

## HVG-Mitteilung Nr. 2078

Klebeverhalten von Formenwerkstoffen und Formenbeschichtungen bei der Glasheißformgebung (AiF-Nr. 13508 N)

D. Rieser, P. Manns, Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg i.Br.

Vortrag im Fachausschuss IV der DGG am 7. Oktober 2004 in Wertheim

Bei der Formgebung von anorganischen Glasschmelzen in der industriellen Glasverarbeitung werden die eingesetzten Formenwerkstoffe durch die heißen Glasschmelzen thermisch, mechanisch, tribologisch und korrosiv hoch beansprucht, was zu einem starken Verschleiß der Formen und als Folge davon zu Qualitätsmängeln bei den produzierten Glasartikeln führt. Im Hinblick auf die systematische Weiterentwicklung und Verbesserung von Formenwerkstoffen und Formenbeschichtungen wurde im Rahmen dieses Forschungsvorhabens eine neue, praxisnahe Prüfmethode mit zugehöriger Prüfapparatur entwickelt und aufgebaut, mit der das Kontakt-, Heißkorrosions- und Verschleißverhalten und insbesondere das Klebeverhalten von Formenwerkstoffen gegenüber heißen Glasschmelzen im Labormaßstab reproduzierbar und mit hoher Aussageschärfe charakterisiert werden kann.

Bei dem hier entwickelten Prüfverfahren werden die zu untersuchenden Formenwerkstoffe, ähnlich wie bei der industriellen Verarbeitung von Glasschmelzen, zyklisch-dynamisch beansprucht, indem jeweils frisch geschnittene, zähflüssige Glas tropfen aus einer Tiegelschmelze unter definierten, stark nichtisothermen Bedingungen mit exakt temperierten, ebenen Platten aus den jeweils zu untersuchenden Formenwerkstoffen verpresst werden. Die aufgebaute Prüfapparatur besteht im Wesentlichen aus einem indirekt beheizten Schmelztiegel mit Bodenauslauf, einer servoelektrischen Glasschere und einer Pressvorrichtung mit Formenheizung, einem pneumatischem Antrieb und einer Vorrichtung zur Erfassung des Anhaftens und zum Ablösen der Presslinge, sowie Einrichtungen zur Steuerung und Messung der Prozessgrößen. In Abb. 1 ist die aufgebaute Laborapparatur schematisch dargestellt.

Als quantitatives Maß für das Klebeverhalten und die Stärke des Anhaftens der Glaspresslinge an den Oberflächen verschiedener Formenwerkstoffe wird bei diesem Prüfverfahren die Zeitdauer bis zum Ablösen der Glaspresslinge unter Anwendung einer im Rahmen dieser Arbeit speziell entwickelten Ablöseprozedur als Funktion der Prozessparameter beim Pressen – vor allem als Funktion der Formtemperatur – registriert. Die Reproduzierbarkeit der Prüfmethode und die Zuverlässigkeit der Laborapparatur wurde mehrfach anhand von Prüfexperimenten mit verschiedenen Glasarten (Kalk-Natron-Silicatglas, Bleikristallglas und Borosilicatglas) an exemplarisch ausgewählten Formenwerkstoffen mit stark unterschiedlichen thermischen Eigenschaften und unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen nachgewiesen (Metalle, Keramiken und Beschichtungen).

Mit der aufgebauten Versuchsapparatur wurden zahlreiche Verschleiß- und Abriebmessungen an verschiedenen Formenwerkstoffen im Kontakt mit verschiedenen Glasarten durchgeführt. Die ermittelten Ergebnisse der Verschleißmessungen stehen in guter Übereinstimmung mit den Erfahrungen der Hohlglashütten. Mit dem hier entwickelten Prüfverfahren und der aufgebauten Prüfapparatur können nun in Kurzzeitmessungen zuverlässige qualitative Aussagen über das Standzeitverhalten verschiedener Formenwerkstoffe gemacht werden.

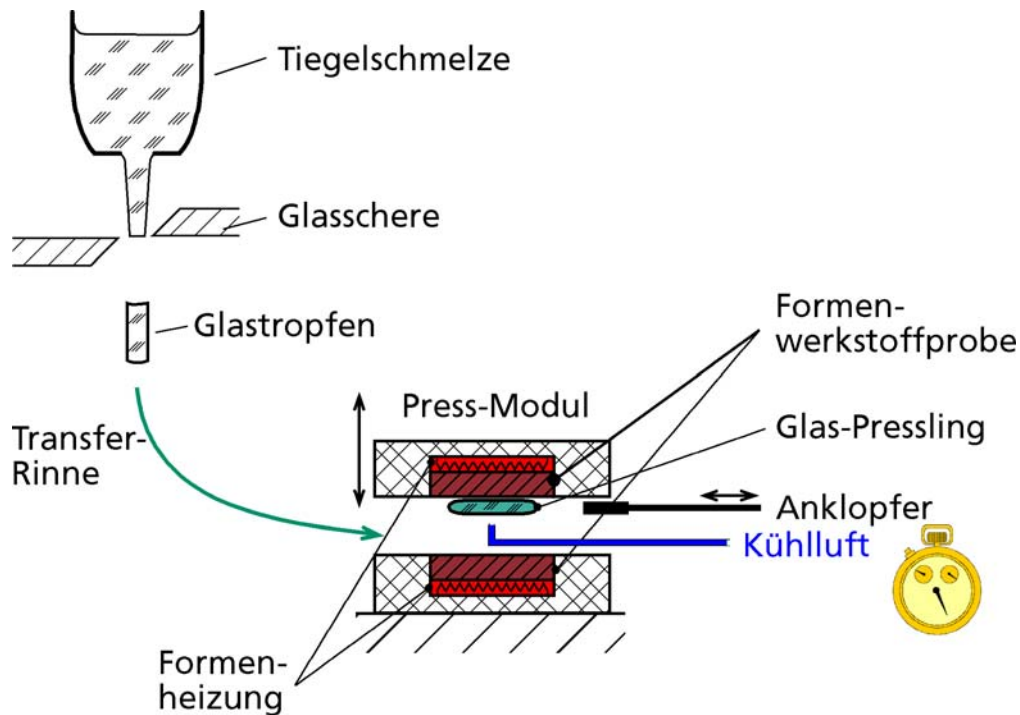


Abb. 1: Schematische Darstellung der aufgebauten Prüfapparatur. Die technischen Details sind in [1, 2] ausführlich beschrieben.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Kleben lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Unter den hier angewendeten Pressbedingungen wurde bei allen getesteten Formenwerkstoffen ein ähnlicher Verlauf der Haftdauer als Funktion der Formtemperatur festgestellt. Mit Erhöhung der Formtemperatur setzt ab einem bestimmten Temperaturwert, der abhängig sowohl vom Formenwerkstoffmaterial als auch von der Glasart ist, das Kleben ein. Im Bereich des ersten Anhaftens ist es noch möglich, das Glas von der Form zu trennen, ohne die Form zu beschädigen. Erhöht man die Formtemperatur weiter, so nimmt die Stärke des Klebens immer mehr zu und letztendlich ist es ab einem (vom Formenwerkstoffmaterial und von der Glasart abhängigen) bestimmten Temperaturwert nicht mehr möglich das Glas vom Formwerkzeug zu trennen. In dieser Arbeit wird erstmals das Klebeverhalten, nicht wie bislang üblich durch „die Klebetemperatur“, sondern durch zwei ausgezeichnete Temperaturen beschrieben: die „untere“ und die „obere“ Klebetemperatur. Abb. 2 zeigt die Lage der beiden „Klebetemperaturen“ graphisch.

Durch umfangreiche experimentelle Untersuchungen sowohl an verschiedenen gebräuchlichen Formenwerkstoffen als auch an industriell nicht eingesetzten Modellwerkstoffen und durch theoretische Betrachtungen der komplexen Wärmetransportprozesse konnte gezeigt werden, dass das erste Anhaften („untere Klebetemperatur“) des heißen Glases an den Formenwerkstoffen genau dann beginnt, wenn die Glasschmelze in der Grenzfläche Werkzeug-Glas eine bestimmte Viskosität unterschreitet (vgl. Abb. 3). Der Wert für diese kritische Viskosität wurde zu  $\eta \approx 10^{8,8}$  Pas bestimmt. Dieser kritische Wert ist abhängig von den Formgebungsbedingungen, die den Wärmeübergang bestimmen. Es sei hier erwähnt, dass Smrcek [3] einen entsprechenden Sachverhalt schon in den 50er Jahren, jedoch für den industriell üblichen Fall der rein isothermen Formgebung, feststellte.

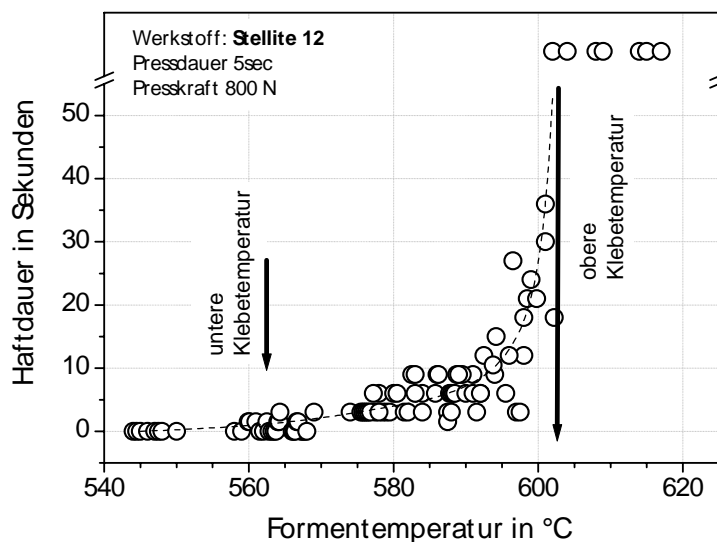


Abb. 2: Klebekurve des industriell verwendeten Formenwerkstoffs Stellite 12 beim Pressen von Kalk-Natron-Silicatglas. Mit eingezeichnet sind die untere und obere Klebetemperatur.

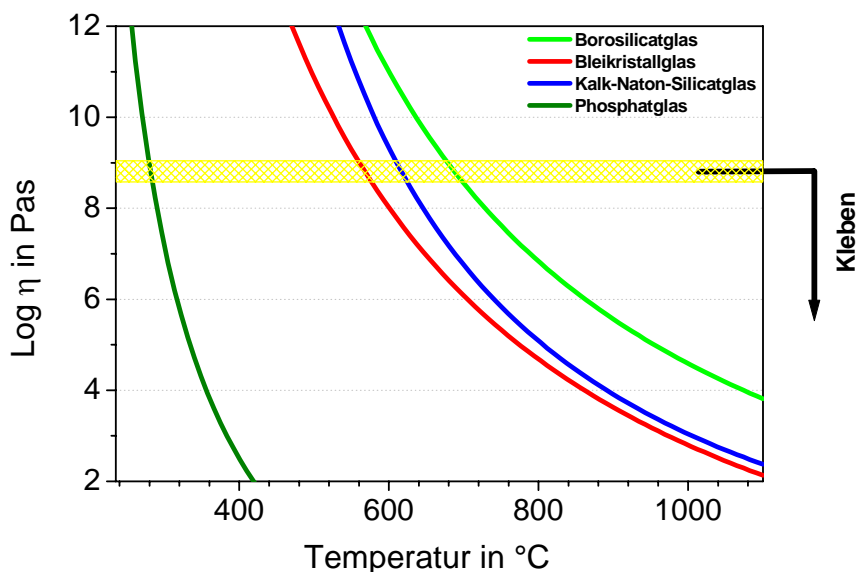


Abb. 3: Viskositäts-Temperaturkurven der getesteten Gläser. Bei Unterschreiten einer „allgemeingültigen“ Viskositätsgrenze (schraffiert) setzt bei allen Glasarten und Formenwerkstoffen das erste Ankleben ein. Mit eingezeichnet ist die Viskositätskurve eines Phosphatglases, an dem Untersuchungen zum Kleben an anderer Stelle [4] durchgeführt wurden. Diese Ergebnisse bestätigen die oben beschriebene Viskositäts-Hypothese.

Pressexperimente mit verschiedenen unbeschichteten und beschichteten Werkstoffen ergaben folgende Ergebnisse: Nach Aufbringen von Formenbeschichtungen wurde bei allen getesteten Schichten und Grundmaterialien ein Absinken der unteren Klebetemperatur im Vergleich mit den unbeschichteten Formenmaterialien festgestellt (Abb. 4).

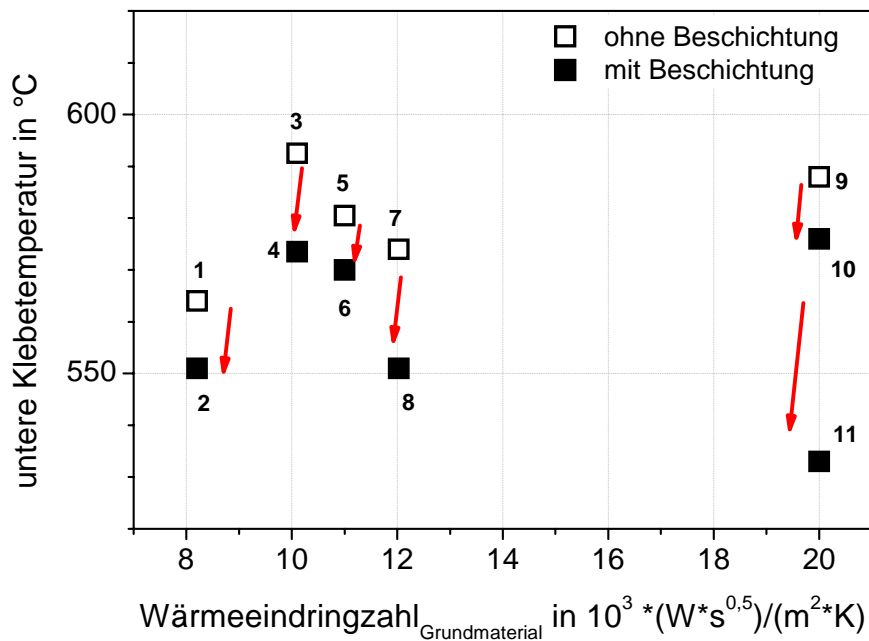


Abb. 4: Untere Klebetemperaturen von verschiedenen Formenwerkstoffen mit Beschichtung und unbeschichtet beim Pressen von Kalk-Natron-Silicatglas. Deutlich zu sehen ist, dass sämtliche getestete Schichten zu einer signifikanten Erniedrigung der unteren Klebetemperatur führen.  
 Legende zu Abb. 4 und Abb. 5: (1) Stellite, (2) TiAlN auf Stellite, (3) Nickelbasislegierung, (4) chromhaltige Schicht auf NBL, (5) Gusseisen GGG40, (6) TiAlN/ZrN (superlattice) auf GGG40; (7) RGM 17, (8) TiAlN auf RGM 17, (9) AlN Keramik, (10) AlN-Schicht auf AlN Keramik, (11) zwei AlN-Schichten auf AlN Keramik.

Dieser experimentelle Befund steht in gutem Einklang mit der Viskositäts-Hypothese. Die Schicht wirkt als Wärmebarriere und führt damit beim Kontakt mit dem heißen Glasposten zu einer höheren Grenzflächentemperatur unter sonst gleichen Abformungsbedingungen. Die kritische Viskosität wird bei niedrigeren Anfangstemperaturen der Formen unterschritten und das erste Kleben setzt ein. Dies gilt selbst bei thermisch sehr gut leitenden Schichten [5]. Durch Aufbringen von Beschichtungen ist es also nicht möglich, die untere Klebetemperatur zu erhöhen. Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, dass die untere Klebetemperatur keine Werkstoffkonstante darstellt, sondern immer für den Kontakt mit einem thermischen Partner gesehen werden muss.

Mit diesem zentralen Ergebnis dieser Arbeit ist es erstmals gelungen, eine Brücke zwischen den bislang als gänzlich widersprüchlich angesehenen Aussagen verschiedener Autoren aus Laborexperimenten bzw. verschiedener Erfahrungen der Glashütten zu schlagen. Mit der hier vorgestellten Theorie können die verschiedenen Aussagen nicht nur einheitlich gedeutet werden, es zeigt sich auch, dass die Aussagen nur scheinbar widersprüchlich sind und im Wesentlichen auf dieselbe Kernaussage führen.

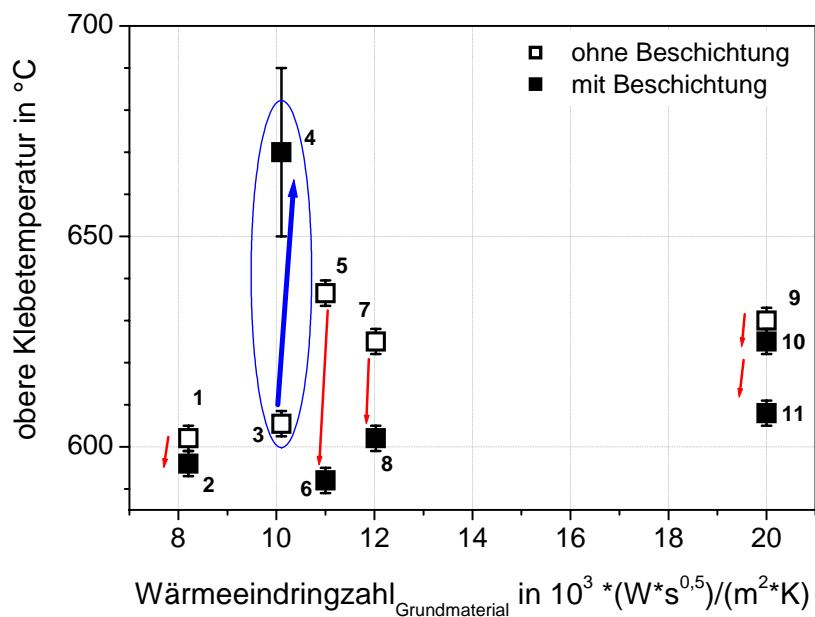


Abb. 5: Obere Klebetemperaturen von verschiedenen Werkstoffen, mit Beschichtung und unbeschichtet beim Pressen von Kalk-Natron-Silicatglas. Deutlich zu sehen ist die Erhöhung der oberen Klebetemperatur bei Verwendung einer Cr-haltigen Schicht. Legende s. Abb. 4.

Das Klebeverhalten von Formenwerkstoffen im Bereich der „oberen“ Klebetemperatur, das z.B. bei der Präzisionsformgebung von optischen Komponenten aus anorganischen Gläsern besonders wichtig ist, kann nicht mit der hier erarbeiteten Viskositäts-Hypothese erklärt werden. Erste Untersuchungen hierzu deuten darauf hin, dass wesentlich komplexere Prozesse das Verhalten im Bereich des oberen Klebens dominieren. Es wurde festgestellt, dass es durchaus möglich scheint, die obere Klebetemperatur zu erhöhen, d.h. den Temperaturbereich des Anklebens, in dem ein schadensfreies Separieren von Glas und Form ( $T_{\text{unten}} < T < T_{\text{oben}}$ ) noch möglich ist, durch Aufbringen von speziellen (chromhaltigen) Beschichtungen zu vergrößern (vgl. Abb. 5). Gerade für die Formgebung von optischen Bauteilen ist dies von besonderer Bedeutung, da die Formgebung von Komponenten mit hoher Konturgenauigkeit immer oberhalb der unteren Klebetemperatur erfolgen muss.

In weitergehenden Untersuchungen soll der Einfluss von neuen, teilweise im Fraunhofer IWM in Freiburg entwickelten Formenbeschichtungen auf die obere Klebetemperatur näher untersucht werden, um optimale Unterstützung bei der Auswahl von Beschichtungen geben zu können und damit High-End Komponenten aus optischen und technischen Gläsern schnell und kostengünstig auszuformen.

## Literatur

- [1.] Rieser, D.; Manns, P.: Prüfverfahren für Werkstoffe zur Formgebung von Glasschmelzen – Bericht über das abgeschlossene HVG/AiF-Forschungsvorhaben 11953N. Vortrag im Fachausschuß IV der DGG, Würzburg, 16.10.2001  
{Ref.: dgg journal 1 (2002) No. 2, p. 29}
- [2.] Rieser, D.; Manns, P.; Spieß, G.; Kleer, G.: Investigations on sticking temperature and wear of mold materials and coatings. In: Varner, J.A.; Seward, T.P.; Schaeffer, H.A. (eds.): 7th International Conference on Advances in fusion and processing of glass; Rochester, USA, 27.-30.07.2003. Westerville: American Ceramic Society 2004, Ceramic Transactions Vol. 141, p. 281-289
- [3.] Smrcek, A., Klebetemperatur von Glas an Metall // Teil 1: Der Einfluß der festen Phase // Teil 2: Der Einfluß der Glasphase // Teil 3: Der Einfluß der Berührungsbedingungen auf die Klebetemperatur. (Orig. Czech.). Silicáty 11 (1967) p. 267-277, 339-344, 345-351 {Deutsche Übersetzung in HVG-Mitteilung Nr. 1110}.
- [4.] Hessenkemper, H.; Nadolny, A.; Al Hamdan, K.: Kleben von Glas. Technischer Bericht No. 2003-06; Freiberg/Sachsen: TU Bergakademie Freiberg, Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik, 2003
- [5.] Bischof, J.: Metallische Dünnschmelzen nach Puls laser-Bestrahlung – Phasenumwandlungen und Instabilitäten. Dissertation. Fakultät für Physik, Universität Konstanz 1997