

HVG-Mitteilung Nr. 2128

Untersuchung der Wechselwirkungen der bei der Glasformgebung eingesetzten Schmiermittel mit dem Formenmaterial und der Glasoberfläche sowie deren Einfluss auf den Wärmetransport (AiF-Forschungsvorhaben Nr. 14850 BG)

R. Löbig, TU Bergakademien Freiberg

Vortrag im Fachausschuss IV der DGG am 12. März 2008 in Würzburg

1. Einleitung

Der Einsatz von Formenschmiermitteln dient dazu, die Reibung des geschmolzenen Glases bei der Gleitbewegung an der Kontaktfläche bzw. die Klebeneigung zu mindern und die Ausbildung einer glatten, rissfreien Glasoberfläche zu ermöglichen. Die Kenntnis der tribologischen Vorgänge bei der Formgebung stellt ein wesentliches Element für die Prozessbeherrschung dar. Vorhandene Vermutungen sollen durch solides Faktenwissen ersetzt werden, damit eine Optimierung der Schmierung realisierbar ist.

Entsprechend den Funktionen, die der Formenschmierung zugeordnet werden, sind der Einfluss des Schmiermittels auf die Gleit- und Trennwirkung, der Einfluss des Schmiermittels auf den Wärmetransport, der Einfluss des Schmiermittels auf die Formmaterialien und der Einfluss von Schmiermitteln auf die Glasoberfläche in die Bearbeitung dieser Thematik einzubeziehen (Festigkeitsuntersuchungen, Oberflächenchemie).

Eine verfahrenstechnische Optimierung führt zu verringerten Werkzeugkosten durch Reduzierung des Verschleißes und verringerten Nachbearbeitungs- bzw. Reparaturaufwand. Dazu kommen die deutlich zu verbessernden Arbeits- und Sicherheitsbedingungen durch die Minimierung der gesundheitsschädlichen und brandschutztechnisch schwierigen Öldämpfe. Die Umsetzung der Zielstellung erfordert das vollständige Verständnis der Natur der Wechselwirkungen zwischen Werkzeug und Glas während der Formgebung und die Berücksichtigung tribologischer Phänomene. Der Teilaspekt der Anwendung von Schmiermitteln bietet dabei Potential um die Streubreite der Festigkeitseigenschaften der hergestellten Produkte zu verringern. Auf experimenteller Basis soll beurteilt werden, ob der Einsatz von Schmiermitteln, wie der Begriff zweifellos suggeriert, eine schmierende Wirkung hervorruft, oder aber, ob nicht doch vorrangig Regenerationsvorgänge an der Werkzeugoberfläche, erzeugt durch den Schmiermittelauftrag, den Formgebungsprozess beeinflussen. Eine Optimierung der Schmiermitteldosierung wirkt sich außerdem positiv auf die Wechselhäufigkeit der Formen aus. Die damit zu erreichenden längeren Reinigungsintervalle (abrasiv) tragen wiederum dazu bei, die Formenkontur länger in den zulässigen Toleranzbereichen zu halten. Weiterhin ist natürlich von Interesse den Einfluss der Schmiermittelanwendung auf die Glasoberfläche zu beurteilen.

Ein wesentlich neuer Aspekt ist darin zu sehen, dass die chemischen, thermischen und mechanischen Wechselwirkungen in dem System Formenmaterial-Schmierstoff-Glasoberfläche als Komplex untersucht werden sollen.

In den Laborversuchen werden in einem eigens dafür konstruierten Versuchsstand Glasschmelzen und Formenmaterialien unter definierten Bedingungen (Temperatur, Druck, u.a.) und unter Einsatz des Schmiermittels derart zusammengebracht, dass

das Formenmaterial (als Stempel ausgeführt) taktweise die Oberfläche der Glaschmelze berührt.

2. Schmiermittelauftrag

Nachdem sich für die Technologie der Bedüsung (definierte Auftragsmengen als Kriterium der Reproduzierbarkeit) zum Auftrag des Schmiermittels auf das Formgebungsmaterial entschieden wurde, war es notwendig die Auftragsmenge auf das Werkzeug zu ermitteln. Basierend auf Informationen von BSN-OI (Glashütte Bernsdorf) zum Schmiermitteljahresverbrauch, der Menge der produzierten Behälter, dem Schmierzyklus, usw. wurde eine grobe Abschätzung der Auftragsmenge (kalt) auf das Formenmaterial pro Schmierung vorgenommen (Dimension: deutlich unter 10 Gramm pro Schmierung), um diese Daten bei dem Versuchsstandsbetrieb berücksichtigen zu können. Beim Auftrag des Schmiermittels auf das heiße Formenwerkzeug tritt ein deutlicher Masseverlust auf (90%, Thermogravimetrie).

Im Versuchsstand wird das Schmiermittel KLEENMOLD 170 eingesetzt, da dieses Schmiermittel entsprechend einer Recherche unter den Anwendern (HVG-Mitgliedsfirmen) die häufigsten Nennungen aufwies. Die genaue chemische Zusammensetzung, das gilt nahezu für alle Schmiermittel (Additive), ist nicht zugänglich, wobei neben einem großen Anteil an Mineralöl auch Schwefel und Graphit (strukturwirksamer Schmierstoff) als Bestandteile zu nennen sind. Im Vergleich mit den Schmiermitteln KLEENMOLD 202 und GLASOL 350 wurde festgestellt, dass bei einer ähnlichen Zusammensetzung Differenzen im Schwefelgehalt vorliegen und auch Unterschiede im Aschegehalt (Immediatanalyse) zu verzeichnen sind (Tabelle 1).

Elementaranalyse (trocken)	Kleenmold 170	Kleenmold 202	Glasol 350
Wassergehalt nach DIN 51718	0,00	0,00	0,00
Aschegehalt nach DIN 51719 (815°C)	3,03	0,94	0,60
Kohlenstoffgehalt nach DIN 51732	80,70	82,11	78,34
Wasserstoffgehalt nach DIN 51732	11,67	11,25	11,35
Stickstoffgehalt nach DIN 51732	0,07	0,13	0,12
Gesamtschwefelgehalt nach DIN 51733	4,53	3,86	6,75
Sauerstoffgehalt (Differenzbetrag)	0,00	1,71	2,84

Tabelle 1: Zusammensetzung der Schmiermittel (Elementaranalyse).

C:\Dokumente und Einstellungen\Administrator\FALCON\Eigene Dateien\Schmidt\

Label A: Probe4 20k I

Label B: Probe4 20k Ablagerung

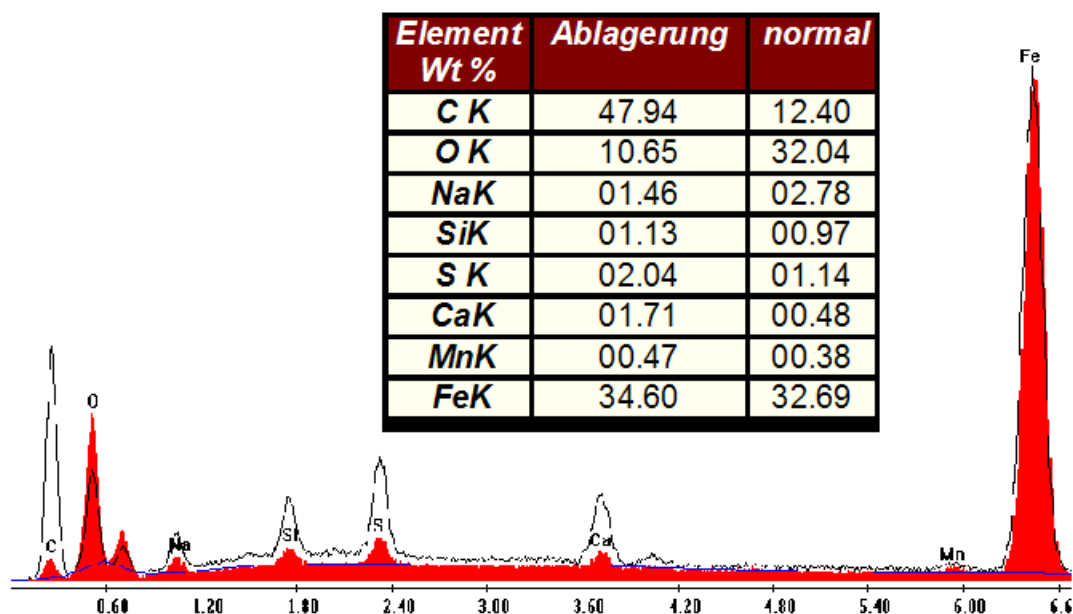


Tabelle 2, Abbildung 1: Elementverteilung Ablagerung/“normaler“ Bereich

3. Formenmaterial (Analytik)

Das im Versuchsstand eingesetzte Formenmaterial wurde nach der Beprobung mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Es besteht keine Homogenität auf den Materialoberflächen, denn es sind Ablagerungen vorhanden (Tabelle 2, Abbildung 1), die durch einen hohen Kohlenstoff- und Schwefelgehalt gegenüber den anderen Oberflächenbereichen gekennzeichnet sind. Im Hinblick auf den Einsatz des Rasterelektronenmikroskops ist das Funktionsprinzip dieses Verfahrens zu berücksichtigen, denn die Größe der Anregungsbirne (etwa 5 µm) und die begrenzte Analyse leichter Elemente (Kohlenstoff, Ordnungszahl 6) wirken reglementierend.

Als weitere Analysemethode fand die Glimmentladungsspektroskopie Anwendung, die zur qualitativen und quantitativen Elementanalyse metallisch leitender Festkörper geeignet ist. Entsprechend der chemischen Zusammensetzung des Formenmaterials (Eisen, Kohlenstoff) sind die elementspezifischen Sputterraten zu berücksichtigen, d.h. der qualitative Vergleich des unterschiedlich beprobten Materials kann nur auf Basis der Intensitätskurven erfolgen. Die GDOES - Ergebnisse zeigen, dass vor dem

Einsatz der Werkzeuge im Versuchsstand, also im Neuzustand eine Kohlenstoffanreicherung an der Oberfläche vorhanden ist, die sich durch den Bearbeitungsprozess (Schleifen) zur Erzeugung der Oberflächenrautiefe (3 µm) erklären lässt. Durch den Schmiermittelauftrag wird eine Schutzschicht erzeugt, die mit zunehmender Kontaktzahl Formenmaterial-Glasschmelze an Schichtdicke verliert.

Da es sich bei der Formgebung von Glasschmelzen um einen Hochtemperaturprozess handelt, wurden XRD- und RFA - Analysen an Proben mit unterschiedlicher

Temperaturvergangenheit (ohne Schmiermittelschicht) durchgeführt. Wie erwartet steigt die Eisenoxidbildung, die mit einer Abnahme des Kohlenstoffgehaltes einhergeht, mit zunehmender Temperatur.

Mit XPS (X-Ray-Photoelektronenspektroskopie) erfolgte eine Oberflächenanalyse der unterschiedlich beprobten Gussstempel. Es handelt sich um ein sehr oberflächenintensives Verfahren mit einer Messtiefe von 2 bis 6 Atomlagen. Alle analysierten Werkzeuge weisen Kohlenstoff als einen Hauptbestandteil aus, wobei der höchste Kohlenstoffgehalt bei dem unbenutzten Werkzeug vorliegt, diese Kontamination erklärt sich wie bereit bei der Interpretation der GDOES – Messungen angeführt, aus dem Schleifprozess. Schwefel kann nur bei den Proben mit Schmiermittelkontakt nachgewiesen werden. Die Proben 15, 20, 29 und 30 (Abbildung 2) ähneln sich. Die Schwefel- und Kohlenstoffgehalte weisen auf eine relativ stabile Korrosionsschutzschicht hin.

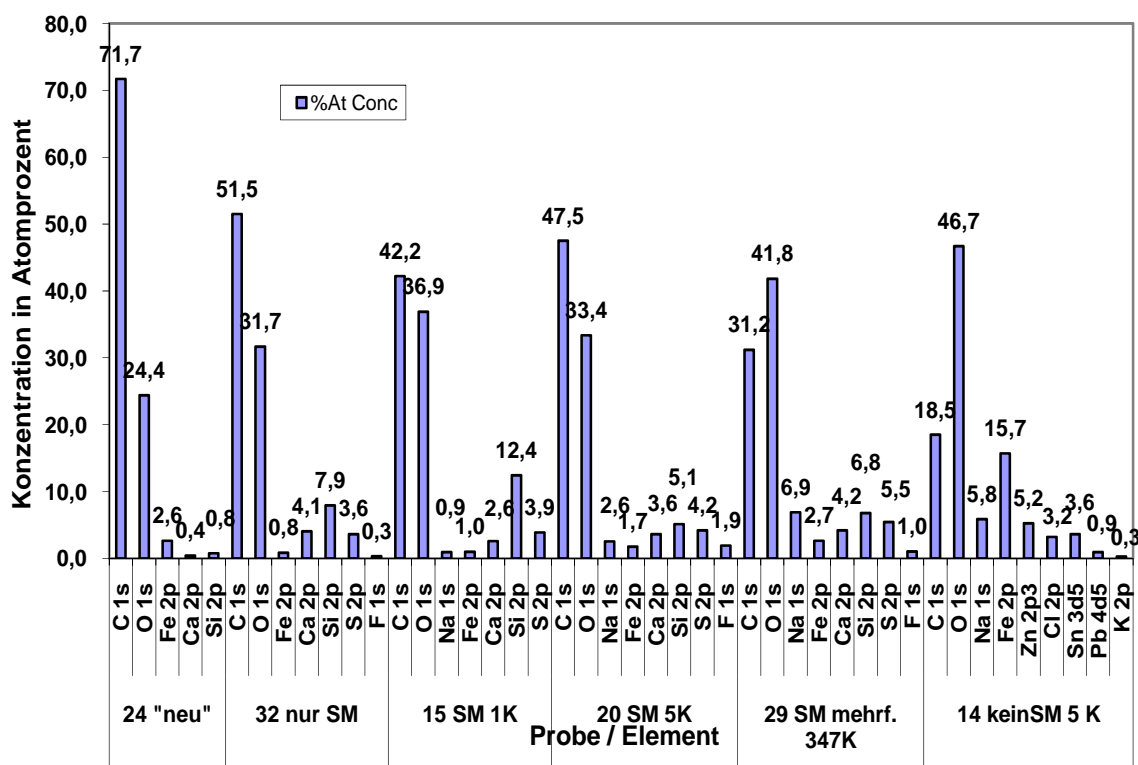


Abbildung 2: XPS-Analyse an Versuchsstand-Werkzeugen.

Die bis jetzt vorliegenden Analysedaten deuten darauf hin, dass sich an der Werkstoffoberfläche eine Korrosionsschutzschicht ausbildet, die mit zunehmender Anzahl von Glaskontakten „abgearbeitet“ wird und dementsprechend zyklisch neu aufzutragen ist. Da neben dem GJL noch zwei weitere Ausbildungsformen des Graphits im Grauguss hergestellt werden können (GJS, GJV) ist zu vermuten, dass diese beiden Gussmaterialien mit ihren modifizierten Eigenschaften auch zunehmend Einsatzfelder bei der Formgebung heißer Glasschmelzen finden können, wobei die Auswahl für ein Formenmaterial generell einen Kompromiss darstellt.

4. Industrierversuch (Schmiermittelvariation / Glasseite / Temperaturmessungen)

Untersuchungen unter industriellen Randbedingungen, bieten insbesondere die Vorteile, dass die produzierten Behälter in Abhängigkeit des Schmierzyklus und des eingesetzten Schmiermittels geprüft (Festigkeit, Härte) sowie analysiert (chemische Zusammensetzung) werden können und dass Temperaturmessungen (Vorformoberfläche, Thermokamera, Pyrometer) innerhalb realer Produktionsbedingungen möglich sind. Diese Untersuchungen führten im Hinblick auf die durchgeführten Temperaturmessungen zu dem Ergebnis, dass sich in Abhängigkeit des eingesetzten Schmiermittels die Formoberflächentemperaturen im Verlauf eines Schmierzyklus um 1 bis 7 K erhöhen. Die Temperaturabsenkung durch die Schmierung wurde mit -2 bis -8 K ermittelt (Tabelle 3 bis 5).

	M1_202	M2_202	M3_202
Starttemperaturverschiebung bezogen auf Anfang erste Messung	0	0,7	-4,1
Starttemperaturverschiebung bezogen auf vorherige Messung	0	0,7	-4,8
Differenz zwischen Ende Zyklus und Neustart (mit einem übersprungenen Zyklus) =Temperaturerniedrigung durch Schmierung		-1,7	-7,7
Temperaturdifferenz zwischen Anfang und Ende des Zykluses	2,4	2,9	2,2

Tabelle 3: Zusammenstellung der relevanten Temperaturdifferenzen M 202, 26.09.07

	M1_170	M2_170	M3_170
Starttemperaturverschiebung bezogen auf Anfang erste Messung	0	2,8	4,3
Starttemperaturverschiebung bezogen auf vorherige Messung	0	2,8	1,5
Differenz zwischen Ende Zyklus und Neustart (mit einem übersprungenen Zyklus) =Temperaturerniedrigung durch Schmierung		-3,9	-3,2
Temperaturdifferenz zwischen Anfang und Ende des Zykluses	6,7	4,7	1,9

Tabelle 4: Zusammenstellung der relevanten Temperaturdifferenzen M 170, 26.09.07

	M1_Glasol	M2_Glasol	M3_Glasol
Starttemperaturverschiebung bezogen auf Anfang erste Messung	0	-5	-3,2
Starttemperaturverschiebung bezogen auf vorherige Messung	0	-5	1,8
Differenz zwischen Ende Zyklus und Neustart (mit einem übersprungenen Zyklus) =Temperaturerniedrigung durch Schmierung		-6	-3
Temperaturdifferenz zwischen Anfang und Ende des Zykluses	1	4,8	3,3

Tabelle 5: Zusammenstellung der relevanten Temperaturdifferenzen Glasol, 25.09.07

Eine Auswirkung der Schmiermittelvariation auf die Werte der Pendelschlagfestigkeit und Berstfestigkeit der geprüften Glasbehälter konnte nicht festgestellt werden. Eine Korrelation der Festigkeitswerte mit den gemessenen Temperaturen ist nicht möglich. An den entnommenen Glasbehältern wurde weiterhin die Mikrohärtigkeit gemessen und der Randwinkel mittels der Methode des liegenden Tropfens ermittelt. Die Ergebnisse der Mikrohärtigkeitsmessungen differieren in sehr engen Grenzen, während sich die gemessenen Randwinkel und die daraus berechneten Oberflächenspannungen doch sichtlich voneinander unterscheiden. Da die Glasbehälter mit einer Vergütungsschicht versehen sind, besteht die Fragestellung inwieweit Effekte die durch den Schmiermitteleinsatz hervorgerufen werden, durch die Heiß- bzw. Kaltendvergütung überdeckt werden. Schwankungen in der Qualität der Vergütung der Behälter sind ebenfalls nicht auszuschließen. Ergänzend wurden zwei unvergütete Glasbehälter aus einer anderen Produktion untersucht. In der Mikrohärtigkeit tritt ein Unterschied zwischen dem ersten Behälter unmittelbar nach der Schmierung und dem letzten Behälter vor der neuen Schmierung von zirka 5 Prozent auf. Die Oberflächenspannung vor der Schmierung ist deutlich größer als direkt nach der Schmierung. Die EDX-Analyse weist zudem Unterschiede in den Elementkonzentrationen aus. Basierend auf den beachtlichen Differenzen in den Grenzflächenspannungen sowie den erkennbaren Veränderungen in den Werten der Mikrohärtigkeit und der chemischen Zusammensetzung der Glasoberfläche kann formuliert werden, dass der Einsatz von Formenschmiermitteln die Oberflächenchemie der Gläser mit hoher Sicherheit umorganisiert.

Die These, dass die Formenschmierung eine Schutzschicht auf dem Formenmaterial erzeugt, ist unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Oberflächenanalytik als schlüssig zu bewerten. Die Beurteilung der Glasseite gestaltet sich aufgrund der auftretenden Diffusionsvorgänge, Redoxreaktionen und infolge von nachgeschalteten Veredelungsschritten als äußerst komplex. Es ist unstrittig, dass sich die Glasoberfläche bei der Formgebung des Glases bildet, d.h. für die Eigenschaften der Glasoberfläche sind insbesondere chemische Reaktionen an der Oberfläche, die wiederum durch die Umgebungsatmosphäre beeinflusst werden, von Relevanz. Demzufolge sind Eigenschaftsänderungen der Produkte im Zusammenhang mit den wechselnden atmosphärischen Verhältnissen, hervorgerufen durch den Schmierzyklus, zu sehen.