

# Eine Analyse der Natriumoxidablagerung an Borosilikatglas durch Flammenarbeit

von Gary S. Coyne

California State University, Los Angeles

Übersetzt aus dem Englischen - Original Titel: An Analysis of the Sodium Oxide Deposition on Borosilicate Glass Caused by Flame Working

(N.B.: Dieser Fachvortrag ist die Essenz zweier Vorträge, die der American Scientific Glassblowers Society bei den Symposien in 2001 und 2007 vorgestellt wurden. Sie wurden in den Symposiumsberichten der jeweiligen Jahre gedruckt. Dieser Fachvortrag wurde der British Society of Scientific Glassblowers in ihrem Symposium 2011 in Conwy, Nord Wales, vorgestellt.)

## Einleitung

Wenn Glas in einem fokussierten Punkt mit einer spitzen Flamme erhitzt wird, zum Beispiel um eine T-Stück zu formen, ist häufig eine weißliche Ablagerung in ca. ein oder zwei Zentimetern Abstand von der bearbeiteten Stelle zu erkennen (s.Abb. 1). Je heißer oder konzentrierter das Glas erhitzt wird, desto größer die Ablagerung. Sie kann mit einem Tuch abgewischt werden und ist meistens verschwunden, wenn das Glas aus dem Kühllofen genommen wird.



Abb. 1

Manche Glasbläser gehen davon aus, dass es sich hierbei um einen Quarzniederschlag handelt, da ein ähnliches Phänomen bei der Bearbeitung von Quarz vorkommt (s.Abb. 2). Trotz ähnlichen Aussehens und ähnlicher Position ist es unwahrscheinlich, dass es sich um einen Quarzniederschlag handelt, da die Bearbeitungstemperatur von Quarz ca. 2300°C beträgt, und damit ca. 1000°C höher ist als die Bearbeitungstemperatur von Borosilikatglas.<sup>1)</sup> Im Übrigen handelt es sich bei Quarzniederschlag um sublimiertes SiO<sub>2</sub>, was aufgrund der verwendeten Temperaturen für die Ablagerung auf Borosilikatglas nicht in Frage kommt.



Abb. 2

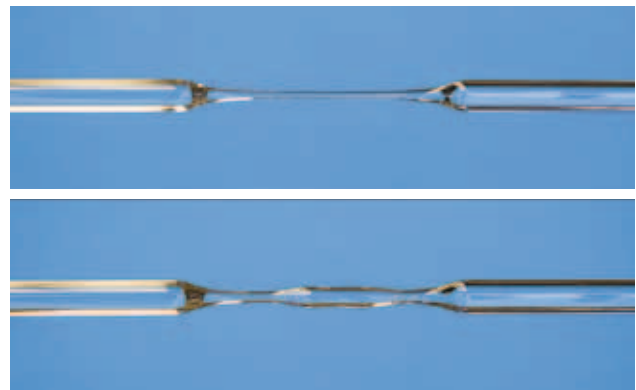


Abb. 3

Eine weitere Auffälligkeit beim Erhitzen von Glas ist folgende: Erhitzt man einen Glasstab schonend und zieht die beiden Enden langsam auseinander, so ist das Glas in der Mitte glatt und wird gleichmäßig dünner. Erhitzt man das Glas hingegen schnell und zieht die Enden dann langsam auseinander, so ist der Glasfaden grob und klumpig. (s.Abb. 3). Dies passiert auch, wenn Glas in der Flamme getrennt wird, und die entstandene Kante mit anderem Glas verbunden werden soll. Wenn die abgeschmolzene Kante überhitzt wurde, können in der folgenden Verbindung Stellen entstehen, die nicht in das umgebene Glas fließen (s.Abb. 4). Eine Überprüfung dieser Verbindungen mit einem Spannungsprüfer wird keine übermäßige Spannung erkennen lassen. Dieser Fachartikel stellt die These auf, dass es sich bei der Ablagerung um NaO<sub>2</sub> handelt und dass die beobachteten Effekte durch eine Veränderung der Natriumkonzentration durch Natriummigration aufgrund der Lampenerhitzung verursacht werden.



Abb. 4

Die Wanderung von Natrium, weg von erhitzten Regionen, wurde bereits bei Temperaturen von lediglich 200-300°C beobachtet.<sup>2), 3)</sup> Gleichermaßen kann fokussiertes Erhitzen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse bei Glas zu einer Wanderung von Alkalienelementen, weg von der erhitzten Region, führen.<sup>4)</sup> Es wurde festgestellt, dass eine Möglichkeit, die Wanderung von Natrium während solch einer Analyse zu verhindern, darin besteht, das Glas auf minus 100°C zu kühlen.<sup>5)</sup> Wenn das Glas dann von einer Seite ausreichend erhitzt wird, beginnt eine Natriumwanderung. Sobald die Hitze groß genug ist, wird das Natrium in die Luft abgegeben. Dies passiert in Glasröhren, wenn sie abgeschmolzen werden. Der Unterschied zwischen der Innenseite und der Außenseite besteht beim Abschmelzen darin, dass der Großteil des sich in der Luft befindlichen Natriums an der Außenseite in der Flamme verbrennt. Auf der Innenseite setzt sich das Natriumoxid auf jeder verfügbaren Oberfläche ab. Dies ist der Grund, warum auf der Innenseite großer Rohre oft große Mengen dieser Ablagerungen vorzufinden sind.

Dieser Fachvortrag beschäftigt sich mit der Frage, warum es sich bei dieser Ablagerung handelt, sowie mit den Vorteilen und Konsequenzen ihrer Ursache.

### Die Studie

Jede Analyse dieses Phänomens sollte sich als erstes mit der Zusammensetzung von Glas im Allgemeinen, und von Borosilikatglas im Besonderen beschäftigen. Glas besteht typischer Weise aus drei verschiedenen Stoffen:

**1. Glasbildner:** Diese geben dem Glas Struktur und kommen in allen gängigen Gläsern vor. Bei Borosilikatglas und den meisten Gläsern, mit denen wir arbeiten, handelt es sich um  $\text{SiO}_2$ , und ihr Anteil an Borosilikatglas ist ca. 80,5%.

**2. Stabilisatoren:** Diese machen das Glas stabil und wasserresistent. Wasserglas (Natriumsilikat) beinhaltet keine Stabilisatoren. In Borosilikatglas sind es meistens Boroxid ( $\text{B}_2\text{O}_3 \approx 12,9\%$ ) und Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 2,2\%$ ).

**3. Flussmittel:** werden verwendet um die Schmelztemperatur von Glas zu verringern. Bei Borosilikatglas sind es Natriumoxid ( $\text{Na}_2\text{O} \approx 3,8\%$ ), Kaliumoxid ( $\text{K}_2\text{O} \approx 0,4\%$ ), und Kalziumoxid ( $\text{CaO} \approx 0,1\%$ ).

Zusätzlich ist natürlich zu erwähnen, dass ein Glasbläser, der mit Borosilikatglas arbeitet, eine Schutzbrille trägt. Diese filtert unter anderem die Wellenlänge des Natriumlichtes, welches durch das Verbrennen des aus dem Glas gelösten Natriums entsteht. Wenn Glas erhitzt wird, erhöht sich der Natriumausstoß allmählich (mit ansteigender Glasktemperatur) und das Natrium verflüchtigt sich durch diesen Prozess.

Da sich die Viskosität von überhitztem Glas verändert und aufgrund der bekannten Natriumemission, war eine Natriumverbindung ein naheliegender erster Verdächtiger für die Ablagerungen. Eine Analyse des Stoffes war notwendig, und wurde mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt. Dies wurde mit der Hilfe und Unterstützung von Dr. Michael Quinlan von der Universität von Süd-Kalifornien möglich gemacht.

Zum Testen wurden sechs Muster aus Borosilikat mit ca. 2cm x 2,5cm Größe von einem 120mm Rohr vorbereitet.

1. Kontrolle. Mit diesem Muster wurde nichts gemacht
2. In situ Muster Nr.1. Dieses Muster wurde an einer Kante erhitzt, bis sich eine erkennbare Ablagerung bildete.
3. In situ Muster Nr.2. Dieses Muster wurde an einer Kante erhitzt, bis sich eine erkennbare Ablagerung bildete.
4. Überhitztes Muster: dieses wurde aggressiv von oben erhitzt, wodurch das Glas sich an den Kanten der erhitzten Seiten aufgerollt hat. Bei diesem Muster wurde die konkave (erhitzte) Seite getestet.
5. Überhitztes Muster: Bei diesem Muster wurde die konvexe (nicht erhitzte) Seite des Musters von Nr.4 getestet.
6. Zuletzt wurde das bedampfte Muster getestet.

Der in Muster Nr.6 getestete Stoff wurde durch einen vollständig anderen Vorgang gesammelt. Wenn große Rohre an der Drehbank mit der Flamme und durch Aufblasen getrennt werden, erscheint genau bevor die Flamme durch das Glas dringt, wie erwähnt, eine rauchähnliche Substanz an der Innenseite des Rohres, ausgehend von der Schnittstelle (s.Abb. 5). Es wurde vermutet, dass es sich hierbei um eine Natriumverbindung handelt, und es gab die Hoffnung, dass diese Experimente auch einige Hinweise auf die Zusammensetzung des Rauches geben würden.

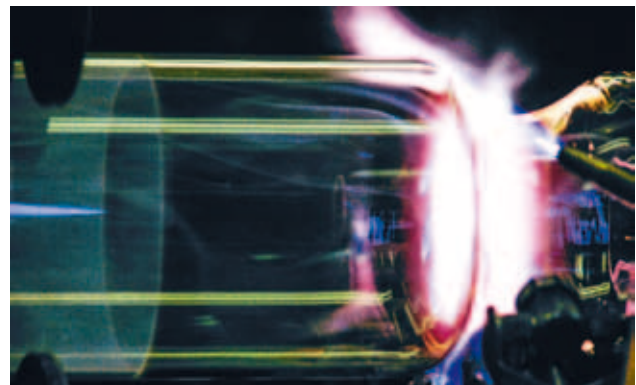


Abb. 5

## Natriumgehalt in Oberflächennähe

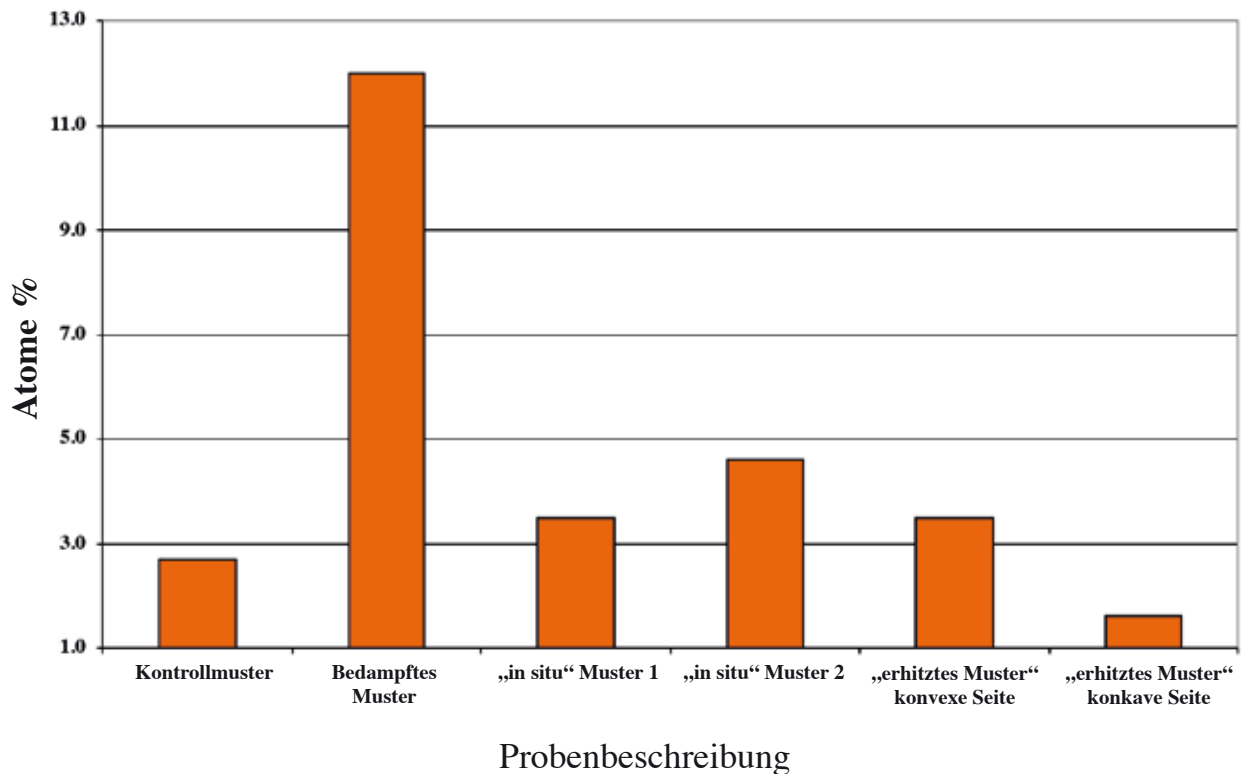


Tabelle 1

Ein Muster wurde vorbereitet, indem ein Objektträger aus Glas mit lockerer Sicherung auf das Ende eines Glasstabs gelegt wurde. Dieses wurde dann an einer Glasdrehbank dort positioniert, wo Glas gerade aufgeblasen wurde. Nach dem Bedampfen des Objektträgers mit der Ablagerung, wurde er mit den übrigen Mustern vorbereitet. Es gab zu keinem Zeitpunkt direkten Kontakt mit der Flamme.

Was das XPS klar deutlich gemacht hat (s. Tabelle 1) ist, dass die Regionen, in denen sich die Ablagerung gesammelt hatten, eine erhöhte Natriumkonzentration aufweisen. Insbesondere auf dem Muster, das aggressiv erhitzt wurde (Nr.4) konnte weniger Natrium nachgewiesen werden, als auf der Rückseite desselben Musters (Nr.5). Das bedeutet: Die mit der Flamme erhitzte Seite zeigte weniger Natrium, als die gegenüberliegende Seite. Ebenfalls von Interesse: Das Muster, das die Ablagerung innerhalb eines aufgeblasenen Rohres eingesammelt hatte, zeigte stark erhöhte Natriummengen.

Dieses Experiment zeigt, dass die Natriumkonzentration in Borosilikatglas an der Stelle des Flammenkontakts abnimmt, während sie an von der Flamme entfernten Stellen zunimmt. Dies spiegelt Beobachtungen von Mass wider, der ein Problem simuliert hat, in dem schon das Zielen von Elektronenstrahlen auf Glas eine

Verringerung der Alkalikonzentration durch Alkaliwanderung verursacht.

### Relevanz von Natriumwanderung für den Glasbläser

*Nr.1) der Natriumausstoß*

Wie erwähnt beobachten die meisten Glasbläser diese Ablagerung. Die nächste Frage ist natürlich: Welchen Vorteil (wenn überhaupt) kann ein Glasbläser aus der Existenz der Ablagerung ziehen?

Zeichnet man mit einem Filzstift die Umriss der Ablagerung auf dem Glas nach und sieht sich dann diese Stelle mit einem Spannungsprüfer an, so stellt man fest, dass die Filzstiftlinien mit den Spannungslinien übereinstimmen (s.Abb 6). Die Ablagerungen können einen Glasbläser also darauf hinweisen, wo im Glas Spannungen zu finden sind.



Abb. 6

Eine weiche, breite Sauerstoff-Gasflamme kann die Natriumablagerung abflammen und sichtbar machen. Hält man diese auf die Ansatzstelle, kann man ohne filternde Brille direkt neben dem Ansatz eine Lücke erkennen, während in einigem Abstand, wo sich die Ablagerung befindet, eine besonders starke Natriumabgabe beobachtet werden kann (s. Abb. 7).

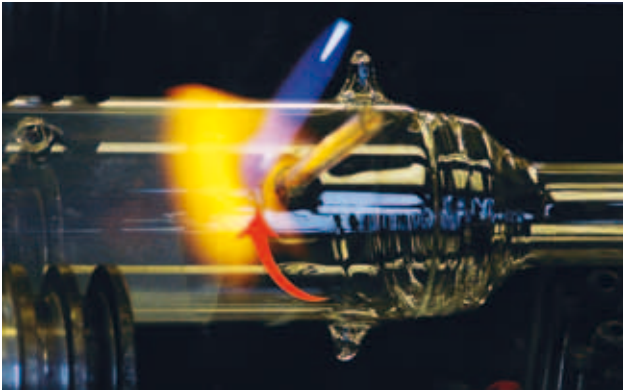


Abb. 7

Während des Entspannungsvorgangs mit der Flamme gleichen sich diese Unterschiede aus. Sobald der Natriumausstoß in der Flamme konstant ist, ist die Kühlung mit der Flamme abgeschlossen. Ebenso verhält es sich mit den Ablagerungen. Daraus folgt, dass das Glas unabhängig von der dabei erreichten Temperatur ausreichend gekühlt wurde, wenn die Ablagerung verschwunden ist und der Natriumausstoß in der Flamme homogen ist. Beide sichtbaren Hinweise können als Indikatoren für die Flammenkühlung genutzt werden. Während des Glasformungsprozesses wandert Natrium innerhalb des Glases von dort weg, wo es mit der Flamme in Berührung kommt. Zusätzlich entweicht Natrium von der Glasoberfläche, was am Natriumausstoß in der Flamme sichtbar wird. Vereinfacht: Während Glasbläser mit Glas arbeiten entfernen Sie gleichzeitig das Natrium, das einmal im Glas war. Die nächste Frage ist: Kann der Verlust von Natrium Einfluss auf den Nutzer wissenschaftlicher Glasapparate haben?

#### Nr.2) Glaslöslichkeit

Wenn das Ende eines Glasstabes aggressiv erhitzt wird, so dass sich eine Kugel bildet, und diese dann über einen Zeitraum in Flusssäure gelegt wird, löst sich der Stab schneller auf als die Kugel (s. Abb. 8). Besteht ein Zusammenhang zwischen der durch die Flamme verursachten Natriumwanderung und der Löslichkeit des Glases?

Natürlich gehört es nicht zur täglichen Laborpraxis, Glas in Flusssäure zu baden. Aber es ist üblich, Glas gelegentlich für längere Zeit in ein Laugenbad zu legen. Es kommt nicht selten vor, dass ein schlecht ausgebildeter Laborassistent oder Student dem Mantra folgt „wenn ein bisschen gut ist, ist mehr besser, und

zu viel genau richtig!“ Dann wird, obwohl es nicht empfehlenswert ist, Glas absichtlich für ein Wochenende (oder eine Woche) eingeweicht, um sauberes Glas zu erhalten.



Abb. 8

Die direkte Folge hiervon sind Verätzungen an der Glasoberfläche, speziell an den Stellen, wo das Glas am meisten erhitzt wurde (s. Abb. 9).

Auch der Einfluss der Brennerflamme auf Glas ist abhängig von Einwirkdauer (Zeit) und Intensität (Temperatur) der Flamme. Allerdings ist es eine Herausforderung, festzustellen, wie heiß Glas zu einem bestimmten Zeitpunkt ist. Daher wurden für den folgenden Versuch die Glüheigenschaften des Glases genutzt, um eine ungefähre Temperatur zu bestimmen.



Abb. 9

Um den Einfluss auf die Glaslöslichkeit zu erforschen, wurde ein Glasstab in eine Drehbank eingespannt, und an 7 verschiedenen Stellen erhitzt. Jedes mal wurde das Glas etwas gestaucht und eine Kugel geformt. Die ersten drei Kugeln wurden mit einer weichen Flamme erhitzt und zu einer „rosigen“ Farbe gebracht. Die erste wurde für 10 Sekunden in dieser rosigen Farbe gehalten, die zweite für 20 Sekunden, und die dritte für 40 Sekunden. Die nächsten drei Kugeln wurden zu einer weißglühenden Temperatur gebracht, und ebenfalls für 10, 20 und 40 Sekunden dort gehalten. Das letzte Muster wurde für 30 Sekunden auf eine rosige Temperatur erhitzt, und während der Abkühlphase gestaucht um absichtlich eine Entglasung zu verursachen.

Aus diesen Mustern wurde dann mit einer Diamantsäge jeweils die Mitte der Kugel als eine Scheibe herausgesägt. Für einen geraden Schnitt wurden die Muster in ein Rohr mit Kerzenwachs gesetzt. (s.Abb. 10). Zusätzlich zu diesen 7 Mustern wurden außerdem nicht-erhitztes Borosilikatglas und Quarzglas (welches vollkommen frei von Natrium ist) genauso vorbereitet.



Abb. 10

Diese Abschnitte wurden in Durchmesser, Dicke, und Gewicht gemessen. Jedes Muster wurde dann für eine Stunde in einen Plastikbecher mit 60ml 48-50%iger Flusssäure gelegt. Mit Hilfe eines Magnetrührers wurden die Glasscheiben ständig in Bewegung gehalten. So wurde sichergestellt, dass alle Seiten des Glases der Säure gleichmäßig ausgesetzt waren. Die Flusssäure wurde für jedes Muster erneuert. Nach gründlichem Abspülen, einem letzten Spülen in destilliertem Wasser, und trocknen der Muster (für 30 Minuten bei 250°C), wurde jedes Muster erneut gewogen und gemessen. Die einzelnen Muster nach dem Bad in Flusssäure sind in Abb. 11 zu sehen.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse waren sehr einfach: Der Prozentsatz des Glasverlustes ist gegenproportional zu der Verweildauer und/oder Intensität der Flamme auf dem Glas. Das heißt, je länger die Flamme auf dem Glas war, und/oder je heißer die Flamme war, desto geringer war die Löslichkeit des Glases in der Flusssäure.



Abb. 11

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, verlor das normale Quarzglas, ohne Natriumanteil, ca. 8% seines Gewichts, während das (nicht-erhitzte) normale Borosilikatglas ca. 34% verlor.

Bei der Betrachtung von Tabelle 2 oder Tabelle 3 ist zu bemerken, dass der Durchmesser des Glases weniger löslich war, als die Dicke des Glases. Dies kann wahrscheinlich durch die größere Oberfläche der rauen Schnittfläche begründet werden. Im Umfang, der eine sehr glatte (frisch durch die Flamme polierte) Oberfläche bietet, war der Glasverlust durch Löslichkeit allgemein geringer.

In Abb. 11 fällt auf, dass jedes erhitzte Muster eine Vertiefung in der Mitte aufweist. Ihre Bedeutung ist nicht vollständig ergründet. Man bemerke außerdem, dass in den Mustern „weißglühend 20“ und „weißglühend 40“ das Glas innerlich aufkochte. Zusätzlich ist auf die markierte Linie im nicht-erhitzten Borosilikatglasmuster hinzuweisen; vielleicht ein Überbleibsel des Schneidvorgangs.

Eine zweite Messung wurde an diesen Mustern vorgenommen. Jedes Muster wurde mit Wachs auf eine Glasscheibe geklebt. Dann wurde ein Mikrometer über die Mitte gezogen, um festzustellen, ob Unterschiede in der Löslichkeit an der Oberfläche bestimmt werden können (s.Abb. 12). Messungen wurden an 7 Stellen jedes Musters durchgeführt, von der äußeren Kante, durch die Mitte, bis zur anderen Seite. Leider waren die Ergebnisse so inkonsistent, dass sie keinen Raum für schlüssige Spekulationen bieten.

Aber was diese Messungen zeigen, ist, dass Glas umso weniger löslich wird, je heißer und länger es erhitzt wird (und je mehr Natrium durch die Flamme entfernt wird). Das bedeutet, dass Glas an Stellen, die längere Zeit aggressiv erhitzt wurden weniger löslich ist, als an

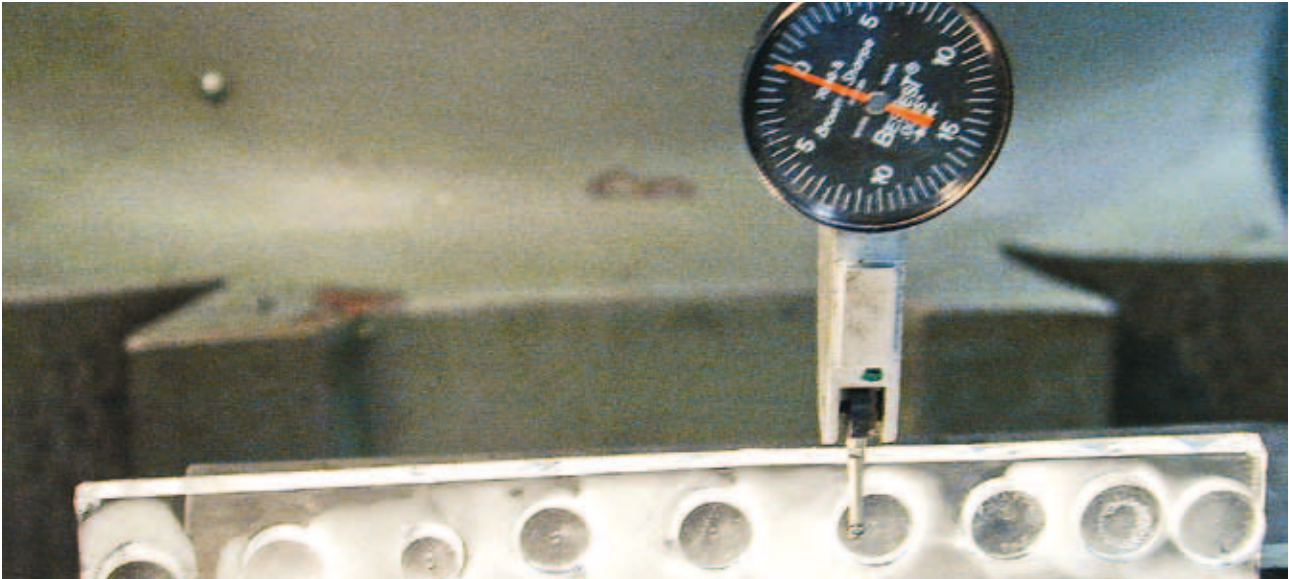


Abb. 12

Stellen, die direkt daneben liegen. So kommt es, dass ein Wissenschaftler, der seine Glasapparate zu lange in einem Laugenbad lässt, nicht nur sauberes (und vielleicht etwas mattes) Glas vorfinden wird. Es kann sogar vorkommen, dass sich das Glas so ungleichmäßig aufgelöst hat, dass es an ein paar Stellen leckt.

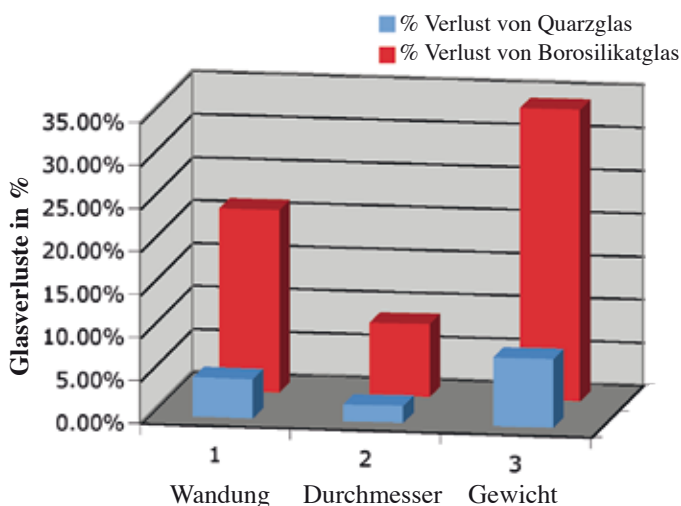
### Fazit

Es wurde gezeigt, dass es sich bei der weißen Ablagerung in der Nähe der bearbeiteten Stellen um ein Oxid von Natrium handelt. Wie in anderen Fachvorträgen präsentiert, ist Natrium nicht fest im Glas verankert und kann innerhalb der Glasmatrix (und darüber hinaus) wandern. Die Bearbeitung mit der Flamme verursacht nicht nur das Abwandern von Natrium von der bearbeiteten Stelle, sondern auch das Verdampfen des Natriums aus dem Glas. Dieser Verlust von Natrium verringert die Fließfähigkeit von Glas während der Bearbeitung, was bedeutet, dass überhitztes Glas nicht so gut in anderes Glas gleicher Temperatur fließt.

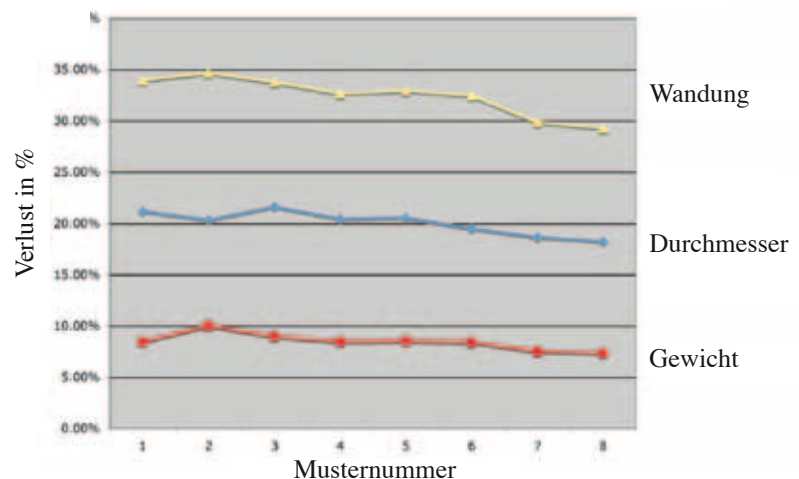
Es ist deutlich, dass Glas, welches erhitzt wurde, eine geringere Löslichkeit hat. Die genaue Ursache hierfür ist aber unbekannt. Wir wissen, dass Natrium entweicht, aber wir wissen zurzeit nicht, welche anderen Elemente entweichen. Wir wissen, dass Glasstabilisatoren die Löslichkeit von Glas verringern und wir wissen auch, dass wir während der Bearbeitung keine zusätzlichen Glasstabilisatoren zufügen. Durch das Entfernen von Natrium erhöhen wir aber gewissermaßen den Anteil der Stabilisatoren im Glas. Diese Veränderung hat einen Einfluss auf die chemische Resistenz der Glasoberfläche. In Reinigungsbädern können potenziell Lecke entstehen, da auf der Glasoberfläche z.B. an Verbindungen oder Hahnhülsen unterschiedliche Glaslöslichkeiten auftreten.

Eine konstruktive Erkenntnis ist, dass das Beobachten von Natriumemissionen und/oder Ablagerungen (und ihrer Entfernung) während der Flammenkühlung dem Glasbläser helfen kann, seine Flammenkühlungstechnik zu verbessern.

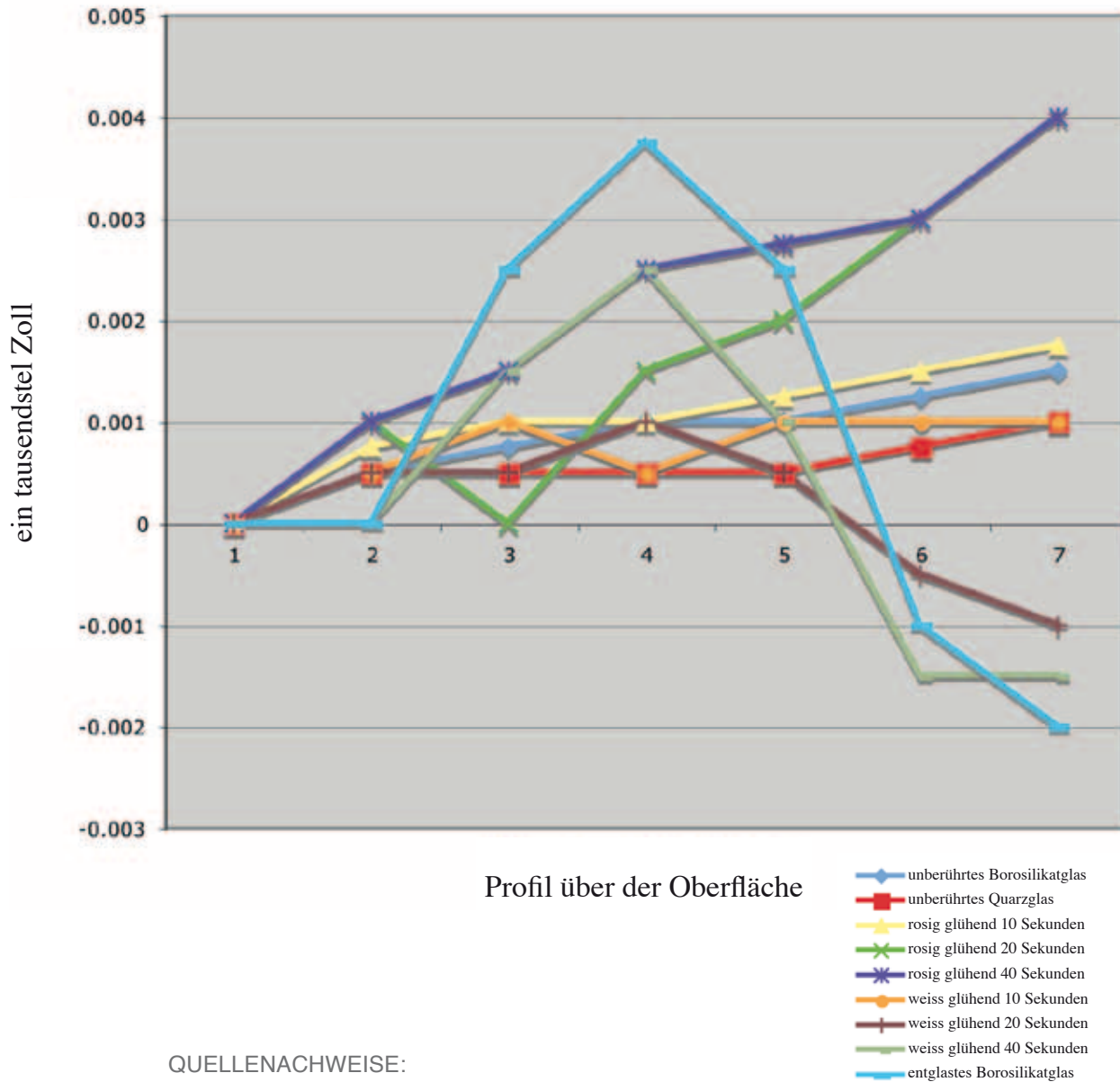
### Vergleich der Glasverluste



### Prozentualer Verlust nach Größe und Gewicht



## Oberflächenprofil



### QUELLENACHWEISE:

- 1) Caldwell, R.M., Barker, J.D., Lamp Glass Handbook, © 1992 GE Components (Marketing & Sales Operation), p. 55
- 2) "The effect of alkali ion migration on the adhesion of sputtered chromium metallizations to glass", Baird, R.J., Haeberle, R.J., J. Vac. Sci. Technol. A 4(3), 532–536
- 3) "Electron-probe Microanalysis of Alkali Metals in Glasses," Vassamillet, L.F., Caldwell, V.E., J. of Applied Physics, (40)4, pp. 1637–1643
- 4) "Archeological exploration with the electron microprobe: The early history of glassmaking in the Venetian lagoon," American Laboratory, 33(8), 52–55
- 5) "Cryogenic Elimination of Sodium Loss in Glasses During EPMA Analysis," Nielsen, C.H. & Sigurdsson, H., Proceedings of the Microbeam Analysis Society, 1980, 15th annual meeting, pp. 149–142