heat treatment of silicate melts under vakuum conditions

Danksagung:

Besonderer Dank gebührt Frau Doz. Dr. D. Ehrh. für die interessante Themenstellung und die jederzeit hervorragende fachliche Betreuung.

Herrn Prof. Rüssel danke ich für das bereitwillige Einverständnis, das Zweitgutachten dieser Arbeit zu übernehmen, sowie für die anregenden Diskussionsbeiträge während der Oberseminare.

Weiterhin möchte ich mich bei Dr. R. Keding, Dr. W. Wintzer und R. Atzrodt bedanken, deren Unterstützung bei der Auswertung von Daten, der experimentellen Arbeit und der Diskussion der Ergebnisse wesentlich zum Gelingen der Arbeit beigetragen hat.

Daneben gilt mein Dank allen oben nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Otto-Schott-Institutes für die stete Hilfsbereitschaft während der Anfertigung der Dissertation.

Nicht zuletzt danke ich Herrn Prof. K. Heide für die Bereitstellung von Analysetechnik im Institut für Geowissenschaften der FSU Jena und die Hilfestellung bei der Auswertung der experimentellen Daten.

Ich danke der Firma SCHOTT GLAS Mainz für die Finanzierung der Promotionsarbeit.

Selbständigkeitserklärung:

Ich erkläre, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Quellen angefertigt habe.

Jena, 25.08.2004

Steffen Römhild

Lebenslauf

Name: Steffen Römhild

Geburtsdatum: 16. April 1971

Geburtsort: Saalfeld

Familienstand: ledig

1977 POS „2“ in Saalfeld

1978-1987 POS „Bruno H. Bürgel“ in Schönebeck

1987-1989 EOS „Otto Grotewohl“ in Schönebeck

9'89-8'90 Vorpraktikum an der Uni Magdeburg

9'90-10'92 Mathematikstudium an der FSU Jena

11'92-3'00 Mineralogiestudium an der FSU Jena

12'99 Diplom in Mineralogie

10'96-10'00 Geologiestudium

11'00-5'04 wissenschaftlicher Mitarbeiter am Otto-Schott-Institut für
Glaschemie der FSU Jena

6'04-9'04 Geologiestudium

Jena, 25.08.2004

Steffen Römhild