

TÄTIGKEITSBERICHT 2000



für das 80. Geschäftsjahr

**Hüttentechnische Vereinigung
der Deutschen Glasindustrie**

HÜTTENTECHNISCHE VEREINIGUNG
DER DEUTSCHEN GLASINDUSTRIE e. V.

Mendelssohnstraße 75-77
60325 Frankfurt/M.
Telefon: +49-69-975861-0
Telefax: +49-69-975861-99
E-Mail: hvg@hvg-dgg.de
Internet: www.hvg-dgg.de

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	1
Vorstand	3
Beirat	3
Forschungsinstitut	4
Verzeichnis der Mitgliedshütten der HVG	5
1. Interna	11
2. Sitzungen der Gremien der HVG	12
2.1 Mitgliederversammlung	12
2.2 Sitzungen des Vorstandes der HVG	13
2.3 Sitzung des Beirates der HVG	13
2.4 Gemeinsame Sitzung des HVG-Beirates, des DGG-Vorstandsrates und des Beirates des NCNG	15
3. Veranstaltungen der HVG	16
3.1 HVG/DGG-Symposium	16
3.2 HVG-Fortbildungskurs	18
4. Veröffentlichungen und Vorträge	21
4.1 HVG-Mitteilungen	21
4.2 Publikationen der HVG	22
4.3 Veröffentlichungen von Mitarbeitern der HVG	23
4.4 Vorträge von Mitarbeitern der HVG	25
4.5 Lehrtätigkeit	27
5. Untersuchungen im Auftrag	28
5.1 Umwelt	28
5.2 Glasschmelze und Ofenbau	29
6. Beratungstätigkeit und Mitarbeit in Ausschüssen	31
6.1 Arbeiten in übergeordneten Organisationen	31
6.2 Umweltschutz	32
6.3 Glastechnologie	33
7. Eigene Forschungsvorhaben	37
7.1 Über die AiF geförderte Forschungsvorhaben	38
7.2 Eigenfinanzierte Forschung	42
7.3 Forschungsplanung	48

8.	Forschungsförderung	51
8.1	Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau	51
8.2	Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle	53
8.3	Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern	59
8.3	Veränderungen und Veredelung von Glasoberflächen	62
A.	Anhang: Weitere Forschungstätigkeit auf dem Glassektor	67
A.1	Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau	67
A.2	Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle	73
A.3	Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern	80
A.4	Charakterisierung und Veränderungen von Glasoberflächen	99
A.5	Beschichtungen	108
A.6	Glaskeramik	119
A.7	Verbundwerkstoffe/Werkstoffverbunde	126
A.8	Sonstiges	132

VORWORT

Die vorwettbewerbliche industrielle Gemeinschaftsforschung, die mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert wird, bildet einen wesentlichen Schwerpunkt der HVG-Tätigkeit. Dabei wirkt die HVG koordinierend bei der Identifizierung und Abstimmung von Forschungsthemen, bei der Antragstellung und schließlich bei der administrativen und fachlichen Betreuung der Forschungsprojekte. Die Forschungsvorhaben werden überwiegend an externen Forschungsinstituten durchgeführt, die restlichen von der HVG selbst bearbeitet, wobei häufig Kooperationen mit Universitätsinstituten eingegangen werden. Die Betreuung der Forschungsarbeiten erfolgt durch projektbegleitende Arbeitsgruppen, wobei sich diese im wesentlichen aus Industrievertretern zusammensetzen.

Die Tätigkeit der HVG zeichnet sich dadurch aus, dass sie einerseits öffentlich geförderte und eigenfinanzierte Forschungsvorhaben, andererseits aber auch Untersuchungen und Messaufgaben im Auftrag der Glasindustrie durchführt. Dabei fließen die langjährigen Erfahrungen aus der Forschungsarbeit in die betriebliche Praxis ein, wie auch umgekehrt die industrielle Messtätigkeit der HVG eine wichtige Voraussetzung für die Abfassung praxisnaher Forschungsvorhaben darstellt.

Bei der HVG-Messtätigkeit überwiegen die Umweltmessungen, insbesondere die Emissionsmessungen sowie Kalibriermessungen von kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräten. Weitere Messtätigkeiten stellen die in situ Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks in Glasschmelzen sowie die in situ Erfassung polyvalenter Spezies mittels voltammetrischer Verfahren dar, ferner die Flammenbeobachtung und Glasschmelzofeninspektion unter Einsatz eines Ofenperiskops sowie die Temperaturmessung in der Glasschmelze und die zerstörungsfreie Prüfung von schmelzgegossenen Feuerfeststeinen.

Die Mitarbeiter der HVG sind in vielfältiger Weise in die Gremien- und Ausschussarbeit nationaler und internationaler Gesellschaften und Verbände eingebunden und sind häufig die ersten Ansprechpartner für Fragen zu den Themenkreisen Umweltschutz, Energieeinsparung und Glastechnologie.

Darüber hinaus führte die HVG im Berichtsjahr verschiedene Veranstaltungen durch, so die 6th International Conference "Advances in the Fusion and Processing of Glass" anlässlich der DGG-Jahrestagung im Mai, das HVG/DGG-Symposium zum Thema "Glas - ein faszinierender Werkstoff" anlässlich der glasstec 2000 im Oktober und schließlich den HVG-Fortbildungskurs in Nürnberg und Duisburg über das Thema "Messtechnik für die Qualitätssicherung von Glas".

Anfang des Jahres erschien der 1. Band der neuen Schriftenreihe „Handbuch der Glas-technik“ mit dem Titel „Glasanalyse“. In dieser Reihe werden in Zukunft relevante glas-technologische Themen, u.a. auch zu Fragen des Energieeinsatzes und des Umweltschutzes beim Glasschmelzprozess, behandelt.

Die HVG dankt ihren Mitgliedern für die vertrauensvolle und erfolgreiche Zusammenarbeit.

Helmut A. Schaeffer
Frankfurt/Main im April 2001

VORSTAND

- Vorsitzender: Prof. Dr. J. PETZOLDT,
früher Schott Glas, Mainz
- Schatzmeister: Dipl.-Kfm. A. FISCHER,
Schott-Rohrglas GmbH, Bayreuth
- Mitglieder: Dipl.-Ing. D. HOLZKÄMPER,
Pilkington Deutschland AG, Weiherhammer
Dipl.-Ing. (FH) H. J. MODER,
Saint-Gobain Oberland AG, Bad Wurzach
H. SCHNAPPAUF,
Tettauer Glashüttenwerke AG, Friedrichsdorf

BEIRAT

- Optisches und Spezialglas: Dr. U. UNGEHEUER, Mainz (seit 30.5.2000)
Dr. P. KELLER, Mainz
Dipl.-Ing. N. REISERT, Mainz
Dr. K. ZIRKELBACH, Augsburg
- Flaschen- und Behälterglas: Dr.-Ing. D. ABRAHAM, Bad Wurzach
Dr.-Ing. T. ERNAS, Bad Münden
Dipl.-Ing. H.-B. FÜHR, Obernkirchen (seit 30.5.2000)
Dipl.-Ing. G. LUBITZ, Düsseldorf
- Wirtschaftsglas: Dipl.-Ing. M. HEUER-AUSTERMANN,
Bad Driburg (seit 30.5.2000)
Dipl.-Ing. J. MOLZ, Zwiesel
- Flachglas: Dr. A. KASPER, Herzogenrath (seit 30.5.2000)
R. DENNO, St. Helens
- Glasfaser: Dr. W. HOLSTEIN, Ladenburg

F O R S C H U N G S I N S T I T U T

Frankfurt/M. Mendelssohnstraße 75-77
Telefon: 069/97 58 61-0
Telefax: 069/97 58 61-99
E-Mail: hvg@hvg-dgg.de
Internet: <http://www.hvg-dgg.de>

Geschäfts- Prof. Dr. rer. nat.
führer: Dr.-Ing. habil. H. A. SCHAEFFER

Technische Dipl.-Ing. J. BAUER
Mitarbeiter: Dipl.-Ing. P. BAUMANN
Dipl.-Ing. B. FLEISCHMANN
Dipl.-Ing.(FH) K.-H. GITZHOFER
Dipl.-Ing. U. KIRCHER
Dr.-Ing. H. MÜLLER-SIMON
Dipl.-Ing.(FH) U. PETERMANN
Dipl.-Ing.(FH) F. RÜHL
Chemielaborantin S. SCHNEIDER
Techn. H. WITT

Stand vom 31. März 2001

VERZEICHNIS DER MITGLIEDSHÜTTEN DER HVG

(Stand 31. März 2001)

a) Stammwerke

Air Liquide GmbH, Düsseldorf *

van Baerle chemische Fabrik GmbH & Co, Gernsheim

BSN GLASSPACK GmbH & Co. KG, Düsseldorf

Cognis Deutschland GmbH CIN Wasserglas, Düsseldorf

Dennert PORAVER GmbH, Postbauer-Heng*

Dr. C. Otto Feuerfest GmbH, Bochum*

Dr. Genthe GmbH & Co., Goslar

Gerresheimer Glas AG, Düsseldorf

Glasfabrik Lamberts GmbH & Co. KG, Wunsiedel

Glashütte Limburg Gantenbrink GmbH & Co. KG, Limburg

Glashüttentechnik Grob GmbH & Co. KG, Gemünden*

Glaswerk Ernstthal GmbH, Ernstthal

GUARDIAN Flachglas GmbH, Thalheim

Hermann Heye, Obernkirchen

Horn Glass Industries AG, Plößberg*

Interprojekt GmbH, Essen*

Kristall-Glasfabrik Amberg GmbH & Co KG, Amberg

Linde AG, Höllriegelskreuth*

Lühr Filter GmbH & Co KG, Stadthagen*

Lüner Glashüttenwerke GmbH, Lünen

Lurgi Bischoff GmbH, Frankfurt am Main*

Messer Griesheim GmbH, Krefeld*

Monofrax Inc., Bubenheim*

Nienburger Glas GmbH, Nienburg

Nikolaus Sorg GmbH & Co. KG, Lohr/Main*

Noelle + von Campe Glashütte GmbH, Boffzen

OSRAM GmbH, München

Pilkington Deutschland AG, Gelsenkirchen

RC Ritzenhoff Cristal AG, Marsberg

Rexam Glass Bad Münden GmbH, Bad Münden

Ruhrgas AG, Essen*

Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Aachen

Schott Glas, Mainz

Schuller GmbH, Wertheim

SEPR Keramik GmbH & Co. KG/MAGMALOX GmbH, Köln*

Solvay Barium Strontium GmbH, Hannover*

Staatliche Glasmanufaktur Harzkristall GmbH, Derenberg

Technische Glaswerke Ilmenau GmbH, Ilmenau

Vesuvius VGT - DYKO, Düsseldorf*

VETROPACK AG, Bülach

VRD-Glas GmbH, Wiesbaden*

Walther-Glas GmbH & Co. KG, Bad Driburg

Weck Glaswerk GmbH, Bonn

Woellner-Werke, Ludwigshafen

Zippe Industrieanlagen GmbH, Wertheim*

* assoziierte Mitglieder

b) Zweigwerke und Tochterunternehmen

Bauglasindustrie GmbH, Schmelz

BSN Glasspack Bernsdorfer Glas GmbH & Co. KG, Bernsdorf

BSN Glasspack GmbH & Co. KG, Werk Achern, Achern

BSN Glasspack GmbH & Co. KG, Werk Budenheim, Budenheim

BSN Glasspack Gebrüder Stoevesandt AG, Rinteln

BSN Glasspack Glashüttenwerke Holzminden GmbH & Co. KG, Holzminden

DNL Behälterglas GmbH & Co. KG, Drebkau

EME Maschinenfabrik, Erkelenz

Hermann Heye, Werk Germersheim, Germersheim

Horn Anlagen und Gerätebau GmbH, Plößberg

Horn Bau und Service GmbH, Plößberg

Horn Glasanlagen GmbH, Plößberg

Mineralwolle Werk Lübz GmbH, Lübz

Monofrax, Inc., New York

Nienburger Glas GmbH, Werk Neuenhagen, Neuenhagen

Nienburger Glas GmbH, Werk Schleiden, Schleiden

Nienburger Glas GmbH, Werk Wahlstedt, Wahlstedt

OSRAM GmbH, Glaswerk Augsburg, Augsburg

OSRAM GmbH, Glaswerk Berlin, Berlin

Pilkington Automotive GmbH, Werk Witten, Witten

Pilkington Deutschland AG, Werk Gladbeck, Gladbeck-Rentfort

Pilkington Deutschland AG, Werk Weiherhammer, Weiherhammer

Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Werk Stolberg, Stolberg

Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Werk Herzogenrath, Herzogenrath

Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Werk Mannheim, Mannheim

Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Werk Porz, Porz

Saint-Gobain Isover G+H AG, Ludwigshafen

Saint-Gobain Isover G+H AG, Werk Bergisch Gladbach, Bergisch Gladbach

Saint-Gobain Isover G+H AG, Werk Ladenburg, Ladenburg

Saint-Gobain Isover G+H AG, Werk Speyer, Speyer

Saint-Gobain Oberland AG, Bad Wurzach

Saint-Gobain Oberland AG, Werk Essen, Essen

Saint-Gobain Oberland AG, Werk Neuburg, Neuburg a.d. Donau

Saint-Gobain Oberland AG, Werk Wirges, Division Bauglas, Wirges

Saint-Gobain Oberland AG, Werk Wirges (Behälterglas), Wirges

Saint-Gobain Sekurit Deutschland GmbH & Co. KG, Aachen

Saint-Gobain Sekurit Deutschland GmbH & Co. KG, Werk Herzogenrath, Herzogenrath

Saint-Gobain Sekurit Deutschland GmbH & Co. KG, Werk Stolberg, Stolberg

Saint-Gobain Sekurit Nutzfahrzeugglas GmbH & Co. KG, Köln

Saint-Gobain Sekurit Torgau GmbH, Torgau

Schott Auer GmbH, Bad Gandersheim

Schott DESAG AG, Grünenplan

Schott Jenaer Glaswerk GmbH, Jena

Schott Medica GmbH, Wertheim

Schott-Rohrglas GmbH, Werk Mitterteich, Mitterteich

Schott-Zwiesel AG, Zwiesel

Spessart Glas GmbH, Lohr

Tettauer Glashüttenwerke AG, Tettau

Tettauer Glashüttenwerke AG, Werk Friedrichsdorf, Friedrichsdorf

VETROPACK Austria GmbH, Werk Pöchlarn, Pöchlarn

VETROPACK Austria GmbH, Werk Kremsmünster, Kremsmünster

VETROPACK Moravia Glass a.s., Kyjov

VETROPACK SA St-Prex, St-Prex

Vetrotex Deutschland GmbH, Werk Herzogenrath, Herzogenrath

VRD-S GmbH, Mühlheim-Kärlich

Wisthoff GmbH & Co., Essen

1. INTERNA

Am 31. März 2001 gehörten der HVG 27 glasherstellende Mitgliedsfirmen mit 50 angeschlossenen Zweigwerken und Tochterunternehmen an, sowie 18 Firmen als assoziierte HVG-Mitglieder mit 6 angeschlossenen Zweigwerken bzw. Tochterunternehmen.

Im Berichtsjahr konnten folgende Firmen als assoziierte HVG-Mitglieder gewonnen werden: Horn Glasanlagenbau GmbH & Co. KG, Plößberg, Dr. C. Otto Feuerfest GmbH Bochum und Zippe Industrieanlagen GmbH, Wertheim.

Anlässlich der Mitgliederversammlung am 30. Mai 2000 in Ulm wurden Herr Dipl.-Kfm. A. Fischer und Herr Dipl.-Ing. H. J. Moder als Vorstandsmitglieder wiedergewählt. Im Beirat der HVG wurden folgende Mitglieder neu gewählt: Frau Dipl.-Ing. M. Heuer-Austermann, Dipl.-Ing. H.-B. Führ, Dr. A. Kasper und Dr. U. Ungeheuer.

Anfang des Jahres 2000 wurden die Bekanntgabevoraussetzungen für die HVG als Messstelle nach §§ 26/28 BImSchG durch das Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) erneut überprüft. Inzwischen wurde die Bekanntgabe für weitere 6 Jahre durch das Bundesland Hessen und auf der Basis dieses Bescheides auch für die anderen Bundesländer ausgesprochen.

Im Rahmen der Bekanntgabe als Messstelle wurde die HVG aufgefordert an Ringversuchsmessungen an der Emissionssimulationsanlage des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie teilzunehmen; die Ringversuchsprüfung wurde mit Erfolg bestanden.

Im Berichtszeitraum wurde die Website der HVG weiter ausgebaut, wobei sich die Darstellung auf die Forschungsvorhaben der industriellen Gemeinschaftsforschung, die über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert werden, konzentriert sowie auf die Dienstleistungsangebote der HVG. Neu eingerichtet wurden Diskussionsforen zu den Themen "Recycling of Glass" und "Electrochemical sensors in industrial glass melts".

2. SITZUNGEN DER GREMIEN DER HVG

2.1 Mitgliederversammlung

Die 70. ordentliche Mitgliederversammlung der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e. V. (HVG) fand am 30. Mai 2000 unter der Leitung des Vorsitzenden des HVG-Vorstandes, Herrn Prof. Dr. J. Petzoldt, in Ulm statt. Im ersten Tagesordnungspunkt erstattete der Geschäftsführer der HVG, Herr Prof. Dr. H. A. Schaeffer, den Tätigkeitsbericht für das Jahr 1999. Der ausführliche, gedruckte Tätigkeitsbericht war allen Mitgliedern vor der Mitgliederversammlung zugegangen.

Zu Beginn fasste Herr Schaeffer die Änderungen im Mitgliederstand sowie bei der Besetzung des Vorstandes und des Beirates zusammen. Anschließend berichtete er über die gemeinsame Sitzung des Beirates der HVG mit dem Niederländischen NCNG, die auf Einladung des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal am 2./3. März 1999 in Clausthal stattfand sowie das HVG-Kolloquium zum Thema "Emissionen von Glasschmelzöfen" am 4. November 1999 in Frankfurt und den HVG-Fortbildungskurs 1999 zum Thema "Grundlagen des industriellen Glasschmelzprozesses" am 22./23. November in Nürnberg und am 25./26. November in Duisburg. Ausführlich befasste sich Herr Schaeffer mit den Aktivitäten der HVG in den Bereichen Umweltschutz, Glasofenbau und Glasschmelze. Diese Tätigkeiten umfassen sowohl Untersuchungen im Auftrag von Hütten als auch die Bearbeitung von Forschungsprojekten. Die Forschungsprojekte gliedern sich in Eigenmittelforschung, Auftragsforschung und die aus den Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen geförderten Projekte. Herr Schaeffer schloss seine Ausführungen über die Tätigkeit der HVG im Jahr 1999 mit Informationen über die Förderung von Studenten und Doktoranden mit Stipendien der Niels von Bülow Stiftung.

Im zweiten Tagesordnungspunkt erstattete Herr Sprecher den Bericht über die Rechnungsprüfung und den Rechnungsabschluss der HVG und der Niels von Bülow Stiftung. Diesem lag die von den Wirtschaftsprüfern Bay, Valk und Partner erstellte Bilanz für das Jahr 1999 zugrunde. Herr Sprecher erläuterte die wesentlichen Veränderungen der Bilanz gegenüber dem Vorjahr und stellte ferner fest, dass Buchführung und Jahresabschluss unter Beachtung der Grundsätze ordnungsgemäßer Buchführung richtig erstellt und durch die Rechnungsprüfer uneingeschränkt anerkannt sind. Die beantragte Entlastung für den Vorstand und die Geschäftsführung wurde einstimmig und ohne Stimmenthaltung erteilt. Herr Petzoldt dankte Herrn Sprecher für die geleistete Arbeit und zugleich für seine 7-jährige Tätigkeit als Rechnungsprüfer der HVG. Mit der Über-

reichung eines Geschenkes wurde Herr Sprecher aus seinem Amt als Rechnungsprüfer verabschiedet.

Bei den im Rahmen der Mitgliederversammlung anstehenden Wahlen wurden die Herren Fischer, Schott Rohrglas GmbH, und Moder, Oberland Glas AG, einstimmig für den Vorstand wiedergewählt. Beim Beirat der HVG waren die Wahlperioden von Herrn Lubitz, BSN Glasspack GmbH & Co. KG, und Herrn Molz, Schott Zwiesel AG, abgelaufen. Sie wurden beide einstimmig wiedergewählt. Durch das Ausscheiden von vier HVG-Beiratsmitgliedern aus der Glasindustrie (Frau Dr. K. Bröring, Sekurit Saint-Gobain, Herr Dr. H. J. Benninger, VETROPACK AG, Herr D. Döinghaus, Walther Glas GmbH und Herr J. F. Wiegand, Bayerische Flaschenglashütte Wiegand und Söhne GmbH & Co. KG) waren Neuwahlen erforderlich geworden. Zur Neuwahl wurden von Prof. Petzoldt vorgeschlagen Frau Dr. M. Heuer-Austermann, Walther Glas GmbH, Bad Driburg, Dr. A. Kaspar, Saint-Gobain Glass, Herzogenrath, Dipl.-Ing. H. B. Führ, Heye Glas, Obernkirchen und Dr. U. Ungeheuer, Schott Glas, Mainz. Die Kandidaten stellten sich persönlich vor und wurden anschließend einstimmig und ohne Stimmenthaltung in den Beirat gewählt. Bei der Wahl zum Rechnungsprüfer wurde Herr Rössner einstimmig wiedergewählt. Als Nachfolger für Herrn Sprecher wird Herr Dipl.-Ökonom Josef Bockhorst vorgeschlagen, der sich für eine Wahl zum Rechnungsprüfer zur Verfügung gestellt hatte. Herr Bockhorst ist als Finanzdirektor bei Heye Glas tätig. Er wurde einstimmig zum Rechnungsprüfer gewählt.

Zum Abschluss gab Herr Prof. Schaeffer einen Überblick über die wichtigsten nationalen und internationalen Veranstaltungen im Jahre 2000 und 2001. Herr Prof. Petzoldt dankte für die Teilnahme an der Mitgliederversammlung und schloss die Veranstaltung mit dem Dank an die Geschäftsleitung und die Mitarbeiter der HVG für die im Berichtsjahr geleistete Arbeit.

2.2 Sitzungen des Vorstandes der HVG

Die Vorstände der HVG und DGG traten am 29.5.2000 in Ulm und am 1.12.2000 in Frankfurt/Main zusammen.

2.3 Sitzung des Beirates der HVG

Die Sitzung des Beirates der HVG und des Vorstandsrates der DGG fand im Rahmen des jährlichen Treffens mit dem niederländischen NCNG auf Einladung von Prof. Dr. R.G.C. Beerkens am Lehrstuhl für Glas-Technologie in Eindhoven statt. Die Sitzung wurde vom Geschäftsführer der HVG und DGG, Prof. Dr. H.A. Schaeffer, eröffnet und

geleitet. Zunächst dankte Herr Schaeffer dem Hausherrn für die Einladung und Organisation und begrüßte ferner als ständigen Vertreter des Center for Glass Research, Alfred University, NY, Herrn Prof. Dr. J. Varner.

Anhand einer mit der Tagesordnung verschickten Liste der HVG/AiF-Forschungsvorhaben sowie anhand von Kurzfassungen gab Herr Schaeffer einen Überblick über laufende Projekte, wobei er auf die von der HVG bearbeiteten Vorhaben näher einging. Insbesondere stellte er als einen Schwerpunkt der HVG/AiF-Forschung diejenigen Vorhaben vor, die sich in den letzten 10 Jahren der Verbesserung des Glasschmelzprozesses gewidmet haben. Weiter wurden zwei Forschungsvorhaben vorgestellt, die für die Antragsstellung bei der AiF vorgesehen sind. Dabei handelt es sich um 1.) Minderung der Schwefelemissionen industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke, das von der HVG selbst bearbeitet werden soll und 2.) In situ Laserspektroskopie der Ofenatmosphäre in Glasschmelzöfen, das vom Institut für Nichtmetallische Werkstoffe und dem Institut für Physik und physikalische Technologie der TU Clausthal bearbeitet werden soll. Nach einer ausführlichen Diskussion wurden beide Vorhaben für eine Antragstellung befürwortet. Ferner wurde ein Fortsetzungsantrag der HVG zum Thema "Optimierung des Seleneinsatzes bei der Entfärbung von Weißglasbehältern" angekündigt.

Herr Dr. R. Schumacher berichtete in einem Referat über die wichtigsten Förderprogramme auf europäischer Ebene.

In einem weiteren Tagesordnungspunkt gab Herr Schaeffer einen Überblick über die Veranstaltungen im Jahre 2000. Dabei machte er insbesondere auf die für die Öffentlichkeit bestimmte Werbeveranstaltung "Glass - ein faszinierender Werkstoff" anlässlich der glasstec 2000 aufmerksam sowie auf den HVG-Fortbildungskurs zum Thema "Messtechnik für die Qualitätssicherung". Weiter wurden die Themenvorschläge für das HVG-Kolloquium und den HVG-Fortbildungskurs 2001 diskutiert. Die Anwesenden einigten sich auf das Thema "Beschichtungen auf Glas" für das HVG-Kolloquium und "Festigkeit von Glas - Grundlagen und Prüfverfahren" für den Fortbildungskurs.

Es wurde beschlossen, die nächste Sitzung von HVG-Beirat und DGG-Vorstandsrat am 14. März 2001 auf Einladung von Prof. Dr. C. Rüssel im Otto-Schott-Institut in Jena stattfinden zu lassen. Die gemeinsame Sitzung von HVG-Beirat, DGG-Vorstandsrat und NCNG soll am Nachmittag des Vortages, 13. März 2001, abgehalten werden.

2.4 Gemeinsame Sitzung des HVG-Beirates, des DGG-Vorstandsrates und des Beirates des NCNG

Am 14. und 15. März 2000 fand das jährliche Treffen des HVG-Beirates und des DGG-Vorstandsrates mit dem niederländischen NCNG statt. Auf Einladung von Professor R.G.C. Beerkens waren die drei Gremien zu Gast am Institut für Glastechnologie der Technischen Universität Eindhoven. Am Nachmittag des 14. März berichteten Vertreter der HVG und der TNO über die jeweiligen Forschungsaktivitäten. Im einzelnen wurden über das Thema Benchmarking des Energieverbrauchs von Glasschmelzaggregaten, den Einfluss von reduzierenden Gasen auf die Sulfatzersetzung im Gemeinsetteppich, die Online-Bestimmung von Schwefel mit einem elektrochemischen Sensor, ein Verfahren zur Kontrolle des Selenesatzes in Behälterglaswannen, den Einbau von flüchtigen oder reduktionsempfindlichen Komponenten in neuen Rohstoffen sowie über einen Sensor für die CO-Messung im Abgas von Glasschmelzöfen berichtet. Professor J.R. Varner vom Center for Glass Research an der Alfred University, NY, berichtete über die dort laufenden und geplanten Forschungsvorhaben. Im Anschluss an die Vorträge wurde den Sitzungsteilnehmern die Möglichkeit zur Besichtigung des Instituts gegeben.

Nach der internen Sitzung des HVG-Beirates und des DGG-Vorstandsrates stellte sich am Vormittag des zweiten Tages das Institut mit eigenen Vorträgen vor. Die Vorträge befassten sich mit der Schaumglasherstellung aus MVA-Flugasche, der quantitativen Redoxchemie bei der Herstellung von Glas, dem Einschmelzverhalten und Wärmeübergang im Gemeinsetteppich, der Entwicklung von Pr-dotierten Sulfidglasfasern für die optische Verstärkung in der Telekommunikation, den Eigenschaften von Gasen in Glasschmelzen sowie der Steuerung der Glasschmelzqualität in Glasöfen mit MPC und neuen Sensoren.

3. VERANSTALTUNGEN DER HVG

3.1 HVG/DGG-Symposium

Innerhalb des fachlichen Rahmenprogramms der glasstec 2000 fand am 26. Oktober 2000 ein Symposium zum Thema „Glas – ein faszinierender Werkstoff“ statt, das gemeinsam von der HVG und DGG veranstaltet wurde. Bei der für Besucher der glasstec 2000 offenen Veranstaltung fanden die Vorträge vor wechselndem Publikum statt, wobei bis zu über 100 Teilnehmer die einzelnen Vorträge verfolgten. Die Begrüßung der Teilnehmer und eine Einführung wurde durch den Vorsitzenden der HVG, Prof. J. Petzoldt vorgenommen.

Den ersten Vortrag hielt Prof. H. A. Schaeffer von der HVG, Frankfurt. In seinem Beitrag „Glas – Produkt mit Tradition, Werkstoff mit Zukunft“ wurden die wichtigsten energetischen und ökologischen Aspekte der Glasherstellung, insbesondere bei den traditionellen Kalk-Natron-Silicatgläsern, dargestellt und Optimierungsmaßnahmen zur Verbesserung der Glasqualität aufgeführt. An zwei Beispielen wurde das Innovationspotential von Gläsern beispielhaft erläutert. Dabei zeigte sich, dass das Potential des Werkstoffes Glas weder bezüglich seiner Eigenschaften und Veredelungstechniken noch seiner Anwendungsmöglichkeiten ausgeschöpft ist.

Im zweiten Vortrag berichtete Prof. W. Pannhorst von Schott Glas, Mainz, über „Fortschritt mit Durchblick: Innovationen aus Glas“. Während Glas in einer Reihe seiner angestammten Produktfelder zunehmend durch Kunststoffe substituiert wird, eröffnen alternative Produktentwicklungen neue Märkte. Insbesondere in den hochinnovativen Bereichen der Informationstechnologie und Telekommunikation zeigt sich, welche Chancen sich für den Werkstoff Glas ergeben, wenn durch Weiterentwicklung von Gläsern und ihrer Herstellungstechnologien höchste Anforderungen an technische Komponenten erfüllt werden können.

Im seinem Vortrag „Glas – ein moderner Verpackungswerkstoff mit Perspektiven für die Zukunft“ referierte H.-B. Führ, Heye Glas, Obernkirchen, über die Entwicklungen und Aussichten des Glases als Verpackungswerkstoff. Seine Eigenschaften (optimaler Produktschutz, Geschmacksneutralität und Migrationssicherheit gegenüber dem Füllgut) garantieren auch bei langfristiger Lagerung einen optimalen Erhalt der Qualität des Füllguts. Glas lässt sich problemlos bei sehr hohen Temperaturen reinigen, eine Pasteurisierung und Sterilisierung des Füllguts im Behälter ist ebenfalls möglich. Glas ist

daher universell einsetzbar im Lebensmittelbereich, in der Pharmazie, in der Medizin sowie in der Kosmetik. Das Recycling des Glases stellt einen weiteren großen Vorteil gegenüber anderen Verpackungswerkstoffen dar. Die Verarbeitung von bis zu 90 % Glasscherben spart Rohstoffe und Energie gegenüber einer Schmelze aus reinem Gemenge. Auf der anderen Seite können Glasbehälter als Mehrwegflaschen bis zu 50 mal umlaufen. In den letzten Jahren konnte eine Gewichtsreduzierung von bis zu 40 % realisiert werden. Die Beschichtung von Glas zur Festigkeitssteigerung führte zu einer weiteren Verbesserung des Produktes. Die Herstellungsverfahren wurden in den letzten Jahren mit Hilfe von automatischer Tropfenformung, Prozesskontrolle, elektronischer Steuerung sowie dem Hochgeschwindigkeitstransport bei der Fertigung industriell zunehmend reproduzierbarer gestaltet.

Prof. F. Klocke, RWTH Aachen, hielt ein Referat mit dem Titel „Vorsicht Glas! Neue Werkzeuge und Verfahren für die Glasbearbeitung“. Die speziellen physikalischen Eigenschaften machen den Werkstoff Glas zu einem Material für eine Vielzahl von technischen Anwendungen. Seine optische Transparenz sowie die hohe mechanische Festigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegen thermische und chemische Einwirkungen qualifizieren das Glas ebenso für anspruchsvollste Anwendungen der Architektur wie auch für hochwertige Behälter und Gefäße bzw. ultrapräzise optische Bauteile. Die Bearbeitbarkeit wird aufgrund der Sprödigkeit des Materials beeinflusst und erschwert die Realisierung defektfreier Bauteile. Die Gestaltung geeigneter Fertigungstechnologien spielt somit eine entscheidende Rolle bei der Produktentwicklung mit dem Konstruktionswerkstoff Glas. Konsequente Weiterentwicklung bekannter Bearbeitungsprozesse und gleichzeitige Bereitstellung innovativer Fertigungstechnologien machen es möglich, die Spezifikationen zukünftiger Produkte zu erfüllen.

Im letzten Vortrag berichtete D. Sporn vom ISC in Würzburg über die „Funktionalisierung von Glasoberflächen durch Nano-Topologie und Chemie“. Neue Einsatzfelder für Glas lassen sich erschließen, wenn die Oberfläche des Glases durch Modifikationen mit zusätzlichen Funktionen ausgestattet werden kann. Das Zusammenspiel von Oberflächentopologie und -chemie ermöglicht die Kombination von Eigenschaftsprofilen der Glasoberfläche, die sich für die jeweiligen Anwendungsfälle optimieren lässt. So können durch direkte oder indirekte Abprägungen periodischer oder stochastischer Strukturen im Submikron-Maßstab Restreflexion oder Gitterkopplungseffizienz eingestellt werden. Die Benetzungseigenschaften der Oberflächen lassen sich durch Wahl geeigneter chemischer Modifikationen von hydrophil bis hydrophob wählen. Anhand aktueller Entwicklungsbeispiele wurde in diesem Beitrag über die Eigenschaften von Submikron-Strukturierung und chemisch modifizierten Glasoberflächen berichtet.

3.2 HVG-Fortbildungskurs

Der HVG-Fortbildungskurs fand im Berichtsjahr am 27. und 28. November in Nürnberg sowie am 30. November und 1. Dezember in Duisburg statt. Insgesamt nahmen 197 Zuhörer teil. 89 Teilnehmer kamen aus den HVG-Mitgliedshütten bzw. von assoziierten HVG-Mitgliedern, 27 Zuhörer kamen aus der Industrie ohne HVG-Anbindung und 81 Teilnehmer kamen aus dem Bereich Forschung und Lehre. Der erste Kurstag beschäftigte sich mit der Behälterglasprüfung und –kontrolle, während der zweite Kurstag die Qualitätssicherung von Floatglas zum Thema hatte.

Herr Dörsing, Heye-Glas, Moerdijk, eröffnete den ersten Kurstag mit seinem Vortrag über die „Anforderungen an Behälterglas und deren Prüfung durch Inspektionsmaschinen“. Mit den Anforderungen an das Behälterglas lassen sich drei Forderungen verknüpfen: Festigkeit, Dimension und Wechselwirkung. Diese drei Forderungen können mit Hilfe verschiedener Prüfverfahren in ihren Teilaspekten kontrolliert werden. Bei der Anforderung Festigkeit sind z.B. folgende Prüfverfahren möglich: Glasdicke, Glasverteilung, Innendruckfestigkeit, Schlagfestigkeit, u.a. Die Anforderung Dimensionsgenauigkeit wird z.B. durch die Messverfahren zur Mündungsposition, Mündungsneigung, Körperdurchmesser, Mündungsinnen- und –außendurchmesser, Gewicht, Form, Volumen bzw. Inhalt getestet. Unter dem Begriff Wechselwirkungen werden die Kontrolle der Farbe, des Coating, der Oberfläche, Form und Gestalt sowie von Fremdkörpern im Behälter zusammengefasst. Treten bei den Messverfahren Abweichungen von der gewünschten Norm auf, so kann man drei Fehlerarten unterscheiden: kritische Fehler, Hauptfehler a und b sowie Nebenfehler. Je nach Einsatzzweck des Behälters kann ein Fehler unterschiedlichen Fehlerkategorien zugeordnet werden. Die Prüfungen werden am heißen und kalten Ende, offline oder online sowie als Voll- oder Stichprobenprüfung durchgeführt. Durch Prüfungen am heißen Ende kann bei Abweichungen schneller in den Prozess eingegriffen werden. Allerdings können z.Zt. nur wenige Prüfungen am heißen Ende online durchgeführt werden. Der Einsatz von Formnummernlesern macht Aussagen über Fehlerschwerpunkte möglich und ist damit eine notwendige Voraussetzung für die Prozesslenkung.

Herr Schulz, Emhart, Neuss, beschäftigte sich im zweiten Vortrag mit visuellen Inspektionssystemen und Neuerungen auf dem Gebiet der Kontrolle von Glasbehältern. Die wesentlichen Neuerungen können dabei auf vier Punkte zurückgeführt werden: Beleuchtung, optische Systeme (Linsen), Mikroprozessoren (schneller) und Algorithmen (schnellere und leistungsfähige Rechner) gekoppelt mit Kameras, die eine sehr hohe Auflösung haben. Außerdem wird bei den neuen Generationen von Inspektionsmaschinen auf einfache Installation und Wartung, schnelle Produktwechsel, möglichst große

Flexibilität und Schnelligkeit Wert gelegt. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Schnittstelle Mensch Maschine, die mit entsprechenden Benutzeroberflächen und Menüführungen erleichtert und vereinfacht wird.

Der Vortrag von Herrn Küstner von AGR, München, am Nachmittag des ersten Kurstages beschäftigte sich mit dem Lesen von Formenummern, der Online-Wandstärkenmessung, den Prüfverfahren für die Heißend- und Kaltendvergütungen, den Messungen zur Innendruckfestigkeit an der Linie und im Labor, dem Themenbereich Vertikalbelastung beim Transport und Festigkeit, dem Pendelschlagversuch zur Bestimmung der Schlagfestigkeit von Glasbehältern sowie der Thermoschockprüfung. Die entsprechenden Messverfahren und -vorschriften wurden kurz vorgestellt, die Messprinzipien erklärt sowie auf entsprechende Normen und internationale Vorschriften eingegangen.

Herr Fiedler, Otto Computer Vision Systems in Jena, berichtete im letzten Vortrag des ersten Kurstages über „Berührungslose Behälterglaskontrolle am heißen Ende der Produktion“. Dabei bildet die Bildgewinnung und -analyse den inhaltlichen Kern der automatischen Messung. Die mathematische Modellierung des Behälters und die zweidimensionale Projektion sind eine wesentliche Grundlage für die Inspektion der Glasbehälter am heißen Ende. Dabei müssen vor allem drei Gesichtspunkte beachtet werden: Zuführung und Ausleuchtung des Behälters, individuelle Besonderheiten des Prüfobjekts am Ort der Messung sowie Einflussfaktoren in der Umgebung des Messbereichs. Die Platzverhältnisse am heißen Ende sind im Hinblick auf die Integration von Messgeräten extrem ungünstig. Die Umgebungsbedingungen (Temperatur, mechanische Vibrationen, Schmutz von Oberflächenvergütungen, Ölabscheidungen, u.a.m.) sind für die Messtechnik eine ständige Herausforderung. Neben dem Ergebnis der Online- und Offline-Messungen, fehlerhafte Artikel zu eliminieren, hilft die Einbindung der Messergebnisse in Linien- Informationssysteme, Fehlerquellen zu erkennen und in Zukunft zu vermeiden.

Herr Dr. Bretschneider, Pilkington, Weiherhammer, berichtete am zweiten Kurstag über „Anwendung moderner Messtechnik bei der Qualitätssicherung von Floatglas“. Die Glaseigenschaften bzw. Qualitätskriterien (Glasdicke, punktförmige Glasfehler, Spannungsmessung, optische Qualität, Blattabmessungen, Schnittqualität, Planität, Härtebarkeit, chemische Zusammensetzung, Lichttransmission, detaillierte Fehleruntersuchung, Emissivität, Reflexionsfarbenbestimmung sowie Streulichtmessung) werden beschrieben sowie entsprechende Online- und Offline-Messverfahren und zugrunde liegende Normen diskutiert. Als Fazit ergibt sich dabei, dass Online-Messverfahren zunehmend Offline-Messverfahren ersetzen, der Anteil des kontrollierten Glases durch den Einsatz von Online-Messverfahren zunimmt, eine Überlappung der Messtechnik

zur Qualitätssicherung und Prozessführung festzustellen ist und die Verlagerung von der Qualitätskontrolle hin zur Prozessbeherrschung den Kontrollaufwand insgesamt vermindert. Offline- und Labormessverfahren sind auch in weiterer Zukunft jedoch nicht vollständig durch Online-Messungen zu ersetzen.

Herr Pingel, Innomess, Marl, und Frau Prott, Lasor, Oerlinghausen, stellen in ihren beiden abschließenden Vorträgen „Online-Prüfverfahren für Floatglas“ vor, wobei den beiden vorgestellten Prüfkombinationen unterschiedliche physikalische Prinzipien zugrunde liegen. Beide Prüfsysteme umfassen die Punktfehlerdetektion, die Messung der Transmissionsoptik, die Messung der Glasdicke, die Messung der mechanischen Spannungen, die Messung der Reflexionsoptik, die Inspektion auf kleine Zinnfehler sowie die Inspektion von Beschichtungen. Besonders wird auf die Darstellung der Messergebnisse, Messkurven sowie externe Schnittstellen eingegangen.

4. VERÖFFENTLICHUNGEN UND VORTRÄGE

4.1 HVG-Mitteilungen

<u>Lfd. Nr.</u>	<u>April</u>
1961	Verbesserung in der Speiser-Auslegung und in der Glastropfenformung
1962	Quasitrockenes Verfahren in der zirkulierenden Wirbelschicht zur Schadgasabscheidung aus Glasschmelzwannen mit hohen Anforderungen an die Abscheideleistung
1963	Heizöl S - Produktion und Produkteigenschaften
1964	Rührer und ihre Wirkung auf die Glashomogenisierung - Praktische Tests
1965	Quantitative Redoxchemie in Glasschmelzen - Einige Aspekte der Kohlegelbfärbung in Modellgläsern
1966	Die Läuterbank als konstruktives Element des Glasschmelzofens
1967	Erste Überlegungen zur Ermittlung von allgemein gültigen Wannenkennzahlen - Benchmarking?
1968	Chemische Einflüsse im Politurprozess von optischem Glas
	<u>August</u>
1969	Rohgasseitige Emissionen von Glasschmelzöfen und ihre Ursachen
1970	Erfahrungen mit filternden Abscheidern zur Abgasreinigung in der Glasindustrie
1971	Erfahrungen mit Elektrofiltern zur Abgasreinigung in der Glasindustrie
1972	Primärseitige NO _x -Minderungsmaßnahmen an Glasschmelzöfen
1973	Betriebs- und Emissionsverhalten von Glasschmelzöfen mit Brennstoff-Sauerstoffbeheizung
1974	Entwicklung der Emissionen bei Schott Glas in den letzten 25 Jahren
1975	Zur Entwicklung festigkeitserhaltender Beschichtungen auf Glasflaschen

- 1976 Ergebnisse der Ringanalyse Filterstaub im UA Glasanalyse des FA I der DGG
- Dezember
- 1977 Methoden der Bestimmung des Korrosionsfortschrittes an in Betrieb befindlichen Glasschmelzwannen
- 1978 Spezialglas-Recycling am Beispiel Fernsehglas
- 1979 Bewertung von Recyclingglas durch Probennahme
- 1980 Square-Wave-Voltammetry und elektrochemische Sensorik in der Glasindustrie
- 1981 Zur Bildung von NiS in Glasschmelzen
- 1982 Theorie und Praxis der Messung der Sauerstoffaktivität im Zinn eines Floatbades mit der CONTINOX-Sonde
- 1983 Die zweite Generation des Sorg-Kaskadenbeheizungssystems zur NO_x-Reduzierung in Kombination mit zusätzlichen Primärmaßnahmen
- 1984 Optimierung von Bewegungseinrichtungen in Hohlglasproduktionsmaschinen

4.2 Publikationen der HVG

Im Januar des Berichtsjahres erschien der 1. Band des neu herausgegebenen "Handbuch der Glastechnik" mit dem Titel "Glasanalyse" (ISBN 3-921089-26-3). Darin hat L. Meckel von Schott Glas, Mainz, auf 87 Seiten den aktuellen Stand der chemischen Analytik von Glaskomponenten zusammengetragen. Zum Fortbildungskurs des Berichtsjahres "Messtechnik für die Qualitätssicherung von Glas" (s. 3.2) erschien der Manuskriptband mit dem gleichen Titel (ISBN 3-921089-28-X). Beide Bände können über die Geschäftsstelle der HVG oder den Buchhandel bestellt werden.

4.3 Veröffentlichungen von Mitarbeitern der HVG

- MÜLLER-SIMON
Temperature dependance of amber color generation
in soda-lime-silica glass.
Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 73 (2000) 1, 28-30
- FLEISCHMANN
Erste Überlegungen zur Ermittlung von allgemeingültigen
Wannen Kennzahlen. - Benchmarking?
HVG-Mitteilung Nr. 1967
- KIRCHER
NO_x-reduction of glass melting furnaces by primary
and secondary measures in Germany.
Glass in the New Millenium -
Challenges and Break-through Technologies.
Amsterdam (2000)
- MÜLLER-SIMON
BAUER
Monitoring the refining quality in sulfer-containing
glass melts by means of an online sensor.
Glass in the New Millenium -
Challenges and Break-through Technologies.
Amsterdam (2000)
- FLEISCHMANN
The use of energy in the glass melting process in the
german glass industry.
NOVEM Workshop: Energy Efficiency in Glass
Production.
Amsterdam (2000)
- FLEISCHMANN
BAUMANN
MERGLER
Bestimmung des kontinuierlichen Verschleißes von
zirkondioxidhaltigen Feuerfestmaterialien unter
Ausnutzung der natürlichen Gammastrahlung
Kurzreferate zur 74. Glastechn. Tagung in Ulm
- BAUER
MÜLLER-SIMON
Application of an online sulphur sensor
Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 73 C2 (2000),
204-208

MÜLLER-SIMON

Systematics of the interaction between pairs of polyvalent elements.

Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 73 C2 (2000)
209-212

FLEISCHMANN
MERGLER

Cathodic protection of molybdenum electrodes - the result of several research projects covering 8 years.

Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol. 73 C2 (2000)
294-298

4.4 Vorträge von Mitarbeitern der HVG

SCHAEFFER	Recycling of cullet and filter dust: the German experience. IDAE-Tagung "Energy efficiency in the glass sector", Sevilla, 16.2.2000
BAUER	Online-Bestimmung von Schwefel mit einem elektrochemischen Sensor. HVG-Beiratssitzung, Eindhoven, 14.3.2000
FLEISCHMANN	Erste Überlegungen zur Ermittlung von allgemeingültigen Wannenkennzahlen - Benchmarking? HVG-Beiratssitzung, Eindhoven, 14.3.2000
MÜLLER-SIMON	Verfahren zur Kontrolle des Seleneinsatzes HVG-Beiratssitzung, Eindhoven, 14.3.2000
MÜLLER-SIMON	Verfahren zur Kontrolle des Seleneinsatzes Fachausschuss III der DGG, Würzburg, 30.3.2000
KIRCHER	NO _x -reduction of glass melting furnaces by primary and secondary measures. ICG Annual Meeting 2000, Amsterdam.16.5.2000
MÜLLER-SIMON	Monitoring the refining quality in sulfur-containing glass melts by means of an on-line sensor ICG Annual Meeting 2000, Amsterdam, 17.5.2000

- FLEISCHMANN
The use of energy in the glass melting process in the german glass industry.
NOVEM Workshop: Energy Efficiency in Glass Production,
Amsterdam, 18.5.2000
- FLEISCHMANN
Bestimmung des kontinuierlichen Verschleißes von zirkonoxidhaltigen Feuerfestmaterialien unter Ausnutzung der natürlichen Gammastrahlung.
74. DGG-Jahrestagung,
Ulm, 30.5.2000
- FLEISCHMANN
Cathodic protection of molybdenum electrodes - the result of several research projects covering 8 years.
6th International Conference "Advances in Fusion and Processing of Glass",
Ulm, 31.5.2000
- BAUER
Application of an online sulphur sensor.
6th International Conference "Advances in Fusion and Processing of Glass",
Ulm, 31.5.2000
- MÜLLER-SIMON
Systematics of the interaction between pairs of polyvalent elements
6th International Conference "Advances in Fusion and Processing of Glass",
Ulm, 31.5.2000
- KIRCHER
Advantages of the emission reduction of glass melting furnaces in the last 25 years - a survey.
XVI. A.T.I.V Conference,
Parma, 29.9.2000

- KIRCHER
Novellierung der TA Luft.
Derzeitiger Stand und Konsequenzen für die
Glasindustrie.
Fachausschuss VI der DGG,
Würzburg, 10.10.2000
- KIRCHER
The new emission limits of the German TA Luft 2002
ICG-TC13 Meeting,
Düsseldorf, 23./24.10.2000
- FLEISCHMANN
Methoden der Bestimmung des
Korrosionsfortschrittes an in Betrieb befindlichen
Glasschmelzwannen.
Fachausschuss II der DGG,
Würzburg, 5.10.2000
- MÜLLER-SIMON
Zur Regelung von Redox-Schwankungen
Unterausschuss "Recycling" des FA III der DGG,
Würzburg, 10.10.2000
- BAUER
Measuring the sulfur content of industrial glass melts
using square-wave voltammetry.
61st Annual Conference on Glass Problems,
Columbus, OH, 18.10.2000

4.5 Lehrtätigkeit

Herr Prof. SCHAEFFER hielt im Wintersemester 2000/2001 am Institut für Werkstoffwissenschaften III (Lehrstuhl Glas und Keramik) der Universität Erlangen-Nürnberg Vorlesungen zum Thema "Grundlagen des Schmelzens und der Formgebung".

Herr Dr.-Ing. MÜLLER-SIMON hielt im Sommersemester 2000 am Fachbereich 8, Glas-technik und Keramik, der Universität-GH-Duisburg Vorlesungen zum Thema "Redoxpotentiale in der Glasindustrie".

5. UNTERSUCHUNGEN IM AUFTRAG

5.1 Umweltschutz

Die Mehrzahl der im Auftrag der Glashütten im Jahr 2000 durchgeführten Untersuchungen betraf Messungen im Bereich Umweltschutz. In diesem Gebiet wurden im Jahr 2000 95 Untersuchungen durchgeführt, davon waren 38 Funktionsprüfungen von kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräten. Die Mehrzahl der Untersuchungen betrafen wie in den Vorjahren Emissionsmessungen nach § 28 BImSchG und Kalibriermessungen kontinuierlich arbeitender Emissionsmeseinrichtungen. Es wurden insgesamt 35 Messungen nach § 28 BImSchG und 11 Kalibriermessungen durchgeführt, jeweils auf der Basis der Bekanntgabe der HVG als Messstelle in nahezu allen Bundesländern (Ausnahmen Saarland und Bremen).

Bei den nach § 28 BImSchG durchgeführten Messungen handelt es sich sowohl um Abnahmemessungen (erstmalige Messungen) als auch um Messungen, die nach den derzeit geltenden Bestimmungen der TA Luft alle drei Jahre durchgeführt werden müssen. Als relevante Komponenten sind hierbei meist Gesamtstaub, CO, NO_x, SO₂, SO₃, HF, HCl sowie die gas- und staubförmigen toxischen Verbindungen zu bestimmen. Die meisten dieser Komponenten sind häufig auch rohgasseitig zu messen und die Abscheidegrade der den Gewebefiltern oder Elektrofiltern vorgeschalteten Sorptionsstufen zu ermitteln. An SCR- bzw. SNCR-Anlagen zur sekundären NO_x-Messung muss außerdem der NH₃-Schlupf bestimmt werden.

Elf weitere Messungen betrafen Säuretaupunktmessungen, Messungen der Gaszusammensetzung im Oberofen, MAK-Wertmessungen sowie Messungen zur Erstellung einer Selen-Bilanz an einer Floatglaswanne und einer Schwefelbilanz an einer Behälterglaswanne mit Gutvorwärmer.

Anfang 2000 wurden die Bekanntgabevoraussetzungen durch das Hessische Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) erneut überprüft, nachdem der Bekanntgabezeitraum Ende 1999 abgelaufen war. Inzwischen wurde die Bekanntgabe für weitere 6 Jahre durch das Bundesland Hessen ausgesprochen, verbunden mit der Auflage der Installation eines Qualitätssicherungssystems. Auch von den anderen Bundesländern wurde auf der Basis des hessischen Bekanntgabebescheides die Bekanntgabe als Messstelle erneut ausgesprochen.

Im Rahmen der Bekanntgabe als Messstelle hatte die HVG an Ringversuchsmessungen an der Emissionssimulationsanlage des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie (HLUG) teilzunehmen. Zu bestimmen waren dabei vor allem drei verschiedene Konzentrationen von SO_2 und NO_x , und zwar jeweils mit physikalischen und nasschemischen Messverfahren. Trotz sehr niedriger Konzentrationen, die überwiegend deutlich unter den in der Glasindustrie vorkommenden Bereichen lagen, wurde die Ringversuchsteilnahme mit Erfolg bestanden.

Neben den Schadgasmessungen wurden im Jahr 2000 auch wiederum Gutachten zu Emissionsprognosen, zur Bestimmung der Schornsteinmindesthöhe und zum Stand der Technik oxy-fuel beheizter Glasschmelzwannen erstellt.

5.2 Glasschmelze und Ofenbau

Im Bereich Glasschmelze/Ofenbau findet der weitaus überwiegende Teil der Messungen im Rahmen von Forschungsvorhaben statt. Über diese wird im Abschnitt 7 ausführlich berichtet.

Bei den Dienstleistungen kamen in 4 Einsätzen die Ofenperiskope der HVG zum Einsatz. Das VIS-Periskop wurde zur Kontrolle des Zustandes der feuerfesten Materialien im Verbrennungsraum einer Glasschmelzwanne sowie im Oberbau einer Arbeitswanne verwendet. Mit dem UV-Periskop wurden begleitende Aufnahmen zu Versuchen der Verbrennungsoptimierung gemacht, Öl-Sauerstoff-Flammen visualisiert und die Ausbrandlänge einer Gas-Luft-Flamme in einer Arbeitswanne dokumentiert.

An einer Weißglaswanne wurde zu Versuchszwecken für ein halbes Jahr ein Voltammeter-Sensor installiert. Hierbei sollten insbesondere die Ursachen für Schwankungen in der Selenentfärbung aufgeklärt werden. Es zeigte sich, dass der voltammetrische Sensor auch zur Messung der Selenkonzentration bis in den Bereich von 1 ppm eingesetzt werden kann. Diese Größenordnung stellt die Nachweisgrenze der herkömmlichen Messmethoden (RFA, ICP) dar. Deshalb wurden die Messergebnisse mit dem voltammetrischen Sensor zusätzlich über Farbortmessungen abgesichert. Die Ergebnisse der Schwefelmessungen mit dem Voltammeter-Sensor befanden sich im Einklang mit den Ergebnissen der RFA und ICP. Die Schwankungen des Eisengehaltes waren kleiner als die Auflösungsmöglichkeiten der herkömmlichen Messmethoden ICP und RFA. Die Kontrolle der Entfärbung über Farbortmessungen ergab einen geringen Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks und des Schwefelgehaltes. Die maßgebliche Ursache von Farbschwankungen dürfte im schlecht reproduzierbaren Einbindungsgrad des Selens und den damit verbundenen Konzentrationsschwankungen liegen.

Im Labor der HVG wurden Sauerstoffpartialdruckmessungen an Farbfritten durchgeführt. Dabei sollten die Redoxeigenschaften dieser Fritten anhand der Temperaturabhängigkeit des Sauerstoffpartialdrucks charakterisiert werden. Mit den Untersuchungen sollte sichergestellt werden, dass die Fritten bei Zugabe zu einem sulfatgeläuterten Grundglas nicht reduzierend wirken und zur Freisetzung von SO₂-haltigen Blasen führen.

Neben den praktischen Messungen im industriellen Glasschmelzbetrieb wurden mit Hilfe des bei der HVG und des in der Bibliothek der DGG verfügbaren Daten-Materials auch mehrfach Auskünfte über Stoffeigenschaften von Gläsern gegeben.

6. BERATUNGSTÄTIGKEIT UND MITARBEIT IN AUSSCHÜSSEN

Neben dem Angebot von Serviceleistungen besteht ein bedeutender Anteil der Tätigkeit von HVG-Mitarbeitern in der Beratung bei telefonischen und schriftlichen Anfragen aus den unterschiedlichsten Bereichen der Industrie oder von Behörden. Aufgrund ihres Fachwissens sind die Mitarbeiter der HVG beratend in Gremien wissenschaftlicher und öffentlicher Einrichtungen tätig.

Eine besonders enge Zusammenarbeit verbindet die HVG satzungsgemäß mit der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft. So betreuen die Mitarbeiter der HVG einen Teil der Fachausschüsse der DGG durch die Vorbereitung der Tagesordnung und durch die Protokollführung. Ebenso wird die Arbeit der Bibliothek und der Redaktion von Glass Science and Technology - Glastechnische Berichte fachlich unterstützt.

Aufgrund der Mitgliedschaft in der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) begleitet die HVG auch die Durchführung von Forschungsarbeiten an den externen Forschungseinrichtungen. Neben der Mitarbeit in den projektbegleitenden Arbeitsgruppen wird die organisatorische Unterstützung bei der Abhaltung von Arbeitsgruppensitzungen geleistet.

Die HVG widmet sich traditionell in besonderem Maße der internationalen Zusammenarbeit. So gehört sie sowohl zu den Gründungsmitgliedern der International Commission on Glass (ICG) als auch der European Society of Glass Science and Technology (ESG). In beiden Organisationen sind Mitarbeiter der HVG in die Organisation und Arbeit der technischen Arbeitsgruppen eingebunden.

6.1 Arbeit in übergeordneten Organisationen

Durch die Mitgliedschaft der HVG in übergeordneten Organisationen wie AiF, ICG oder ESG ist die Geschäftsführung auch in deren Gremien tätig. Der Geschäftsführer der HVG, Prof. Dr. H.A. SCHAEFFER, ist Mitglied in den folgenden Gremien:

- Präsident der International Commission on Glass (ICG)
- Mitglied des Council und des Steering Committee der European Society of Glass Science and Technology (ESG)
- Mitglied des Wissenschaftlichen Rates der AiF

- Mitglied des Kuratoriums des Deutschen Museums in München
- Vorsitzender des Fachbeirates der Glasabteilung im Deutschen Museum in München

6.2 Umweltschutz

Die Beratungstätigkeit im Bereich Umweltschutz umfasst neben der Mitwirkung an Genehmigungsverfahren die Erstellung von Emissionsprognosen, zum Teil auch für Störfallsituationen. Einen hohen Zeitaufwand erforderten die Beratungen und Gespräche bei der Erarbeitung der BVT-Werte im Zuge der Umsetzung der IVU-Richtlinie der EU wie auch die vorbereiteten Arbeiten zur Novellierung der TA Luft in Zusammenarbeit mit dem BV Glas und dem Umweltbundesamt.

Mitarbeiter der HVG sind in den folgenden Gremien im Bereich Umweltschutz tätig:

KIRCHER:

- Vorsitzender des Fachausschusses VI "Umweltschutz" der DGG
- Obmann des VDI-Ausschusses 2578 "Emissionsminderung Glashütten"
- Mitglied des Umweltausschusses des Bundesverbandes Glasindustrie und Mineralfaserindustrie
- Mitglied des Energieausschusses des Bundesverbandes Glasindustrie und Mineralfaserindustrie
- Mitglied des Technischen Arbeitskreises Blei (TAK Blei) der Wirtschaftsvereinigung Metalle
- Vice-Chairman des TC 13 "Environment" der ICG

PETERMANN:

- Schriftführer im Fachausschuss VI "Umweltschutz" der DGG

RÜHL:

- Schriftführer im Fachausschuss VI "Umweltschutz" der DGG

6.3 Glastechnologie

Naturgemäß befasst sich ein großer Teil der Anfragen mit den Eigenschaften von Glas oder mit technologischen Problemstellungen. Die Fragen kommen sowohl von HVG-Mitgliedern als auch von Glasherstellern (Hohlglas, Wirtschaftsglas, Faserglas) und Zulieferfirmen (Rohstoffe, Maschinen), die nicht der HVG als Mitglied angehören sowie von Hochschulinstituten, Behörden und Privatpersonen. Viele Fragen lassen sich direkt im Gespräch beantworten. Gegebenenfalls werden die Anfragen an die Bibliothek der DGG oder an Experten in anderen Verbänden, Instituten oder Industriebetrieben weitergeleitet.

Häufig werden im Zusammenhang mit Schadensfällen Gutachter gesucht. In der Regel können geeignete Personen benannt werden. In diesem Zusammenhang sind auch Anfragen aus dem Kundenkreis der Glasindustrie zur Festigkeit von Glas zu sehen, bei denen meist mit der Angabe der einschlägigen Literatur weitergeholfen werden kann. Ebenso kehrt das Thema Festigkeit bei Anfragen aus der Architektur und dem Bauglasbereich immer wieder im Zusammenhang mit der Machbarkeit von Projekten. Nach Herstellern spezieller Glasprodukte oder Spezialgläser wird ebenfalls häufig gefragt. Darüber hinaus nehmen Anfragen aus dem Hochschulbereich einen breiten Raum ein.

Mitarbeiter der HVG sind im Bereich Glastechnologie in den folgenden Gremien tätig:

FLEISCHMANN:

- Schriftführer im Fachausschuss II "Ofenbau und Wärmewirtschaft - Feuerfeste Baustoffe" der DGG
- Schriftführer im Unterausschuss "Kammern" des Fachausschusses II "Ofenbau und Wärmewirtschaft - Feuerfeste Baustoffe" der DGG
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11457 "Untersuchung von Cat-Scratches an Hohlgläsern"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11459 "Bestimmung des kontinuierlichen Verschleißes von Feuerfestmaterialien unter Ausnutzung der natürlichen Gammastrahlung"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12064 "Emissionsspektroskopie an Glasschmelzen zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen"

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12370 "Untersuchungen zur schnellen Erfassung von Eigenschaften industrieller Glasschmelzen"

GITZHOFER:

- Schriftführer im Fachausschuss IV "Glasmaschinenteknik und Formgebung" der DGG

KIRCHER:

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12638 "Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke"

MÜLLER-SIMON:

- Schriftführer im Fachausschuss III "Glasrohstoffe und Glasschmelze" der DGG
- Obmann des Unterausschusses "Sauerstoffaktivitätsmessung" des Fachausschusses III "Glasrohstoffe und Glasschmelze" der DGG
- Mitglied des TC 22 "Electrochemical Behaviour of Glass Melts" der ICG
- Mitglied im Unterausschuss "Glasrecycling" der Fachausschüsse III "Glasrohstoffe und Glasschmelze" und IV "Glasmaschinenteknik und Formgebung" der DGG
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11560 "Verfahren zur Kontrolle des Seleneinsatzes in Behälterglaswannen"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11953 "Prüfverfahren für Werkstoffe zur Formgebung von Glasschmelzen"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12166 "Anwendung unterschiedlicher Messverfahren zur Bestimmung der Homogenität von Gläsern mit und ohne Rühren bei der Herstellung".

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12414 "Steigerung von Leistung und Prozesssicherheit bei der Schmelze von Gemenge mit und ohne Scherben"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12638 "Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Projektstrecke"

RÜHL:

- Mitglied im Unterausschuss "Glasanalyse" des Fachausschusses I "Physik und Chemie des Glases" der DGG

SCHAEFFER:

- Mitglied im Unterausschuss "Glasrecycling" der Fachausschüsse III "Glasrohstoffe und Glasschmelze" und IV "Glasmaschinenteknik und Formgebung" der DGG
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11457 "Untersuchung von Cat-Scratches an Hohlgläsern"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11460 "Zinn in Floatglas"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11953 "Prüfverfahren für Werkstoffe zur Formgebung von Glasschmelzen"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12064 "Emissionsspektroskopie an Glasschmelzen zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen".
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12166 "Anwendung unterschiedlicher Messverfahren zur Bestimmung der Homogenität von Gläsern mit und ohne Rühren bei der Herstellung"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12172 "Untersuchung von Eigenspannungen in Gläsern mittels Laser-Streulichtmessverfahren"

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12689 "Ein Beitrag zum Sauerstoff- und Natriumverhalten im Produktionsprozess der Floatglasherstellung"

SCHNEIDER:

- Mitglied im Unterausschuss "Glasanalyse" des Fachausschusses I "Physik und Chemie des Glases" der DGG

7. EIGENE FORSCHUNGSVORHABEN

Die HVG ist Mitglied der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF). Die AiF fördert mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft die vorwettbewerbliche industrielle Gemeinschaftsforschung. Die der HVG hierdurch zur Verfügung stehenden Mittel werden zum Teil für Forschungsvorhaben verwendet, die bei der HVG durchgeführt werden. Diese Forschungsvorhaben sind in Abschnitt 7.1 zusammengestellt. Der überwiegende Teil der Fördermittel, die die HVG über die AiF erhält, wird für die in Abschnitt 8. zusammengestellten an Hochschulen und anderen Forschungsinstituten durchgeführten Projekte aufgewendet.

Im Rahmen des Systems der Erfolgssteuerung und -kontrolle (ESK) der AiF wurden im Berichtsjahr drei HVG-AiF-Forschungsprojekte untersucht. Ziel und Zweck der ESK ist die Steuerung der industriellen Gemeinschaftsforschung zu noch engerer Kooperation zwischen Unternehmen und Forschung sowie effektivem Transfer und effizienter Innovation. Außerdem sollen Schwachstellen entdeckt und gute Erfahrungen verallgemeinert werden. Eine abschließende schriftliche Beurteilung durch die AiF steht noch aus. Doch hat sich bereits während der Untersuchung gezeigt, dass die Ausrichtung des Forschungsbedarfs an den Unternehmenswünschen einerseits und der möglichst unmittelbare Transfer der Forschungsergebnisse bei der HVG insbesondere durch die Einbindung der Industriepartner im HVG-Beirat, den Fachausschüssen und projektbegleitenden Arbeitsgruppen andererseits gegeben sind.

In diesem Zusammenhang ist auch eine Besuchsreise von Dr. Alfred Tacke, Staatssekretär im Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) zu sehen, der Institute aufsuchte, die Projekte der industriellen Gemeinschaftsforschung bearbeiten. Zusammen mit AiF-Vertretern kam er am 13. April 2000 zur HVG. Sein Interesse galt auch dem Kontakt mit Industrievertretern, so dass neben Prof. Petzoldt (Schott Glas) auch Herr Kerner von der Glashütte Limburg anwesend waren. Aufgrund von Forschungsarbeiten sind in der Glasindustrie zwar kaum spektakuläre Spin-Offs und Firmenneugründungen zu erwarten, doch konnte deutlich gemacht werden, dass nur die kontinuierliche Weiterentwicklung technologischer Fragen der Glasherstellung und -verarbeitung die Wettbewerbsfähigkeit der Glasindustrie sichert.

Neben den öffentlich geförderten Forschungsvorhaben werden bei der HVG auch Forschungsprojekte mit Eigenmitteln durchgeführt (Abschnitt 7.2). In Abschnitt 7.3 wird über Vorarbeiten zu geplanten Projekten berichtet.

7.1 Über die AiF geförderte Forschungsvorhaben

Bestimmung des kontinuierlichen Verschleißes von zirkonoxidhaltigen Feuerfestmaterialien unter Ausnutzung der natürlichen Gammastrahlung (AiF-Nr. 11459)

Die Bestimmung des Korrosionsfortschritts an feuerfesten Steinen ist aus sicherheitstechnischen und ökonomischen Gründen für Betreiber von Glasschmelzwannen interessant. Dafür bietet sich für Zirkonium-haltige AZS-Materialien die Messung der radioaktiven Eigenstrahlung der Steine an, die durch die geringe natürliche Strahlung der Rohstoffe (Zirkonsande mit Th und U sowie deren Tochternuklide verunreinigt) bedingt ist. Das Messprinzip ist seit Anfang der siebziger Jahre bekannt und konnte durch Verbesserungen der Messtechnik weiterentwickelt werden.

Kleinere Änderungen an einem Messplatzaufbau aus der Medizintechnik wurden sowohl an der Hardware als auch an der Software vorgenommen, um Messungen der Eigenstrahlung von AZS-Materialien in heißer Umgebung an in Betrieb befindlichen Glasschmelzwannen zu ermöglichen. Ein entsprechender Kühler für die Messsonde wurde hergestellt.

In Laboruntersuchungen wurde das Messverfahren und die Vorgehensweise entwickelt und getestet sowie Eichmessungen an verschiedenen Steinqualitäten durchgeführt. An Steinen, die aus gelöschten Wannen ausgebaut waren und unterschiedliche Korrosionsprofile zeigten, wurden erste Überprüfungen der Eichkurven vorgenommen. An einer gelöschten Glasschmelzwanne, die noch nicht abgerissen war, konnten weitergehende Messungen vorgenommen werden.

Die endgültige Anpassung der Messanordnung an die Betriebsbedingungen an laufenden Glasschmelzwannen erfolgte bei den ersten Industriemessungen. Ein Problem bei der Bestimmung der Restwandstärke mit Hilfe der Eigenstrahlung ist die schlechte Zugänglichkeit der Stellen, die aus Sicht des Glaswannenbetreibers von Interesse sind, d.h. aus der Erfahrung der Glaswannenbetreiber heraus eine voreilende Korrosion zeigen. Wenn möglich wurden die Messungen des Korrosionsfortschritts mit Hilfe der Eigenstrahlung durch mechanische Verfahren wenigstens stichprobenartig überprüft. Hier zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse, die durch die Messungen an der gelöschten Wanne bestätigt wurden.

Eine gewisse Erschwernis bildete das unterschiedliche Strahlungsverhalten der Steinmaterialien, wobei dies nicht unbedingt von Hersteller zu Hersteller schwankte, sondern auch von Produktionszeitraum zu Produktionszeitraum eines Herstellers unterschiedli-

ches Strahlungsverhalten der Steinmaterialien beobachtet wurde. Hier konnte bei entsprechenden Voraussetzungen (Steinreste unterschiedlicher Dicke aus der Lieferung) eine Anpassung der Eichkurven vorgenommen werden.

Die Messung des Korrosionsfortschritts bzw. der Reststärke von feuerfesten Steinen mit Hilfe der radioaktiven Eigenstrahlung der Materialien basierend auf der natürlichen Strahlung der Rohstoffe kann mit gewünschter Auflösung durchgeführt werden und dient so dem Glaswannenbetreiber als Hilfsmittel, das Glasschmelzaggregat sicher und ökonomisch zu betreiben.

Das Forschungsvorhaben wurde im Berichtsjahr abgeschlossen.

Verfahren zur Kontrolle des Selenesinsatzes in Behälterglaswannen (AiF-Nr. 11 560B)

Die Entfärbung weißer Wirtschafts- und Behältergläser geschieht heute ausschließlich auf der Basis selenhaltiger Rohstoffe. Die Rosafärbung des Selens ist optimal geeignet, den Grünstich, der durch Eisenverunreinigungen in das Glas eingebracht wird, zu entfärben. Den positiven Eigenschaften steht jedoch die Schwierigkeit entgegen, die Selenentfärbung reproduzierbar zu handhaben. Diese Schwierigkeiten sind nach herkömmlichen Verständnis durch zwei Problembereiche geprägt: Zum einen ist die Einbindungsrate des Selens außerordentlich gering, etwa 80 bis 90 % des mit dem Gemenge zugeführten Selens verdampfen beim Einschmelzen, zum anderen liegt von den verbleibenden 10 bis 20 % nur etwa ein Zehntel in dem für die Entfärbung benötigten elementaren Zustand vor, d. h. nur 1 bis 2 % des zugeführten Selens erfüllen den gewünschten Zweck. In dem durchgeführten Forschungsvorhaben wurden sowohl die Eigenschaften der selenhaltigen Rohstoffe als auch der Redoxzustand des Selens in der Schmelze als Ansatzpunkte für eine Verbesserung geprüft.

Fast alle Selenverbindungen spalten schon bei niedrigen Temperaturen SeO_2 ab oder reagieren in sauerstoffhaltiger Atmosphäre zu SeO_2 , dessen Eigenschaften maßgeblich für die starken Abdampfraten des Selens im industriellen Einsatz sind. Allein Zinkselenit zersetzt sich erst bei höheren Temperaturen. Eine Möglichkeit, die Einbindungsrate des Selens zu verbessern, ist, das Selen bereits in einer Glasmatrix eingebunden in die Schmelze einzubringen. Die TNO in Eindhoven stellte Farbfritten auf Wasserglasbasis her, in denen Selen in verschiedenen Konzentrationen und Redoxzuständen eingebunden war. Die Anpassung des Redoxzustandes des Selens in der Fritte war unkritisch für die färbenden Eigenschaften, da der Redoxzustand maßgeblich durch das zu entfärbende Grundglas festgelegt wird. Versuchsweise wurde diese Farbfritte direkt in

einem Färbefeeder dem fertigen Glas zugegeben. Dabei konnte lediglich eine Einbin-
dungsrates von 30 % des zugeführten Selen erreicht werden.

Für das Verständnis des Oxidationszustandes des Selen in industriellen Weißgläsern
waren zunächst grundlegende Untersuchungen zur Thermodynamik des Selen erforderlich.
Am Otto-Schott-Institut in Jena wurden elektrochemische Experimente an
selenhaltigen Gläsern durchgeführt. Dabei konnten zwei der erwarteten drei Redox-
übergänge des Selen identifiziert werden und die Standardreaktionsenthalpie und die
Standardreaktionsentropie gemessen werden. Die beiden Übergänge wurden als
 $\text{Se}^0/\text{Se}^{4+}$ und $\text{Se}^{4+}/\text{Se}^{6+}$ identifiziert. Der Übergang $\text{Se}^{2-}/\text{Se}^0$ tritt nur in stark mit Selen
übersättigten Glasschmelzen in Erscheinung. Aufgrund der ungünstigen experimentel-
len Randbedingungen lassen sich die thermodynamischen Daten für diesen Übergang
nur grob abschätzen. Die angenommenen Werte werden jedoch durch den Vergleich
mit der nasschemisch ermittelten Speziesverteilung in selenhaltigen Gläsern bestätigt.
Ausgehend von den gewonnenen thermodynamischen Daten wurde die Speziesverteilung
in selenhaltigen Gläsern bei Anwesenheit von Eisen und Schwefel berechnet. Die
Ergebnisse der Rechnungen stimmen sehr gut mit den nasschemisch ermittelten Ver-
teilungen überein. Die Anwesenheit von Schwefel führt in den industriell hergestellten
Weißgläsern infolge des gegebenen Sauerstoffpartialdrucks und des Selen/Schwefel-
Verhältnisses zu einer vollständigen Reduktion des Selen zum Se^{2-} . Das bedeutet,
dass im Gegensatz zu den bisherigen Vorstellungen, die Selenentfärbung nicht durch
das Rosa des Se^0 sondern durch das braunrote Eisenselenid bewirkt wird. Diese Fest-
stellung wird durch die Tatsache unterstützt, dass die Rotverschiebung durch das Selen
immer mit einer gleichzeitigen Gelbverschiebung verbunden ist. Ein weiteres Indiz ist
die messbare Verschiebung der UV-Kante in selenentfärbten Gläsern.

Im Rahmen der abgeschlossenen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass es keinen
selenhaltigen Rohstoff gibt, der eine hohe, reproduzierbare Seleneinbindung sicher
gewährleisten kann. Auch ist eine Optimierung des Redoxzustandes wegen der voll-
ständigen Reduktion des Selen durch den hohen Restschwefelgehalt in sulfatgeläu-
terten Weißgläsern ausgeschlossen. Insgesamt ergibt sich, dass die Reproduzierbar-
keit der Selenentfärbung ausschließlich durch die Wechselwirkungen im Einschmelz-
bereich der Glasschmelzwannen bestimmt sind.

Untersuchungen zur schnelleren Erfassung von Eigenschaften industrieller Glas- schmelzen (AiF-Nr. 12370N)

Das Erschmelzen von Glas in kontinuierlich arbeitenden Glasschmelzwannen ist ein
komplexer Vorgang, bei dem die Teilprozesse (Einschmelzen, Läutern und Homogeni-

sieren) zeitgleich im selben Reaktionsraum ablaufen. Die Regeleigenschaften des Glasschmelzprozesses, d.h. die Möglichkeit Fehlentwicklungen im Produkt zu erkennen und durch Änderungen des Gemenges zu korrigieren, sind maßgeblich geprägt durch den extrem langen Zeitraum, der zwischen der Gemengebereitung und der Erfassung der Eigenschaften des fertigen Produktes vergeht. Die Regelung des Schmelzprozesses wird zusätzlich dadurch erschwert, dass durch das Wiedereinschmelzen von Altglas und Filterstaub „Rohstoffe“ zum Einsatz kommen, die Eigenschaftsschwankungen unterliegen, die unbekannt und nur schwer zu quantifizieren sind.

Um bei geringer Lagerhaltung Kundenwünsche flexibel befriedigen zu können, um verfahrenstechnischen Unsicherheiten und Schwankungen rechtzeitig erkennen zu können und Gegenmaßnahmen zu ergreifen bevor das Produkt erkennbare Änderungen zeigt, d.h. um die verfahrenstechnische Sicherheit des Glasschmelzprozesses zu erhöhen, ist eine Verkürzung der Regelstrecke dringend erforderlich. Dadurch könnte auch beim Einsatz großer Anteile Altglasscherben und der Rückführung von Filterstaub, zwei Maßnahmen, die aus Gründen des Umweltschutzes wünschenswert sind, Glas in gleichbleibender Qualität produziert werden.

In der neunmonatigen Laufzeit des Forschungsvorhabens im Kalenderjahr 2000 lag der Schwerpunkt der Arbeit in der Zusammenstellung und Bestellung bzw. Fertigung zweier Sensoren, die zur Messung von Eigenschaften der Glasschmelzen genutzt werden und dabei so eingesetzt werden sollen, dass die Regelstrecke verkürzt werden kann. Zum einen wurde der HVG-Sauerstoffsensoren zur Messung des Sauerstoffpartialdruckes an die Messsituation angepasst und zum anderen wurde ein VIS-Spektrometer zur Erfassung der optischen Eigenschaften der Glasschmelze so zusammengestellt, dass es unter den rauen industriellen Messbedingungen optimal arbeitet und erlaubt, die Farbkonstanz über die Messung der Transmissionsspektren sicherzustellen. Es ist in der bisherigen Laufzeit jedoch noch nicht gelungen, einen Wannenbetreiber ausfindig zu machen, der bereit ist, das vorgesehene System Conti-Drain zu installieren, das die Entnahme der Glasschmelze aus dem Einschmelzbereich erlaubt und so die Bestimmung der Glaseigenschaften lange vor dem fertigen Produkt ermöglicht.

Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke (AiF Nr. 12 638N)

Behälter-, Flach- und Fasergläser stellen den mengenmäßig größten Anteil an der industriellen Glasproduktion dar. Diese Gläser werden heute ausschließlich mit Hilfe schwefelhaltiger Verbindungen geläutert. Die dadurch erzeugten SO_x-Emissionen stellen einen beträchtlichen Posten im Anteil der Glasindustrie an der industriellen Umwelt-

belastung dar. Von dem zugeführten Schwefel nimmt aber nur ein geringer Teil an der Blasenbildung im Läuterbereich teil, der weitaus größere Teil wird bereits aufgrund der verfahrenstechnischen Randbedingungen zu Beginn des Schmelzprozesses emittiert. Mit Hilfe der zur Unterstützung der Schmelze in den letzten Jahren entwickelten Messtechnik und der Erfahrungen, die sich aus der Tätigkeit der HVG als anerkannte Messstelle nach § 26/28 BImSchG ergeben haben, soll die eingesetzte Schwefelmenge auf die für eine ausreichende Läuterung erforderliche Menge minimiert werden. Dazu soll der Schwefelverlust aus der Gemengereaktion als Funktion der schmelztechnologischen Randbedingungen wie Wannentyp, Zusammensetzung der Verbrennungsgase im Einlegebereich, Scherbenanteil etc. untersucht werden. Daran anschließend sollen Wege erarbeitet werden, die benötigte Läutermittelmenge, die aus der Überwachung der Glasschmelze mit Online-Sensoren ermittelt wird, mit möglichst geringen Verlusten durch die Gemengereaktion bzw. Wechselwirkung mit der Ofenatmosphäre bereitzustellen.

Arbeitsbeginn des Forschungsvorhabens war der 1. Dezember des Berichtsjahres. Bisher wurden Gespräche mit Wannentreibern geführt, um geeignete Glasschmelzaggregate für die Erstellung von Schwefelbilanzen zu identifizieren. Erste Messungen, die zu Beginn des Jahres 2001 geplant sind, wurden vor Ort vorbereitet.

7.2 Eigenfinanzierte Forschung

Bewertung der Ergebnisse aus Emissionsmessungen

In vielen Fällen werden in Verbindung mit den Messungen nach § 28 BImSchG ergänzende Messungen mit dem Ziel durchgeführt, die Sorptionsstufen im Hinblick auf die benötigte Absorptionsmittelmenge zu optimieren. Dies bedeutet, dass in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen in der Absorptionsstufe und der Schmelzwanne diejenige Absorptionsmittelmenge ermittelt werden muss, die einerseits die Unterschreitung der Emissionsgrenzwerte sicher gewährleistet, andererseits zu einem minimalen Filterstaubaufkommen führt. Mit zunehmendem Altglasscherbeneinsatz kommt der Minimierung der Filterstaubmenge eine immer größere Bedeutung zu.

Als Absorptionsmedium kommt nach wie vor in erster Linie Calciumhydroxid ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) zur Anwendung. Dieses Absorbens besitzt die besten Absorptionsraten gegenüber SO_2 , HCl und gasförmigem Selen bei Abgastemperaturen zwischen 350 und 400 °C; bei geringeren Abgastemperaturen gehen die Absorptionsraten dagegen deutlich zurück. Die Reaktivität gegenüber HF und SO_3 ist dagegen über den gesamten Temperaturbereich von 180 bis 400 °C fast unverändert hoch. Zunehmend werden auch

leichte Soda und Natriumbicarbonat als Sorptionsmittel eingesetzt - insbesondere wenn die Abscheidung von SO_2 im Vordergrund steht, HF als Emissionskomponente nur eine untergeordnete Rolle spielt und geringere Abgastemperaturen (kleiner $300\text{ }^\circ\text{C}$) vorliegen. Der möglichen Bildung von Natriumbisulfat, dessen Schmelzpunkt bei etwa $300\text{ }^\circ\text{C}$ liegt, ist im Hinblick auf die Einsatztemperatur und auf die Stöchiometrie entsprechende Beachtung zu schenken. Dies gilt auch für den Fall, dass eine Mischung von Calciumhydroxid und leichter Soda eingesetzt wird, um die Vorteile beider Sorptionsmittel miteinander zu verbinden und damit die Filterstaubmengen im Interesse einer vollständigen Filterstaubrückführung auch bei hohem Scherbenanteil zu minimieren.

Die Bemühungen der Glashütten, die NO_x -Emissionen durch primäre Minderungsmaßnahmen weiter abzusenken, wurden im Jahr 2000 mit Erfolg fortgesetzt und konnten durch die HVG bei verschiedenen Messungen dokumentiert werden. Bei Behälterglaswannen, insbesondere bei U-Flammenwannen, wiesen inzwischen viele Wannen eine NO_x -Konzentration im Abgas von kleiner 800 mg/m^3 auf. In einigen Fällen wurden auch schon NO_x -Konzentrationen kleiner 600 mg/m^3 festgestellt. Erreicht wurde dies durch eine Vielzahl von Einzelmaßnahmen, insbesondere durch eine nahstöchiometrische Fahrweise, Abdichtung des Schmelzofens gegen Falschluf, NO_x -arme Brenner, asymmetrische Anordnung der Brenner sowie eine Optimierung der Impulsverhältnisse zwischen Brennstoff und Verbrennungsluft.

Messungen an sekundären NO_x -Minderungsanlagen zeigten bei SNCR-Anlagen erneut die große Abhängigkeit der Minderungsrate und des NH_3 -Schlupfes von der Temperatur an der Eindüsstelle und den Emissionsbedingungen. Emissionsmessungen an mehreren SCR-Anlagen zeigten, dass diese NO_x -Minderungstechnologie als Stand der Technik zu betrachten ist. Es wurden hohe NO_x -Minderungsraten bei geringem NH_3 -Schlupf festgestellt. Die Standzeiten der Katalysatoren sind teilweise höher als erwartet. Einige Katalysatoren sind inzwischen 6 Jahre im Einsatz, ohne dass sich bis heute ein Ende der Standzeit abzeichnet.

Im Jahr 2000 wurden auch an einigen Brennstoff-Sauerstoff-beheizten Glasschmelzwannen Emissionsmessungen durchgeführt. Dabei zeigte sich erneut, dass bei Oxy-Fuel-Wannen NO_x -Emissionswerte erreichbar sind, die z. T. deutlich unter dem einer NO_x -Konzentration von 500 mg/m^3 äquivalentem Wert liegen. Diese äquivalente produktbezogene NO_x -Emission wurde für Behälterglaswannen in der VDI-Richtlinie 2578 "Emissionsminderung Glashütten", die inzwischen zum Weißdruck verabschiedet wurde, auf $0,7\text{ kg NO}_x$ pro Tonne erschmolzenes Glas festgelegt. Die Messungen zeigten außerdem, dass auch die übrigen Emissionskomponenten, insbesondere die

Schwefeloxide, einer spezifischen, produktbezogenen Betrachtungsweise im Hinblick auf eine Grenzwertfestlegung bedürfen.

Bestimmung der Restwanddicke von Palisaden mit Hilfe verschiedener Verfahren (Messfühler und Temperaturmethoden)

Der Korrosionsfortschritt von feuerfesten Materialien im Kontakt mit der Glasschmelze ist ein Thema, das Glaswannenbetreiber schon immer interessiert. Grundsätzlich stehen verschiedenste Verfahren zur Verfügung (Ultraschall, elektrischer Widerstand, Temperaturmessung und Thermographie, Eigenstrahlung mancher Steinmaterialien im Bereich bis 900 keV), die je nach Steinart und Einsatzort ihre Berechtigung haben. Die HVG überprüft daher neben dem abgeschlossenen HVG-AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11459N auch Methoden, die auf der Messung der Oberflächentemperatur der feuerfesten Steine beruhen.

Im abgelaufenen Kalenderjahr wurden zwei verschiedene Methoden getestet, die auf der Messung der Temperatur bzw. des Wärmeflusses an der äußeren Steinoberfläche beruhen. Dabei konnten die Ergebnisse mit anderen parallel angewandten Methoden (Messfühler Merglometer, radioaktive Eigenstrahlung AiF-FV 11459N) verglichen und so die Messgenauigkeit der einzelnen Verfahren ermittelt werden. Die „dynamische“ Temperaturmessmethode konnte dabei in mehreren Einsätzen bei Steindicken von 30 bis 180 mm getestet bzw. angewandt werden. Beim Einsatz der „statischen“ Temperaturmessmethode ging der Messfühler beim ersten Einsatz zu Bruch, so dass nur wage Erfahrungen mit dieser Methode vorliegen. Hier ist noch Entwicklungsarbeit für einen passenden Sensor zu leisten.

Von der HVG wurde in Zusammenarbeit mit einigen Glashütten ein Messfühler entwickelt, der es erlaubt in den Fugen zwischen den Palisadensteinen, die Fugentiefe zu ertasten. Dabei erhält man zwar nur die Aussage, dass das Steinmaterial an dieser Stelle dicker ist, als die gemessene Steindicke, aber diese Methode erlaubt sowohl vertikale Korrosionsprofile an Palisaden zu erstellen als auch innerhalb annehmbarer Zeit rund um die Wanne entsprechende Messungen vorzunehmen. Mit dem Merglometer steht so eine einfache, schnelle, preiswerte, leicht zu bedienende Methode zur Verfügung, die es erlaubt, die Reststärke der Palisadensteine in den Fugen zu ermitteln. Der normalerweise vorausseilende Verschleiß in den Fugen gibt hier auch eine gewisse Sicherheit, dass die Restdicke der Steine in den allermeisten Fällen größer ist als der ermittelte Wert. Bei dieser Messung kann auch deutlich unterschieden werden, ob der Messfühler in einer sich schließenden Fuge verkeilt, ob er auf erstarrtes Glas in der

Fuge trifft oder ob er bis zu weichem und heißem Glas reicht und so die Steindicke real wiedergibt.

Energieeinsatz zur Herstellung von Glas

Für die Teilnahme an einem Workshop über den Energieeinsatz zur Herstellung von Glas mussten die Daten der HVG-Umfrage von 1993 aktualisiert und teilweise neu ausgewertet werden. Dabei und auch bei anderen Gelegenheiten zeigte sich, dass zu diesem Themenbereich einiges an Basisarbeit geleistet werden müsste.

Sowohl bei dem Workshop als auch bei den Fachausschusssitzungen des FA II im Jahr 2000 und auf der gemeinsamen HVG-NCNG-Beiratssitzung in Eindhoven zeigte sich die Notwendigkeit, für die üblicherweise genutzten Wannenkenzahlen klare Systemgrenzen festzulegen und genaue Definitionen bzw. Berechnungsgrundlagen abzusprechen, damit die entsprechenden Kennzahlen überhaupt verglichen bzw. sinnvoll genutzt werden können.

Im Rahmen der genannten Ereignisse und in vorbereitenden Gesprächen mit Industrievertretern wurden die mögliche Vorgehensweise der HVG und ihrer Gremien besprochen und Konzepte erarbeitet.

Elektronenaustauschreaktionen polyvalenter Elemente in industriellen Glasschmelzen

Wie schon in den vergangenen Jahren waren auch im Berichtsjahr die Elektronenaustauschreaktionen polyvalenter Elemente in Glasschmelzen ein Schwerpunkt der Arbeiten im Bereich Glasschmelze. In der Vergangenheit konnte mehrfach die außerordentlich große Bedeutung dieser Reaktionen für die Erklärung der Sulfatläuterung gezeigt werden. Ebenso äußern sich Elektronenaustauschreaktionen in der gegenseitigen Beeinflussung polyvalenter Elemente bei der Farbgebung. Sehr hilfreich waren die erarbeiteten Modellvorstellungen für die Deutung der Vorgänge bei der Selenentfärbung in industriellen sulfatgeläuterten Kalk-Natron-Silicatgläsern (Abschnitt 7.1, HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 11560B).

Mit Hilfe einer Wechselwirkungsmatrix konnten die thermodynamischen Daten, die in Gleichgewichtsexperimenten oder elektrochemisch gewonnen wurden, mit den Ergebnissen spektralfotometrischer oder nasschemischer Analysen an Gläsern verknüpft werden. Für die Elemente Cr, Mn, As, Sb, Ce und Fe konnte so die Gültigkeit der thermodynamischen Modellvorstellungen in Kalk-Natronsilicat-Gläsern bestätigt werden. Im Berichtsjahr wurde die Wechselwirkungsmatrix dahingehend erweitert, dass auch die

Ergebnisse für andere Glaszusammensetzungen berücksichtigt werden können. Auf diese Weise wurde das Wechselwirkungsmodell ebenfalls für die Elemente V, Fe, As, Mn und Ce in einigen binären Borat- und Silicatgläsern bestätigt.

Entwicklung elektrochemischer Online-Messverfahren

Mit elektrochemischen Sensoren können die Konzentrationen polyvalenter Elemente in Flüssigkeiten bestimmt werden. Einer praktischen Anwendung dieses Verfahrens für industrielle Glasschmelzen stand bisher die extrem hohe Querempfindlichkeit der Methode im Wege. Soll mit diesem Verfahren beispielsweise die Schwefelkonzentration im Glas bestimmen werden, muss das gesuchte Schwefelsignal zunächst aus einem mehr als zehnfach höheren Grundrauschen - verursacht durch die zahlreichen anderen polyvalenten Elemente des Glases - herausgefiltert werden.

Bei der HVG wurde deshalb eine Methode entwickelt, bei der eine angenommene Glaszusammensetzung in einem mathematischen Modell so lange variiert wird, bis sie mit einem gemessenen voltammetrischen Signal möglichst gut übereinstimmt.

Um dieses Verfahren in der Praxis zu erproben, wurden am Feeder einer Glasschmelzwanne für Weißglas mit einem elektrochemischen Sensor über einen längeren Zeitraum voltammetrische Messungen durchgeführt und ausgewertet. Dabei zeigte sich wieder eine gute Übereinstimmung zwischen parallelen Messungen des Schwefelgehaltes mit der Röntgenfluoreszenz-Analyse und mit der Square-Wave-Voltammetrie. Bei dem untersuchten Glas interessierte zusätzlich die Selenkonzentration. Da diese im ppm-Bereich liegt, war eine vergleichende Untersuchung mit der Röntgenfluoreszenz-Analyse nicht möglich und es wurde ein spektroskopisches Verfahren als Referenz verwendet. Auch hier zeigte sich eine zufriedenstellende Übereinstimmung, allerdings konnten mit beiden Methoden nur Änderungen verfolgt werden und keine absoluten Werte.

Sowohl die elektrochemische Messung als auch die nachfolgende Auswertung sollen in Zukunft dahingehend weiterentwickelt werden, dass ein unbeaufsichtigter Dauerbetrieb der Messeinrichtung möglich ist.

Die Sauerstoffpartiadruckmessung mit einem Online-Sensor ist eine seit langem eingeführte Technik. Ein Handicap dieser Messmethode sind jedoch die kurzen Standzeiten des relativ teuren Sensors bei hohen Umgebungstemperaturen. Ein Großteil der Sensoren versagte dabei durch die Korrosion des Platins an der Referenzelektrode. Ein stärkerer Draht an Stelle der bisherigen 0,5 mm starken Ableitung könnte Abhilfe

schaffen. Solche Drähte sind jedoch nur als sehr teure Sonderanfertigungen erhältlich. Statt dessen wurden jetzt in einem neuen Sensor sowohl die Mess- als auch die Referenz-Elektrode aus Platin/Rhodium angefertigt. Der Sensor wird in nächster Zukunft parallel zu einem herkömmlichen Sensor eingesetzt, um zu überprüfen, ob die Messergebnisse übereinstimmen.

Untersuchungen zur Änderung der Verarbeitbarkeit des weißen Behälterglases bei Zugabe einer selenhaltigen Entfärbungsfritte.

Im Rahmen des AiF-geförderten Forschungsvorhabens „Verfahren zur Kontrolle des Seleneinsatzes in Behälterglaswannen“ wurde eine selenhaltige Farbfritte auf Wasserglasbasis eingesetzt, mit dem Ziel, die Selenverdampfung beim Einschmelzen zu verringern. Da Wasserglas in seiner chemischen Zusammensetzung deutlich von handelsüblichen Behältergläsern abweicht, muss von einem Einfluss auf die Verarbeitbarkeit ausgegangen werden. Um das Ausmaß dieses Einflusses zu überprüfen, wurden im Rahmen einer Diplomarbeit an der Gerhard-Mercator-Universität in Duisburg ergänzende Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde in Vorversuchen die Viskosität mit einem Rotationsviskosimeter, der Littleton-Punkt mit der Fadenziehmethode und die Transmission in Abhängigkeit vom zugegebenen Frittenanteil gemessen. Wie zu erwarten führte die Zugabe der selenhaltigen Wasserglasfritte zu einer Erniedrigung der Viskosität bzw. zu einem Absinken der Littleton-Temperatur. Bei geringen Zugabemengen wurde dieses Verhalten durch die Auflösung der bei den Versuchen benutzten Schamottetiegel überdeckt. Bei den spektralen Eigenschaften zeigt sich deutlich die physikalische Entfärbung durch die Verringerung der Transmission bei 480 nm, aber auch eine chemische Entfärbung, die sich in einem Anstieg der Transmission bei 1050 nm bemerkbar macht.

Die im Labor festgestellten Eigenschaftsänderungen wurden an Proben überprüft, die bei der Zugabe der Wasserglasfritten über einen Färbefeeder entnommen wurden. Dabei bestätigte sich das Absinken der Viskosität und der Littleton-Temperatur bei Zugabe der Farbfritten. Die spektralen Eigenschaften änderten bis weit in den infraroten Bereich hinein, so dass es auch zu einer Veränderung des Abstrahlverhaltens bzw. der Wärmeleitfähigkeit kommt. Insgesamt waren die Veränderungen jedoch so gering, dass eine Auswirkung auf die Verarbeitbarkeit in der laufenden Produktion nicht feststellbar war. Hierzu trug auch ein Formwechsel an der IS-Machine nur wenige Stunden vor Beginn der Messungen bei.

7.3 Forschungsplanung

CO-Messung

Die Bestimmung des Kohlenmonoxidgehalts im Abgas ist für feuerungstechnische Belange von großem Interesse. Gerade bei der immer reduzierenderen Fahrweise, die heutzutage angewandt wird um Stickoxide zu vermeiden, ist die Kenntnis des CO-Gehalts im abziehenden Abgas empfehlenswert. Hier werden seit Jahren Verfahren gesucht bzw. erforscht, die den CO-Gehalt im heißen Abgas im Kammerkopf nicht extraktiv und on line bestimmen können.

Die Universität Erlangen entwickelte eine Methode, um mit Hilfe von Laserlicht im Infrarotbereich Gasgehalte zu bestimmen, die auch unter den Randbedingungen, die in einer Glaswanne vorzufinden sind, möglicherweise die Bestimmung der feuerungstechnisch interessanten Größe CO-Gehalt erlaubt.

Die HVG nahm Kontakt mit dem Lehrstuhl auf und es folgten gemeinsame Überlegungen bzw. Abschätzungen über die Einsatzmöglichkeit des Verfahrens, insbesondere wenn ein vom Lehrstuhl entwickeltes Gerät für Messungen unter industriellen Bedingungen vorliegt.

Bestimmung von Glasfehlern mit dem Mikroskop

Da entsprechend geschultes Personal in den Glashütten nicht mehr vorhanden ist und auch personelle Einsparungen in den Hütten vorgenommen werden, wird an die HVG immer wieder die Frage herangetragen, ob sie in der Lage ist, eine optische Bestimmung von Glasfehlern vorzunehmen. Außerdem entwickelte die TNO in Eindhoven eine Software zur Verwaltung einer Glasfehlerdatenbank, die auch zur Bestimmung von Glasfehlern genutzt werden kann.

Im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der TNO ist vorgesehen, dass die HVG Daten zur Basisdatenbank für Glasfehler bei der Schmelze von Natrium-Kalk-Silicatglas für Behälter- und Flachglas beisteuert und im Gegenzug die Software erhält, die zur Bestimmung von Glasfehlern durch die HVG genutzt werden kann. Entsprechende Vorarbeiten wurden im letzten Quartal des Jahres 2000 geleistet.

Untersuchung der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neu entwickelten Kaskadenimpaktor

Mit der Tochtrichtlinie "über Grenzwerte für Schwefeldioxid, Stickstoffdioxid, Partikel und Blei" zur Rahmenrichtlinie der EU zur Luftqualitätsüberwachung werden anstatt der bisherigen Immissionswerte für den Gesamtschwebstaub neue Immissionsgrenzwerte für die Schwebstaubkonzentrationen mit einem aerodynamischen Durchmesser $< 10 \mu\text{m}$ (PM 10) und $< 2,5 \mu\text{m}$ (PM 2,5) eingeführt. Die in der Tochtrichtlinie festgelegten Immissionsgrenzwerte für den Feinstaub liegen so niedrig, dass offensichtlich erhebliche Flächen in der Bundesrepublik Deutschland diese Immissionswerte überschreiten. Somit stellt sich die Frage, welche Bereiche z. B. der Industrie einen signifikanten Beitrag zur Feinstaubimmission liefern. Hierzu müssen zunächst die Feinstaubemissionen bestimmt werden, die derzeit für den Bereich der Glasindustrie nicht bekannt sind.

Infolge der durch Emissionsminderungsmaßnahmen inzwischen erreichten sehr geringen Konzentrationen an Gesamtstaub sind die bisher kommerziell erhältlichen Kaskadenimpaktoren nur bedingt für die Bestimmung der Korngrößenklassen $< 2,5 \mu\text{m}$ (PM 2,5) und $< 10 \mu\text{m}$ (PM 10) geeignet. Sie würden Sammelzeiten von mehr als 24 Stunden erfordern, um auf den verschiedenen Kaskadenstufen wägbare Staubmassen zu erhalten. Von der Gerhard Mercator Universität Duisburg (GMU) wurde daher in Zusammenarbeit mit dem Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA) ein GMU-Impaktor entwickelt, der die emittierten Stäube in den Korngrößenklassen bis $10 \mu\text{m}$, bis $2,5 \mu\text{m}$ und $< 2,5 \mu\text{m}$ fraktioniert bei vertretbaren Sammelzeiten erfasst (in der Regel als einen halben Stundenmittelwert).

Es ist vorgesehen, diesen neuen Kaskadenimpaktor zur Untersuchung der Feinstaubemissionen an verschiedenen Glasschmelzwannen einzusetzen - insbesondere an Abgasreinigungsanlagen der Behälter- und Flachglasindustrie. Hierzu muss der Kaskadenimpaktor an die in der Glasindustrie vorliegenden Verhältnisse angepasst werden - insbesondere im Hinblick auf das Dichtungsmaterial für Einsatzbedingungen bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$. Untersucht werden soll unter anderem die Abhängigkeit des Feinstaubanteils vom emittierten Gesamtstaub, ferner die Abhängigkeit von den verschiedenen eingesetzten Absorptionsmedien einschließlich der Mischung von leichter Soda und Calciumhydroxid. Außerdem soll auch der Feinstaubanteil an mindestens einem Glasschmelzofen mit Gemenge-/Scherbenvorwärmer untersucht werden.

Durch die Untersuchung werden neben der Bestimmung bzw. Feststellung der derzeit vorliegenden Feinstaubemissionen Hinweise erwartet, die bei der Auslegung von Fil-

teranlagen und Sorptionsstufen sowie bei der Auswahl der eingesetzten Absorptionsmedien hilfreich sein können mit dem Ziel der Minimierung der Feinstaubemissionen aus Glasschmelzwannen.

Der Forschungsantrag wurde inzwischen bei der AiF eingereicht.

8. FORSCHUNGSFÖRDERUNG

Neben den eigenen, im Forschungsinstitut der HVG bearbeiteten Forschungsarbeiten und Untersuchungen werden von verschiedenen Instituten und Forschungsstellen im Bundesgebiet glastechnische Arbeiten durchgeführt. Für alle öffentlich geförderten Forschungsvorhaben erfolgt die Themenauswahl, die fachliche Beratung und Begleitung der Arbeiten sowie die Vermittlung der Ergebnisse in der Regel in den Fachausschüssen der DGG und in dafür eingerichteten, projektbegleitenden Arbeitsgruppen.

Die finanziellen Mittel werden über die Beiträge der HVG-Mitgliedshütten und durch Zuschüsse der öffentlichen Hand bereitgestellt. Die öffentlichen Mittel werden in der Regel über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e. V. (AiF) vom Bundesminister für Wirtschaft (BMWi) zur Verfügung gestellt.

Die Ergebnisse der Arbeiten werden bei Veranstaltungen der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft und in "Glass Science and Technology - Glastechnische Berichte" vorgestellt. Hinzu kommen die Zwischenberichte in den Fachausschüssen der DGG. Aus technologischer Sicht besonders interessante Ergebnisse werden über die HVG-Mitteilungen bereits vor der endgültigen Veröffentlichung zugänglich gemacht (siehe hierzu auch Kapitel 4.1.). Im folgenden sind die glaswissenschaftlichen und glastechnischen Arbeiten zusammengestellt, die an externen Forschungsstellen über die HVG/AiF mit Mitteln des BMWi gefördert werden.

8.1 Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau

Verfahren zur Kontrolle des Seleneinsatzes in Behälterglaswannen (AiF-Nr. 11560 B)

Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, Frankfurt/M.

Prof. Dr. H. A. SCHAEFFER

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Über das Forschungsvorhaben wird ausführlich in Abschnitt 7.1 berichtet.

Steigerung von Leistung und Prozesssicherheit bei der Schmelze von Gemengen mit und ohne Scherben

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen
Prof. Dr. R. CONRADT

Das Projekt wurde am 1.9.2000 mit dem Einsatz eines neuen wissenschaftlichen Mitarbeiters begonnen.

Es wurde eine Literaturrecherche zu den verschiedenen Themen des Projektes durchgeführt. (Untersuchungen von Reaktionen der Schmelze von primären Rohstoffen, sekundären Rohstoffen und der Mischung von den beiden). Es wurden des weiteren Information über die Wärmevorgänge zusammengestellt.

Die Beschaffung eines Ofens für Untersuchungen größerer Mengen ist abgeschlossen. Der Ofen ist ein Teil der notwendigen Ausrüstung für realitätsnahe Schmelzen. Er ist konzipiert worden, um ein Glas bei 1250 °C vorzuschmelzen, das Gemenge aufzugeben und bis 1450 °C gesteuert aufzuschmelzen.

Der Ofen besteht aus drei Teilen, eine Ofenwanne (unterer Teil), ein mittlerer Ofen mit Kanthal Heizelement, der bis 1250 °C geheizt wird und ein oberer Ofen der mittels SiC-Heizelement bis 1450 °C beheizt wird. Seitlich des Ofens sind zwei Löcher für Kamera oder Pyrometer Einsatz für die Messung de Oberflächenemissivität des Glases gebaut.

Material für die Messwerterfassung und die Steuerung der verschiedenen Instrumente wurde gekauft, womit können mehrere Sensoren gleichzeitig eingesetzt und ausgewertet werden. Geplant sind Untersuchungen an braunem und weißem Hohlglas.

Die Auswertung der Literatur ist zum Teil durchgeführt. Die Methode für Messung der verschiedenen Parameter, z. B. Messung der Dichte des Gemenges während des Einschmelzprozesses, Messung der Oberflächenemissivität der Schmelze ist konzipiert worden. Die Verfahren und Geräte, die für die Messtechnik eingesetzt werden, sind installiert, mit Ausnahme des kompletten Aufbaus des BFT-Ofens, der in kurzer Zeit zu Ende gebracht werden wird. Die Untersuchungsreihen können dann sofort beginnen.

8.2 Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle

Untersuchung von Cat-Scratches an Hohlgläsern

Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik)
Universität Erlangen-Nürnberg
Prof. Dr. R. WEISSMANN

Im Berichtsjahr 2000 wurde das von der AiF geförderte Projekt abgeschlossen. Unter Cat-Scratches versteht man eine Schar von parallel verlaufenden feinen Oberflächenriefen auf der Außenseite von Behältergläsern, die sich meist von einer Schnittmarke zur anderen ziehen. Sie werden nicht durch mechanische Verletzungen der Oberfläche verursacht sondern sind Schlieren mit einem erhöhten Al_2O_3 - und meist auch ZrO_2 -Gehalt gegenüber dem Grundglas. Diese Schlieren befinden sich nicht direkt auf der Glasoberfläche sondern typischerweise 20 bis 80 μm unterhalb der Glasoberfläche. Der optische Eindruck wird nicht vom Brechungsindex-Unterschied Schliere-Grundglas hervorgerufen sondern durch die geometrisch-optische Wirkung der Oberflächenwelligkeit in Form von Zylinderlinsen. Die erhöhten Al_2O_3 - und ZrO_2 -Gehalte der Schlieren gegenüber dem Grundglas sind ein entscheidender Hinweis, dass die Primärursache die Korrosion des schmelzgegossenen AZS ff-Materials ist. Eine lokale Quelle, von der die Schlieren ausgehen, lässt sich nicht angeben, da sehr unterschiedliche und komplexe Korrosionsvorgänge in der Schmelzwanne ablaufen. Die Temperaturverhältnisse und Verweilzeiten des Glases in der Wanne lassen vermuten, dass der Ursprung in erster Linie im Heißbereich der Wanne liegt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch das ff-Material im Durchlass, Riser oder Arbeitswanne als eine weitere Quelle in Frage kommen kann. Untersuchungen der Dichte und Sinkgeschwindigkeit der Schlieren sowie der Strömungsvorgänge weisen darauf hin, dass die Schlieren über die Bodenströmung vom Ursprungsort in den Speiserkanal zu den Tropfenspeiser mitgeschleppt werden. Dies erklärt, warum die Schlieren an der Außenseite der Gläser erscheinen und durch die bisher eingesetzten Rührer im Speiserkanal nicht beeinflusst werden. Die Ausprägung der Oberflächenriefen erfolgt während des Formgebungsprozesses. Durch den Streckvorgang beim Press- und Blasprozess werden die Schlieren und das Basisglas aufgrund ihrer unterschiedlichen Zähigkeit verschieden schnell verformt. Die unterschiedlichen Fließvorgänge führen zur Runzelbildung der Oberfläche.

Für die Vermeidung der Cat-Scratches in der Praxis ergeben sich aus diesen Untersuchungen folgende Erkenntnisse. Der Mechanismus der Entstehung der Fehler ist vielfältiger Natur und sowohl örtlich wie zeitlich nicht zu lokalisieren. Dies betrifft nicht nur die Hohlglasindustrie sondern mehr oder weniger auch alle anderen Glaserzeuger. Das

Problem ist generell nicht primär lösbar sondern es muss versucht werden, die Ausbildung und Stärke der Fehler durch sekundäre Maßnahmen zu beeinflussen. Zwei mögliche Maßnahmen scheinen hier erfolgversprechend: Drainage des Bodenglases und Einsatz von Rührern um das Glas zu homogenisieren. Der günstigste Ort zur Durchführung beider Maßnahmen scheint der Feederkanal zu sein. Technische Lösungen für eine optimale Drainage befinden sich zur Zeit in der Erprobungsphase. Dagegen ist bisher noch kein optimaler Lösungsansatz für Rührer gefunden worden, die eingesetzt im Speiserkanal die zähe Bodenströmung erfassen. Für diese aussichtsreiche Maßnahme zur Vermeidung von Cat-Scratches besteht in Zukunft noch dringender Forschungs- und Entwicklungsbedarf.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages weitgehend übereinstimmen. Die Ursachen für die Entstehung der Fehler konnte deutlich aufgezeigt werden. Wichtig ist die Erkenntnis, dass in der Praxis kaum Einfluss auf die Primärursache genommen werden kann sondern Sekundärmaßnahmen zur Verringerung der Fehler getroffen werden müssen. Auf mögliche Lösungen wurde hingewiesen und deren technische Problematik diskutiert.

Prüfverfahren für Werkstoffe zur Formgebung von Glasschmelzen

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg
Dr. P. MANNS

Die Qualität heißgeformter Glasprodukte, die möglichen Verarbeitungsgeschwindigkeiten, der erforderliche Schmiermitteleinsatz und die Standzeit der Formen werden in starkem Masse durch die Kontakteigenschaften der Formenwerkstoffe gegenüber den heißen Glasschmelzen, insbesondere durch "Klebetemperatur" und Heißkorrosionsbeständigkeit der Formenwerkstoffe bestimmt.

Zur Charakterisierung und Bewertung dieser Kontakteigenschaften im Hinblick auf systematische Entwicklungen von Formenwerkstoffen und Beschichtungen wurde in dem laufenden Forschungsvorhaben eine Prüfapparatur aufgebaut und es wird ein Labor-Testverfahren erprobt, mit dem das Klebe- und Abriebverhalten von Werkstoffen bei der Formgebung von Glasschmelzen praxisrelevant geprüft werden soll. Glastropfen aus einer Tiegelschmelze werden mit temperierten Formen unter definierten Bedingungen verpresst und dabei das Ausmaß des "Klebens", die Feinstruktur der heißgeformten Glasoberfläche sowie der Formenabrieb als Funktion der Prozessparameter beim Pressen, vor allem als Funktion der Formentemperatur analysiert.

Untersucht wird, ob als quantitatives Maß für das "Kleben" der Formenwerkstoffe die Höhe der erforderlichen Ablösekraft oder die Anhaftdauer der Presslinge genutzt werden kann. Dazu wird die Zeitdauer bis zum Lösen des Glases von der Formenoberfläche folgendermaßen erfasst: nach dem Pressvorgang drückt ein Ausschiebearm mit einer zeitlich konstanten Ausschiebekraft radial gegen den anhaftenden Pressling bis er sich von der Pressplatte gelöst hat, wobei zur Beschleunigung der Lösevorgänge der anhaftende Pressling durch Anblasen mit Pressluft kontrolliert gekühlt wird.

Das Haften hängt empfindlich ab von apparativ und experimentell bedingten Schwankungen einzelner Prozessgrößen, insbesondere von Tropfengewicht und -temperatur. Mit zunehmendem Tropfengewicht steigen sowohl Maximum als auch Mittelwert der Haftdauer der Presslinge deutlich an, darüber hinaus nimmt aber auch die Streubreite der Einzelmesswerte deutlich zu. Erste Messreihen zur Charakterisierung des Klebeverhaltens von verschiedenen Formenwerkstoffen und Beschichtungen wurden an Gusseisen (GGG40), Stahl (NTC3) und Gusseisen mit Certec-Beschichtung durchgeführt. Mit zunehmender Formentemperatur nimmt bei allen geprüften Werkstoffen oberhalb von 565 °C der Anteil anhaftender Presslinge signifikant zu und die mittlere Zeitdauer des Anhaftens der verpressten Glasposten steigt stark an. Gerade im Übergangsbereich von "nicht-Kleben" zu ausgeprägtem "Kleben", der von besonderem Interesse im Hinblick auf graduell unterschiedliches Klebeverhalten der verschiedenen Formenwerkstoffe und Beschichtungen ist, zeigen die beobachteten Haftdauern relativ große Streuungen, d. h. einzelne Presslinge haften sehr lange an den Formenoberflächen, andere Presslinge dagegen gar nicht.

Zur Verringerung der Streuungen aufgrund von variierenden Tropfengewichten wird nunmehr der Fluss der Glasschmelze aus dem Schmelztiegel durch variablen Luftüberdruck im Tiegel so gesteuert, dass das Tropfengewicht bei sinkendem Füllstand nahezu konstant gehalten werden kann. Weitere technische Maßnahmen zur Erhöhung der Konstanz und Reproduzierbarkeit der Prozessbedingungen sind eingeleitet, mit denen eine Verbesserung der Aussageschärfe der Prüfexperimente erwartet wird.

Untersuchung von Eigenspannungen in Gläsern mittels Laser-Streulichtmessverfahren

Fachbereich Werkstofftechnik der Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg
Prof. Dr. A. LENHART

Eigenspannungen in Gläsern spielen sowohl bei der Glasherstellung wie für praktische Anwendungen der Gläser eine wichtige Rolle. Zur Bestimmung dieser Spannungen werden in der Industrie nach wie vor spannungsoptische Messverfahren nach Séna-

mont oder Tardy verwendet. Diese integralen Messverfahren liefern jedoch keine Information über die räumliche Spannungsverteilung sondern lediglich gemittelte Daten über die Messstrecke. Beispielsweise liefern sie keine Werte über Zug- und Druckspannungen in thermisch oder chemisch vorgespannten Gläsern. Gerade diese Werte sind für die Gebrauchsfestigkeit der Gläser von großer Wichtigkeit. Entsprechendes gilt für Kühlrestspannungen oder Füge- und Verschmelzungsspannungen.

Bisher erfolgten: Der Kauf aller benötigten Geräte und Aufbau des Messplatzes; Inbetriebnahme, Justierung und Test aller Komponenten; Spannungsmessung mit dem Laserstrahl in Plattenebenen (statischer und dynamischer Versuch); Aufnahme der Spannungsparabeln verschieden dicker teil- und vollvorgespannter Glasproben im homogenen Spannungsfeld der Glasscheibe (Ausparung des Scheibenrandes); Auswertung mit mathematischer Software; teilweise Automatisierung der Auswertung; verschiedene Versuche zur Bestimmung der spannungsoptischen Konstante.

Das Messverfahren soll der Glasindustrie allgemein zur Verfügung stehen um Problemfälle, die generell im Zusammenhang mit Spannungen in Gläsern auftreten, zu untersuchen. Dazu gehören Qualitätsprüfungen von ESG-Scheiben oder chemisch vorgespannten Gläsern. Restspannungen und Spannungsbrüche in der laufenden Produktion können mit diesem Verfahren untersucht werden. Ebenso kann das Verfahren bei der Bemessung und Bewertung von Baugläsern hilfreich sein. Spannungen in Gläsern, die durch punkt-, linien- oder flächenförmige Belastungen erzeugt werden, können gemessen werden. Weiter lassen sich Ergebnisse von Finite Element Rechnungen experimentell überprüfen.

Die Umsetzung der Forschungsergebnisse erfolgt automatisch durch direkten Kontakt mit kleineren und mittleren Firmen sowie durch eine projektbegleitende Arbeitsgruppe. Darüber hinaus werden die Ergebnisse auf den DGG-Fachausschüssen FA I bzw. IV bzw. auf der DGG-Jahrestagung vorgestellt.

Ein Beitrag zum Sauerstoff- und Natriumverhalten im Produktionsprozess der Floatglasherstellung

Fakultät für Werkstoffwissenschaften und Werkstofftechnologie, TU Freiberg
Dr. K. KÜNSTLER

Die Thematik wird im Rahmen des Anschlussvorhabens zum abgeschlossenen AiF-Thema "Messung der Sauerstoff- und Natriumaktivität in Zinnschmelzen mit keramischen Festelektrolytsonden" bearbeitet.

Das Ziel der Arbeit besteht darin, in enger Zusammenarbeit mit der Industrie die vorhandenen Sauerstoff- und Natriumsonden weiterzuentwickeln. Es sollen Aussagen vor allem zum Sauerstoffverhalten sowohl in der Schutzgasatmosphäre als auch im flüssigen Zinn gewonnen werden.

Der Einsatz der Sonden zur Messung der Sauerstoffaktivität in der Zinnschmelze und der Sauerstoffugazität in der Atmosphäre unter Anwendung der Festelektrolytmethode ist auf einen größeren Temperaturbereich (600 °C bis 1100 °C) auszudehnen. Dabei sind die besonderen Aspekte, die beim Einsatz der Sonden in der Floatglasindustrie auftreten, zu berücksichtigen (Länge der Sonde, hohe Temperaturwechselbeständigkeit, mechanische Belastbarkeit, Ableitdraht, Bezugssystem). Weiterhin sind die Sauerstoffprofile in der Schutzgasatmosphäre und in der Zinnschmelze aufzuzeigen. Natrium kann als Begleitelement im Zinn und in der Schutzgasatmosphäre durch die Entwicklung bzw. Weiterentwicklung der Sonde mit verfolgt werden. Als weitere Begleitelemente im Zinn haben sich Sb, Fe, Ni, Cu, Cr, Zn, P, As ergeben und im Schutzgas H₂O-Dampf, CO, CO₂ und Schwefelverbindungen.

Durch die Untersuchungen der Wechselwirkungen von Sauerstoff mit den Begleitelementen im Zinn und in der Atmosphäre wird ein tieferes Verständnis der ablaufenden Korrosionsprozesse unter Produktionsbedingungen erlangt. Sie sollen auch zeigen, welche Verunreinigungen unbedingt zu messen sind, um den Produktionsprozess besser gestalten zu können. Mit der Bearbeitung der Thematik wurde im November 2000 begonnen. Eine Laboranlage zur gleichzeitigen Messung der Sauerstoffaktivität in der Gasatmosphäre und im flüssigen Zinn ist aufgebaut worden. Es erfolgte die Zugabe definierter Sauerstoff- und CO₂-Messungen zur Atmosphäre im Temperaturbereich 600 °C bis 900 °C. Die Auswertung der Messungen steht noch aus. Mit der Fertigung einer Na-Sonde wurde begonnen.

Anwendung unterschiedlicher Messverfahren zur Bestimmung der Homogenität von Gläsern mit und ohne Rühren bei der Herstellung

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe - Glaswerkstoffe, TU Berlin
Prof. Dr. H.-J. HOFFMANN

Inhomogenitäten in der Glaszusammensetzung wirken sich nachteilig auf die Verarbeitbarkeit von Glasschmelzen und die Festigkeit und Formgenauigkeit der Glasprodukte aus. Um die Homogenität zu verbessern, werden beim Glasschmelzen häufig Rührer eingesetzt. Ziel der Arbeiten ist, unterschiedliche Rührer und Rührmethoden auf die Glashomogenität im Hinblick auf die Verbesserung der Glashomogenität zu bewer-

ten. In der Literatur wird die Glashomogenität häufig an Hand des spektralen Transmissionsvermögens von Christiansen-Filtern bewertet. Dabei wird das zu bewertende Glas zu Glasgries zerkleinert und zusammen mit einer geeigneten Immersionsflüssigkeit in eine Küvette eingebracht, deren Transmissionsvermögen spektral ausgemessen wird. Der Auswertung lag in der Literatur bisher eine Formel von Raman zugrunde, die von Shelyubskii im Hinblick auf Homogenitätsuntersuchungen erweitert worden war. Nachdem von uns gezeigt worden war, dass diese Auswertemethode keine brauchbaren Ergebnisse liefern kann, da wesentliche Voraussetzungen für ihre Anwendung und Herleitung nicht zutreffen, wurde an einer neuen Auswertemethode gearbeitet.

Eine schon vor Beginn dieses Forschungsvorhabens entwickelte Formel zur näherungsweisen Beschreibung des Transmissionsvermögens von Christiansen-Filtern enthielt 3 Anpassungsparameter, so dass sie für praktische Anwendungen als zu aufwendig erschien. Erfolgreicher Ansatz zur Verminderung der Anpassparameter war, zunächst das Transmissionsvermögen von Christiansen-Filtern bestehend aus Glaskugeln in einer Immersionsflüssigkeit zu beobachten. In diesem Fall ließen sich zwei der Anpassungsparameter mit vergleichsweise geringem Aufwand mit sehr guter Näherung berechnen. Damit war aus unserer Sicht ein wesentlicher Schritt zum quantitativen Verständnis des Transmissionsvermögens von Christiansen-Filtern getan. Üblicherweise wird das Transmissionsvermögen von Christiansen-Filtern mit kommerziellen Spektrometern, die einen vergleichsweise großen Öffnungswinkel haben, gemessen. Deshalb ist die Berücksichtigung dieses Öffnungswinkels von großer Bedeutung. Hierzu wurde im Berichtszeitraum ein wesentlicher Fortschritt erzielt: Es konnte gezeigt werden, dass die Strahlverbreitung des Messstrahls im Spektrometer durch eine 2-dimensionale Diffusionsgleichung beschrieben werden kann. Ein schmales Lichtbündel, das durch den Christiansen-Filter geht, wird danach gemäss einer 2-dimensionalen Gauss-Funktion verbreitert. Bei idealer Anpassung der Brechzahl der Glaskörper und der Immersionsflüssigkeit im Christiansen-Filter wäre die Schwankungsbreite in der Gauss-Funktion null. Bei inhomogenem Glas aber hat die Schwankungsbreite einen Wert größer als null. Somit ergibt sich hier eine ganz natürliche Definition und Bestimmung der Inhomogenität von Glas. Ein weiteres Problem stellte der vergleichsweise große Öffnungswinkel des Messstrahls im Spektrometer dar. Für diesen Fall ergibt sich eine Integration eines Kontinuums an Gauss-Kurven für die unterschiedlichen Richtungen im Messstrahl. Die Berechnung stellte sich für einen Pentium-PC als sehr langwierig heraus (typische Dauer für eine Transmissionskurve: ca. 2 bis 3 Tage). Es musste daher nach einem praktikablen Weg gesucht werden, diese Rechenzeit zu verkürzen. Dies gelang, so dass die erforderliche Rechenzeit für eine Transmissionskurve nun nur noch wenige Minuten (typisch: 2 bis 3 Minuten) beträgt.

Auf experimenteller Seite wurde eine Vielzahl an Messungen durchgeführt: Zunächst mit Christiansen-Filtern aus Kugeln mit unterschiedlichen Durchmessern. Die mittlere Brechzahlswankung ergab sich bei der Auswertung zu $(2 \text{ bis } 3) \times 10^{-3}$. Es wurde auch versucht, den Öffnungswinkel des Spektrometers zu verändern. Trotz vielfältiger Ansätze gelang dies nicht zufriedenstellend. Es wurde daher ein neues Spektrometer konzipiert, das mit Eigenmitteln beschafft und aufgebaut werden soll. Ein wesentlicher Teil der experimentellen Arbeiten bestand in Messungen des Transmissionsvermögens von Christiansen-Filtern aus Glaskörnern von Behälterglas und Flachglas. Nach dem gegenwärtigen Stand der Auswertung werden die Erwartungen qualitativ gut erfüllt. Die Auswertungsmethode muss für quantitative Aussagen jedoch noch auf unregelmäßige Glaskörner erweitert und angewendet werden. Es werden in Kürze mehrere Unternehmen, die sich zur Herstellung von Glasproben mit systematisch variiertes Rührerintensität bereit erklärt hatten, um Proben gebeten.

Parallel zu diesen Untersuchungen wurde ein Messaufbau zur Bestimmung der Modulations-Transfer-Funktion von Glasplatten fertiggestellt. Es wird z. Zt. erprobt. Dabei zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den Proben mit unterschiedlichen Glasqualitäten, so dass dies eine weitere praktische Möglichkeit zur Charakterisierung der Glashomogenität darstellen wird.

8.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern

ESR-Spektroskopie in der industriellen Glasanalytik

Institut für Werkstoffwissenschaften III (Glas und Keramik)
Universität Erlangen-Nürnberg
Prof. Dr. R. WEISSMANN

Im Berichtsjahr 2000 wurde das von der AiF geförderte Projekt abgeschlossen. das Ziel der Arbeit war nachzuweisen, ob die ESR-Spektroskopie auch als quantitative Analyse-methode in der Glasindustrie eingesetzt werden kann. Die besonderen Vorteile der Methode liegen darin, dass die Probenpräparation und die Messung einfach und schnell durchgeführt werden können. Die qualitative Nachweisgrenze geht bis in den ppm-Bereich hinein.

Die Untersuchungen konzentrieren sich wegen der industriellen Bedeutung überwiegend auf chrom- und eisenhaltige Gläser. Nach der Ermittlung geeigneter messtechnischer Parameter, erfolgten Versuche zur Korrelation zwischen Intensität und Konzent-

ration. Hierzu wurden Pulver von chrom- bzw. eisenhaltigen Gläsern mit einer Korngrößenverteilung von 75 bis 150 μm und einer Grundglaszusammensetzung von 74 % SiO_2 , 16 % Na_2O , 10 % CaO sowie variierender Übergangsmetallionen-Konzentrationen (0,1 bis 1.0 Gew.-% gegeben als Fe_2O_3 bzw. Cr_2O_3) untersucht. In Bezug auf das Fe^{3+} -Ion wurde bei der Auswertung der ESR-Spektren nur das Signal bei $g = 4,3$ zur Bestimmung der Signalintensität und Linienbreite herangezogen, da sich dies, im Vergleich zum Signal bei $g = 2$, leichter und exakter bestimmen lässt. Für das Produkt aus der Linienbreite und der Signalintensität in Abhängigkeit der nasschemisch bestimmten Fe^{3+} -Konzentration konnte ein linearer Zusammenhang nachgewiesen werden. Die Proportionalitätsbeziehung ist dabei über den gesamten Fe^{3+} -Konzentrationsbereich von 0 bis 0,95 Masse-% und für alle untersuchten $\text{Fe}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ -Verhältnisse (zwischen 0,014 und 396) gültig. Es konnte kein Einfluss der ESR-Signale der Chromionen auf das ESR-Signal des Fe^{3+} -Ions bei $g = 4,3$ festgestellt werden. Damit ist eine quantitative Bestimmung der Fe^{3+} -Konzentration möglich. Als untere Nachweisgrenze für Fe^{3+} wurde 0,02 Masse-% ermittelt.

Für das Cr^{5+} -ESR-Signal wurde untersucht, ob eine Korrelation mit der nasschemisch bestimmten Cr^{6+} -Konzentration vorliegt. Auftragungen der Ergebnisse der ESR-spektroskopischen Untersuchungen gegen die Cr^{6+} -Konzentration zeigten dabei jedoch nicht so eindeutige Ergebnisse wie für das ESR-Signal des Fe^{3+} -Ions. Die Linienbreite nahm mit zunehmender Cr^{6+} -Konzentration ab. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass in den untersuchten Glasproben, bei niedrigen Cr^{6+} -Konzentrationen die Fe^{3+} -Konzentration meist sehr hoch war. Die Folge kann eine Überlagerung des Cr^{5+} -Signals von dem Fe^{3+} -Signal bei $g = 2$ sein, was als Ursache für eine Zunahme der Linienbreite angesehen werden kann. Wird das Produkt aus Linienbreite und Signalintensität gegen die nasschemisch bestimmte Cr^{6+} -Konzentration aufgetragen, so zeigt sich für einen Teil der Glasproben ein linearer Zusammenhang. Diese Proportionalitätsbeziehung trifft vor allem auf Glasproben welche ausschließlich Chrom enthalten zu, jedoch auch auf einige Glasproben, welche Eisen und Chrom enthalten. Es hat sich gezeigt, dass der Einfluss des Fe^{3+} -Signals bei $g = 2$ auf das Cr^{5+} -Signal der limitierende Faktor ist. Die Proportionalitätsbeziehung ist nur ab einem $\text{Cr}^{6+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis größer als 0,17 gegeben.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass die ESR-Spektroskopie als quantitative Analysenmethode zum Nachweis von Fe^{3+} und Cr^{6+} in Gläsern eingesetzt werden kann und stellt somit eine gute Ergänzung zu den bereits bestehenden Verfahren dar. Ebenfalls konnten auch deutlich die Grenzen der Methode aufgezeigt und erklärt werden.

Emissionsspektroskopie an Glasschmelzen zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. D. C. RÜSSEL

Die optischen Eigenschaften von Glasschmelzen und fertigen Glasprodukten werden weitgehend von darin enthaltenen färbenden Ionen bestimmt. Die für die Flach- und Behälterglasindustrie wichtigsten färbenden Komponenten sind Eisen und Chrom. Diese können jeweils in zwei unterschiedlichen Oxidationsstufen, als Fe^{2+} , Fe^{3+} bzw. als Cr^{3+} und Cr^{6+} vorkommen. Die messtechnische Erfassung dieser Komponenten, d. h. ihre quantitative Bestimmung, soll bereits während des Glasschmelzvorgangs erfolgen, um Abweichungen vom Sollzustand frühzeitig zu erkennen und korrigieren zu können. Darüber hinaus soll auch die Erfassung des in der Schmelze gelösten Wassers erfolgen.

Zur Realisierung dieses Konzepts sind umfangreiche Vorarbeiten nötig. Gegenwärtig sind die Arbeiten auf folgende Komplexe konzentriert:

- Ermittlung der Extinktionskoeffizienten von Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} und Cr^{6+} als Funktion der Temperatur. Die Spektren werden hierbei in Transmission aufgenommen und entflechtet. Die Lage, Breite und Höhe der einzelnen Peaks werden durch empirische Funktionen dargestellt. Dieser Arbeitskomplex ist im wesentlichen abgeschlossen.
- Erarbeitung eines Rechenprogramms zur Simulation von Emissionsspektren. Hierbei werden temperaturabhängige Extinktionskoeffizienten vorgegeben und die Emission auch von nicht-isothermen Systemen durch numerische Integration der aufgestellten Differentialgleichungen berechnet.
- Aufbau einer Apparatur zur Messung von Emissionsspektren von Schmelzen. Optimierung dieser Apparatur. Aufnahme von Spektren bei Variation von Schmelzzusammensetzung, Temperatur und Temperaturprofil.

Die Messapparatur wurde vollständig aufgebaut, wird aber laufend noch verbessert. Das Rechenprogramm zur Simulation der Spektren ist fertiggestellt. Es berücksichtigt den Einfluss von Hintergrundstrahlung und erlaubt die Vorgabe eines Temperaturgradienten nahe der Oberfläche. Weiterhin wird berücksichtigt, dass die Extinktionskoeffizienten temperaturabhängig und somit im Temperaturgradienten ortsabhängig sind.

Es werden Experimente für den isothermen aber auch für den nichtisothermen Fall an eisen- und chromhaltigen Schmelzen durchgeführt. Hierbei zeigt sich deutlich der Einfluss färbender Ionen sowie das Auftreten von Temperaturgradienten.

8.3 Veränderungen und Veredelung von Glasoberflächen

Festigkeitserhöhende und festigkeitserhaltende Funktionsschichten auf Glas

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Dr. M. MENNIG

Im Projekt wurde das Ziel verfolgt, festigkeitserhaltende Schichten zu entwickeln, die in der Lage sind Glasoberflächen wirksam vor mechanischen Schäden zu schützen und dabei keinen negativen Einfluss auf die Recyclingeigenschaften des Glases haben. Ausgangspunkt für die Untersuchungen war ein von der projektbegleitenden Gruppe ausgewähltes Floatglas (Fa. Pilkington Flachglas) der Dimension 100 mm x 100 mm x 4 mm. Die Bruchfestigkeit wurde mittels Doppelringbiegeversuch nach DIN 52292 bestimmt. Dabei wurde eine Ausgangsbruchfestigkeit von 174 MPa (Vertrauensbereich 163 bis 186) mit einem Weibull-Parameter (m) von 4,9 (3,7 bis 6,0) gefunden. Um die Gläser einer praxisnahen Schädigung zu unterziehen, wurde ein Sandrieseltest mit 500 g Korund durchgeführt. Die geschädigten Scheiben zeigten einen Abfall der Bruchfestigkeit auf 60 MPa (59 bis 61) mit einem hohen Weibull-Koeffizient m von 33,4 (25 bis 40,7). Es wurde eine Nanomer-Beschichtung auf Organosilanbasis entwickelt, die über einen Tauchprozess aufgetragen und bei 120 °C für 10 min verdichtet wurde. Durch systematische Variation der Synthese- und Prozessparameter gelang es, die Beschichtung so zu optimieren, dass die Gläser vor der Sandrieselschädigung perfekt geschützt wurden. Die beschichteten Gläser (Schichtdicke 25 μm) zeigten nach Schädigung eine Bruchfestigkeit σ_0 von 170 MPa (159 bis 181) und einen Weibull-Parameter von 5,2 (3,9 bis 6,3).

In einem anschließenden Praxisversuch wurden ca. 30 heissendvergütete 1 l-Softdrinkflaschen einer Formnummer untersucht. Die Flaschen wurden am Kühllofen entnommen, über Dipcoating beschichtet, für 10 min bei 120 °C wärmebehandelt und anschliessend in einem Liniensimulator (5 min, 7 min und 15 min trocken sowie 5 min nass) getestet. Während Flaschen mit herkömmlicher Kaltendvergütung bereits nach 7 Minuten einen inakzeptablen Verlust der Berstdruckfestigkeit zeigen, ist im Fall der Nanomerschicht auch nach 15-minütiger Liniensimulation keine signifikante Abnahme der Berstdruckfestigkeit zu verzeichnen. Auch bei wässriger Liniensimulation ist die Nanomerschicht der traditionellen Kaltendvergütung deutlich überlegen und erhält die gefor-

derte Mindestberstdruckfestigkeit von 16 bar für mehr als 5 Minuten. Die mit Nanomer beschichteten Flaschen zeigten untereinander Haftreibung (Abgleitwinkel 80° gegenüber 20° bei herkömmlicher Kaltendvergütung), was erfahrungsgemäss zu Stau in Abfüllanlagen führt. Mit ^{29}Si bzw. ^{13}C Festkörper NMR Analysen konnte gezeigt werden, dass die zu hohe Haftreibung auf unzureichende organische Vernetzung der Beschichtung zurückzuführen war. Durch Zugabe von ca. 2,5 % (MA) ZrO_2 -Nanopartikel bzw. 0,5 (MA) Aluminiumalkoxid zum Sol konnte der organische Vernetzungsgrad von 60 % auf 90 % erhöht werden, wodurch sich der Abgleitwinkel auf 20° verringerte, was dem praxistauglichen Wert der herkömmlichen Kaltendvergütung entspricht. Um die Haltbarkeit der Beschichtung in der Praxis zu untersuchen, wurden beschichtete Floatglasscheiben einem Klimatest unterzogen. Dabei wurde deutlich, dass durch die Erhöhung der organischen Vernetzung auch die Beständigkeit der Beschichtungen stark verbessert wurde. Die Lebensdauer bei Klimabedingungen von 70°C und 85 % rel. Luftfeuchte stieg von < 1 h auf bisher mehr als 20 h. Die untersuchten Modifizierungen zeigten keine Verschlechterung der Schutzwirkung der Beschichtungen im Sandrieseltest. Im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung gelang es, das Beschichtungsverfahren auf Spraycoating umzustellen. Das Beschichtungssol wurde sowohl auf kalte, als auch auf ca. 80°C warme Substrate aufgebracht. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei Erreichen einer Schichtdicke von ca. $25\ \mu\text{m}$ eine ausreichende Schutzwirkung auch bei Sprühapplikation erreicht werden kann. Durch den, ohne Beeinträchtigung der Schutzwirkung, geglückten Einbau von zusätzlichen Faktoren wie Farbe oder UV-Schutz konnte eine zusätzliche Aufwertung der Beschichtung erzielt werden. In einem zweiten Praxisversuch konnte das optimierte Solsystem auch beim spray-coating auf warme Flaschen erneut seine Überlegenheit gegenüber der herkömmlichen Kaltendvergütung unter Beweis stellen. Fallen bei der Kaltendvergütung vom Typ II fast alle Probenspezies unter die Ausschlussgrenze von 16 bar, kann eine nur $7\ \mu\text{m}$ dicke Schicht der entwickelten Beschichtung alle Flaschen einer Probenserie sicher vor den Schädigungen einer 2-minütigen nassen Liniensimulation schützen. Durch den hohen Siliziumanteil und den sehr geringen Kohlenstoffanteil (40 Gew.-%) der Beschichtung erscheint den Projektpartnern ein Recycling der beschichteten Flaschen unkritisch. Legt man die Chemikalienkosten für Kleingebinde zugrunde, beträgt der Materialpreis der Beschichtung ca. 0,15 DM/Flasche. Bei größeren Gebinden kann dies erfahrungsgemäss auf ca. 0,01 bis 0,02 DM reduziert werden. Damit kann festgestellt werden, dass das Forschungsziel in allen Punkten erreicht wurde.

Zinn im Floatglas

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU-Clausthal, Professur für Glas
Prof. Dr. G. H. FRISCHAT

Ziel dieses institutsübergreifenden Projektes war es, industrielle Floatgläser hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit dem Zinnbad der Floatkammer zu analysieren, um die Zinnanomalie zu deuten und Vorschläge zur Vermeidung des Bloom-Effektes zu machen. Dazu war es notwendig, tiefenaufgelöst den Oxidationszustand des Zinns und die Tiefenprofile der an den Transportprozessen beteiligten Elemente zu bestimmen. Für die Wertigkeitsanalysen wurde die Zinn-Mößbauerspektroskopie (CEMS) an schrittweise abgeätzten Proben eingesetzt. Die sich ergänzenden RBS-, SNMS- und ESMA-Untersuchungen lieferten die Tiefenprofile der interessierenden Elemente. Der Einfluss der Zinndiffusion auf die Topographie der Gläser wurde mit der Rasterkraftmikroskopie (AFM) untersucht.

Die Zinnanomalie tritt nur auf, wenn das Glas viel Fe^{3+} enthält. Der Bloom-Effekt lässt sich durch hohe Gehalte an Eisenionen vermeiden. Die visuelle Beeinträchtigung einer Floatglasscheibe mit Bloom lässt sich durch eine nachträgliche Sol-Gel-Beschichtung weitgehend kompensieren.

Es wurde erstmalig das vollständige Zinnprofil mit Nanometertiefenauflösung gemessen. Der Zinnpeak ist stark asymmetrisch, er steigt in der Tiefe von einigen μm sehr stark an und fällt dann über einige μm ab. Die Zinnkonzentration ist in den ersten Nanometern ca. drei- bis viermal höher (ca. 1 At.-%, ca. 7 Ma.-% SnO_2) als in μm -Tiefe (ca. 0,25 At.-%). Es wurden weiterhin erstmalig die Sn^{2+} - und Sn^{4+} -Tiefenprofile unabhängig voneinander gewonnen. Sn^{4+} tritt nur in μm -Tiefe auf. Das Sn^{2+} -Profil zeigt sich als abfallende Funktion und die Summe aus beiden Profilen ergibt den typischen Verlauf mit der Zinnanomalie. Die Topographien von Feuerseite und Badseite der Floatgläser unterscheiden sich kaum voneinander, durch die Zinndiffusion entstehen keine Inhomogenitäten wie Entmischung, Kristallisation oder Blasen. Das Muster des Blooms ist von der Probengeometrie abhängig. Stärker rechteckige Proben weisen zwei verschiedene, senkrecht zueinander stehende Wellenmuster auf.

Die Massebilanz zeigt, dass die Abreicherung der beweglichen Kationen (Fe^{2+} , Na^+ , Ca^{2+}) nicht ausreicht, um die Zinn-Anreicherung zu kompensieren. Es tritt offensichtlich auch Diffusion von Zinn- und Sauerstoffionen in das Glas auf. Der effektive Interdiffusionskoeffizient für Sn^{2+} liegt in der Größenordnung von 10^{-14} cm^2/s für den nm-Bereich und 10^{-10} cm^2/s für den μm -Bereich. Der um vier Größenordnungen kleinere effektive

Interdiffusionskoeffizient von Zinn im oberflächennahen Bereich (< 300 nm) deutet auf einen weiteren Transportmechanismus von Zinn hin. Denkbar ist in diesem Bereich die Diffusion von Sn^0 in das Glas.

Unter der Annahme, dass die Oberfläche der Glasschmelze in der Floatkammer stark reduziert wird und sich deshalb das $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis stark zugunsten von Fe^{2+} verschiebt, lässt sich leicht erklären, dass in den ersten Mikrometern kein Sn^{4+} zu finden ist, weil der Oxidationspartner Fe^{3+} fehlt. Erst wenn genügend Sn^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen vorhanden sind, kann sich Sn^{4+} bilden. In größerer Tiefe ist dann kaum noch Sn^{2+} vorhanden und es entsteht der Sn^{4+} -Peak, wie er auch mit CEMS gefunden wurde.

A. ANHANG: WEITERE FORSCHUNGSTÄTIGKEIT AUF DEM GLASSEKTOR

Die mit der HVG kooperierenden Institute führen neben den von der AiF geförderten Forschungsvorhaben eine Vielzahl weiterer Untersuchungen im Glasbereich durch. Diese Projekte werden zum Teil in enger Zusammenarbeit mit HVG-Mitgliedshütten durchgeführt und die Ergebnisse in den DGG-Fachausschüssen vorgetragen. Um das Bild der Forschungsaktivitäten im Glasbereich zu vervollständigen, sind diese Forschungsvorhaben im folgenden zusammengestellt.

A.1 Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau

Entwicklung eines blei- und bariumfreien Kristallglases mit definierten optischen Eigenschaften und unter besonderer Berücksichtigung der Fertigungsparameter

Fachbereich Werkstofftechnik der Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg
Prof. Dr. A. LENHART

Die meisten der heute handelsüblichen, qualitativ hochwertigen Kristallglasprodukte enthalten Blei- oder Bariumoxid in erheblichen Mengen. Diese zwei Stoffe nehmen im erheblichen Maße positiven Einfluss auf verschiedene Glaseigenschaften wie z. B. die Erhöhung der Brechzahl und die Erniedrigung der Dispersion. Ebenfalls muss erwähnt werden, dass beide Stoffe gesundheitlich bedenklich sind. Hierbei gewinnt z. B. die Bleilässigkeit verschiedener Produkte immer mehr an Gewicht.

Ziel dieser Arbeit ist es, ein blei- und bariumfreies Kristallglas zu entwickeln. Hierbei sollen die optischen Eigenschaften durch die Substitution des Blei- und Bariumoxides durch Titandioxid erreicht werden. Die hierbei durch den Einsatz des Titandioxides hervorgerufene Gelbfärbung des Glases soll geklärt und möglichst reduziert werden.

Die folgenden Eigenschaften werden von dem zu entwickelnden Glas verlangt: Optische Transparenz, geringe Solarisationsempfindlichkeit, definierte Abbé-Zahl, Brechzahl und Viskositätseigenschaften, Säurepolierbarkeit, gute chemische Beständigkeit etc. Die optischen Eigenschaften des Glases werden mit Hilfe von spektroskopischen Messungen (Transmissions-, Farb-, Reflexionsmessung etc.) und dem Einsatz eines Abbé-Refraktometers untersucht. Die Viskositätseigenschaften des entwickelten Glases werden mit Hilfe von Modellrechnungen vorausberechnet, mit einem Rotationsviskosimeter gemessen und optimiert. Am Ende dieser Arbeit soll eine Wannenschmelze des entwickelten Glasversatzes stehen.

„Refraktärpathologie“, Untersuchungen an Feuerfestmaterial nach der Wannenreise

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen
Prof. Dr. R. CONRADT

Unter „Refraktärpathologie“ soll Auswertung der typischen Gefügeveränderungen des Feuerfestmaterials nach einer Wannenreise und ihre Korrelation mit den Betriebsdaten während ihrer Lebensdauer verstanden werden. „Refraktärpathologie“ bedeutet also das Untersuchen und Archivieren wannenspezifischer Merkmale der Feuerfestmaterialien und der Produktion, etwa in einer computerunterstützten Datenbank. Die Lebensdauer einer Glaswanne ist begrenzt durch Korrosion und Verschleiß der Feuerfestmaterialien. Reaktionen zwischen den Werkstoffsystemen Glas und Feuerfestmaterial führen zu voreilem Verschleiß und somit zu Kalt- oder Heißreparaturen. Das Ende einer Wannenreise markiert nicht nur den Startpunkt für den Aufbau einer neuen Glaswanne. Es gibt zugleich für eine begrenzte Frist die Möglichkeit, wertvolle Informationen über das Langzeitverhalten eingesetzter Feuerfestmaterialien zu sammeln. Zusammen mit den Prozessdaten der Produktion liefern Untersuchungen an gealtertem Feuerfestmaterial eine umfassende Charakterisierung der Wannenreise. Die entnommenen Proben werden auf die thermomechanischen Hochtemperatureigenschaften hin untersucht. Direkte Materialvergleiche sind in einem Hochtemperatur-Beobachtungs-ofen möglich.

Die „Refraktärpathologie“ und die Erfassung in der Datenbank charakterisieren Glas- und Werkstoffsysteme.

Identifikations- und Beurteilungskriterien für keramische und metallische Verunreinigungen im Altglas zur Verbesserung der Eigenschaften von Recyclaten

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen
Prof. Dr. R. CONRADT

Wiederverwertetes Altglas ist heute der Hauptrohstofflieferant für die Hohlglasproduktion. Die Recyclingrate liegt über 80% für Altglas (Verpackungsglas). Durch das öffentliche Containersammelsystem gelangen auch Verunreinigungen ins Recyclat. Neben den organischen und metallischen Verunreinigungen sind dies verschiedene Keramiken (KSP: Keramik, Steine, Porzellan). Die Verunreinigungen begrenzen die Altglasqualität durch das Fehlerpotential in Form von Einschlüssen oder Fehlfarben. Die KSP-Problematik ist also einer der Faktoren, der den Anteil des rückführbaren Altglases in den Schmelzprozess begrenzen. Eine Verbesserung des Recyclats Altglas führt zu

einer Optimierung des Glasschmelzprozesses und des Verpackungsgutes Glas in wirtschaftlicher, technischer und ökologischer Hinsicht. Die unmittelbare Steigerung der Prozesssicherheit bei der Verpackungsglasherstellung wird die Glasindustrie motivieren, durch Anpassung des technischen Verhaltens die eingesetzte Altglasmenge weiter zu steigern. Dies setzt auf der Seite der Recycler eine kontinuierliche Verbesserung von Anlagen und Verfahren voraus. Ziel der am GHI durchgeführten Arbeiten ist es, das Verhalten von keramischen und metallischen Verunreinigungen in Behälterglas-schmelzen zu untersuchen. Eine geeignete Charakterisierung des Recyclates liefert aus prozesstechnischer Sicht fundierte Beurteilungskriterien für keramische und metallische Verunreinigungen. Durch Identifikation der Verunreinigungen mit hohem Defektpotential und daraus abgeleitete prozesstechnische Material- und Habitusdaten für Verunreinigungen im Altglas werden Kriterien und Beurteilungsmethoden geliefert, die einerseits durch bereits heute verfügbare Aufbereitungsmaschinen- und Schmelzanlagen erreicht werden müssen, die andererseits Grundlage für deren Weiterentwicklung sind. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der quantitativen Bestimmung der lokalen Auflösungskinetik von Verunreinigungen während der Glasschmelze. Als experimentelle Methoden werden eingesetzt: Visualisierung der Auflösungskinetik einzelner Partikel im Hochtemperaturbeobachtungs-ofen, integrale Auflösungsversuche in gerührten Schmelzen und das Verhalten der Verunreinigungen im Haufwerk Gemenge/Scherben in Tiegelschmelzen. Parallel werden thermochemische und kinetische Berechnungen zu den Experimenten durchgeführt. Aus der lokalen Kinetik lässt sich für jede Stoffart bei gegebenem Partikeldurchmesser und bei gegebener Temperatur der Zeitbedarf für die totale Auflösung, die „Lebenszeit“, ermitteln. Diese ist ein direktes Maß für das Defektpotential der jeweiligen Art von Verunreinigung. Für die so identifizierten Arten werden physikalische und chemische Stoffdaten zusammengestellt, die zur Separation herangezogen werden können.

Thermochemie des Glases und der Glasschmelze

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen
Prof. Dr. R. CONRADT

Voraussetzung für die quantitative Behandlung vieler glastechnischer Probleme ist die Kenntnis thermochemischer Daten. Die heute verfügbaren Datenbestände sind oft lückenhaft und ungenau.

Zur Bestimmung von Glasbildungswärmen (der Enthalpiedifferenz zwischen Glas und kristallinem Referenzzustand), Mischungswärmen (z. B. der Reaktionswärme bei der Gemengeschmelze) einschließlich partieller Wärmen, rein thermischen Wärmen (z.B.

der benötigten Wärmemenge zum reinen Aufheizen von Glas oder Gemengekomponenten bei der Glasschmelze) und zur Untersuchung von thermochemischen Aktivitäten einzelner oxidischer Komponenten in der Glasschmelze stehen am Institut für Gesteinshüttenkunde sowohl kalorische als auch elektrochemische Messmethoden zur Verfügung.

Bezüglich der kalorischen Methoden werden die isotherme Lösungskalorimetrie in oxidischen Schmelzen bis 1000°C und die ebenfalls isotherme Hochtemperaturkalorimetrie nach dem umgekehrten Einwurfverfahren bis 1500 °C eingesetzt. Mittels dynamischer Kalorimetrie bis 1400 °C werden Untersuchungen des Glasübergangs mit einer Bestimmung der wichtigen Schlüsselgröße ΔC_p (der Differenz zwischen der Wärmekapazität der unterkühlten Glasschmelze und des Glases) ermöglicht.

Zur Bestimmung der chemischen Aktivitäten als Grundlage jedes Korrosions- und Emissionsvorganges stehen diverse Messzellen mit ionenselektiven Feststoffelektrolyten (z.B. für Sauerstoff, Natrium, Silber oder Kalzium) in Ofeneinrichtungen bis zu einer Temperatur von 1250°C zur Verfügung; hier wird über eine hochohmige Messung der EMK an galvanischen Zellen eine Bestimmung der Aktivität in Schmelzen ermöglicht.

New Industrial Furnaces of Higher Thermal Efficiency through Intensification of Heat Transfer From Flames (EU-Vorhaben Nr.: JOE3-CT97-0083)

Lehrstuhl für Energieanlagen und Energieprozesstechnik der Ruhr-Universität Bochum
Prof. Dr.-Ing. V. SCHERER

Das im Rahmen dieses gemeinschaftlichen europäischen Forschungsprojektes gesteckte Ziel war die Intensivierung des Wärmeübergangs in Hochtemperaturfeuerungen. Als typisches Einsatzgebiet wurde der Glasherstellungsprozess gewählt. Besonderes Augenmerk wurde auf die Interaktion zwischen der Beladung eines Ofenraumes und der Flamme (Form, Ausdehnung, Temperatur, etc.) gelegt, um durch Optimierung der Verbrennung und des Wärmetransports eine Reduzierung des Bauvolumens und der Wärmeverluste zu erreichen. Dabei sollten die Emissionen, insbesondere Stickoxide und Kohlendioxid, und damit die Menge an einzusetzender Primärenergie gesenkt werden.

Da sich die Wärmeübertragung durch Strahlung nur durch eine Anhebung der mittleren Rauchgastemperatur steigern lässt, was zur vermehrten Bildung von thermischem NO_x führt, existiert die Forderung nach einer Vergleichmäßigung der Feuerraumtemperaturen und einem Abbau der lokalen Temperaturspitzen. Deshalb bietet die Intensivierung

der Wärmeflüsse in Verbindung mit Low-NO_x-Brennertechnologien eine Möglichkeit zur weiteren Steigerung der Effizienz bei solchen Hochtemperaturprozessen. Die andere Möglichkeit zur Intensivierung der Wärmeübertragung stellt die Steigerung des konvektiven Anteils im Vergleich zur Strahlung dar. Hierzu wurden lokale konvektive Wärmeübergangskoeffizienten experimentell an einem kalten, isothermen Modell einer Laborbrennkammer des Gas Wärme Instituts (GWI) bestimmt.

Ein weiterer Bestandteil der Arbeiten war die Erweiterung und Überprüfung des am LEAT entwickelten CFD-Codes LORA hinsichtlich der konvektiven Wärmeübertragung an die Wände. Hierzu dienten die experimentell bestimmten Wärmeübergangskoeffizienten sowie Daten von Wärmeflussmessungen an der Laborbrennkammer des GWI. Hier konnte eine gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte für die Wärmeübertragung durch Strahlung und Konvektion erzielt werden. Anschließend wurden mit dem weiterentwickelten mathematischen Modell Parameterstudien der Verbrennungs- und Wärmeübertragungsvorgänge am Beispiel der Laborbrennkammer des GWI durchgeführt. Hierbei wurden Informationen über das optimale Design sowie optimierte Betriebsbedingungen für die Low-NO_x-Brennertechnologie gewonnen. Als Ergebnis wurde festgestellt, dass die flammenlose Oxidation großes Potential für eine Intensivierung der Wärmeübertragung bei gleichzeitiger Absenkung der Stickoxidemissionen besitzt.

Glasbildung aus Schmelzen

Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien - Glaswerkstoffe der TU Berlin
Prof. Dr. H.-J. HOFFMANN

Hinreichend große Kühlgeschwindigkeit ist eine notwendige Voraussetzung zur Bildung von Glas aus Schmelzen. Aus der Literatur sind weitere Regeln bekannt, wann Glasbildung begünstigt sein soll. Leider hat keine dieser Regeln allgemeine Gültigkeit. Es wurde deshalb nach weiteren Kriterien gesucht, die bei der Glasbildung durch Kühlen von Schmelzen generell erfüllt sein müssen. Heute ist bekannt, dass gerichtete Bindungen mit hinreichender Stärke vorhanden sein müssen. Um ein allgemeines Kriterium zu erhalten, wurde kürzlich die Breite des notwendigen Unterkühlungsintervalls ΔT , in dem Kristallisation vermieden werden muss, untersucht. Das Mindestintervall der notwendigen Unterkühlung bezogen auf die Schmelztemperatur T_m ergibt sich zu $\Delta T/T_m = \Delta H_m/[T_m(2C_{PL}-C_{PS})] = \Delta S_m/(2C_{PL}-C_{PS}) \approx \Delta S_m/C_{PL}$ mit der Schmelzenthalpie ΔH_m , der Schmelzentropie ΔS_m und den spezifischen molaren Wärmekapazitäten $C_{PL/S}$ der Schmelze (Index "L") und des Kristalls (Index "S") bei konstantem Druck. An Hand dieses Kriteriums wurden die Elemente des Periodensystems und eine Reihe von

stoichiometrischen Verbindungen, bei denen die notwendigen Daten bekannt sind, auf mögliche begünstigte Glasbildung durch Kühlung von Schmelzen geprüft. In allen bisher bekannten Fällen ist dieses Kriterium erfüllt. Insbesondere ergibt sich zwanglos, dass P, S und BeF_2 Gläser bilden können, wohingegen Si und Al_2O_3 aus der Schmelze keine Gläser oder im günstigsten Fall nur bei überaus großer Kühlgeschwindigkeit bilden. Auch die Bildung von metallischen Gläsern kann an Hand dieses Kriteriums verstanden werden.

Strahlungstransport in zweiphasigen dielektrischen Medien

Institut für Werkstoffwissenschaften und -technologien - Glaswerkstoffe der TU Berlin
Prof. Dr. H.-J. HOFFMANN

Es wurde der Reflexionsquerschnitt von dielektrischen Kugeln in Abhängigkeit vom relativen Brechzahlunterschied $|\Delta n|$ zu einem umgebenden dielektrischen Medium berechnet. Eine Schmelze mit Blasen kann durch solch ein System beschrieben werden. Für kleine Brechzahlunterschiede $|\Delta n| \ll 1$ steigt der Reflexionsquerschnitt näherungsweise proportional zu $|\Delta n|^2$. Reflexion in Vorwärtsrichtung ist in diesem Fall vorherrschend. Falls die Brechzahl des umgebenden Mediums größer ist als die der Kugeln, kommt es zu Totalreflexion. Für gleiches $|\Delta n|$ ist der Reflexionsquerschnitt dann etwa um einen Faktor 4 größer als im umgekehrten Fall, wenn die Brechzahl der Kugeln größer als die des umgebenden Mediums ist. Der Bereich des Kugelquerschnitts, in dem Totalreflexion auftritt, nimmt mit zunehmender relativer Brechzahldifferenz zu.

Für große Brechzahlunterschiede $|\Delta n| \gg 1$ geht der Reflexionsquerschnitt gegen den geometrischen Querschnitt πr^2 der Kugeln (r Radius der Kugeln) und Reflexion in Rückstrahlrichtung dominiert. Dies ist unabhängig davon, ob die Brechzahl des umgebenden Mediums größer als die der Kugeln ist oder umgekehrt.

Für Schmelzen mit Gasblasen ist der Übergangsbereich $|\Delta n| \approx 0.5$ von Bedeutung. Bereits bei diesem Brechzahlunterschied ist infolge der Totalreflexion der Reflexionskoeffizient nahezu so groß wie der geometrische Querschnitt der Kugeln. Hieraus folgt, dass Energieübertragung durch Strahlung innerhalb der Schmelze schon durch wenige, dicht nebeneinanderliegende Gasblasen stark behindert ist. Auch für dünne Lagen von Schaum oder Gemenge auf der Schmelze trifft diese Aussage zu und muss in Simulationsrechnungen berücksichtigt werden.

A.2 Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle

Simulation des dreidimensionalen viskoelastischen Verhaltens von Glas durch das Finite-Elemente-Programm ABAQUS

Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien - Glaswerkstoffe der TU Berlin
Prof. Dr. H.-J. HOFFMANN

Auch bei eindimensionaler Belastung treten bei Festkörpern dreidimensionale Deformationen auf. Bei viskosen und viskoelastischen Materialien kommt es unter Belastung zu bleibenden Formänderungen. Für Anwendungen sind zwei Ideal-Grenzfälle von Interesse: Im ersten Grenzfall wird eine mechanische Spannung vorgegeben und die Deformation wird als Funktion der Zeit berechnet, im zweiten Grenzfall wird eine Soll-Deformation vorgegeben und die benötigte Spannung wird als Funktion der Zeit berechnet. In beiden Fällen gibt es Relaxationsvorgänge entweder der Spannung oder der Deformation. Bei der Deformation wird infolge der Viskosität Entropie erzeugt, was zu lokalen Temperaturänderungen in der deformierten Probe führt. Weiterhin ist die Viskosität bei sehr hohen Belastungen durchaus von der Spannung bzw. der Verformungsgeschwindigkeit abhängig. Auf Grund dieser Einflüsse ist eine Beschreibung der Deformation viskoelastischer Körper durch geschlossene Formeln nicht mehr möglich. Mit Hilfe des Finite-Elemente-Programms ABAQUS kann die lokale Spannungsverteilung und die Deformation als Funktion der Zeit und damit der komplette Relaxationsvorgang numerisch berechnet werden. Dies ist wichtig, um die benötigten Kräfte, den Zeitbedarf und die zu erwartenden Abweichungen bei der Formgebung von Glasschmelzen zu berechnen.

Im laufenden Forschungsvorhaben sollen die Spannungsverteilung (Gesamtkräfte bis maximal 100 kN) und die Deformation in Abhängigkeit von der Zeit für einfache Probekörper (Quader und Zylinder) aus Kieselglas simuliert und anschließend durch Experimente überprüft werden. Die Änderung der äußeren Form soll durch eine CCD-Kamera optisch gemessen werden. Ziel dabei ist, die viskoelastischen Konstanten in Abhängigkeit von der mechanischen Spannung und der Temperatur zu bestimmen. In den Probekörpern entstehen dabei auch optische Anisotropien, deren Aufbau und Abbau ebenfalls optisch mit Hilfe eines polarisierenden Messaufbaus untersucht werden soll.

Politur optischer Gläser

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen

Prof. Dr. R. CONRADT

Die Wirtschaftlichkeit des Polierprozesses wurde bisher vor allem durch eine Optimierung mechanischer Parameter verbessert. Die am Lehrstuhl durchgeführten Arbeiten zielen auf eine Optimierung der chemischen Parameter ab. Bei der Untersuchung der Wirkmechanismen werden als chemische Einflüsse besonders die chemische Beständigkeit der Gläser und die Oberflächenzone der Gläser in Betracht gezogen. Die Zusammensetzung der Polierflüssigkeit wird ebenso untersucht wie feste Phasen (Polierkorn, Abrieb, Präzipitate) in der Poliersuspension oder das Löslichkeitsverhalten sowie die kolloidchemische Stabilität der Polierlösung. Um die Mechanismen in den verschiedenen Systembereichen der Politur besser erfassen zu können, werden Korrosionsexperimente (Politur unter Variation der Chemie der Polierlösung nach festgelegter Testmatrix) sowie Untersuchungen zur Oberflächenchemie des Glases (Charakterisierung des Oberflächenzustandes: ^{15}N -NRA, interferometrisch, XPS und SNMS) und des Poliermittels (AAS, HPLC, Potentiometrie) durchgeführt.

Nichtoxidische Einschlüsse in Gläsern

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Frau Prof. Dr. D. STACHEL

Nichtoxidische Einschlüsse sind in Behältergläsern häufig, vor allem elementares Silicium, Nickelsulfide und sogenannte "metallische" Einschlüsse. In der letzten Zeit konzentrieren sich die Untersuchungen auf die metallischen Einschlüsse, nachdem die Entstehungsursachen der Siliciumsteinchen sowie deren Auflösungsmechanismus im Prinzip aufgeklärt sind, ebenso wie der prinzipielle Entstehungsprozess der Nickelsulfide. Für das Auftreten dieser Arten von Einschlüssen wird hauptsächlich die Feinstkornfraktion der aufbereiteten Scherben verantwortlich gemacht. Dort überschreiten die Verunreinigungen nicht selten das Zehn- bis Hundertfache der zulässigen Werte. Hierzu kommen weitere Quellen, wie die Rohstoffe selbst ("Mikromineralien"), Filterstäube und weitere Zuschlagstoffe, vor allem im Zusammenhang mit reduzierenden Spezies, wie Kohlenstoff.

Die metallischen Einschlüsse sind im wesentlichen zwei Gruppen zuzuordnen: Magnetische und nicht-magnetische Einschlüsse. Die Zusammensetzung der nicht-magnetischen Einschlüsse zeigt sehr häufig hohe Gehalte an Blei bzw. Kupfer, meist in Verbin-

dung mit den jeweiligen sulfidischen Verbindungen. Das Gefüge kann je nach anteiliger Menge Metall bzw. Sulfid mikroheterogen sein. Mitunter sind auch andere Metalle/Metallsulfide beteiligt, wie z. B. Nickel/Nickelsulfide und Eisen/Eisensulfide. Die Einschlüsse mit hohen Sulfidanteilen haben eine typische Form: Elliptisch mit strukturierter Oberfläche in Form von blasigen Ausstülpungen. Diese Einschlüsse haben meist einen größeren inneren Hohlraum und heterogenes Gefüge. Nicht-magnetische Einschlüsse innerhalb größerer Blasen lassen manchmal ihre Vorgeschichte in der Glasschmelze nachvollziehen. Sie bestehen häufig aus einer eisensulfidischen Phase und einer metallisch hoch bleihaltigen Phase. Offensichtlich ist der ehemals höhere eisensulfidhaltige Einschluss partiell oxidiert worden, wobei das "Eisen" oxidativ im Glas gelöst wurde, der "Schwefel" wurde zu SO_2 oxidiert und zurück bleibt als schlecht oxidierbare Spezies das metallische Blei. Ist dieser Prozess weit vorangeschritten, wird der Bleigehalt relativ zum Eisensulfidgehalt größer und der Einschluss wandelt sich von einem ehemals eventuell magnetischen in einen nicht-magnetischen um. Magnetische Einschlüsse müssen nicht zwangsläufig aus "Eisen" in metallischer Form bestehen. Sie besitzen meist mehrphasige Gefüge, wobei eine Phase in der Regel "Eisensulfid" ist. Die anderen Phasen sind teils metallisch, teils sulfidisch zusammengesetzt. Die relative Menge an magnetischen Phasen entscheidet über das magnetische Verhalten des gesamten Einschlusses.

Endmaßnahe Formgebung von Gläsern über die Sinterung von Nanoteilchen

Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik der
Universität des Saarlandes, Saarbrücken
Prof. Dr. R. CLASEN

Das Sintern von Formkörpern aus nanoskaligen Glaspulvern bietet neue Möglichkeiten zur Herstellung von Gläsern, weil die maximale Prozesstemperatur im Vergleich zu der traditionellen Schmelztechnik deutlich herabgesetzt werden kann. Nanoskalige Glaspartikel werden benötigt, wenn ein Grünkörper unterhalb der Kristallisationstemperatur vollständig zu einem transparenten Glaskörper verdichtet werden soll. Hierzu wurden die Formgebungsverfahren aus der Keramik mit der Technologie zur Herstellung von hochreinen Lichtleitfasern kombiniert. Ziel der Untersuchungen war es zunächst, Formteile aus hochschmelzendem und hochreinem Kieselglas endmaßnah mit hoher Oberflächengüte herzustellen, die über die konventionelle Heißformgebung nur schwer darstellbar sind oder eine aufwendige mechanische Nachbearbeitung (z. B. Sägen, Schleifen, Polieren) erfordern. Hinzu gekommen sind die Mikrostrukturierung, die für die Mikrosystemtechnik von großem Interesse ist. Durch die Erweiterung des Verfahrens auf nanoskalige Mehrkomponentengläser kann die Prozesstemperatur

weiter abgesenkt und für Beschichtungen der thermische Ausdehnungskoeffizient besser an Standardgläser angepasst werden.

Als Ausgangsmaterial wurde vorrangig die kommerziell erhältliche pyrogene Kieselsäure Aerosil OX50 (Teilchen-Ø 10 –100 nm) von Degussa eingesetzt, die optimale Ergebnisse bezüglich Preis, Reinheit, Dispergierbarkeit und Füllgrad in den Suspensionen ermöglichte. Die geringe lineare Trockenschrumpfung von weniger als 10 % konnte durch Zugabe etwas größerer Teilchen nochmals deutlich reduziert werden. So war es auch unproblematisch, große Formkörper (Ø > 100 mm, Länge > 1000 mm) mit Gesamtschrumpfungen (Trocknung und Sinterung) von < 4 % herzustellen. Die Formkörper aus den pyrogenen Kieselglaspulvern konnten nach verschiedenen Verfahren hergestellt werden. Eine sehr einfache Technik ist der Koagulationsprozess (kolloidale Gelbildung), bei dem die thixotropen Eigenschaften einer wässrigen Aerosil OX50-Suspension durch Zugabe von NH₄F erhöht werden. Sehr aussichtsreich ist ein Verfahren von unserem Kooperationspartner Bell Labs, Lucent Technologies (USA), bei dem eine höhere Grünfestigkeit durch Binderzugabe erzielt wird. Diese Proben müssen zusätzlich nach der Trocknung 4 h bei 500 °C ausgeheizt werden, um den Binder zu entfernen. Ferner ist die elektrophoretische Abscheidung aus wässrigen Suspensionen ein Verfahren, mit dem insbesondere mit Nanoteilchen sehr hohe Abscheideraten erzielt werden können.

Die in diesen Verfahren hergestellten Proben hatten eine relative Gründichte von ca. 40-50 % mit dem Ausgangsmaterial Aerosil OX 50, bei Optimierung der Pulverzusammensetzung sogar bis 90 %. Diese Formkörper konnten im Zonensinterofen mit 10 mm/min bei 1300 bis 1550 °C transparent gesintert werden. Neben Platten, Stäben und Rohren wurden Teile mit komplexen Formen und oberflächenstrukturierte Formteile hergestellt.

Vergleich der Eigenschaften silanterminierter Dichtstoffe

Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik Kaiserslautern
Prof. Dr.-Ing. W. BROCKMANN

An Glasfassaden dienen Fugen dem Ausgleich von Bewegungen zwischen einzelnen Elementen, die hauptsächlich durch Wärmedehnungen, Setzvorgänge oder Windlasten verursacht werden. Diese Fugen werden in der Regel durch Dichtstoffe verschlossen. Neben der Abdichtfunktion müssen diese Stoffe in der Lage sein, die Bewegungen einer fachgerecht gestalteten Fuge durch elastische Verformung aufzunehmen. Als

Basispolymere für die Herstellung von Dichtstoffen dienen hauptsächlich Butylkautschuk, Polysulfid, Polyurethan, Acrylat sowie Silikon.

Neben diesen Dichtstoffen werden seit einigen Jahren Systeme mit Vernetzungsmechanismen, die dem der Silikone ähneln, entwickelt oder wurden bereits auf den Markt gebracht. Dazu gehören die silanterminierten Polyoxypropylene und die silanterminierten Polyurethane. Silanterminierte Polyoxypropylene, auch unter den Namen MS-Polymer (Modified Silicone) bekannt, wurden in den 70er Jahren in Japan entwickelt und haben sich aufgrund ihrer guten Witterungs- und Alterungsbeständigkeit für die Abdichtung von Fassaden gut bewährt. In Europa werden erst in den letzten Jahren verstärkt Systeme auf dieser Basis angeboten. Silanterminierte Polyurethane bieten eine Alternative zu den über Isocyanatreaktionen vernetzenden Systemen, da beim Anwender keine Isocyanate frei werden.

Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde die Haftung der Dichtstoffe an Glassubstraten, ihr Schubspannungs-Gleitungsverhalten im Zugscherversuch sowie die dynamisch-mechanischen Eigenschaften ermittelt und einander gegenübergestellt. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengefasst.

Silikone:

- Durch Wasseraufnahme ändert sich das Schubspannungs-Gleitungsverhalten bei Raumtemperatur nur geringfügig.
- Wasserlagerung bewirkt keine Änderung des mechanischen Verhaltens bei niedrigen Temperaturen.
- Nach Wasserlagerung (4 Wochen, 40°C) versagen die Proben adhäsiv.
- Nach Trocknung erholt sich der Verbund teilweise wieder, das Bruchbild bleibt aber adhäsiv.

MS-Polymere:

- Durch Wasseraufnahme ändert sich das Schubspannungs-Gleitungsverhalten bei Raumtemperatur nur geringfügig.
- Die Wasseraufnahme führt bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt zu einer Erhöhung des Schubmoduls.
- Nach Wasserlagerung führt die Schädigung der Grenzfläche zu einem Mischbruch der Klebung.

- Trocknung führt zu einem starken Anstieg von Zugscherfestigkeit und Schubmodul. Das Bruchbild wird wieder kohäsiv.

Silanterminierte Polyurethane:

- Durch Wasseraufnahme ändert sich das Schubspannungs-Gleitungsverhalten bei Raumtemperatur nur geringfügig.
- Die Wasseraufnahme führt bei Temperaturen unter dem Gefrierpunkt zu einer Erhöhung des Schubmoduls.
- Wasserlagerung führt zu einer starken Schädigung der Grenzfläche. Der Bruch erfolgt adhäsiv, der Dichtstofffilm lässt sich von der Substratoberfläche abziehen.
- Trocknung führt zu einer weitgehenden Erholung des Verbundes. Der Bruch erfolgt grenzschichtnah kohäsiv.

Weitere Ergebnisse dieser Untersuchung sowie Ergebnisse zu anderen Untersuchungen der Arbeitsgruppe finden sich im Internet unter <http://www.awok.de/>.

Wechselwirkung zwischen Zinnschmelze und Floatglas

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas
Prof. Dr. G. H. FRISCHAT

Flachglas wird heute fast ausschließlich nach dem Floatverfahren hergestellt. Hier wird die Glasschmelze mit ca. 1000 °C auf eine metallische Zinnschmelze ausgegossen und breitet sich zu einem gleichmäßigen Band aus. Durch die Feuerpolitur (Oberseite) und die Auflage auf einer Flüssigkeit (Zinnschmelze) kommt es zu Unterschieden zwischen beiden Seiten des Glases (Feuerseite/Zinnbadseite). Zinn diffundiert in Form von Sn^{2+} aus der Zinnschmelze ins Glas (Zinnbadseite). Die Sn^{2+} -Ionen können bei thermischer Weiterverarbeitung des Glases (Biegen, Beschichten) zu Sn^{4+} -Ionen aufoxidiert werden. Dadurch ändert sich der thermische Ausdehnungskoeffizient, die Oberfläche wird wellig und erscheint milchig trübe. Diese unerwünschte und unkontrollierte Erscheinung wird Bloom-Effekt genannt.

Des Weiteren zeigt das Zinn-Tiefenprofil bei einigen Floatgläsern eine charakteristische Anreicherung, die sich als Zinn-Peak (Zinnanomalie) in einigen Mikrometern Tiefe mit steil abfallendem Profilverlauf äußert. Im Gegensatz dazu zeigt die Feuerseite diese Erscheinungen nicht.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Alkali-Erdalkali-Silicat-Floatgläser und Borosilicat-Floatgläser mit variierendem Eisenoxid- und Sulfatgehalt oberflächenanalytisch in zwei Tiefenbereichen untersucht. Zur Aufklärung der Ursache der Zinnanomalie, der dabei ablaufenden Reaktionsmechanismen und Transportprozesse der beteiligten Elemente im Nanometer- und Mikrometerbereich werden Tiefenprofile mittels Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie, Elektronenstrahlmikroanalyse und Rutherford-Rückstreuungsspektrometrie aufgenommen. Die Zinn-Tiefenprofile im Mikrometerbereich unterscheiden sich je nach Eisenoxidgehalt des Glases in ihrer Profilgestalt, in den Werten maximaler Zinnkonzentration und -eindringtiefe. Die Zinnanreicherung an der Feuerseite liegt im ppm-Bereich. Im Nanometerbereich weisen alle untersuchten Gläser eine starke Zinnanreicherung bis in eine Tiefe von ca. 300 nm auf. Die relativ eisenoxidarmen Gläser zeigen eine bis zu viermal höhere Zinnkonzentration nahe der Oberfläche als im Glasinneren. An der Feuerseite der Gläser kann ähnlich wie im Mikrometerbereich eine hohe Schwefelkonzentration nachgewiesen werden. Auf der Grundlage dieser Daten wird die Massebilanz der Elemente Zinn, Eisen und Schwefel sowie der Kationen im Nanometer- bzw. Mikrometerbereich aufgestellt und geklärt, welche Elemente am Interdiffusions- bzw. Diffusionsprozess beteiligt sind. Die Ermittlung von kinetischen Parametern für den Interdiffusionsprozess Sn^{2+} - Fe^{2+} erfolgt auf der Grundlage der Lösung des Fick'schen Gesetzes mit einer Fehlerfunktion. Dadurch können effektive Diffusionskoeffizienten im Nanometer- und Mikrometerbereich ermittelt werden.

Trocknen von Natriumsilicatlösungen

Institut für Werkstoffwissenschaften – Anorganisch Nichtmetallische Werkstoffe der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Prof. Dr.-Ing. H. ROGGENDORF

Natriumsilicatlösungen werden durch Auflösen binärer Natriumsilicatgläser hergestellt. Sie sind in vielen Fällen Ausgangsmaterial für die Synthese silicatischer Materialien. In einigen Fällen ist das Trocknen der Lösungen ein wichtiger Prozessschritt der Materialsynthese. Beim Trocknen von wässrigen Alkalisilicatlösungen bei Temperaturen $< 150\text{ °C}$ entstehen feste röntgenamorphe Materialien, die noch beträchtliche H_2O -Gehalte haben.

Die beim Trocknen ablaufenden Vorgänge werden mittels IR-Spektroskopie, Verfahren der Thermoanalyse (Dynamische Differenzkalorimetrie, modulierte Thermoanalyse, Heitzschmikroskopie), Kleinwinkelstreuung, ^{29}Si -NMR-Spektroskopie, Elektronenmikroskopie und Atomkraft-Mikroskopie untersucht. Die Elektronenmikroskopie erlaubt die Unterscheidung einer Primärstruktur (homogen bzw. Strukturgrößen unterhalb der

bisherigen Nachweisgrenzen) und einer Sekundärstruktur im 50 nm-Bereich. Nach längerem Trocknen verschwindet die Sekundärstruktur.

An Materialien, die nur noch die Primärstruktur zeigen, können Änderungen der Wärmekapazität nachgewiesen werden, wie sie für einen Glasübergang typisch sind. Damit können diese Materialien als Gläser angesehen werden. Bei höheren Temperaturen wird ein weiterer Übergang beobachtet, der eher als reversibler Sol-Gel-Übergang diskutiert werden muss.

A.3 Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern

Chemische Beständigkeit von Glas

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen
Prof. Dr. R. CONRADT

Ein Forschungsschwerpunkt am Institut für Gesteinshüttenkunde befasst sich mit dem Thema der chemischen Beständigkeit von Glas im Kontakt mit wässrigen Lösungen. Neben der Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit multikomponentiger Glasfamilien (CMAS, NABS, KPS, NACS) wird besonders die Spezifikation der wässrigen Lösung betrachtet und der Einfluss von komplexen organischen Medien (Polycarbonsäuren etc.) miteinbezogen. Die Wechselwirkung zwischen Spülmittel und typischen Haushaltsgläsern sowie der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Korrosionsbeständigkeit technischer Gläser (Mineralfasern, hochresistente Gläser, optische Gläser) sind weitere Beispiele für Untersuchungen am GHI. Begleitend zu den Projekten wird ein computergestütztes Modell zur Berechnung des Korrosionsverhaltens von Gläsern ständig mit den experimentellen Daten verglichen, verbessert und erweitert.

Experimentelle Bestimmung thermochemischer Daten und Eigenschaftsmodellierungen komplexer Silicatsysteme

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen
Prof. Dr. R. CONRADT

Das Ziel der Untersuchung ist eine quantitative thermochemische Beschreibung des Vierstoffsystems $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (silicatischer Bereich) in den Zuständen Gleichgewichtsschmelze, unterkühlte Schmelze und Glas. Die Ergebnisse sollen eine wesentliche Lücke in einem - für kristalline Systeme einerseits und für Flüssigkeiten oberhalb des Liquidus andererseits - bereits umfangreichen Datenbestand schließen helfen. Sie

unterstützen wesentlich die Modellierung von Vorgängen in metastabil unterkühlten, eingefrorenen und teilkristallinen Silicatschmelzen und lassen sich auch für glastechnologische Fragestellungen ausnutzen. Es wird ein Modell entwickelt, das geeignet ist, integrale und partielle thermochemische Größen vielkomponentiger Systeme auf dem Weg eines einfachen Algorithmus präzise vorherzusagen.

Gegenstand des Projektes ist die experimentelle und theoretische Untersuchung ausgewählter Zusammensetzungen aus dem Vierstoffsystem entsprechend zwei binären und vier quaternären invarianten Punkten. Experimentell werden CaO-Aktivitäten, Mischungswärmen und Glasbildungswärmen bestimmt.

Die Aktivitäten des CaO werden aus EMK-Messungen an galvanischen Zellen mit einem Feststoffelektrolyten berechnet. Zur erfolgreichen Messung ist die reproduzierbare Herstellung eines Feststoffelektrolyten vom Typ Ca- β -Al₂O₃ notwendig. Dieser wird aus kommerziell erhältlichem Na- β -Al₂O₃ über ein zweistufiges Austauschverfahren hergestellt.

Die Mischungswärmen unterkühlter Schmelzen werden durch Lösungskalorimetrie bestimmt. Die Mischungswärme H^{MIX} erschließt die integralen thermochemischen Größen des Stoffsystems.

Schmelzen der verschiedenen Zusammensetzungen werden für $P = 1$ bar und $P \geq 1$ kbar in den Glaszustand überführt. Mittels Scanning-Kalorimetrie wird der Sprung Δc_p der Wärmekapazität im Glasübergang beim Aufheizen gemessen. Der Wert Δc_p erschließt im Vergleich mit den Gleichgewichtszuständen die Glasbildungsenthalpie H_{vit} .

Voltammetrie in Glasschmelzen

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Mit Hilfe voltammetrischer Methoden lassen sich die Thermodynamik von Redoxgleichgewichten in Glasschmelzen bestimmen. Daneben können Diffusionskoeffizienten sowie die Gesamtkonzentration der jeweiligen polyvalenten Elemente bestimmt werden.

Die angewandte Methode ist die Square-Wave-Voltammetrie, eine schnelle voltammetrische Pulsmethode, als Arbeitselektrode wird ein Platindraht und als

Referenzelektrode eine ZrO_2 -Sonde eingesetzt. Der gesamte Verlauf der Stromspannungskurve wird rechnerisch simuliert, wobei ein gewisser, auf der Zersetzung der Glasschmelze zurückzuführender Grundstrom berücksichtigt wird. Bezüglich der Thermodynamik und Diffusion polyvalenter Elemente stehen derzeit folgende Arbeiten im Vordergrund:

- Thermodynamik und Diffusion von Eisen in Schmelzen unterschiedlichster Zusammensetzung (Silicat, Borat, Borosilicat und Phosphat) und der Einfluss einzelner Glaskomponenten. Hierbei wird die Glaszusammensetzung systematisch variiert und beispielsweise der Einfluss von der Alkali-, Calcium-, Magnesium- und Aluminiumkonzentration erfasst. Für bestimmte Zusammensetzungsbereiche kann mittlerweile die Thermodynamik des Redoxgleichgewichts mit Hilfe empirischer Gleichungen aus der Zusammensetzung errechnet werden. Aus der Abhängigkeit von Diffusion und Thermodynamik von der Zusammensetzung können zudem Aussagen zum Einbau von Eisen in die Schmelze gemacht werden. Gegenwärtig werden verstärkt hoch aluminiumhaltige alkalifreie bzw. -arme Schmelzen untersucht.
- Thermodynamik und Diffusion verschiedenster polyvalenter Elemente in binären Natron-Silicatschmelzen und Alumosilicatschmelzen. Hierbei werden auch Schmelzen niedrigen Alkaligehalts, d. h. niedriger Leitfähigkeit betrachtet.

Daneben werden Untersuchungen durchgeführt, die die quantitative voltammetrische Erfassbarkeit polyvalenter Elemente zum Ziel haben. Hierbei stehen Kalk-Natron-Silicatschmelzen und als polyvalente Elemente Eisen, Schwefel und Chrom im Vordergrund. Mit Hilfe einer etwas modifizierten Methode können mittlerweile kleine Mengen an Eisen neben höheren Sulfatkonzentrationen, wie sie in Weißgläsern vorliegen, bestimmt werden. Die erhaltenen Messkurven werden rechnerisch simuliert. Hierdurch kann die Erfassungsgrenze weiter abgesenkt werden. Gegenwärtig wird eine einfache, kostengünstige industriell einsetzbare Messanlage entworfen.

Spektroskopische Methoden zur Bestimmung polyvalenter Ionen in Gläsern

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Das Vorhandensein von polyvalenten Ionen im ppm-Bereich ist in allen Gläsern nahezu unvermeidbar. Die Ursache liegt in den verwendeten Rohstoffen und im technologischen Prozess.

Die polyvalenten Ionen beeinflussen hauptsächlich die optischen Eigenschaften der Gläser, z. B. die Transmission und Lumineszenz. Es wurde und wird die Wirkung verschiedener polyvalenter Ionen in ihren unterschiedlichen Wertigkeitsstufen untersucht und ihre möglichen Absorptions- und Lumineszenzübergänge in verschiedenen Glas-systemen ermittelt. Damit soll auch eine Art von Katalog erstellt werden, der eine schnelle, zerstörungsfreie Analyse polyvalenter Ionen in Gläsern mit spektroskopischen Methoden zur Absorption und Lumineszenz erlaubt.

Die Konzentration der einzelnen polyvalenten Ionen lag zunächst im ppm Bereich (0,5 bis 500) und wurde inzwischen auf den Masseprozent-Bereich ausgedehnt. Die Untersuchungen beziehen sich bisher auf die Ionen folgender Elemente: Fe, Cu, Pb, Ni, Co, Pt, Ti, Bi, Sn, Mo, W, Zr, Sb, Nb und V.

Es wird eine möglichst komplexe Betrachtung angestrebt, indem die Absorptions- und Lumineszenzspektroskopie mit anderen Methoden, z. B. der Voltammetrie in Schmelzen, Mößbauer, ESR, ICP, AAS und Nasschemie, kombiniert wird.

Bisher wurden Fluorid-Phosphat-, Phosphat-, Alkalisilicat-, Alumosilicat- und Borosilicatgläser als Wirtsmaterialien untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf dem Vergleich von verschiedenen Modellgläsern mit sehr unterschiedlichen Viskositäten, Schmelztemperaturen und Basizitäten, mit praxisrelevanten alkalifreien Alumosilicatgläsern mit $T_g > 800$ °C. Durch eine spezielle Schmelzanlage konnte auch der Hochtemperaturbereich bis 2000 °C einbezogen werden. So wurden neue Erkenntnisse über das Redoxverhalten von Eisen, Chrom, Vanadium, Titan, Zinn und Antimon gewonnen.

UV-Strahlungsdefekte und deren Vorläufer in Gläsern mit hoher DUV-Transmission

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Es wird davon ausgegangen, dass im High-Tech-Bereich Licht in Form von Photonen in zunehmendem Maße die Rolle der Elektronen übernehmen wird, d. h. die Mikroelektronik von der Photonik abgelöst werden wird. Damit gewinnt auch die Wechselwirkung von Photonen mit optischen Materialien zunehmend an Bedeutung. Gläser spielen dabei eine bedeutende Rolle. Reine SiO₂-, Fluorid-, Phosphat- und Fluorid-Phosphatgläser sind im UV-Spektralbereich (< 300 nm) transparent und können für UV-Optiken verwendet werden.

UV-Photonen besitzen hohe Energien und können durch Einwirkung auf die Materialien in ihnen Veränderungen hervorrufen, die sich oft erst im Langzeiteffekt bemerkbar machen. Anorganische Materialien sind aufgrund ihrer hohen Bindungsstärken gegenüber UV-Strahlung sehr viel resistenter als organische. Bei Einwirkung von UV-Strahlung hoher Energiedichten werden die Außenelektronen angeregt und es kommt zu komplizierten Photoreaktionen, die zur Strahlungsdefektbildung führen und sich optisch in Form von Absorptionsänderungen (z. B. Färbung) bemerkbar machen, über die aber noch wenig bekannt ist. Herkömmliche Mehrkomponentengläser sind im UV-Bereich nicht transparent, da sie Spurenverunreinigungen, hauptsächlich Eisen- und andere Metallionen in der Größenordnung von 100 bis 200 ppm (parts per million), enthalten, die im UV-Bereich infolge von Elektronenübergängen sehr stark absorbieren.

In dem Projekt werden spezielle hoch reine Gläser auf der Basis von Fluoriden und Phosphaten, die potentiell eine sehr hohe UV-Transmission besitzen, systematisch auf Veränderungen bei Einwirkung von UV-Lampen- und UV-Laserstrahlung untersucht. Dabei wurde der Einfluss der Zusammensetzung (Struktur), der Spurenverunreinigungen und der Schmelzbedingungen (oxidierend oder reduzierend) in Abhängigkeit von den Strahlungsparametern (UV-Lampen verschiedener Emissionswellenlängen und Leistungen, Excimerlaser bei 308 nm, 248 nm und 193 nm mit Variation der Energiedichten pro Puls, Pulszahlen und Pulsdauer) experimentell untersucht.

Es wurde deutlich, dass sowohl die intrinsische Struktur als auch die extrinsischen Spurenverunreinigungen, die im ppm-Bereich durch die Glasrohstoffe und den Schmelzprozess eingebracht werden, signifikante Auswirkungen auf die Defektbildung und Rückbildung haben. Die gebildeten Defekte, sogenannte Elektronen- und Lochzentren verschiedener Natur, waren bei Raumtemperatur relativ stabil, konnten jedoch durch Strahlung oder Wärme bei Temperaturen weit unterhalb der Transformations-temperatur des Glases, mit Ausnahme der Photooxidation des Fe^{2+} , vollständig wieder ausgeheilt werden. Überraschend war, dass die Fe^{3+} -Ionen, die im UV-Bereich starke Absorptionen verursachen, durch die UV-Strahlung in diesen Gläsern nicht verändert wurden sondern als Filter mit Strahlenschutzwirkung fungieren. Die verwendeten Laser, mit Intensitäten von 10^{11} bis 10^{14} Watt/m², verursachten im Vergleich zu den Lampen, Intensität $\sim 10^3$ Watt/m², eine viel stärkere und z. T. andere Defektbildung durch Beteiligung von Mehrphotonenprozessen.

Die Kinetik der Bildung verschiedener Defekte wurde modelliert und Modelle für die Defektbildung und -rückbildung aufgestellt, die es ermöglichen, im Rahmen von Randbedingungen die Langzeitwirkung verschiedener Strahlungseinwirkungen auf diese Gläser zu berechnen. Für die Herstellung von UV-Filtergläsern werden die Ergebnisse

bereits angewendet. Die Übertragbarkeit der Modelle auf andere Gläser wird gegenwärtig im Rahmen weiterer von der Industrie finanzierter Projekte untersucht.

Spektroskopische Untersuchungen an Gläsern bei hohen Temperaturen

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Die experimentelle und methodische Basis für UV-VIS-NIR-spektroskopische Untersuchungen ist erweitert worden. Es steht jetzt ein weiteres Spektrometersystem für den Bereich zwischen 300 und 5000 nm zur Verfügung, mit dem die Proben sowohl in klassischer Transmissionsanordnung als auch deren Emissionen bei Temperaturen bis 1500 °C untersucht werden können. Das ist wie bisher in einem Mikroskopheiztisch möglich, kann jetzt aber auch an Glasproben in verschiedenen Tiegelmateriale in Öfen erfolgen.

Neben den laufenden Untersuchungen zur Phasenbildung (Keimbildung und Kristallisation) an photochromen Gläsern (Silber(I)- bzw. Kupfer(I)-halogenid-Nanokristalle), an Steilkantenfiltergläsern (Cadmiumchalkogenid-Nanokristalle) und an "Kupferrubin-Gläsern" (Kupfer(I)-oxid-Nanokristalle bzw. Kupferkolloide) werden die folgenden Probleme untersucht:

- Temperaturabhängiges Absorptionsverhalten (polyvalenter) Ionen (besonders $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, aber auch andere) in Gläsern und Glasschmelzen.
- Emissionsverhalten von Glasschmelzen zur quantitativen Bestimmung der Konzentration an färbenden Ionen. Hierbei werden Experimente an Schmelzen unterschiedlicher Zusammensetzung auch im Temperaturgradienten durchgeführt. Weiterhin werden Emissionsspektren von Schmelzen mit Hilfe teilweise recht komplexer Modelle berechnet und mit dem Experiment verglichen.
- Versuche zur Bestimmung der Größenverteilung von Kupfer(I)-halogenid-Nanokristallen in Gläsern mit Hilfe von Hoch- und Tieftemperaturspektren.
- Charakterisierung des photochromen Effekts von über den Sol-Gel-Prozess hergestellten Photochromglasschichten und -pulvern.
- Ausheilen von Strahlungsdefekten in Gläsern als Funktion von Temperatur und Zeit. Hierbei kann direkt die Ausheilungskinetik bestimmt werden.

Gläser für Anwendungen in der Photonik

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Optik und Quantenelektronik der Friedrich-Schiller-Universität Jena werden umfangreiche Arbeiten zur Entwicklung von Gläsern für Anwendungen im Bereich der Photonik durchgeführt.

Gläser verschiedener Zusammensetzung sind attraktive Wirtsmaterialien sowohl für Seltenerdionen, die Laser- und Verstärkereffekte bewirken, als auch für photosensitive Komponenten, die sich durch Lichteinwirkung verändern. Solche speziellen Gläser finden zunehmend Anwendung in der Telekommunikation, Sensorik und Messtechnik.

Zur Entwicklung und Optimierung dieser Materialien sind detaillierte Kenntnisse über die Lokalstruktur und die nichtlinearen optischen Eigenschaften notwendig. Außerdem werden hohe Anforderungen an die technologischen Verfahren der Probenherstellung, -bearbeitung und -qualitätsprüfung gestellt. Es wurden große Fortschritte erreicht, indem es gelang, im Labormaßstab durch ein spezielles Schmelzverfahren Yb³⁺- und Er³⁺-dotierte Fluoridphosphat-Gläser in hoher Qualität (Brechzahlhomogenität $< 2 \times 10^{-6}$) herzustellen und deren Laser- und Verstärkereigenschaften durch Pumpen mit Laserdioden nachzuweisen.

Die Yb-FP-Gläser erwiesen sich als besonders geeignet zur Erzeugung kurzer Pulse im Femtosekunden-Bereich und als Hochleistungsverstärkermaterial zur Erreichung des Petawatt-Bereiches. Die Er-FP-Gläser zeigten für den 1,5 μm - Laserübergang eine hohe Lebensdauer und einen großen Durchstimmbereich von 50 nm. Sie sind damit aussichtsreiche Kandidaten für Faserbreitbandverstärker für die Telekommunikation.

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Physikalische Hochtechnologie e. V. (IPHT) in Jena wurden erste erfolgreiche Faserziehexperimente und Messungen an Fasern durchgeführt.

Poröse Gläser

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Die Entwicklung und Untersuchung von porösen Gläsern umfasste den Porendurchmesser-Bereich von wenigen nm bis ca. 800 μm . Im Mittelpunkt standen dabei zwei Verfahren:

- Die Entwicklung von Werkstoffen mit einem Gradienten in der Porengröße durch Entmischung von Glas. Hierdurch soll eine feinporöse funktionelle Schicht auf einem relativ grobporösen Träger erzeugt werden.
- Die Entwicklung von Werkstoffen mit Porengrößen im μm -Bereich bei gleichzeitig hohem Porenvolumen durch Salz-Sinter-Verfahren.
- Entwicklung von Verbundwerkstoffen mit Polymeren auf der Basis dieser Werkstoffe.

Nanoporöse Gläser werden üblicherweise durch Entmischung homogen erschmolzener Gläser, z. B. aus dem System $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$, hergestellt. Durch eine gezielte Temperaturbehandlung entmischen diese Gläser in eine SiO_2 -reiche und eine B_2O_3 -reiche Phase, wobei sich ein definierter Entmischungszustand einstellen lässt. Das Herauslösen der boratischen Phase im sauren Medium führt zu nanoporösen Materialien.

Zur Herstellung von Werkstoffen mit einem Porengrößengradienten wurden zweierlei Wege beschritten. Zum einen wurde K_2O in die Oberfläche eines Glases mit sehr feinen Entmischungsstrukturen eindiffundiert. Hierdurch verkleinert sich die Mischungslücke erheblich in den oberflächennahen Bereichen. Nachträgliche Temperung bei Temperaturen, die zur Vergrößerung der Entmischungsstrukturen führen, kann dann zur Herstellung von Porengrößengradienten genutzt werden. Weiterhin wurde das Ionenaustauschverfahren auch auf entmischte Gläser angewandt. Hierdurch kann eine schon bestehende Entmischungsstruktur wieder aufgelöst werden. In beiden Fällen werden in oberflächennahen Bereichen Entmischungsstrukturen im nm-Maßstab beobachtet.

Salz-Sinter-Verfahren nutzen die vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit vieler Salze im Vergleich zu den meisten Gläsern. Verschiedene Salz-Glaspulver-Gemische wurden

in einem engen Temperaturbereich oberhalb T_g gesintert. Nach dem Auswaschen der Salzphase konnten so poröse Gläser und Glaskeramiken hergestellt werden. Der Porendurchmesser und die Gesamtporosität werden dabei im wesentlichen durch die eingesetzte Kornfraktion und den Volumenanteil des Salzes bestimmt. Gläser mit Porendurchmessern im Bereich von ca. 5 μm bis 800 μm und Porositäten bis ca. 75 % konnten erhalten werden. Porendurchmesser im Übergangsbereich zwischen 5 μm und ca. 800 nm lassen sich durch einen veränderten Salz-Sinter-Prozess unter Verwendung pyrogener Kieselsäure und Zugabe bestimmter Additive herstellen.

Weiterhin wurden Verbundwerkstoffe auf der Basis von entmischenden Gläsern und Polymeren hergestellt. Hierbei wurden sowohl biologisch resorbierbare Gläser als auch biologisch resorbierbare Polymere verwendet. Die erhaltenen Verbundwerkstoffe weisen wesentlich höhere Fähigkeiten als die Einzelkomponenten auf. Sie sollen in naher Zukunft biologischen Tests unterworfen werden.

Untersuchungen zur Struktur von Gläsern

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Die Untersuchungen zur Struktur von Gläsern sind derzeit in folgende Schwerpunkte gegliedert:

- Untersuchungen zu stöchiometrisch zusammengesetzten Gläsern mit mehreren Substruktur-Spezies, vor allem zu Phasenübergängen und ihrem Einfluss auf die Struktur spezieller Phosphatgläser.
- Untersuchungen zur Struktur binärer, nicht-stöchiometrisch zusammengesetzter Phosphatgläser im Bereich P_2O_5 und den "Metaphosphaten".
- Untersuchungen zum Einfluss des Wassers auf die Struktur kristalliner und glasiger Ultraphosphate in Mengen $>1\%$.
- Struktursystematik binärer kristalliner Ultraphosphate, Herstellung und Charakterisierung neuer Verbindungen.
- Untersuchungen zu Glaskeramiken mit neuen Kristallphasen.

- Untersuchungen von metallischen, oxidischen und nichtoxidischen Einschlüssen in Gläsern.

Strukturuntersuchungen mittels "struktursensitiver Methoden" an stöchiometrisch zusammengesetzten Phosphatgläsern ergaben, dass einige (z. B. $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ -Glas, $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$ -Glas) im Bereich der Ordnung mittlerer Reichweite analog der bezüglich ihrer Struktur genau bekannten kristallinen Referenzverbindung (z. B. $\beta\text{-Ca}(\text{PO}_3)_2$, $\text{ZnP}_4\text{O}_{11}$) strukturell weitestgehend vollständig beschreibbar sind. Solche Gläser neigen stark zur Kristallisation, weil sich Glas und Kristallphase strukturell entsprechen. Wie hoch der Grad der "Unordnung" der Glasstruktur in Relation zur kristallinen ("vollkommen") Ordnung ist, soll noch untersucht werden. Dazu sind u.a. Modellierungen notwendig. Andere stöchiometrisch zusammengesetzte Phosphatgläser (z. B. NaPO_3 -Glas, $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ -Glas) können aus (mindestens) zwei Substrukturspezies bestehen, die sich bezüglich ihrer molekularen Verknüpfungsmuster (Modifikation) unterscheiden. Eine exakte Separation der Substrukturspezies ist vor allem dann schwierig, wenn die Spektren (z. B. Infrarot-, Raman- oder ^{31}P -NMR-Spektrum) sehr ähnlich sind. So konnte z. B. im $\text{Mg}(\text{PO}_3)_2$ -Glas neben der nicht strukturbestimmenden Tetracyclophosphatphase bisher nur schwingungsspektroskopisch eine dem $\beta\text{-Zn}(\text{PO}_3)_2$ -analoge strukturbestimmende Spezies ermittelt werden. In "wasserhaltigen" Ultraphosphatgläsern können auch Substrukturspezies vom Typ $\text{Me}^{\text{II}}\text{HP}_5\text{O}_{14}$ in Betracht gezogen werden. Erste Hinweise darauf lieferte das Glassystem $\text{SrO-H}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. Dazu sind detaillierte Untersuchungen geplant.

Gläser für Faserverstärker

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Im Rahmen eines EU-Projekts (IST-Programm) werden Glasfasern für Verstärkersysteme mit großer optischer Bandbreite aus Seltenerd-dotierten Telluritgläsern hergestellt: Large optical bandwidth by amplifier systems based on tellurite fibers doped with rare earths, LOBSTER. Das Projekt wird in Zusammenarbeit mit den Universitäten Southampton und Parma sowie den Firmen CSELT und OTC-Agilent durchgeführt. Das Ziel dieser Arbeiten ist die Herstellung eines ultra breitbandigen optischen Faserverstärkers für Lichtwellenleiter für das zukünftige DWDM-Netzwerk (Dual Wavelength Distinct Multiplexing), der einen Arbeitsbereich von 1,45 bis 1,62 μm aufweist. Dieser Faserverstärker ist in einem hochphotonischen Netzwerk zu testen.

Hierzu werden grundlegende Untersuchungen an hochreinen, kristallisationsstabilen mit Seltenen Erden dotierten Telluritgläsern durchgeführt:

- Glasbildung,
- Glasstabilität (Bestimmung der Kristallwachstumsgeschwindigkeiten),
- Glashomogenität,
- Mechanische Festigkeit,
- Viskositäts-/Temperaturverhalten, Bestimmung der Glasfixpunkte T_{ag} , T_e , T_c ,
- Bestimmung der optischen Parameter Brechzahl $n=n(\lambda)$, Transmission $T=T(\lambda)$, Fluoreszenzverhalten der mit Er oder Tm-(Ho) dotierten Gläser und Phononenenergie und
- Bestimmung der Spurenverunreinigungen in Rohstoffen und Gläsern.

Aus den Ergebnissen der grundlegenden Untersuchungen sind Glaszusammensetzungen für Kern- und Mantelgläser zu entwickeln, von denen nach unterschiedlichen Technologien die Preformen hergestellt und die Verstärkerfasern gezogen werden.

Die Charakterisierung der Faserverstärker umfasst:

- Glasbildung,
- optische Dämpfung,
- Untersuchung der spektralen Eigenschaften,
- Untersuchung der mechanischen Festigkeit,
- Beschichtung der Fasern für eine gute Umweltverträglichkeit,
- Kopplung der Telluritglasphaser an das SiO_2 -Glas des optischen Wellenleiters (Entwicklung alternativer splicing-Techniken),
- Design der Verstärker (Hybrid-, Einzel- oder Doppelfaserverstärker),

- Untersuchungen zur "pumping-configuration",
- Testen des optischen Faserverstärkers in einem hochphotonischen Netzwerk und
- Herstellen eines Prototyps eines breitbandigen Faserverstärkers für optische Lichtwellenleiter.

Am Otto-Schott-Institut werden die grundlegenden Untersuchungen zur Zusammensetzung der Kern- und Mantelgläser und die Charakterisierung der Gläser vorgenommen. Weiterhin werden die Preformen hergestellt.

Erarbeitung einer Struktursystematik von kristallinen Ultraphosphaten

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Frau Prof. Dr. D. STACHEL

Ultraphosphate gehören zu den kondensierten Phosphaten im Bereich zwischen Q^2 -Vernetzung der PO_4 -Tetraeder (sog. Metaphosphate) und der reinen Vernetzung (P_2O_5 -Modifikationen). Diese eigenständige Stoffgruppe ist durch gleichzeitiges Vorhandensein von Q^3 - und Q^2 -vernetzten PO_4 -Tetraedern in der polymeren Struktur gekennzeichnet. Die kristallinen Ultraphosphate sind - im Gegensatz zu den Ultraphosphatgläsern - trotz ihres hohen P_2O_5 -Gehaltes wenig hygroskopisch. Diese Stoffgruppe war bisher wenig untersucht, mit Ausnahme der Ultraphosphate der seltenen Erden, welche als Lasermaterial von potentieller Bedeutung sind. Man wusste wenig über die strukturaufbauenden Prinzipien und ging von einer praktisch unendlich generierbaren Vielfalt von Verbindungen aus.

Durch systematische Suche nach neuen Ultraphosphaten, vor allem zweiwertigen Kationen, und erfolgreicher Synthese und Strukturcharakterisierung durch Röntgen-Einkristallstrukturanalyse war es möglich, alle verfügbaren Daten nach Kriterien zu ordnen, die eine Struktursystematik des Anionennetzwerkes erlaubten. Weitere struktursensitive Methoden, wie Infrarot- und Raman-Spektroskopie lieferten systematisierbare Befunde. Aus allen erreichbaren Strukturdaten wurden zunächst (kleinste) Gemeinsamkeiten abgeleitet, was die nachfolgende Einführung notwendig neu zu definierender Merkmale und Schreibweisen erforderte. Dabei konnten auch Lücken der bisher üblichen Nomenklatur logisch geschlossen werden. Es war möglich, Auswahlkriterien und allgemeine Verknüpfungsregeln zu definieren. Gesetzmäßigkeiten für die Verhältnisse von Q^3 - und Q^2 -verknüpften PO_4 -Tetraedern konnten in Abhängigkeit von den jeweiligen Anionentypen ermittelt werden. Darauf aufbauend ist es möglich, allgemeine

Verknüpfungsregeln aufgrund von Auswahlkriterien aufzustellen und reale Strukturen von Anionen-Netzwerken abzuleiten, die über P-O-Abstände und Bindungswinkel auf ihre Wahrscheinlichkeit hin überprüft werden können. Dabei ist zu beachten, dass den Kationen (Wertigkeit, Ionenradius) sicher eine nicht unwesentliche Rolle bezüglich bevorzugter / nicht realisierter Verknüpfungsmuster zukommt. Weiterführende Untersuchungen sind derzeit aktuell, denn die meisten Phosphate im Bereich von P_2O_5 bis zu den "Metaphosphaten" kommen in mehreren Modifikationen (strukturellen Vernetzungsvarianten) vor. Dies wiederum hat Bedeutung für die Interpretation von Glasstrukturen.

Struktursystematik für das Kationen -"Netzwerk" kristalliner Phosphate

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Frau Prof. Dr. D. STACHEL

Im Verlauf der Arbeiten zur Struktursystematik von Ultraphosphaten hat sich gezeigt, dass man bei der Strukturdiskussion dieser polymeren Materialien nicht allein das Anionen- (PO_4 -Tetraeder-) Netzwerk sondern auch die am Strukturaufbau beteiligten Kationen berücksichtigen muss. Das hat um so größere Konsequenzen, je höher die Kationengehalte sind. Ultraphosphate des Typs $Me^{II}P_4O_{10}$ haben Kationengehalte von 33 1/3 Mol.-%. Obwohl sich die Kationen nicht unmittelbar "sehen", sind die polymorphen Vernetzungstypen nur mit bestimmten Kationengrößen realisierbar. Es zeigt sich weiterhin eine zunehmende/abnehmende Faltung/Stauchung der Anionenschichten mit der Kationengröße. Wenn man allein die Kationen und ihre Plätze im Netzwerk betrachtet, ergeben sich unterschiedliche Symmetrien zueinander mit unterschiedlich ausgebildeten Kation-Kation-Abständen. Diese sind umso symmetrischer, je stabiler die Gesamtstruktur ist. Die mittleren Kationenabstände bleiben im Prinzip konstant und nur die einzelnen Abstände weichen umso mehr vom Mittelwert ab, je instabiler diese Konfigurationen werden. Hier ergeben sich systematische Zugänge zu Strukturen, die mehrere Kationenarten enthalten, aber nur mit bestimmten Kombinationen stabil sind. Aus dieser Gruppe von Phosphaten sind die Metaphosphate mit gemischten Anionen (z. B. Ketten/Ringe, Ringe/Ringe) von Interesse, weil sich hier wiederum Parallelen zur Interpretation von Glasstrukturen und Glaseigenschaften ergeben können.

Multifunktionaler Laboraufbau für die Thermoanalyse kompakter Proben

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Frau Prof. Dr. D. STACHEL

Die heute üblichen Thermoanalysemethoden nutzen Pulverproben. Je kleiner die Substanzmengen sind, desto theorienäher sind die gemessenen Fixpunkte. Wenn man jedoch Kompaktproben bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften beurteilen will, kann man nicht immer die Ergebnisse, die mit kleinen Pulvermengen gewonnen wurden, auf diese übertragen. Beispielsweise bereitet es ein Problem, die mit Pulver-DTA bestimmte Kristallisationstemperatur direkt zum Keramisieren einer größeren Probe zu nutzen, weil beim Pulver der Einfluss der Oberfläche überwiegt, bei der kompakten Probe aber der Volumenanteil hoch ist. Des Weiteren können Phasenumwandlungen bei ausschließlicher Nutzung von DTA schlecht interpretiert werden. Simultane Nutzung von DTA und TG bringt hier schon mehr Sicherheit. Ziel war es, zusammen mit dem Untersuchungs- und Entwicklungslabor für die Tonkeramikindustrie (TKU) in Weimar eine Messapparatur für kompakte Proben zur dynamischen und simultanen Bestimmung unterschiedlichster Messgrößen zu entwickeln. Der zur Verfügung stehende Laboraufbau im Otto-Schott-Institut ist für Messprobengrößen von etwa $20 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ausgelegt, jedoch auch für größere Proben nutzbar. Hier ist es möglich, bei Aufheizraten von 2,5 oder 10 K min^{-1} sowie den gleichen oder variierten Abkühlraten (mit oder ohne Halterampen) in einer Referenz- und einer Messstrecke folgende Messgrößen simultan zu ermitteln: Temperatur, DTA, Masseänderung, lineare Ausdehnung und Ultraschall-Laufzeit (longitudinale Welle). Daraus können nach Belieben weitere Größen abgeleitet (d. h. sekundär aus den vorliegenden Daten berechnet) werden, z. B. die temperaturabhängige Dichte, E-Modul und thermischer Ausdehnungskoeffizient. Je nach angewandter Heizkammer können Temperaturen bis maximal 1300 °C erreicht werden. Auch Langzeitmessungen als Funktion der Temperatur sind machbar. Damit eignet sich dieses Messsystem besonders für Materialien, die Phasentransformationen bzw. Gefügeänderungen in Abhängigkeit von Temperatur, Haltezeit und Zyklisierung aufweisen.

Wasserabgabe kristallisierender Silicatgläser

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin

Dr. W. A. SCHILLER

Mit Hilfe der Vakuum-Heißextraktions-Methode (VHE) wurde das Wasserabgabeverhalten kristallisierender Silicatgläser (Diopsid-, Cordierit- und Lithiumdisilicat-Gläser)

unter konstanter Aufheizung untersucht. Die Arbeiten erfolgten im Rahmen eines DFG-Vorhabens (Projektleiter: R. Müller) in enger Zusammenarbeit mit der Friedrich-Schiller-Universität, Jena (K. Heide).

Die grobkörnigen Pulver (200 – 1000 μm) der Diopsid- und Cordierit-Gläser zeigen eine deutlich verstärkte Wasserabgabe während des Kristallisationsprozesses. Im Fall des grobkörnigen Lithiumdisilicat-Glaspulvers tritt eine Wasserabgabe dagegen erst beim Aufschmelzen der Kristallphasen auf. Mit abnehmender Partikelgröße der Glaspulver beobachtet man in allen Fällen eine Absenkung der Temperatur für den Beginn der Wasserabgabe: so ist bei den feineren Pulvern (50 – 80 μm) die Wasserabgabe schon vor Beginn der Kristallisation, ja sogar unterhalb von T_g abgeschlossen.

Dieses Verhalten zeigt, dass Wasser im T_g -Bereich und darüber vollständig mobil und extrahierbar ist. Offenbar wird Wasser nur schwach in die silicatische Matrix eingebunden, so dass die Schwelltemperatur T_W der Wasserfreisetzung ($E_W = kT_W$) unterhalb von T_g liegt. Die Wasserabgabe oberhalb T_g wird im Wesentlichen durch Diffusionsprozesse limitiert. Diese laufen bei groben Pulvern durch längere Diffusionswege verzögert ab. In diesem Fall kann eine Oberflächenkristallisation der Glaspulver den Wasserabgabeprozess durch die Bildung von Phasengrenzen mit erhöhter Wassermobilität, durch Verkürzung der Diffusionswege (z.B. Mikrorissbildungen) oder durch die Erleichterung der Gasblasenbildung fördern. Für eine Volumenkristallisation sind diese Mechanismen durch die umgebende Glasphase weniger oder nicht wirksam. So können z.B. entstehende Gasblasen durch die erhöhte effektive Viskosität partiell kristalliner Schmelzen länger in der Schmelze verweilen, beim Aufschmelzen der Kristallphase jedoch plötzlich frei gesetzt werden.

Herstellung und Charakterisierung wasserreicher Silicatgläser

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas
Prof. Dr. G. H. FRISCHAT

In dieser Arbeit werden verschiedene Gläser hergestellt und es wird Wasser in einem Autoklaven in die Glasstruktur eingebaut. Die Zusammensetzung der Gläser ist so gewählt, dass sich unterschiedliche Polymerisierungsgrade des Glasnetzwerkes ergeben. Dem eindringenden Wasser werden dadurch Bindungsmöglichkeiten an den Trennstellen des Netzwerkes geboten, die energetisch wesentlich günstiger sind als die Bindungsmöglichkeiten, die durch das Aufbrechen des Netzwerkes entstehen. Zur Depolymerisierung des Glasnetzwerkes und zur Stabilisierung werden ein- und zwei-

wertige Netzwerkwandler und Zwischenoxide (Na^+ -, K^+ -, Mg^{2+} -, Zn^{2+} -, Al^{3+} -Ionen) verwendet.

Die Hydratationsergebnisse zeigen, dass mit zunehmendem Al_2O_3 -Gehalt das Auflösen der Gläser verhindert wird. Das Einbringen von Mg-Ionen in ein Glas bewirkt eine Stabilisierung des Glases im Autoklaven. Das Glas weist einen Gesamtwassergehalt von 19,5 Gew.-% auf. Bei einem ZnO-haltigen Glas kann die Schmelzphase im Autoklaven bei 330 °C und 115 bar erreicht werden.

Ein- und zweiwertige Netzwerkwandler üben einen großen Einfluss auf die im Autoklaven erzielte Erniedrigung der Schmelztemperatur sowie auf die Menge des eingebrachten Wassers aus. Die Funktion der zweiwertigen Oxide, besonders bei einem hohen Alkaligehalt, wird zur Diskussion gestellt.

Mit der IR-Spektroskopie wird bei den Gläsern das eingebaute Wasser als unterschiedlich stark gebundene Hydroxylgruppen, als freie Hydroxylgruppen und als molekulares Wasser nachgewiesen. Mit der Dilatometrie wird bis 300 °C eine Volumenkontraktion gemessen, die qualitativ ähnlich der bei Pechsteinen ist. Mit der Thermogravimetrie wird ein zweistufiger Gewichtsverlust festgestellt. Bis 300 °C löst sich quantitativ das meiste Wasser aus dem Glas. Die Ergebnisse deuten auf eine Einlagerung des molekularen Wassers möglicherweise in Clustern im Netzwerk hin.

Untersuchungen an Gläsern des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$

Institut für Werkstoffwissenschaften – Anorganisch Nichtmetallische Werkstoffe der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Prof. Dr.-Ing. H. ROGGENDORF

Als Basismaterial für Glasionomermemente werden fluorhaltige Calcium–Alumosilicatgläser eingesetzt. Werden diese Gläser zu Pulver verarbeitet und mit einer wässrigen Lösung von Polycarbonsäure und Weinsäure gemischt, erhärtet das Gemisch zu einem relativ festen Material. Es wird hauptsächlich als temporäres Füllungsmaterial, Befestigungszement oder zur Fissurenversiegelung verwendet. Um die Merkmale der Glasionomermemente gezielt modifizieren zu können, werden Gläser des Systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ mit systematisch variiertes Zusammensetzung hergestellt und bezüglich Struktur und Eigenschaften, etwa Auflösungs- und Reaktionsverhalten, untersucht. Der Vergleich von Druckfestigkeit und Härte daraus hergestellter Glasionomermemente mit den Glaseigenschaften soll die Wahl einer optimalen Glaszusammensetzung er-

leichtern. Die Forschungsarbeit wird unter anwendungsnahen Bedingungen durchgeführt.

Samariumdotierte Natrium-Boratgläser für spektrales Lochbrennen

Institut für Werkstoffwissenschaften III der Universität Erlangen-Nürnberg

Prof. Dr. R. WEISSMANN

Spektrales Lochbrennen (SLB) ist eine spezielle Art der optischen Sättigungsspektroskopie von Ionen in kristallinen oder amorphen Festkörpern. Mit diesem Verfahren kann die inhomogene Linienbreite des Wirtsgitters, im vorliegenden Fall des Glases eliminiert und damit direkt die homogene Linienbreite gemessen werden. Damit ergeben sich zwei wesentliche Anwendungen dieser Methode. Einmal kann das SLB als eine empfindliche Sonde zur Untersuchung der Nahordnungsstrukturen von Gläsern eingesetzt werden. Zum anderen ergeben sich Möglichkeiten der optischen Datenspeicherung mit hoher Informationsdichte.

Untersucht wurde das spektrale Lochbrennen von Sm-haltigen Boratgläsern. Aus der Literatur ist das zweiwertige Samarium als geeignetes Gastion für das spektrale Lochbrennen bekannt. Boratgläser wurden als Wirtsgitter deswegen gewählt, weil wegen der hohen Debyetemperatur die Verbreiterung der homogenen Linienbreite bei Raumtemperatur geringer sein sollte als im Vergleich zu Phosphat- oder Silicatgläsern. Das Problem ist jedoch, dass Samarium unter den normalen Schmelzbedingungen ausschließlich in dreiwertiger Form in den Gläsern vorkommt. Aus diesem Grunde wurde das Redoxgleichgewicht von $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ in Boratglasschmelzen in Abhängigkeit von den Schmelzbedingungen und des Na-Gehaltes ausführlich untersucht. Binäre Natriumboratgläser mit einem Natriumgehalt von 0-40 Gew.% und 1 % Sm wurden in einem mehrstufigen Schmelzprozess hergestellt. Dabei zeigte sich, dass der Wassergehalt einen wesentlichen Einfluss auf das $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ -Verhältnis hat. Durch Vorschmelzen des Basisglases im Vakuum und in Formiergas in einem zweiten Schmelzprozess, wobei hier Sm_2O_3 zugegeben wurde, konnte der Restwassergehalt deutlich verringert werden und damit das $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$ -Verhältnis zugunsten des Sm^{2+} erhöht werden. Dieser Anteil konnte durch Zugabe von metallischen Ca als Reduktionsmittel noch gesteigert werden. Weiter zeigte sich, dass der Sm^{2+} -Anteil vom Na-Gehalt abhängt. Der Effekt der Borsäureanomalie scheint auch in diesem Fall eine Rolle zu spielen.

Ultraschallmessungen, mechanische Eigenschaften und Relaxationserscheinungen in Gläsern und Glasschmelzen

Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien: Glaswerkstoffe, TU Berlin

Prof. Dr. H.-J. HOFFMANN

Es wurden die elastischen Moduln, die Viskosität und die Relaxationszeiten silicatischer Schmelzen im Bereich der Verarbeitungstemperaturen üblicher technischer Gläser mit Ultraschallwellen der Frequenz zwischen 0,5 und 4 MHz untersucht.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt im Bereich der Deborah-Zahl (Verhältnis Relaxationszeit/Beobachtungszeit) um 1. Sie charakterisiert den Übergang von der viskosen Schmelze zum spröden Festkörper, wenn man die Beobachtungszeit etwa mit dem Kehrwert der Kreisfrequenz der experimentell verwendeten Ultraschallwelle $1/\omega$ gleichsetzt. Die Daten über die Relaxationszeiten der Schmelzen sind von großer praktischer Bedeutung. Die gewonnenen Daten sind vor allem für die Einstellung einer maximal sinnvollen Verformungsgeschwindigkeit (d. h. ohne dass es zum Heißbruch kommt) wichtig. Der jeweilig relevante Temperaturbereich kann dabei durch die Wahl der Schallfrequenz festgelegt werden.

Die Zusammensetzung der Schmelzen wurde systematisch geändert, indem ausgehend von einem Glas der Zusammensetzung $16\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}\cdot 74\text{SiO}_2$ (Angaben in Mol-%) der Netzwerkbildner SiO_2 teilweise durch Al_2O_3 (bis 9 Mol-%), B_2O_3 (bis 30 Mol-%), P_2O_5 (bis 3 Mol-%) oder PbO (bis 6 Mol-%) substituiert wurde. Dadurch änderten sich der Viskositäts-Temperatur-Verlauf, die elastischen Eigenschaften und die Relaxationszeiten der Glasschmelzen. Somit sind nun Auswirkungen von Schwankungen in der Zusammensetzung auf die Verarbeitbarkeit und Zusammenhänge zwischen den Änderungen in der Struktur und dem viskoelastischen Verhalten bekannt.

Penetrationsviskosimetrie mit dem NANOINDENTER

Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle

Prof. Dr. P. GRAU

Der Werkstoff Glas gilt bei Raumtemperatur als ideal spröde. Bei Härteeindrücken äußert sich diese Sprödigkeit durch permanente Rissbildung insbesondere in den Eindruckecken. Bei sehr kleinen Belastungen, wie sie mit einem NANOINDENTER möglich

sind, ist jedoch die Erzeugung bleibender und durchaus rissfreier Eindrücke auch in Gläsern möglich.

Der dieser Verformung zugrundeliegende Mechanismus wird bisher nicht vollständig verstanden. Die entsprechenden Fließmechanismen sind bei kristallinen Festkörpern an Versetzungsgleiten gebunden. Im Glas werden mit dem Elektronenmikroskop Fließlinien beobachtet, die mit viskoser Scherung in Verbindung gebracht werden (K.W. Peter: J. Non cryst. Solids 5 (1970) 103-115). Oberhalb der Glastransformationstemperatur T_g ist das viskose Fließen als Ursache für die Möglichkeit der Erzeugung bleibender Deformationen unbestritten. Aus theoretischen Erwägungen folgerte Douglas schon 1958 (R.W. Douglas: J. Soc. Glass Technol. 42 (1958) 145), dass es unterhalb T_g bei Eindruckversuchen mit steigender Belastung zu einer Viskositätserniedrigung kommt, wodurch dann bleibende Verformungen möglich werden.

Die Überprüfung dieser Viskositätshypothese für Verformungen unterhalb T_g erfolgte zunächst in unabhängigen Experimenten nach dem Prinzip der Platten- und Penetrationsviskosimeter (z.B. Zylinderstrauch-, Kugeleindruckversuche) mit teilweise extrem kleinen Deformationsgeschwindigkeiten ($\dot{\epsilon} \cong 10^{-8} \text{ s}^{-1}$), u.a. an Tafelglas, dem optischen Glas BK7 und an dem amorphen Polymer PMMA. Neben den Standardauswertungen der Viskosität (etwa nach der Gent-Gleichung) erfolgten auch Analysen auf der Grundlage einfacher rheologischer Modellansätze (viskoelastisches Standardmodell). Die ermittelten Viskositätswerte stimmen gut überein und ihre Temperaturabhängigkeit erfüllt gleichermaßen die VFT-Gleichung, deren Parameter in unabhängigen Standardversuchen (Biegung) ermittelt wurden.

Um auch die Eindruckexperimente bei Raumtemperatur mit dem NANOINDENTER II in diese Auswertungen einbeziehen zu können, wurden die rheologischen Modellrechnungen für pyramidenförmige Indenter modifiziert und die mit der Belastung zunehmende Kontaktfläche in den Ansätzen entsprechend berücksichtigt. Die Eignung der Modelle für die RT-Versuche wurde durch Experimente mit unterschiedlichen Versuchsregimen (Belastung und Entlastung, Kriechen und Relaxation) und unterschiedlichen Belastungsgeschwindigkeiten mit Erfolg überprüft, wobei sich die Modellparameter als konsistent erwiesen. Unter diesem Aspekt darf geschlossen werden, dass die Viskosität von Tafelglas bei Raumtemperatur unter Kontaktdruck im GPa-Bereich in der Größenordnung von 10^{16} Pas liegt, also sehr viel geringer ist, als die Literaturwerte von Macosco und Frischat für Atmosphärendruck (10^{20} bzw. 10^{40} Pas (in S. Lohmeyer "Werkstoff Glas I", expert - Verlag, 1987)).

A.4 Charakterisierung und Veränderungen von Glasoberflächen

Der Einfluss der Bewitterung auf die Eigenschaften von Flachglasscheiben mit niedrigemittierender Schicht

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas
Prof. Dr. G.H. FRISCHAT

In dieser vorliegenden Arbeit wird der bewitterungsbedingte Alterungsprozess einer SnO₂-Schicht auf Flachglas untersucht.

Transparente leitfähige Zinnoxid-Schichten finden wegen ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit, hohen Transmission im sichtbaren Bereich und hohen Reflexion im IR-Bereich verschiedenen Anwendungen z.B. als Wärmeschutzscheiben oder transparente Elektroden. Die untersuchten Proben wurden von der Firma Pilkington Flachglas AG in Weiherhammer hergestellt. Die SnO₂-Schicht wird einseitig mittels CVD-Verfahren auf Floatglas aufgebracht und unter dem kommerziellen Namen „K-Glas“ verkauft.

Die Scheiben wurden von 2 bis 32 Wochen der normalen Witterung ausgesetzt. Nach einzelnen Bewitterungsstufen wurden die Proben untersucht. Um Transmissions- und Reflexionsveränderung zu messen, wurde die Spektralphotometrie angewandt. Chemische Verunreinigung wurde mittels SNMS (Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometrie) untersucht, mit dem AFM (Atomkraftmikroskopie) wurde die Veränderung der Topographie analysiert.

Die Transmissionsmessungen belegen, dass mit zunehmender Bewitterungszeit die Durchlässigkeit der Scheiben im sichtbaren und im nahen IR-Bereich sinkt. Für die K-Glas Probe, die 32 Wochen bewittert wurde, ist das Transmissionsmaximum bei ca. 580 nm um ca. 5 % niedriger als für die unbewitterte Probe. Durch das Reinigen (mit einer Lösung aus 50 % Ethanol und 50 % Wasser) konnten die ursprünglichen Transmissionswerte der K-Glas Proben wieder erreicht werden. Die Reflexionsmessungen im IR-Bereich ergeben, dass sich das Emissionsvermögen des K-Glases während des Bewitterungsprozesses nicht geändert hat und nach 32 Wochen immer noch 0,16 beträgt.

Die AFM-Aufnahmen zeigen, dass die Proben, die weniger als 16 Wochen ausgelagert wurden, kaum Unterschiede in ihrer Topographie im Vergleich zu der frischen Probe aufwiesen. Nach 16 und 32 Wochen haben sich Teilchen abgelagert bzw. gebildet, die als Verschmutzung oder Reaktionsprodukte zu deuten sind.

Korrosionsempfindliche Dosimeter-Materialien zur Überwachung der Umweltbedingungen an Kulturgütern

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg, Außenstelle Bronnbach
Dr.-Ing. K. SEBASTIAN

Kalium-Calcium-Silicatgläser werden seit längerem als „Glassensoren“ eingesetzt, um die Korrosivität von Umweltbedingungen zu bewerten. Da diese Gläser unter dem Einfluss von Temperatur- und Feuchtewechsel, von Schadstoffen und Mikroorganismen etc. korrodieren, kann an diesen „Dosimetern“ die Umweltwirkung am Expositionsort erfasst werden. Da diese Umweltfaktoren auch auf andere Materialien ähnlich korrosiv wirken, sind die Ergebnisse übertragbar, beispielsweise auf empfindliche Kunstwerke aus Glas, Email oder Keramik, die in Museen aufbewahrt werden.

Um Umweltbedingungen, die weniger aggressiv sind, dennoch in möglichst kurzer Zeit bewerten zu können, sollten in einem laufenden DFG-Vorhaben neue korrosionsempfindliche Dosimetermaterialien entwickelt werden.

Der erste Lösungsansatz geht davon aus, dass die Reaktivität der bisherigen „klassischen“ ISC-Glasplättchen dadurch gesteigert werden kann, dass die Oberfläche vergrößert wird, z.B. durch Verwendung neuer Glaspulver. Für nicht transparente Pulverdosimeter muss allerdings die IR-Analytik angepasst werden. Der „klassische Glassensor“ kann mit IR-Spektroskopie in Transmission ausgewertet werden, wobei die Zunahme der OH-Absorption dem Korrosionsfortschritt direkt proportional ist. Aufgrund der Streueffekte am Pulverdosimeter muss das verwendete Spektrometer mit einer integrierenden Kugel ausgerüstet sein. Das Pulver wird in einer dünnen Schicht auf einem Klebefilm, der weitgehend IR-transparent ist, aufgetragen. Dieses System erwies sich als äußerst einfach in der Handhabung und effektiv bei der Auswertung.

Gegenüber dem Glasplättchen hat eine dünne Pulverschicht den weiteren Vorteil, dass hinreichende Transparenz im IR-Spektrum in einem deutlich weiteren Wellenlängenbereich gegeben ist. Bei dieser Konzeption stehen mehrere Banden zur Beobachtung der Glaskorrosion zur Verfügung. Die Auswertung konnte also erheblich ausgeweitet werden, wodurch der Informationsgehalt wächst.

Bewitterungsreihen mit den Pulverdosimeter wurden sowohl bei künstlichen Klimata (Klimaschrank, Exsikkator), als auch als Freilandbewitterung (Raumklima am Arbeitsplatz, erste Testmessung in einem Museum) durchgeführt. Damit konnte gezeigt wer-

den, dass die Dosimeter innerhalb von wenigen Tagen reagieren, was einen vielversprechenden Ansatz für neue Dosimetermaterialien darstellt.

Der zweite Lösungsweg zu neuen Dosimetern geht von porösen Xerogel-Schichten aus. Selbst bei reinen SiO₂-Schichten mit einer Dicke von etwa 400 nm, aufgebracht auf einem Glassubstrat, konnten Reaktionen beobachtet werden, die von den Umgebungsbedingungen beeinflusst waren. Bei einer beschleunigten Bewitterung mit SO₂ werden Calciumionen aus dem Substrat ausgelaugt, diffundieren durch die Schicht und bilden an der Oberfläche Calciumsulfat (Gips). Um diesen Effekt zu verstärken, wurde die Schichtdicke, die Zusammensetzung und die Art des Substrates variiert. Korrosionserscheinungen wurden im Lichtmikroskop, im REM und mit IR-Spektroskopie (in Transmission) charakterisiert.

Zur Herstellung von korrosionsempfindlichen Dosimetermaterialien sind damit zwei Lösungswege beschrieben worden, die von unterschiedlichen Voraussetzungen ausgehen, aber gleichermaßen interessant sind und weiter verfolgt werden.

Dieses Projekt wird gemeinsam mit dem Bayerischen Zentrum für angewandte Energieforschung e.V., Universität Würzburg, bearbeitet.

Restaurierung und Konservierung archäologischer Gläser

Fraunhofer-Institut für Silicatiforschung (ISC), Würzburg, Außenstelle Bronnbach
Dr.-Ing. K. SEBASTIAN

Glasobjekte, die in Europa seit etwa 3000 Jahren hergestellt werden, gehören zu den wertvollsten überlieferten Kulturgütern. Ein großer Teil der mittelalterlichen und nahezu alle älteren Stücke stammen aus archäologischen Ausgrabungen. Die Zeit, die antike Gläser im Boden verbracht haben, hat sie zwar vor der vollständigen Zerstörung bewahrt, aber dennoch auf verschiedene Arten geschädigt. Je nach Glaszusammensetzung und Umgebungsbedingungen im Boden sind die Gläser mehr oder weniger stark korrodiert. Ihre ursprüngliche Farbe und Transparenz ging durch einen Überzug aus opaken Schichten oder Krusten verloren. Im Extremfall ist die Korrosion soweit fortgeschritten, dass kein intakter Glaskern mehr vorhanden und das archäologische Glas vom Zerfall bedroht ist. Die bisher angewandten Restaurierungstechniken beruhen auf individuellen Erfahrungen von Restauratoren und Fallstudien, die jedoch grundsätzliche Fragen nicht beantworten können. So sind häufig die Langzeitfolgen der verwendeten Techniken und die optimalen Aufbewahrungsbedingungen insbesondere unter Berücksichtigung vielfältiger Umweltbelastungen nicht ausreichend bekannt.

Zum ersten Mal werden jetzt in interdisziplinärer Zusammenarbeit von Naturwissenschaftlern, Archäologen und Restauratoren die einzelnen Schritte bei der Reinigung, Konservierung und Aufbewahrung von Gläsern untersucht und neue Lösungswege zum Umgang mit diesen empfindlichen Objekten aufgezeigt. Das ISC arbeitet in diesem Vorhaben mit Restauratoren des Landesdenkmalamtes in Stuttgart und des Römisch-Germanischen Museums in Köln zusammen, aus deren Sammlung viele Testobjekte stammen werden. Projektträger ist der Verband der Landesarchäologen in der Bundesrepublik Deutschland, für den die Abteilung Archäologische Denkmalpflege am Landesdenkmalamt Baden-Württemberg die Federführung übernimmt.

Das Projekt wird von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert.

Abtrag von Wettersteinkrusten auf historischen Glasmalereien mit Lasertechnik

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg, Außenstelle Bronnbach
Dr.-Ing. K. SEBASTIAN

In Zusammenarbeit mit dem Laserzentrum der FH Münster wurde die Laserreinigung von Korrosionskrusten (Wettersteinkrusten) an Modellgläsern untersucht, die in Zusammensetzung und Materialeigenschaften historischen Originalen entsprechen. Durch Bewitterungen in Klimakammern und Exsikkatoren können entsprechende Krusten erzeugt werden. Je nach Glaszusammensetzung und Art der Bewitterung variiert die Morphologie der Modellkrusten von locker-kristallin bis zur Ausbildung kompakter fest aufliegender Oberflächenschichten. Unter Verwendung eines Excimer-Lasers (KrF, 248 nm) erfolgte der Abtrag der unterschiedlichen Krusten bis hin zur Freilegung der darunter befindlichen Gelschicht. Es konnten abhängig vom Modellglas Schwellenwerte für die Energiedichten und Frequenzen des Lasers bestimmt werden, ab denen ein erster Reinigungseffekt an den Krusten zu beobachten ist (Abtragsschwelle) und ab denen die Gelschicht Schaden nimmt (Wirkungsschwelle). Abtrags- und Wirkungsschwellen bewegen sich im Energiebereich zwischen 0,25 und 2,0 J/cm² (bei jeweils 100 Pulsen und Laserfrequenzen von 4, 10 und 25 Hz). Nicht immer kann von der Situation ausgegangen werden, dass die Abtragsschwellen der Krusten niedriger liegen als die Wirkungsschwellen der zugehörigen Gelschicht. Unter optimierten Bedingungen können an allen Modellsystemen Laserreinigungen bis zur Freilegung der Gelschicht ohne deren Schädigung demonstriert werden.

Versuche an Originalgläsern vorwiegend aus Köln und Erfurt haben gezeigt, dass besonders unregelmäßig korrodierte Oberflächen schwierig zu bearbeiten sind. Bisher wurde der Abtragsprozess durch Kontrolle im Lichtmikroskop verfolgt. Versuche zur

Entwicklung einer automatischen Prozesskontrolle wurden an der FH Münster durchgeführt. Neben dem Abtrag von Wettersteinkrusten und Polymeren wurde auch der Abtrag von Biofilmen mit Lasertechnik untersucht. Dieses Thema wurde im IWW Erlangen erarbeitet.

Das Projekt wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert und im Oktober 2000 abgeschlossen.

Untersuchung ionensensitiver Eigenschaften mikrostrukturierbarer Gläser

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau
Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Mikrostrukturierbare Gläser sind ein interessanter Konstruktionswerkstoff für Mikrofluidsysteme (Pumpen, Ventile, Mischer). Ziel eines BMBF-geförderten Verbundprojektes ist eine wesentliche Verbesserung solcher Systeme durch die Integration von auf Ionenkonzentrationen ansprechenden Sensoren. Dabei werden die Prinzipien von klassischen Glaselektroden genutzt und in fotostrukturierbaren Gläsern unter Anwendung mikrotechnisch üblicher Konstruktionsprinzipien umgesetzt.

Die Glaszusammensetzung mikrostrukturierbarer Gläser wurde auf der Grundlage statistischer Versuchsplanung variiert, die entsprechenden Gläser geschmolzen, präpariert und am Kurt-Schwabe-Institut in Meinsberg die die Ionensensitivität charakterisierenden Messgrößen ermittelt (Membranwiderstand, pH, pNa, und pK-Sensitivität). Aufgrund der statistischen Versuchsplanung konnten rechnerisch die Einflüsse von Einzeloxiden und von Oxidkombinationen auf die unterschiedlichen Messgrößen quantitativ nachgewiesen werden. Die Gläser bieten für ausgewählte Einsatzfälle geeignete sensitive Eigenschaften.

Parallel dazu wurden Designprinzipien für integrierbare Sensoren aufgestellt. Diese Prinzipien wurden von werkstofflicher Seite, von messtechnischer Seite, von technologischer Seite (d.h. bezüglich der Herstellbarkeit) und aus Anwendersicht evaluiert. Auf Basis der positiv evaluierten Designprinzipien erfolgte die Herstellung von Prototypen chemischer Sensoren mit fotostrukturierbaren Gläsern als Konstruktionswerkstoff.

Aktuelle Untersuchungen haben die Optimierung sensitiver Eigenschaften zum Ziel. Außerdem werden die messtechnischen Eigenschaften der Prototypen charakterisiert.

Belichtung und Gefügemodifizierung mittels UV-Laserstrahlung zur Mikrostrukturierung fotostrukturierbarer Gläser

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau
Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Ziel des Projektes ist die Nutzung von Wechselwirkungsprozessen zwischen UV-Laserstrahlung und fotostrukturierbaren Gläsern zur Mikrostrukturierung dieser Gläser. Die Verfahrensflexibilität wird durch die Anwendung schreibender Verfahren und dynamischer Maskenprojektionsverfahren erhöht werden.

Der im ersten Schritt untersuchte Ansatz zur Mikrostrukturierung von fotosensiblen Glas FS21 beinhaltet die Prozessstufen Belichtung (durchgeführt am Lehrstuhl für Lasertechnik der RWTH Aachen) mittels gepulster und kontinuierlicher UV-Laserstrahlung (Initiierung der fotochemischen Reaktion), Temperung (Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozesse in den belichteten Bereichen) und Ätzen (Herauslösen der kristallisierten Bereiche in verdünnter Flusssäure). Im Vordergrund der Forschungen standen Untersuchungen zu Wechselwirkungsprozessen zwischen UV-Laserstrahlung und fotosensiblen Glas. Diesbezüglich wurde der Einfluss der Laserparameter Wellenlänge der Laserstrahlung, Energiedichte bzw. Leistungsdichte, Pulszahl und Strahlprofil untersucht.

Es wurden Schwellenenergiedichten für den laserinduzierten Materialabtrag von fotosensiblen Glas für Laserstrahlung der Wellenlängen 193 nm, 248 nm, 308 nm und 355 nm in Abhängigkeit von der Pulszahl als oberer Grenzwert für die Erzielung einer Belichtungswirkung im Glas bestimmt. Für Laserstrahlung der Wellenlänge 308 nm liegt die Abtragsschwelle bei 15 J/cm^2 und damit oberhalb der Schwellenenergiedichten für Laserstrahlung der Wellenlängen 193 nm, 248 nm und 355 nm.

Nur für eine Belichtung mit der gepulsten Laserstrahlung der Wellenlänge 308 nm ändern sich die Lage und die Form der Absorptionsbande von Ce^{3+} signifikant. Für die gepulsten Laserstrahlungen der Wellenlängen 193 nm, 248 nm und 355 nm sowie die kontinuierliche Laserstrahlung der Wellenlänge 257 nm bleibt die Absorptionsbande von Ce^{3+} erhalten. Die relative Änderung der Transmission im Absorptionsmaximum von Ce^{3+} in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Laserstrahlung und von der Energiedichte ist für die Excimerlaserstrahlung der Wellenlänge 308 nm am größten.

Die Kristallisation belichteter Bereiche wurde anhand der lateralen Geometrie und des Tiefenprofils untersucht. Für die Belichtung mit Excimerlaserstrahlung liegt der Durch-

messer der kristallisierten Struktur in der Größenordnung des Laserstrahldurchmessers in der Abbildungsebene. Die kristallisierten Strukturen für die Belichtung mit dem (3 ω)Nd: YAG-Laser (355 nm) und dem cw-Ar⁺-Ionenlaser (257 nm) zeigen einen deutlich kleineren Durchmesser der kristallisierten Struktur gegenüber dem Laserstrahldurchmesser in der Abbildungsebene. Die Kristallisationstiefe erhöht sich mit steigender Wellenlänge der eingesetzten Laserstrahlung und steigender Energiedichte. Mit steigender Wellenlänge der eingesetzten Laserstrahlung ist eine Abnahme der Tiefenschärfe der Kristallisation verbunden.

Prozesstechnische Untersuchungen zur Fotostrukturierung von Glas

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau
Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Der Fotostrukturierungsprozess von polierten Glaswafern aus speziellen Gläsern des Systems Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ erfolgt konventionell über die drei Prozessschritte:

- Maskierte UV-Belichtung (Initiierung),
- Temperaturbehandlung (Entwicklung) und
- Ätzen (Erzeugung der Struktur).

Zur Automatisierung dieser bis jetzt hauptsächlich im Labor durchgeführten Strukturierung erfolgten im Rahmen eines Forschungsprojektes prozesstechnische Untersuchungen, bei welchen jeder Prozessschritt mit möglichen Parameterschwankungen analysiert wurde. Ziel der Forschungen ist es, für jeden Prozessschritt ein Modul bereitzustellen. Die Verkettung der einzelnen Module (Belichtungs-, Temper- und Ätzmodul) ermöglicht die automatisierte kleintechnische Herstellung mikrostrukturierter Bauteile, wie z. B. Federn, Greifer und Sensoren.

Für diese prozesstechnischen Untersuchungen waren eine Aufbereitung der technologischen Abläufe, eine genaue Prozessbeschreibung mit der Analyse von Parameterschwankungen und die Festlegung von Toleranzen und Grenzwerten der Prozessparameter erforderlich. Eine wesentliche Voraussetzung für die Verkettbarkeit der einzelnen Module bildet die endgültige Definition von Ein- und Ausgangsparametern und ihre Einpassung in Prozessalgorithmen. Beim Belichtungsmodul konzentrierten sich die Untersuchungen auf geeignete UV-Lichtquellen und deren für die Strukturierung tolerierbare Parameterschwankungen bezüglich Wellenlängen und Belichtungsenergien.

Des Weiteren erfolgte die Auswahl von geeigneten Maskenmaterialien unter den Gesichtspunkten der gewünschten Strukturgrößen, Strukturgeometrien und erforderlichen Kosten. Die Charakterisierung des Temperprozesses beinhaltete die Prozesstoleranzen für die Wärmebehandlung zur Erzeugung der Kristallphase im belichteten Halbzeug. Hierzu gehörten das Temperregime, die Ofenatmosphäre, mögliche Temperunterlagen und die Positionierung der Scheiben im Ofen. Zur Beschreibung eines funktionsfähigen Ätzmoduls wurden die Toleranzen für die Säurekonzentration, die Temperatur des Ätzbades und eine wirkungsvolle Prozessunterstützung ermittelt.

Alle Ergebnisse der Parameteruntersuchungen bilden die Grundlage für einen präzisen technologischen Ablaufplan zur Fotostrukturierung von Glas. Dieser bildet die Basis für die Entwicklung der Einzelmodule und einen automatisierten Prozessablauf. Die Forschungsarbeiten sind in das Forschungsprojekt „MEMS-Fab“ integriert und werden durch den Freistaat Thüringen gefördert.

Korrosion von Natrium-Lithiumsilicatgläsern

Institut für Werkstoffwissenschaften – Anorganisch Nichtmetallische Werkstoffe der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Prof. Dr.-Ing. H. ROGGENDORF

Mischalkaligläser der Zusammensetzungsreihe $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot 2 \text{SiO}_2$ wurden erschmolzen und charakterisiert (Wärmedehnung, Glasübergang, Brechzahl, Dichte, NMR-Spektroskopie, Röntgenbeugung).

Aus den Gläsern wurde Pulver definierter Partikelgröße sowie massive Proben für Korrosionsversuche hergestellt. Die Kurzzeitkorrosion wurde mittels inonenselektiver Elektroden verfolgt, das Korrosionsverhalten über längere Zeit wurde gravimetrisch verfolgt.

Abhängig vom Korrosionsmedium (H_2O , Laugen, Natriumsilicatlösungen) ergaben sich Abweichungen vom erwarteten Verhalten. So lösten sich die Gläser in konzentrierten Alkalisilicatlösungen schneller auf als NaOH-Lauge (1 N). Eine thermodynamische Auswertung der Korrosion in Wasser ergab, dass der aktuelle Zustand der Glasoberfläche in der Modellierung des Korrosionsprozesses berücksichtigt werden muss. Oberflächenanalysen zur Bestätigung dieser Auswertung sind geplant.

Besiedelung von Glasoberflächen durch Mikroorganismen

Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle
Prof. Dr. Dr. G. BERG

Im Rahmen eines von der DFG geförderten Verbundprojektes zwischen dem Institut für Werkstoffwissenschaften der TU Dresden (Prof. Dr. W. Pompe), dem Hans-Knöll-Institut für Naturstoff-Forschung Jena (Prof. Dr. W. Knorre), dem Fachbereich Werkstofftechnik/Materialwissenschaften der FH Jena (Prof. Dr. R. Schmidt) und dem Fachbereich Physik der Universität Halle zur Untersuchung der Wechselwirkung von Mikroorganismen mit Werkstoffoberflächen wurde auch die zeitliche Entwicklung der Besiedelung spezieller Glasoberflächen sowohl experimentell als auch theoretisch ermittelt. Es war das Ziel, durch Anpassung eines reaktionskinetischen Modells an die experimentellen Daten Parameter zu ermitteln, die den Besiedelungsvorgang, ggf. auch einzelne Phasen desselben, charakterisieren.

Auffällig bei allen Experimenten mit biologischen Objekten ist der statistische Charakter der Ergebnisse, der den „typischen“ Verlauf überlagert. Es wird bei der Analyse aber davon ausgegangen, dass so viele Mikroorganismen beteiligt sind, dass die gemessenen Zeitabhängigkeiten durch Mittelwerte repräsentiert werden können. Damit lässt sich die Besiedelungskinetik mit einem System gewöhnlicher Differentialgleichungen modellieren. Die Reaktionsparameter schwanken zwar von Experiment zu Experiment auch bei einem gegebenen System und bei konstanten Versuchsbedingungen, ihre Mittelwerte sollten aber typische Eigenschaften des Systems repräsentieren. Das Modell erlaubt damit zwar nicht die Vorhersage des exakten Verlaufs des Einzelexperimentes, es kann aber das typische Verhalten dargestellt werden, wie z.B. eine mittlere Geschwindigkeit der Besiedelung und die maximale Bedeckung, aber auch das Ausmaß typischer Schwankungen. Es ist in der Regel davon auszugehen, dass sich die Mikroorganismen nicht einfach nur anlagern, ggf. auch die Oberfläche wieder verlassen, sondern dass sich während des Aufenthaltes auf der Oberfläche der Bindungszustand z.B. durch die Bildung extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS) ändert oder dass Clusterungen auftreten, wodurch ebenfalls die Haftfähigkeit verändert wird. Wie und in welchem Maß solche Einzelprozesse nachweisbar sind, ist wiederum ein Charakteristikum des speziellen Systems.

Als ein Beispiel wurde sehr ausführlich die Besiedelung von Siran-Kugeln (Lieferant Fa. Schott) durch *Escherichia coli* Bakterien aus wässriger Lösung behandelt. Die Oberfläche des Siran war durch polykationische Substanzen modifiziert worden. Es wurde ein Modell entwickelt, das sowohl die typischen Plateaus im Zeitverlauf der Besiedelung als

auch die erneute Besiedelung der Oberfläche nach der Ablösung von Clustern und deren Wiederauflösung in der Lösung beschreibt. Die Geschwindigkeitsparameter, die durch eine Anpassungsprozedur ermittelt wurden, unterschieden sich deutlich bei den beiden Typen oberflächenmodifizierender Substanzen. Das entspricht der unterschiedlichen Wechselwirkung der Mikroorganismen mit der jeweiligen Bedeckungssubstanz, hauptsächlich wohl infolge der elektrischen Ladung. Mit dem Modell lässt sich deren relative Stärke abschätzen.

A.5 Beschichtungen

Zur Alterung von porösen SiO₂-Schichten

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas
Prof. Dr. G. H. FRISCHAT

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Alterungsprozess und die Korrosion der porösen SiO₂-Schichten untersucht. Als Ausgangsmaterial für diese Schichten dient Kieselisol, welches nach dem Sol-Gel-Tauchbeschichtungsverfahren auf Floatglas und Kieselglas aufgebracht wurde. Anschließend wurden die SiO₂-Schichten eine Stunde bei 500° C getempert. Die aufgebrachte SiO₂-Schicht verbessert die Transmission einer Floatglas-scheibe im sichtbaren Bereich von ca. 92 % auf ca. 99 %.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der Alterung und der Korrosion der porösen SiO₂-Schichten, die aufgrund ihrer großen spezifischen Oberfläche sehr reaktiv sind, so dass die Korrosionsprozesse beschleunigt ablaufen. Um den Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Alterung zu verfolgen, wurden die SiO₂-Schichten bei Raumbedingungen, im Exsikkator in einer N₂-Atmosphäre und im Exsikkator mit einer CO₂-Atmosphäre gelagert. Während der Lagerung über Wochen oder Monate sinkt die Transmission der SiO₂-Schichten. Transmissionsmessungen zeigen eine Abhängigkeit der Alterung von den Lagerungsbedingungen. Die im Exsikkator mit CO₂-Atmosphäre gelagerten SiO₂-Schichten zeigen die geringsten Transmissionsverluste. Mit Hilfe des atomaren Kraftmikroskops wurde ein Einfluss der Lagerungsbedingungen auf die Topographie der SiO₂-Schichten und die Korrosionsprodukte beobachtet. Mittels der Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie konnten die Anreicherungen von Calcium- und Natriumionen im Bereich der Schicht verfolgt werden. Die Transmissionsmessungen zeigten eine Abhängigkeit der Alterung und der Korrosion vom Natriumgehalt der SiO₂-Schicht.

In der vorliegenden Arbeit wurde auch die Korrosion in Wasser und in Wasserdampf der SiO_2 -Schichten analysiert. Die SiO_2 -Schichten auf Floatglas wurden in Wasser und durch Wasserdampf für Zeiten von 24 und 168 Stunden bei 60 °C korrodiert. Die SNMS-Untersuchungen der in Wasser korrodierten SiO_2 -Schichten zeigen das mit der Zeit fortgeschrittene Auslaugen des Natriums aus der SiO_2 -Schicht und anschließend aus dem Floatglas auf. Mittels des AFM war eine Beobachtung der an Alkaliionen verarmten, gequollenen Gelschicht und der Veränderungen der in Wasser korrodierten SiO_2 -Schichten nach ihrer Lagerung im Exsikkator möglich.

Schichtsysteme

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Die Sol-Gel-Technologie wird am Otto-Schott-Institut sowohl mit dem Ziel der Materialentwicklung als auch der Technologieentwicklung betrieben. Ein wesentlicher Forschungsgegenstand ist die Entwicklung von Materialien mit erhöhten Werten der optischen Nichtlinearität dritter Ordnung in Form von wellenleitenden Schichten mit geringen Dämpfungswerten durch die Synthese von Nanostrukturen mit unterschiedlichen Zusammensetzungen wie II/VI-Halbleiterstrukturen, Metallkolloiden und deren Kombination in einer nach Sol-Gel-Verfahren erzeugten Matrix minimierter optischer Dämpfung.

Ein weiterer Gegenstand ist die Herstellung fotochromer und fotosensiver Materialien in Form von Schichten, Pulvern und kompakten Gel-Gläsern, hergestellt nach dem Sol-Gel-Verfahren unter Einbeziehung mikrokristalliner Ausscheidungen von Ag- bzw. Cu-Halogeniden als fotoaktive Komponente. Weiterhin werden TiO_2 -Schichten auf verschiedensten Substraten für katalytische Anwendungen betrachtet. Hierbei zeigt sich, dass Anatas-Schichten für einfache fotokatalytische Reaktionen höhere Aktivität besitzen. Dotierungen mit Übergangsmetallen zeigen allgemein keine Verbesserung der katalytischen Eigenschaften, wohl aber Fluordotierungen.

Nichtoxidische Beschichtungen basierten auf einem nahezu allgemein anwendbaren Verfahren zur Herstellung von Nitriden und Carbiden. Bei diesem werden die Metalle in einem organischen Elektrolyten elektrochemisch aufgelöst und die so erhaltenen Lösungen direkt zur Beschichtung eingesetzt. Die beschichteten Substrate müssen dann unter Inertgas oder Ammoniak thermisch behandelt werden. Hierdurch kann, z.B. durch eine Beschichtung mit TiN, eine erhebliche Erhöhung der Härte erzielt werden.

Bei Arbeiten zur Sol-Gel-Technologie stand neben Dip- und Spincoating Verfahren das Spraycoating Verfahren im Vordergrund. Ziel hierbei ist, Schichtqualitäten zu erzielen, die denen von Spin- und Dipcoating Verfahren entsprechen. Es zeigte sich, dass dies durch kontrollierte Zuflussmessungen, konstante Druckparameter und durch Zugabe hochsiedender Polyalkohole möglich ist. Insbesondere die Verwendung von Butylenglykol hat sich hierbei sehr bewährt. Bislang wurden SiO_2 -, TiO_2 -, ITO- und ATO-Schichten geringer mittlerer Rauigkeit mit diesem Verfahren hergestellt.

Herstellung von hoch leitfähigen $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO)-Schichten auf Glassubstraten nach dem Sol-Gel-Verfahren

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. Michel A. AEGERTER

Aufgrund ihrer günstigen Eigenschaftskombination (hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe IR-Reflexion und optische Transmission) sind ITO-Schichten von erheblichem wirtschaftlichem Interesse und auch im Vergleich zu anderen leitfähigen Schichten überlegen. Die durch das Nassbeschichtungsverfahren hergestellten Schichten haben im allgemeinen einen höheren Widerstand als jene, die durch CVD, Spraypyrolyse und Sputtern hergestellt werden. Dies resultiert aus einer höheren Porosität. Im Tätigkeitsbericht von 1997 (Seite 97) wurde berichtet, dass ITO Schichten durch ein Sol-Gel-Verfahren mit einem spezifischen Widerstand von $1,5 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$ nach dem Sintern bei 1000°C gewonnen werden. Eine leichte Abnahme auf $\rho = 9 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$ wurde erzielt durch die Behandlung der Schicht in einer reduzierenden Atmosphäre bei 400 bis 500°C . Von einem neuen Verfahren unter Verwendung von redispergierbaren Nanopartikeln wurde im Jahrestätigkeitsbericht 1998 (Seite 119) berichtet. Durch das Verfahren ist es gelungen, dicke Einzelschichten zu beschichten, die nach dem Sintern bei 900°C einen Widerstand von $\rho = 2 \cdot 10^{-2} \Omega\text{cm}$ haben. Nach einer Behandlung in einer reduzierenden Atmosphäre bei 400°C lag der Widerstand bei $\rho = 3,4 \cdot 10^{-3}$.

Kürzlich wurde ein neues Sol-Gel-Precursor-Sol entwickelt, mit dem der Widerstand von ITO-Schichten beträchtlich verringert werden konnte, sogar nach dem Sintern bei viel geringerer Temperatur (550°C). Vorläufig erlaubt es das Sol nur, dünne Schichten (etwa 20 nm) zu gewinnen; der Abscheidungsprozess sollte mehrfach wiederholt werden, um eine dicke Schicht zu erhalten.

Der spezifische Widerstand ρ verringert sich deutlich beim Übergang von Ein- zu Mehrfachschichten (eine Schicht, $5,4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$; 5 Schichten, $2,4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{cm}$). Durch nachträgliches Tempern in Formiergas (92/8, N_2/H_2) sinkt der spezifische Widerstand

mit $\rho = 6,3 \cdot 10^{-4} \Omega\text{cm}$. Dies entspricht einem Schichtwiderstand von $60 \Omega_{\square}$ einer 100 nm dicken Schicht. Diese Werte sind typischerweise nur um einen Faktor 2 höher als jene, die durch CVD oder einen physikalischen Abscheidungsprozess gewonnen werden. Die Transmission der Schichten im sichtbaren Bereich liegt bei 87 %. Die hergestellten ITO-Schichten haben eine sehr gute Haftung und Kratzfestigkeit auf Glas gezeigt.

Zur Herstellung optischer Beschichtungen auf Glas über den Flexodruck

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. H. SCHMIDT

Für die Herstellung optischer Beschichtungen auf Flachglas mit nasschemischen Verfahren hat sich das Tauchbeschichtungsverfahren etabliert, da es geeignet ist, Schichten mit hoher Schichtdickenhomogenität zu erzielen. Daneben weist dieses Verfahren jedoch einige Nachteile auf. So werden Beschichtungslösungen mit sehr langer Topfzeit benötigt, das Tauchbad kann durch die Substrate laufend kontaminiert werden (Staubpartikel, Auslaugung) und der Durchsatz ist durch die Tauchgeschwindigkeiten im Bereich mm/s relativ gering.

Als Alternative bietet sich das Flexodruckverfahren an, das bisher nur wenig zur Herstellung nasschemischer Beschichtungen mit hoher optischer Qualität auf Glas genutzt wird. Bei diesem Verfahren wird die Beschichtungslösung über ein Walzenwerk auf eine fein gerasterte Nöpfchenwalze (hier 160 Nöpfchen / cm) gefördert, die zur Dosierung dient und die aufgenommene Flüssigkeitsmenge auf eine Spezialpolymer-Druckplatte überträgt, die auf einer entsprechenden Druckwalze montiert ist. Das Glassubstrat wird mittels einer präzisen Mechanik unter dieser Druckwalze hindurchgefahren, wobei der Flüssigkeitsfilm berührungslos (Meniskusverfahren) übertragen wird.

Für die experimentellen Untersuchungen wurde eine IDD-Plattenflexodruckmaschine F-500 (TU Darmstadt) mit einem goldkolloid-haltigen Beschichtungssol als Modellsubstanz eingesetzt. Es wurden gereinigte Flachglassubstrate von 20 cm x 20 cm Größe beschichtet. Die Schichten wurden bei 500°C für 1 h thermisch verdichtet und die Homogenität der durch die Goldkolloide hervorgerufenen roten Färbung (und damit der Schichtdicke) wurde mittels UV-vis Spektroskopie mit Bestimmung der L^* , a^* , b^* -Werte an 10 verschiedenen Messorten kontrolliert. Es zeigte sich, dass bei einer Schichtdicke von 220 nm eine Homogenität $\leq 5 \%$ erzielt werden konnte. Diese geringen Schichtdickenschwankungen sind visuell nicht erkennbar. Künftige Arbeiten verfolgen das Ziel,

das Verfahren so weit zu entwickeln, dass damit Interferenzschichten hergestellt werden können.

Untersuchungen zur Alkaliresistenz von Sol-Gel-Beschichtungen auf Borofloatglas

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. H. SCHMIDT

Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die Beständigkeit verschiedener oxidischer Sol-Gel-Schichten (Na-modifizierte SiO_2 -Schicht, methylmodifizierte Kaliumsilicat- und Zirkonsilicatschicht, SnO_2 - und $\text{CeO}_2/\text{TiO}_2$ -Schichten) auf Borofloatglas gegen alkalischen Angriff (30 %-ige NaOH) bei verschiedenen Temperaturen zwischen 30°C und 90°C über Zeiten zwischen 3 h und 24 h durch Bestimmung der Schichtdicke vor und nach der Exposition bestimmt. Außerdem wurde der Einfluss dieser Beschichtungen auf die Biegebruchfestigkeit der Gläser im Doppelringbiegeversuch mit Auswertung nach der Weibull-Statistik ermittelt.

Die silicatischen Schichten wurden erwartungsgemäß trotz ihrer relativ hohen Schichtdicke von $4\ \mu\text{m}$ - $6\ \mu\text{m}$ in relativ kurzer Zeit vollständig aufgelöst. Die SnO_2 -Schicht widerstand dem Laugenangriff, wurde aber durch Unterwanderung vom Glas abgelöst. Die CeO_2 - TiO_2 -Schicht bot den besten Schutz vor Alkaliangriff. Auch nach 24 h bei 90°C war die Beschichtung mit einer ursprünglichen Dicke von $250\ \mu\text{m}$ um nur etwa $80\ \mu\text{m}$ abgedünnt worden. Die Biegebruchfestigkeit wurde durch die Beschichtung nicht signifikant verringert. Zukünftig soll eine geeignete Beschichtungstechnik für Laborglasgegenstände mit komplizierter Geometrie erarbeitet werden.

Zur Entwicklung Er^{3+} -dotierter Glasschichten als planare Wellenleiterverstärker

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. H. SCHMIDT

Er^{3+} dotierte SiO_2 -Schichten werden als wellenleitende Systeme in der optischen Nachrichtenübertragung verwendet. Die übliche Herstellung solcher Schichten verläuft über aufwendige PECVD-Verfahren. Eine nasschemische Herstellung solcher hochverdichteter und hoch reiner (OH-Gruppen, Nebengruppenelemente), dotierter SiO_2 -Schichten mit Dicken im μm -Bereich ist aus dem Stand der Technik nur über Vielfachbeschichtung mit Einzelschichtdicken $< 100\ \text{nm}$ möglich.

Ausgehend von der Herstellung undotierter SiO_2 -Schichten im μm -Bereich auf Silicium Wafer auf Basis von Beschichtungssolen aus SiO_2 -Nanopartikeln und organischem Binder sollte durch spezielle Syntheseverfahren eine Dotierung mit Aluminiumoxid und Erbiumoxid zur Herstellung von wellenleitenden und wellenleiterverstärkenden Schichten auf SiO_2 entwickelt werden.

Bei Verwendung eines vom INM hergestellten Kieselols mit 10 nm Teilchengröße, das in einem Zwischenschritt sauer gestellt wurde, Aluminiumisopropylat und Erbiumnitrat als Dotierungsreagentien und PVA als Bindemittel wurden vollständig verdichtete Einzelschichten mit einer Dicke von 1,5 μm auf SiO_2 -Wafers erzielt. Die Verdichtung dieser Schichten wurde anhand des Brechungsindex mittels Spektralellipsometrie verfolgt. Dabei zeigte sich ein erheblicher Anstieg der Brechzahl von $n_D=1,23$ auf 1,477 beim Sintern zwischen 500 und 1100 °C. Dieser Wert $n_D=1,477$ entspricht im Rahmen der Messgenauigkeit dem theoretisch berechneten Brechungsindex eines entsprechenden Glases (92,5 mol% SiO_2 , 5 mol% Al_2O_3 und 2,5 mol% Er_2O_3), so dass man von einer vollständigen Verdichtung bei 1100 °C ausgehen kann. Die Schichten zeigten bei Anregung mit Pumplicht von 980 nm Wellenlänge eine deutliche Erbiumfluoreszenz. Das Maximum der Erbiumfluoreszenzbande lag bei einer Wellenlänge von 1550 nm. Die zugehörige Fluoreszenzlebensdauer konnte hierbei zu 3.6 ms bestimmt werden. Diese Ergebnisse stellen gegenüber dem Stand der Technik einen deutlichen Fortschritt dar und sind ein guter Ausgangspunkt für eine künftige Technologieentwicklung.

Zur Herstellung großflächiger gekrümmter elektrochromer Module

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. H. SCHMIDT

Die aus den Vorjahren bekannten Arbeiten zur Entwicklung elektrochromer Module auf Wolframoxidbasis mit Planscheiben wurden fortgeführt und auf gekrümmte Scheiben übertragen. Hierzu wurden mit F-dotiertem Zinnoxid beschichtete, 3 mm starke Glasscheiben (TEC 8) von 310 mm x 420 mm Größe bei 600°C mittels Schwerkraft gebogen (Biegeradius 2000 mm). Anschließend wurden die Scheiben mit einer elektrochromen WO_3 -Schicht bzw. mit einer CeO_2 - TiO_2 -Schicht als Interkalationselektrode über das Tauchverfahren beschichtet. Das Sandwich wurde nach dem Kontaktieren unter Verwendung eines organisch-anorganischen Kompositelektrolyten über eine Gießharztechnik gefügt und thermisch gehärtet.

Auf diese Weise wurde ein gekrümmter elektrochromer Modul mit einer maximalen Stichhöhe von 18 mm erzeugt. Seine Transmission lässt sich im Sichtbaren zwischen 67 % und 25 % stufenlos variiieren (im NIR sinkt die Transmission im gefärbten Zustand unter 10 %). Dabei sind visuell keine Inhomogenitäten erkennbar. Die Ursache dafür liegt in der sehr guten Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten, der bei einer Gesamtdicke von 1 mm die zwischen den gebogenen Scheiben zu vermutenden Abstandschwankungen ausgleicht, ohne dass sich dies in unterschiedlicher Einfärbungstiefe oder -kinetik auswirkt. Die Schaltzeiten (t_{80} für 80 % des Transmissionshubes) betragen etwa 60 s für die Einfärbung und ca. 30 s für die Aufhellung. Die Langzeitbeständigkeit des Systems beträgt mehrere 10.000 Zyklen und alle bisher durchgeführten Stabilitätstests verliefen erfolgreich. Künftige Arbeiten zielen auf eine weitere Erhöhung des Transmissionshubes sowie auf die Verwendung vorgespannter Scheiben.

Zur Entwicklung schwermetallfreier, diffus reflektierender Beschichtungen mit hoher Reflektivität

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. H. SCHMIDT

Diffus reflektierende Beschichtungen auf Glas können für verschiedene technische und auch dekorative Anwendungen genutzt werden. Aus dem Stand der Technik bekannte Emails besitzen (bedingt durch ihren hohen Alkali- und Schwermetallgehalt) den Nachteil, einer für spezielle Anwendungen nicht ausreichenden Säurestabilität sowie einer Verringerung der Biegebruchfestigkeit des beschichteten Glases. Zusätzlich kann der Schwermetallgehalt zu ökologischen Problemen führen. Zur Entwicklung schwermetallfreier, hochgradig diffus reflektierender weißer Beschichtungen wurde daher ein aus früheren eigenen Arbeiten bekanntes SiO_2 -Bindemittel auf Basis eines methylmodifizierten, nanopartikulären SiO_2 -Sols in Kombination mit verschiedenen, kommerziell verfügbaren TiO_2 -Pulvern untersucht. Dabei wurde der Partikelanteil im Sol, die TiO_2 -Modifikation und die Oberflächenbehandlung der TiO_2 -Partikel systematisch variiert. Im Ergebnis wurden Beschichtungen erhalten, die bei Schichtdicken von 10 μm im Maximum bei ca. 420 nm Wellenlänge eine diffuse Reflexion von 96 % zeigen, die mit wachsender Wellenlänge leicht, aber nicht unter 90 % abfällt.

Beschichtung von kalten Glassubstraten mit Hilfe eines Faserlasers

Fachbereich Werkstofftechnik der Georg-Simon-Ohm-Fachhochschule Nürnberg

Prof. Dr. A. LENHART

Keramikfarben werden auf Gläsern mit dem Ziel der Kennzeichnung und zu dekorativen Zwecken aufgebracht. Die Kennzeichnung der Produkte mit dem Ziel der Produktverfolgung erlangt aufgrund der zunehmend hohen Qualitätsstandards immer stärkere Bedeutung. Zum Aufbringen der Farben werden hierbei die unterschiedlichsten Techniken wie z. B. Tampondruck, Mal- und Sprühtechniken angewendet. Häufig wird z. B. in der Hohlglasindustrie das Abziehbildverfahren zur Erzeugung dekorativer Elemente angewendet. All diese Verfahren zeichnen sich durch geringe Flexibilität und hohen technischen Aufwand aus. So muss nach dem Aufbringen das ganze Teil nochmals auf hohe Temperaturen erhitzt werden.

Das hier vorgestellte Verfahren macht es möglich, beliebig eingefärbte Glasflüsse in Sekundenbruchteilen auf die verschiedensten Substrate aufzubringen. Die verwendeten Glasemails bestehen aus anorganischen Farbkörpern, die in einem Glasfluss eingebettet sind. Das Glasemail ist pulverförmig und wird mit einer organischen oder wässrigen Flüssigkeit versetzt und z. B. mittels Sprühtechnik auf das Substrat aufgebracht. Nach einem kurzen Trockenvorgang schmilzt der Laser den Glasfluss lokal auf das kalte Substrat auf. Der Laserstrahl selbst wird rechnergesteuert über das Substrat geführt. Das nicht eingebrannte Material kann nach dem Beschriftungsvorgang leicht abgewaschen und wiederverwendet werden. Bei der Beschichtung entstehen aufgrund des sehr hohen Temperaturgradienten Mikrorisse im Bereich der Beschichtung. Die Festigkeitsminderung aufgrund dieser Risse liegt jedoch im Bereich der Gebrauchsfestigkeit. Ziel der Forschungsarbeiten ist es, alle denkbaren Farben zu erzeugen. Weiterhin wird an der gezielten Einstellung verschiedener Schichtparameter wie Glätte, Glanz, chemische Beständigkeit etc. gearbeitet. Auch werden die Laser- und Glasemailparameter gezielt eingestellt, um eine möglichst rissfreie Schicht zu erzielen. Das Verfahren erlaubt zur Zeit die Beschichtung von Glas, Keramik, Metallen etc. Es wird aufgrund seiner hohen Flexibilität schon in der Industrie eingesetzt.

Einbrennen von bleifreien Emailfarben auf Volumenmessgeräten aus Borosilicatglas mit Infrarotlasern

Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg, Außenstelle Bronnbach
Dr.-Ing. K. SEBASTIAN

Volumenmessgeräte wie Messkolben, Messzylinder, Büretten und Pipetten besitzen zum genauen Abmessen eines Volumens Markierungen, die aus Ringmarken oder Skalen bestehen können. Für diese Beschriftungen werden vorwiegend Glasemails eingesetzt. Beim Ofeneinbrand kommt es unter dem Eigengewicht der Glasgefäße bereits zu Volumenänderungen und damit zu Dejustierungen, da das für Volumenmessgeräte überwiegend eingesetzte Borosilicatglas 3.3 dabei um ca. 70 K über seine Transformationstemperatur T_g von 530 °C erhitzt werden muss.

In einem vorangegangenen AiF-Projekt wurde ein neues Einbrennverfahren entwickelt, mit dem durch „selektives Einbrennen“ des Emails mit einem Nd: YAG-Laser eine Dejustierung des Volumenmessgerätes verhindert und trotzdem eine hohe chemische Beständigkeit der Emailmarkierung erreicht wurde. Beim selektiven Einbrennen wird das Volumenmessgerät zuerst konventionell (z.B. durch Heißluft) maximal bis auf die Transformationstemperatur von Borosilicatglas vorgewärmt. Beim Bestrahlen mit einem Nd: YAG-Laser wird selektiv das Email wenige Sekunden auf Temperaturen von 800 – 900 °C erhitzt und dadurch eingebrannt. Da nur das Email die Laserstrahlung absorbiert, wird das Borosilicatglas dabei nicht erwärmt und somit eine Dejustierung des Volumenmessgefäßes verhindert. Beim selektiven Einbrennen bleihaltiger Glasemails wurde die gleiche Säure- und Laugenbeständigkeit wie beim Ofeneinbrand erreicht.

Aus toxikologischen und ökologischen Gründen ist es jedoch erstrebenswert, auf bleihaltige Emails zu verzichten. Bleifreie Glasemails mit Einbrenntemperaturen von ca. 600 °C besitzen aber nicht die für Laborglasgeräte geforderte hohe chemische Beständigkeit, vor allem ist ihre Säurebeständigkeit völlig ungenügend.

Da beim selektiven Einbrennen hohe Temperaturen in der Dekorschicht erreicht werden, ohne dabei das Grundglas zu erwärmen, können auch blei- und cadmiumfreie Dekormaterialien (z.B. Glasuren für Porzellan und Steingut) eingebrannt werden, die aufgrund ihrer hohen Einbrenntemperatur im konventionellen Ofeneinbrand nicht einsetzbar sind. Die ersten Ergebnisse von Ringmarken mit dem Nd: YAG-Laser zeigen, dass mit diesen bleifreien Dekormaterialien bei Einbrenntemperaturen zwischen 1000 °C und 1100 °C eine höhere chemische Beständigkeit als mit den bisher verwendeten bleihaltigen Glasemails erreicht wird.

Das Einbrennen von Emailfarben mit einem Nd: YAG-Laser oder einem Hochleistungs-Diodenlaser setzt voraus, dass die Pigmente der Emailfarbe die Strahlung dieser Laser, deren Wellenlängen im nahen Infrarot liegen, absorbieren. Diese Voraussetzung wird am besten von schwarzer Emailfarbe erfüllt. Zur Erweiterung der Farbpalette auf andere Farben wurden den Dekormaterialien infrarotabsorbierende Zusätze beigefügt. Die bisherigen Versuche zeigen, dass sich durch einen Zusatz von 5 Massenprozent, je nach verwendetem IR-Absorber, die Einbrenntemperaturen, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, zwischen 50 K und 250 K erhöhen lassen.

Bisher wurden durch selektives Einbrennen nur Ringmarken eingebrannt. Im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr.: 12415 „Einbrennen von bleifreien Emailfarben auf Volumenmessgeräten aus Borosilicatglas mit Infrarotlasern“ soll dieses Verfahren auf das Einbrennen von Skalen auf Volumenmessgeräten wie Messpipetten, Messkolben und Büretten erweitert werden. Dazu wird über die Skalen ein aufgeweiteter Laserstrahl bewegt. Dies erfordert höhere Laserleistungen, da durch das Aufweiten des Laserstrahls die Leistungsdichte abnimmt. Zum Einbrennen von Skalen wird deshalb ein Hochleistungs-Diodenlaser eingesetzt, da sich dieser gegenüber dem Nd: YAG-Laser durch geringere Anschaffungskosten sowie einen wesentlich höheren Wirkungsgrad auszeichnet.

Zuerst werden mit einer Skala bedruckte Glasrohre unter Drehen in einem Ofen mit Infrarotstrahlern als Heizquelle auf Temperaturen bis höchstens 530 °C vorgeheizt. Anschließend wird die Skala mit dem Laser eingebrannt. Durch einen Linearantrieb wird der Laserstrahl bei gleichzeitigem Drehen des Glasrohres parallel zur Rohrachse bewegt. Linearvorschub und Drehgeschwindigkeit sind so aufeinander abgestimmt, dass der Laserstrahl lückenlos die ganze Glasoberfläche in einer Schraubenkurve abfährt. Die mit dem Laser erzielte Einbrenntemperatur auf der Emailoberfläche wird durch ein Infrarotpyrometer berührungslos erfasst. Durch Variation der Laserleistungsdichte sowie Vorschub- und Drehgeschwindigkeit werden die optimalen Einbrennbedingungen ermittelt. Dazu werden die eingebrannten Emails auf ihre chemische und mechanische Beständigkeit und die Rohre auf Volumenänderungen geprüft.

Anwendungsorientierte Entwicklung von Sol-Gel Schichten und besonders von anorganisch/organischen Hybridschichten

Labor für Sol-Gel-Technik, FH München
Prof. Dr.-Ing. F. TRIER

Die Entwicklung umfasst die Rezepturentwicklung des Beschichtungsmaterials sowie der damit verbundenen Applikationstechnik im Kundenauftrag. Die Finanzierung des Labors erfolgt ausschließlich über Drittmittel. Der Schwerpunkt der bisherigen Entwicklungstätigkeit lag in der Entwicklung von Sol-Gel Beschichtungsmaterialien für Glasoberflächen für dekorative Anwendungen. Derartige Schichten werden hauptsächlich in der Veredelung von Hohlglas eingesetzt. Im Jahr 2000 wurden folgende Entwicklungen durchgeführt:

1. Entwicklung von ORMOSOL, einer Neuentwicklung eines dekorativen Beschichtungsmaterials auf Sol-Gel Basis mit besonders hoher Wasser- und Spülmaschinenfestigkeit. Der Typ ORMOSOL 100 wurde speziell für die Spritzapplikation entwickelt. Damit lassen sich farbige, hochtransparente Schichten aber auch matte Effekte (Ätzimitation) erzeugen.
2. Entwicklung von Metalleffektbeschichtungen auf Basis von ORMOSOL 100. Diese Materialien erlauben es, metallisch glänzende Schichten in beliebiger Farbe auf Gläser aufzutragen. Die Schichten sind spülmaschinenbeständig. Die Farbe kann mit der Spritzpistole und mit dem Pinsel verarbeitet werden.
3. ORMOLASS wurde speziell weiterentwickelt, um damit Schüttgut (Glaskugeln und Glasperlen) bis zu einem minimalen Durchmesser von 60 µm farblich zu beschichten.
4. Ein weiterer Kundenauftrag war die Beschichtung von Schaumglas zum Schutz gegen Schwermetallauslaugung. Dabei war die Aufgabenstellung, Schaumglas durch eine Sol-Gel Beschichtung so zu versiegeln, dass für die Produktion von Schaumglas auch schwermetallhaltige Gläser eingesetzt werden können. Derzeit ist das nicht möglich, da sonst beim Schaumglas in Auslaugungstests die Grenzwerte überschritten werden.

Bei Versuchen wurde Chrom-VI-haltiges Schaumglas hergestellt. Durch eine Beschichtung mit einem speziellen Sol-Gel Material konnte die Cr-VI Auslaugung um 50 % gegenüber dem unbeschichteten Werkstoff reduziert werden.

A.6 Glaskeramik

Grundlegende Untersuchungen zur Keimbildung und Kristallisation

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Grundlegende Untersuchungen zur Keimbildung wurden vorwiegend an den Systemen $\text{BaO/TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{SrO/TiO}_2/\text{SiO}_2$ sowie $\text{BaO/TiO}_2/\text{GeO}_2$ durchgeführt. Hierbei wurden die Zusammensetzungen in weiten Bereichen variiert, d. h., auch der jeweilige Anteil an Netzwerkwandlern und -bildnern. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung des Netzwerk-wandleranteils (BaO , SiO oder Ti_2O_3) zu einer Erniedrigung der Unterkühlungstemperatur (Liquidustemperatur - Kristallisationstemperatur) beim Abkühlen führt. Oberhalb einer mittleren Zahl von 2.4 brückenbildenden Sauerstoffen pro Netzwerkbildneratom beträgt die Unterkühlungstemperatur wenige 10 K, während oberhalb dieser Zahl brückenbildender Sauerstoffatome die Unterkühlungstemperatur stark und stetig zunimmt. Dies konnte quantitativ mit Hilfe der Perkolationstheorie erklärt werden. Ebenfalls mit Hilfe der Perkolationstheorie konnte erklärt werden, dass aus Schmelzen mit einer mittleren Zahl brückenbildender Sauerstoffatome pro Netzwerkwandler im Bereich 2.4 bis 3.1 bimodale Kristallitgrößenverteilungen gefunden werden, während zwischen < 2.4 und > 3.1 monomodale Verteilungen erhalten werden.

Grundlegende Arbeiten zur Kristallisation von Gläsern sind gegenwärtig auf Wachstumsmechanismen Apatit- und Glimmer-bildner Schmelzen konzentriert. Bei der Kristallisation von Apatit wird speziell die Abhängigkeit von Zeit, Temperatur und Aufheizrate auf die Morphologie der Kristalle, bzw. auf das Aspektverhältnis gebildeter Nadeln untersucht. Hierzu wurden theoretische Modelle zur quantitativen Beschreibung des Kristallisationsverlaufes entwickelt. Grundlegende Arbeiten zur Kristallisation von Glimmer sind auf Systeme konzentriert, bei denen sog. "Jojo"-förmige Glimmerkristalle entstehen. Auf die anfänglich gebildeten stark gestörten Kristalle (Stapelfehler) wachsen beidseitig relativ ungestörte Bereiche auf. Die gestörten Bereiche wachsen nur sehr langsam, "heilen" chemisch, aber nicht in Bezug auf die Stapelfehler aus. Weitere Arbeiten erfolgten auch hier bezüglich der Abhängigkeit des Aspektverhältnisses von Temperatur und Zeit. Die entwickelten theoretischen Modelle zeigen gute Übereinstimmungen mit dem Experiment.

Glaskeramiken mit speziellen mechanischen Eigenschaften

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Für individuelle Implantate zur Rekonstruktion von Defekten im Kopfbereich hat sich die maschinell bearbeitbare, biokompatible Glimmerglaskeramik BIOVERIT II bewährt. Im Zuge einer Verfahrensentwicklung zur Nutzung bildgebender Verfahren der medizinischen Diagnostik zur Planung und Fertigung solcher individueller Implantate wurden die Untersuchungen zur Technologieentwicklung für die Herstellung endformnaher Implantatrohlinge aus BIOVERIT II fortgesetzt. Diese Untersuchungen konzentrierten sich auf das Heißpressen solcher Teile.

Neben der Auswahl geeigneter Formenmaterialien galt es optimale technologische Parameter für diesen Prozess aufzufinden. Dabei wurde die Möglichkeit geprüft, den Formgebungsprozess auch gleichzeitig mit dem Keramisierungsprozess zu verbinden. Im Ergebnis dieser Untersuchungen konnten zwei mögliche Technologievarianten aufgezeigt werden. Erstens, dass Heißpressen von Implantatrohlingen im Bereich von 720 °C bis 800 °C, d. h. in einem Temperaturbereich in dem bei den relativ kurzen Presszeiten noch keine bzw. nur eine geringe Kristallisation erfolgt und wobei in einem zweiten Schritt die Keramisierung durchgeführt wird. Zweitens, die Verbindung von Formgebung und Keramisierung indem bei 980 °C heißgepresst und gleichzeitig keramisiert wird. Letztere Variante wird favorisiert und diese wurde auch bereits erfolgreich in der Praxis getestet.

Die Untersuchungen ergaben, dass der Heißpressprozess keine nachteiligen Auswirkungen auf den Phasenbestand, die Mikrostruktur und die Eigenschaften der resultierenden Glaskeramik hat.

Im Mittelpunkt weiterer Untersuchungen an maschinell bearbeitbaren Glaskeramiken aus dem Grundsystem $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-K}_2\text{O-F}$ stand die Aufklärung des Einflusses von Zusätzen auf den Phasenbildungsprozess und die Eigenschaften der resultierenden Glaskeramiken. Neben Zusätzen an TiO_2 und ZrO_2 sowie Eisen-, Mangan- und Vanadiumoxid konzentrierten sich die Arbeiten auf Edelmetallzusätze, wie Gold, Platin u. a., wobei die Bildung von Metallkolloiden und deren Auswirkung auf die Glimmerkristallisation untersucht wurde.

Ausgehend von Gläsern aus dem System $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit Zusatz von TiO_2 können über die Ausscheidung von Kristallphasen mit hohen thermischen

Ausdehnungskoeffizienten Glaskeramiken mit hohen Volumenfestigkeiten und hohen Bruchzähigkeiten hergestellt werden. In solchen Gläsern wurde ein Teil des Titandioxides durch Zirkoniumoxid ersetzt und dessen Auswirkung auf den Kristallisationsprozess und auf die Eigenschaften der so erhaltenen Glaskeramiken untersucht.

Glaskeramik durch gerichtete Kristallisation von Glas

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Bei Metallen und Polymeren sind heute ausgerichtete Werkstoffe als Stand der Technik anzusehen und bieten in vielen Anwendungsbereichen beachtliche Vorteile. Im Gegensatz hierzu sind polykristalline gerichtete Nichtmetallisch-Anorganische Werkstoffe bisher kaum beachtet worden. Die gegenwärtigen Arbeiten konzentrieren sich auf die Herstellung gerichteter Glaskeramiken durch mechanische Deformation und unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes.

Die mechanische Deformation wird sowohl bei hohen Viskositäten im Bereich der Keimbildung als auch bei relativ niedrigen Viskositäten im Bereich der Kristallisationstemperatur durchgeführt. Die Deformation erfolgt vorrangig durch Strangpressen, was in Zusammenarbeit mit Professor Dr. D. Eifler, Lehrstuhl für Werkstoffkunde und mechanische Technologie, Universität Kaiserslautern, durchgeführt wird. Die derzeit untersuchten Systeme sind Gläser, die die Ausscheidung von Phlogopit, Lithiumdisilicat oder Calciumapatit ermöglichen sowie modifizierte Calciummetaphosphatgläser. Hierbei zeigte sich, dass bei manchen Systemen eine Deformation bei Keimbildungstemperaturen nicht nur zu einem höheren Ausrichtungsgrad führt, sondern auch durch die Zeitunabhängigkeit der Viskosität technisch leichter und reproduzierbarer zu realisieren ist. Die sich an die Deformation anschließende Temperaturbehandlung kann dann völlig unabhängig durchgeführt werden und führt zu Glaskeramiken mit sehr hohem Ausrichtungsgrad und deutlich verbesserten mechanischen Eigenschaften.

Im Gegensatz dazu wird zur Erzielung gerichteter Apatitglaskeramik das Strangpressen nach dem Kristallisationsprozess unter Ausnutzung der Fliesseigenschaften der Restglasphase durchgeführt, wobei dies ebenfalls zu Glaskeramiken mit einem hohen Ausrichtungsgrad der Kristalle führt. Hierdurch lassen sich die mechanischen Eigenschaften der Glaskeramiken entscheidend verbessern. Beispielsweise lässt sich die Festigkeit von Glimmerkeramik verdoppeln, ohne gleichzeitig die mechanische Bearbeitbar-

keit entscheidend zu verschlechtern. Auch bei Apatitglaskeramiken lässt sich die mechanische Festigkeit erheblich steigern.

Weitere Untersuchungen sind dem Nicht-Newtonschen Fließverhalten teilkristalliner Schmelzen gewidmet. Weiterhin werden Glasschmelzen unter Einwirkung eines elektrischen Feldes kristallisiert. Hierbei stehen Zusammensetzungen, die die Bildung von Fresnoit, Lithiumniobat, Mullit, Amphibolen oder Erdalkaliphosphaten erlauben, im Vordergrund. Durch dieses Verfahren lassen sich sehr hohe Ausrichtungsgrade erzielen. Dieses Verfahren ist nahezu universell verwendbar. Der Mechanismus ist der einer elektrochemisch induzierten Keimbildung. Der Keimbildungsmechanismus und Kristallwachstumsprozess wird umfassend untersucht. Systematische Veränderungen der Schmelzzusammensetzung und der Redoxzustände einzelner Ionen eröffnen einen Zugang zur Keimbildung. Die erhaltenen Materialien zeigen sehr interessante physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise Piezoelektrizität (auch bei nicht-ferroelektrischen Phasen) sowie außerordentlich hohe SHG-Intensitäten.

Die erhaltenen gerichteten Glaskeramiken werden hinsichtlich ihrer Struktur und ihrer physikalischen Eigenschaften eingehend charakterisiert. Dies erfolgt auch in Zusammenarbeit mit weiteren Instituten in Jena.

Biogläser und -glaskeramiken

Otto-Schott-Institut der Universität Jena
Prof. Dr. C. RÜSSEL

Resorbierbare poröse Phosphat-Invertgläser und -glaskeramiken wurden hinsichtlich ihres biologischen Verhaltens und ihres Löslichkeitsverhaltens untersucht und weiterentwickelt. Eine tierexperimentelle Studie wurde erfolgreich abgeschlossen. Die histologischen Befunde, die Ergebnisse der rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen und verschiedener mikroanalytischer Untersuchungen liegen vor. Sie belegen die ausgezeichnete Verträglichkeit der getesteten Materialien. Die Entwicklung der Materialien zu kommerziellen Produkten wurde gemeinsam mit einem mittelständischen Unternehmen, u. a. auch durch weitere tierexperimentelle Tests, fortgeführt. Die Untersuchungen zeigten aber auch, dass die mechanische Festigkeit der porösen Implantate unter Beibehaltung der Resorbierbarkeit erhöht werden sollte. Dazu erhielten zahlreiche Implantatkörper eine Innenbeschichtung mit resorbierbaren Polymeren. Eine endgültige Auswertung dieser Tests liegt noch nicht vor.

Parallel dazu wurden im Tierversuch mit bioaktiver Phosphatglaskeramik beschichtete Metall-Implantate (Co/Cr-Legierung) getestet.

Durch Synthesenveränderungen der resorbierbaren Gläser ist es gelungen, den pH-Wert in der Umgebung des sich auflösenden Glases über einen beträchtlichen Bereich gezielt einzustellen. Das eröffnet völlig neue Applikationsfelder in der Medizin sowohl in poröser Form, als auch in Form von Pulvern oder Granulaten. Diese Arbeiten werden gemeinsam mit Partnern in der Schweiz weitergeführt.

Zu weiteren Aufklärungen der Struktur und des Kristallisationsverhaltens der o.g. Gläser wurden in Zusammenarbeit mit dem FB Physik der Universität Rostock umfangreiche Röntgenbeugungsuntersuchungen gestartet, die durch elektronenmikroskopische und kernresonanzspektroskopische Untersuchungen gestützt werden. Im Mittelpunkt dieser Arbeiten, die in wenigen Wochen abgeschlossen werden können, steht die Struktur binärer Phosphatgläser im Zusammensetzungsbereich zwischen Metaphosphat- und Diphosphatstöchiometrie.

Die Beschichtung metallischer Implantate mit Hydroxylapatit mittels Plasmaspritztechnik führt zu einer partiellen Veränderung des Apatits, wobei amorphen Zwischenzuständen eine wesentliche Rolle zugeschrieben wird. Mittels verschiedener ^{31}P NMR Techniken, IR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie ist es nun gelungen, die Phasenumwandlungen bei Plasmaspritzen von Hydroxylapatit aufzuklären. Auch die Untersuchung verschiedener temperaturbehandelter, z.T. nicht-stöchiometrischer Kalziumphosphate konnte einen wesentlichen Beitrag dazu leisten. Die Arbeiten werden nun dahingehend fortgesetzt, Wege zu finden, wie diese (nachteiligen) Veränderungen verhindert oder nachträglich korrigiert werden können. Dazu sollen u. a. die vorbehandelten Apatite deuteriert und weiteren NMR-Untersuchungen zugeführt werden. Ein Abschluss dieser Arbeiten ist für Anfang 2001 vorgesehen.

Die Arbeiten zur mechanischen Verstärkung bioaktiver Glaskeramiken aus der Bioverit-Reihe wurden fortgesetzt. Dazu wurden, gemeinsam mit einem italienischen Partner, auf unterschiedlichen Wegen bioaktive ZrO_2 -haltige Kompositmaterialien hergestellt und untersucht.

Kristallisation, Gefüge und Eigenschaften ausgesuchter Gläser und Glaskeramiken im System $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas
Prof. Dr. G. H. FRISCHAT

Im Rahmen der Arbeit wurde das Kristallisationsverhalten ausgesuchter Gläser des Mehrkomponentensystems $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-ZnO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometrie und Differentialthermoanalyse untersucht. Ausgehend von einem Modellglas mit der molaren Zusammensetzung 63,2 SiO_2 , 29,1 Li_2O , 3,3 ZnO , 2,9 K_2O und 1,5 P_2O_5 wurden 20 Gläser erschmolzen, wobei die Anteile der einzelnen Glaskomponenten systematisch variiert wurden. Die Glaszusammensetzungen beeinflussten maßgeblich die Bildungen und Auflösungen von metastabilen und stabilen Phasen im Temperaturbereich von 400 °C bis 1100 °C. Im Rahmen der Untersuchungsreihen wurden die Kristallphasen Lithiumdisilicat, Lithiummetasilicat, Lithiumorthophosphat, Cristobalit und Quarz in unterschiedlichen Phasenfolgen detektiert. Phasenbildungen, -wachstum und -umwandlungen im frühen Kristallisationsstadium konnten durch Morphologieänderungen anhand atomkraftmikroskopischer Begleituntersuchungen nachgewiesen und mit den Ergebnissen der röntgendiffraktometrischen Untersuchungen korreliert werden.

Quantitative Untersuchungen zur Kristallisationskinetik von Gläsern mit variiertem P_2O_5 -Gehalt von 1,5 bis 2,5 Mol-% zeigten ein Kristallwachstum nach dem Prinzip der Ostwald-Reifung und Wachstumsraten im Anfangsstadium von ca. 0,3 bis 0,4 $\mu\text{m}/\text{min}$ auf.

Die Gefüge der Glaskeramiken nach einer einstufigen Keramisierungsbehandlung wurden mittels REM-Aufnahmen an geätzten Proben charakterisiert. Für die angestrebten feinkristallinen, homogenen Gefüge stabförmiger $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalle mit guten mechanischen und optischen Eigenschaften waren minimale Gehalte von 1,0 Mol % P_2O_5 und 1,5 Mol % K_2O notwendig. Hohe K_2O -Gehalte ($\geq 4,5$ Mol %) wirkten sich negativ auf die Gefügeentwicklung aus.

Von den 20 untersuchten Glaskeramiken konnten 17 über ein Heißpressverfahren zu Probekörpern weiterverarbeitet werden, deren mechanische und optische Eigenschaften bestimmt wurden. Die Zusammensetzungsvariationen bedingten mittlere Biegefestigkeiten zwischen 224 Mpa und 675 Mpa, wobei sich niedrige P_2O_5 -, hohe K_2O - sowie hohe ZnO -Gehalte negativ auswirkten. Die linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Pressglaskeramiken lagen zwischen $11,0 \cdot 10^{-6}/\text{K}$

und $13,2 \cdot 10^{-6}/K$. Es wurde ein Transluzenzvergleich nach BS 5612 angestellt, wobei sich, bei Probendicken von 1,0 mm, Kontrastwerte zwischen 0,3 und 0,8 ergaben. Dies weist, bei Grenzwerten dieser Methode von 0 auf 1, auf den hohen Einfluss der Zusammensetzungsvariation hin. Die mittels Bildanalyse an REM-Aufnahmen ermittelten $Li_2Si_2O_5$ -Kristallphasenanteile der Pressglaskeramiken lagen zwischen 50 Vol. % und 71 Vol. %, wobei niedrige und hohe P_2O_5 -Gehalte die niedrigsten Kristallinitäten bedingten.

Ein direkter Morphologievergleich der Pressglaskeramiken mit den korrespondierenden Glaskeramiken zeigte, dass, bedingt durch die zusätzliche Temperaturbehandlung und den viskosen Fließvorgang, die Kristallgrößen leicht anstiegen und sich eine erhöhte Orientierung der Kristalle in Fließrichtung einstellte.

Zum Einfluss von Calcium-Alkali-Phosphaten auf die Entmischungsneigung von Borosilicat-Gläsern

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Dr. W. A. SCHILLER

Die Entmischungsneigung von Borosilicat-Gläsern im Zusammensetzungsbereich von 55-75 Masse-% SiO_2 , 20-35 Masse-% B_2O_3 und 5-10 Masse-% Na_2O ist wohl bekannt und wird technologisch z.B. für die Darstellung von nahezu reinem Kieselglas genutzt (Vycor - Verfahren). Durch eine Kombination von Gläsern aus diesem Zusammensetzungsfeld mit Calcium-Mischalkalimetall-Phosphaten konnte im Rahmen eines DFG-Projektes (Projektleiter: G. Berger) eine neuartige Phasenausscheidung in diesem System beobachtet werden. Es handelt sich hierbei um eine komplexe, über eine flüssig-flüssig Phasentrennung ablaufende Kristallisation, bei der die Kristallphase $[Ca_2KNa(PO_4)_2]$ während des Abkühlens in einer Durchdringungsstruktur ausgeschieden wird. Die Ausbildung derartiger Strukturen ist über die Grundzusammensetzung, die Alkalimetallgehalte und die Temperaturbehandlung steuerbar.

Da die Borosilicat-Glasmatrix in alkalischen Lösungen sehr gut löslich ist, ergibt sich mit der gezielten Ausbildung der Durchdringungsstruktur die Möglichkeit, mit einem, dem Vycor-Prinzip ähnlichen Verfahrensschritt, kristalline Materialien mit hoher innerer Porosität bzw. Oberfläche mit ca. 1 – 3 μm großen Zwischenräumen zu erzeugen. Dabei ist es möglich durch Variation des Lösungsmittels und der Behandlungszeit die Porosität, die Oberfläche und die verbleibende Kristallphase zu beeinflussen. Kristalline Produkte auf der Basis von Calciumphosphat-Phasen mit offenporigem Gefüge und definierter Porengrößenverteilung haben ein großes Anwendungspotential sowohl in der

Medizin (Knochenersatzmaterialien, Arzneimittelträgersysteme) als auch in der Biotechnologie (Tissue-Engineering).

A.7 Verbundwerkstoffe/Werkstoffverbunde

Hochbelastbare Composit-Schichtwerkstoffe für neue Fertigungsverfahren zur kostengünstigen Herstellung refraktiver und diffraktiver Komponenten aus anorganischen Gläsern

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg
Prof. Dr. E. SOMMER

Gesamtziel diese mit BMBF-Mitteln geförderten Verbundvorhabens ist die Erforschung von hochbelastbaren Schichtwerkstoffen insbesondere von zwei- und mehrphasigen Compositen aus nitridischen und karbidischen Hartstoffen und deren Abscheidung auf Press- und Prägeformen zur Herstellung neuer refraktiver und diffraktiver abbildender optischer Komponenten für ein breites Anwendungsgebiet in Informations-, Medizin- und Fertigungstechnik. Durch das Vorhaben sollen Anwendungen und Weiterentwicklungen von Heißpress- und Prägeprozessen ermöglicht werden, um in der Fertigung von optischen Komponenten neue Zielsetzungen zu erreichen, wie gleichzeitiges Erzeugen von abbildenden asphärischen, refraktiven und fresnelartigen Konturen mit komplexer optischer Gesamtwirkung, verbesserte Leistungsmerkmale bei Komponenten aus speziellen Glasarten, Steigerung von Effizienz und Langzeitzuverlässigkeit in der Mikrooptik, Ermöglichung von kostengünstigen und umweltschonenden Fertigungsverfahren.

Die wesentlichen Arbeitsschwerpunkte im Vorhaben bestehen in der Herstellung und Entwicklung von Schichtmaterialien, der Konturmodellierung von Formenoberflächen zum Erzielen bestimmter optischer Funktionen, der Bearbeitung und Beschichtung von Formen und in Untersuchungen der Eigenschaften und Funktion der Schichten.

Die F+E-Arbeiten wurden im April 2000 aufgenommen und sind auf eine Dauer von drei Jahren angelegt.

Nanoskalig konditionierte Schichtwerkstoffe zur Erzeugung optisch funktionaler Oberflächen durch Heißformtechniken

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg
Prof. Dr. E. SOMMER

Gesamtziele dieses Vorhabens sind die Erforschung ein- und mehrphasiger keramischer Schichtwerkstoffe mit nanoskaliger Oberflächentopographie mit großen Aspektverhältnis und die Abscheidung dieser Schichtmaterialien auf Formwerkzeugen, mit denen durch Heißabformen oder Spritzprägen hochgradig entspiegelte optische Elemente aus organischen (thermoplastischen) Gläsern schon direkt im Formgebungsprozess erzeugt werden. Erreicht werden soll, dass diese optischen Elemente (z.B. optische Linsen, Abdeckungen für Anzeigeinstrumente, usw.) nach dem Formgebungsprozess eine erhöhte Lichttransmission und eine stark verringerte spiegelnde Reflexion aufweisen, wobei die Gesamtreflexion für PMMA von etwa 8 % auf weniger als 1 % gesenkt und die Transmission spektral breitbandig auf über 98 % erhöht werden soll. Die Innovation dieses Vorhabens besteht darin, dass solche optische Eigenschaften durch topographische Strukturierungen der Oberflächen direkt im kostengünstigen Formgebungsprozess erzielt werden, so dass nachträgliche Maßnahmen, wie das aufwändige Aufbringen von Entspiegelungsschichten auf jede einzelne geformte Komponente zur Verbesserung der optischen Qualität, nicht erforderlich sind. Auf den formgebenden Oberflächen der Werkzeuge müssen dazu für diese Abformprozesse geeignete Beschichtungen in nanoskaliger, den Mottenaugen ähnlicher Oberflächenstrukturierung hergestellt werden. Dies soll durch das Aufbringen harter, verschleißfester und temperaturbeständiger keramischer Schichtwerkstoffe in entsprechend konditionierter Struktur auf solchen Werkzeugmaterialien erreicht werden, insbesondere auf Stählen, die bereits konventionell in großem Umfang in Heißformgebungsprozessen eingesetzt werden.

Zum Erreichen dieser Ziele sind die Forschungsarbeiten diese vom BMBF seit Herbst 2000 geförderten Verbundprojektes entsprechend den Kompetenzen der einzelnen Partner aufgeteilt in die Schwerpunkte Schichtenentwicklung, Spritzguss- und Spritzprägeeexperimente, Modellierung und Messung der optischen Funktionalität.

Die besondere Bedeutung dieses Projektes für anorganische Gläser liegt darin, dass die nanoskaligen Schichten auf solchen Formwerkzeugen wie Stählen aufgebracht werden, die auch in dem bei wesentlichen höheren Temperaturen durchzuführenden Heißformgebungsprozess anorganischer Gläser einsetzbar sein sollten.

Zur Entwicklung glasartiger Beschichtungen als Antikalkschichten für Heizelemente aus Edelstahl

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. H. SCHMIDT

Das Verhalten von Heizelementen aus Edelstahl in Hausgeräten ist ein bekanntes Problem. Die Kalkablagerungen können durch begleitende Korrosionsvorgänge zur Schädigung der Heizelemente sowie zu erhöhtem Energieverbrauch führen.

Ziel der Untersuchungen war es, eine temperaturstabile Beschichtung zur Haftverminderung für Kalkablagerungen auf Edelstahl zu entwickeln. Die bekannten fluorsilanhaltigen Schichten erwiesen sich als ungeeignet, was vermutlich an einer Affinität des Fluors zur Bildung von Kalziumfluoridverbindungen liegt. Um eine fluorfreie, hydrophobe glasartige Schicht herzustellen, wurde ein basisch hydrolysiertes (Korrosionsschutz) Alkalisilicatsol verwendet, das aus einem methylmodifizierten Silan synthetisiert wurde. Der Einbrand der Beschichtungen erfolgte bei 500°C in Stickstoffatmosphäre, um die Methylgruppen in der Schichtoberfläche nicht auszubrennen.

In Testzyklen konnte gezeigt werden, dass die Kalkablagerung im Vergleich zu einem unbeschichteten Heizelement durch die Beschichtung um ca. 70 % verringert wurde. Eine nach 1000 Zyklen durchgeführte Standard-Entkalkung ließ das Heizelement, dessen Edelstahloberfläche durch die etwa 2 µm dicke Glassicht wirksam geschützt wird, im Gegensatz zum unbeschichteten Element wie neu erscheinen. Gegenwärtig wird eine Beschichtungstechnik für spezielle Heizelemente in der industriellen Anwendung entwickelt.

Zur Herstellung glasartiger Korrosionsschutzschichten für Dieselmotorventile

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken
Prof. Dr. H. SCHMIDT

Moderne Dieselmotoren sind mit einer Abgasrückführung ausgerüstet. Beim Abkühlen des Motors entstehen chemisch aggressive Kondensate, die ein Verkleben von Ventilen in der Abgasrückführung bewirken können. Um die Haftung dieser Kondensate an dem aus Edelstahl gefestigten Ventil zu mindern, wurde eine auf einem nanopartikulären Kieselol basierende SiO₂-Glasschicht am Ventilsitz aufgetragen und bei ca. 500°C eingebrannt. Der Einsatz der Nanopartikel erhöht den Feststoffanteil im Sol, so dass Schichten mit Dicken im unteren µm-Bereich rissfrei hergestellt werden können, die

eine sehr gute Planarisierung des Edelstahl mit Rauheitswerten im 50 nm-Bereich sowie einen dauerhaften Hochtemperaturkorrosionsschutz (1000 h bei 400°C) ermöglichen. Beides trägt wesentlich zur Verringerung der Haftung des Kondensats bei, wie aus entsprechenden Messungen beim Motorhersteller hervorging.

Die Beschichtung erwies sich außerdem als so robust, dass alle Dauerbelastungstests bestanden wurden. Nach Anpassung des aus früheren Untersuchungen prinzipiell bekannten Beschichtungsmaterials wurde im Anwenderzentrum (NMO) des INM die Beschichtungstechnologie für die Serie schlüsselfertig entwickelt.

Herstellung funktionell gradierter Glas-Metall-Verbunde mittels potentialunterstützter Verfahren

Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, Universität des Saarlandes
Prof. Dr. R. CLASEN

Glas-Metall-Verbunde besitzen ein breites Applikationsspektrum sowohl im Bereich der Beleuchtungstechnik als auch in der Mikroelektronik. Im Rahmen der herkömmlichen Verfahrenstechnik erfolgt der Metall-Glas-Übergang sprunghaft innerhalb eines scharf begrenzten Interfacebereiches, was fertigungstechnisch zahlreiche Nachteile mit sich bringt. Auf Grund der hohen Prozesstemperaturen beim klassischen Fügen von Glas und Metall entstehen, bedingt durch die stark unterschiedlichen Materialeigenschaften (z. B. α_{th} , E), nicht zu vernachlässigende Eigenspannungen. Darüber hinaus lassen sich die im Zuge der fortschreitenden Miniaturisierung erforderlichen Maßtoleranzen mit herkömmlichen Verfahren zunehmend schwerer erreichen.

Abhilfe können hier auf pulvertechnologischem Wege hergestellte, funktionell gradierte Glas-Metall-Verbunde schaffen, wo auf Grund der sehr großen Grenzfläche zwischen Metall und Glas nur geringe Eigenspannungen auftreten. Mit Hilfe der elektroforetischen Abscheidung (EPD) aus wässrigen Suspensionen (Füllgrad 10 – 55 %), lassen sich bei Verwendung nanoskaliger Ausgangspulver (kommerziell erhältliche pyrogene Kieselsäure, z.B. DEGUSSA Aerosil OX50, A380) bei niedrigen Prozesstemperaturen und im Niederspannungsbereich (10 – 50 V) auch kompliziert geformte Bauteile präzise und kostengünstig bei hohen Abscheideraten herstellen. Durch die Verwendung von Wasser als Dispergiermedium erhält das Verfahren darüber hinaus eine hohe Umweltakzeptanz.

Es hat sich gezeigt, dass neben der Abscheiderate sowohl Gründichte als auch Porenradialverteilung der mittels EPD hergestellten Grünkörper über geeignete Wahl der

Verfahrensparameter in weiten Grenzen gezielt und reproduzierbar eingestellt werden können. Damit besteht die Möglichkeit, Grünkörper mit gradierter Dichte bzw. gradierter Porengrößenverteilung herzustellen. Durch elektrolytische Abscheidung von Metallen in den Porenkanälen lassen sich zunächst Grünkörper mit chemischem Gradienten und anschließend auch gesinterte Kieselglas-Metall-Verbunde mit gradiertem Glas-Metall-Übergang herstellen. Gezeigt wurde dies für die Modellsysteme Kieselglas/Kupfer und Kieselglas/Nickel.

Ziel der weiteren Untersuchungen ist es, ein geeignetes System zu finden, aus dem schnell, kostengünstig und effizient metallisches Wolfram bzw. Molybdän elektrolytisch in den Poren der Kieselglas-Grünkörper abgeschieden werden kann.

Entwicklung von Gläsern für Mikrowellen-LTCC

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Dr. W. A. SCHILLER

Die Low Temperature Cofired Ceramic (LTCC)-Multilayer-Technologie auf der Basis niedrig sinternder Glas/Keramik-Folien ist eine der favorisierten Werkstoff- und Technologievarianten, weil sie ein zuverlässiges und vergleichsweise kostengünstiges Packaging mit hoher (dreidimensionaler) Verbindungsdichte sowie die Integration passiver Bauelemente auf engstem Raum zulässt. Speziell die Integration von Mikrowellenbauteilen in LTCC-Verdrahtungsträger ist ein international aktuelles Forschungsgebiet, weil auf dieser Basis innovative Mobilfunk-Applikationen (0,5 bis 3 GHz) realisierbar erscheinen. Beispielsweise erfordern Mikrowellenfilter für den Mobilfunk Verdrahtungsträger mit integrierten ("vergrabenen") Schichten, die eine relative hohe Permittivität ($\epsilon_r > 30$), geringe dielektrische Verluste ($\tan \delta < 0,002$) und einen Temperaturkoeffizienten der Permittivität nahe Null ($TK\epsilon \leq 15 \text{ ppm/K}$) aufweisen. Dies kann bei hohem Glasanteil ($> 50 \text{ Vol.-%}$) erreicht werden, wenn Mikrowellenkeramiken ($\epsilon_r \approx 100$) mit Spezialgläsern, welche hohe ϵ_r -Werte und geringe dielektrische Verluste ($\tan \delta < 0,005$) aufweisen, nach dem Kompositprinzip kombiniert werden.

$\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gläser zeigen hinsichtlich der erforderlichen dielektrischen Eigenschaften gute Eignung, jedoch ist die beim Sintern erreichbare Verdichtung von Glas/Keramik-Kompositen dieser Dreistoffgläser mit den erprobten Keramikpulvern zu niedrig (relative Dichte $< 95\%$). Durch Zugabe der Additive SiO_2 , Nb_2O_5 , BaO , SrO und ZrO_2 konnte ein Optimum zwischen Verbesserung der dielektrischen Kenndaten und dem Verdichtungsverhalten der Glas/Keramik-Komposite erreicht werden.

Detailliert untersucht wurde das Sinterverhalten von Glas/Keramik-Kompositen aus $\text{TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ -Gläsern ($\epsilon_r = 15 - 20$) und der Perowskitkeramik $\text{BaLa}_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Änderungen im Phasenbestand der Komposite als Funktion der Sinter Temperatur wurden durch Röntgendiffraktometrie, DTA und Gefügeuntersuchungen verfolgt. Die Ergebnisse zeigen, dass schon durch eine geringfügige Modifikation der Glaszusammensetzung grundsätzliche Änderungen bezüglich des Reaktions- und Kristallisationsverhaltens beim Sintern auftreten. Diese Untersuchungen erfolgten im Rahmen einer Promotionsarbeit (M. Eberstein).

Innerhalb des BMBF-MaTech-Projektes ("WINPAK") und in Zusammenarbeit mit der Siemens AG (W. Wersing) sowie der TU Ilmenau (Fakultät für Elektrotechnik, H. Thust) wurden verfügbare Messmethoden für dielektrischen Eigenschaften im Mikrowellenbereich hinsichtlich ihrer Eignung für Materialien mit höheren Permittivitäten verglichen und Gültigkeitsbereiche bezüglich der Probengeometrie und Messfrequenzen festgelegt.

Im Ergebnis wurden Glas/Keramik-Komposite mit ϵ_r bis 40 und geringen dielektrischen Verlusten ($\tan \delta < 0,002$) hergestellt. Die Einstellung des Temperaturkoeffizienten $\text{TK}\epsilon$ nahe Null wurde über die oben beschriebenen festkörperchemischen Reaktionen beim Sintern vorgenommen, indem Rutil mit stark negativem $\text{TK}\epsilon$ beim Sintern eines Komposits mit leicht positivem Ausgangswert temperatur- und zeitkontrolliert auskristallisiert wurde.

Oxidfaserverstärkte Glasmatrixverbunde

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau
Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Transparenz, vergleichsweise geringe Dichte, gute chemische Beständigkeit und hohe Einsatztemperatur machen die Attraktivität von Gläsern als Werkstoffe aus. Durch Einlagerung geeigneter Fasern in Glasmatrixen können die nachteiligen mechanischen Eigenschaften des Glases, wie geringe Festigkeit und Bruchzähigkeit, verbessert werden. Der Spröbruch des Glases wird verhindert.

Die Herstellung von Verbundwerkstoffen auf der Basis von Siliciumcarbid- und Kohlenstoff-Fasern oder -Whiskern in glas- oder glaskeramischer Matrix ist bekannt und liefert temperaturwechselbeständige Komposite mit hohen Festigkeiten. Aufgrund unterschiedlicher optischer Eigenschaften von Matrix- und Verstärkungsmaterial sind diese Verbunde im Bereich des sichtbaren Lichtes nicht transparent.

Die durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft als Verbundprojekt geförderten Arbeiten im Fachgebiet Glas- und Keramiktechnologie der TU Ilmenau haben einerseits zu Ziel, die Kohlenstoff- und Siliciumcarbidfasern durch kostengünstige keramische Fasern und Glasfasern zu ersetzen. Schwerpunkt bilden dabei z.Zt. Nextel- und S2-Glass-Fasern. Andererseits wird angestrebt, durch Abstimmung der optischen Eigenschaften von Matrix- und Verstärkungsmaterial zu optisch transluzenten Verbunden zu gelangen.

A.8 Sonstiges

Haftung kunsthistorischer Emails auf Edelmetallegierungen

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas
Prof. Dr. G. H. FRISCHAT

Seit etwa 10-15 Jahren werden im Grünen Gewölbe in Dresden gravierende Schäden an den emaillierten, barocken Pretiosen der Gebr. Dinglinger beobachtet. Speziell die transluziden, grünen Emails springen ab und die blauen zeigen Korrosionserscheinungen wie Krustenbildung. Die getrübten, türkisen Emails sind relativ wenig geschädigt. Als Schadensursachen gelten gasförmige Emissionen aus Vitrinenbaumaterialien bzw. den Ausstellungsstücken.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden speziell die Haftfestigkeit und die Haftmechanismen der historischen Emails auf Edelmetallen untersucht. Dazu wurden nach chemischen Analysen von Originalen Modellemails hergestellt und eine miniaturisierte Haftfestigkeitsprüfmethode (Tiefziehversuch) entwickelt. Damit konnte bestätigt werden, dass die im Grünen Gewölbe beobachteten emailspezifischen Schadensbilder von verschiedenen Haftfestigkeiten geprägt werden. Mikroskopische Untersuchungen ergaben, dass je nach Metalllegierung verschiedene Haftmechanismen vorliegen. Für Emaillierungen auf Cu wurde eine haftvermittelnde Oxidschicht neben einer direkten Haftung am Metall beobachtet. Emaillierungen auf Schmuckgold weisen mit zunehmenden Cu- und abnehmenden Ag-Gehalt des Metalls größere Haftfestigkeiten auf, da durch starke Verzunderungsvorgänge vermehrt Ankerstellen existierten.

Auch die Zusammensetzung des Emails ist für die Haftung von Bedeutung. PbO reichert sich beim türkisen Email an der Email/Metallgrenzfläche an und wirkt haftvermittelnd, während Na₂O-Anreicherungen, entstanden durch Auslaugungsprozesse beim Anrühren der Emailslicker (Böhmer-Hennicke-Modell), an der Email/Metallgrenzfläche eine chemische Korrosion unterstützen.

UV/VIS- sowie ESR-Spektroskopie bewiesen die Übereinstimmung der Original- und Modellemails und halfen mit Hilfe von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen emailspezifisch hydrolytische Beständigkeiten, mechanische Eigenschaften, das Schmelzverhalten und das Schadensausmaß im Grünen Gewölbe zu deuten. Eine durch Zwischenoxide stabilisierte Glasstruktur mit hoher chemischer Beständigkeit reagiert spröde und weist aufgrund geringer K_{Ic} -Werte eine nur geringe Schadenstoleranz auf (grünes Email) während eine weiche Glasstruktur (blaues Email) und kristalline Ausscheidungen (türkises Email) die Rissausbreitung minimieren.

Wichtig für das Schadensausmaß sind vor allem die Spannungszustände, die durch die Geometrie, Emailsichtdicke und Korrosion des Konteremails beeinflusst werden.

Versuche zur lokalen Fixierung von Modellemails mittels CO_2 - und Nd:YAG-Laser führten zu keinem positiven Ergebnis. Aufgrund des spontanen Energieeintrags der Laser wurden verschiedene Emailschädigungen (Risse, Aufkochen, Verdampfen, Farbumschlag usw.) beobachtet. Eine Vorwärmung der Proben könnte die Spannungsprobleme minimieren, jedoch wäre das für kunsthistorische Objekte unzumutbar.

Als Konservierungsmittel wurden sowohl ein Metacrylatharz, Paraloid B72, als auch ein Hybridpolymer, Glas-ORMOCER, bezüglich Ritzfähigkeit und Haftung untersucht. Dabei zeigte das Metacrylatharz bessere Hafteigenschaften besonders auf feucht schmierigen Glasoberflächen als das Hybridpolymer.

Geschirr-Keramik mit Zusatz von Recyclingglas zur Reduzierung der Brenntemperatur und zur Festigkeitssteigerung

Institut für Werkstoffwissenschaften III, Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen
Prof. Dr. P. GREIL

Es sollen mit neuen Produkten, die wesentlich kostengünstiger produziert werden können, neue Märkte eröffnet werden. Eine Möglichkeit ist die Verwendung von einem hohen Anteil von Recyclingglas in keramischen Massen. Dieses wirkt als Flussmittel, dadurch wird die Brenntemperatur gesenkt und Energiekosten gespart. Mit Zusatz von Recyclingglas wurde eine Geschirrkemik entwickelt, die bei Temperaturen um 1100 °C gebrannt werden kann. Durch homogene Aufbereitung wird eine höhere Festigkeit angestrebt.

Der gegenüber konventionellem Hartporzellan erhöhte Glasanteil kann gezielt zur Erzeugung von Druckspannungen in der Oberfläche eingesetzt werden. Durch diese

Druckspannungen, die die Rissausbreitung verhindern, wird die Festigkeit gesteigert. Bei einer erhöhten Scherbenfestigkeit kann die Scherbenstärke reduziert werden, ohne dass es zu verstärktem Bruch des Porzellanens kommt. Hierdurch werden die Massekosten reduziert.

Es wurden drei Recyclinggläser ausgewählt, Hauptbestandteile:

1. Typisches Flaschenglas: SiO_2 -Gehalt 71 %, Alkali-Gehalt 13 %, Erdalkali 12 %
2. Bor-Silikatglas für die Chemie: SiO_2 -Gehalt 63 %, B_2O_3 6 %, Alkali 15 %
3. Flachglas: SiO_2 71 %, Na_2O 14 %, CaO 9 % mit Zusatz Borfritte: B_2O_3 13 %

Die Gläser wurden nasschemisch analysiert und die Kornverteilung mit Lasergranulometer bestimmt. Dabei zeigt sich, dass die Korngröße gegenüber den anderen Rohstoffen zu groß war, dementsprechend wurde nachgemahlen.

Weiter wurden von den beteiligten Industriepartnern eine große Zahl von verschiedenen Masseversätzen mit den angeführten Recyclinggläsern gemischt, Gießmassen und Pressmassen hergestellt. Es wurden verschiedene Formen gegossen und gepresst, im Elektroofen bei 1100 °C und verschiedenen Haltezeiten sowie im Schlittenofen bei 1110 °C und etwa 30 Minuten Haltezeit gebrannt. Anschließend wurde die Wasseraufnahme und die Porosität bestimmt.

Wie die Ergebnisse zeigen, konnte ein Dichtbrand bei so niedrigen Temperaturen nur mit dem Boratglas und den Flachglas mit Borfrittezusatz erreicht werden. Daher wurden die Untersuchungen der Festigkeit auf Masseversätze mit Borglas und mindestens 30 % Glaszugabe beschränkt. Ein wesentliches Ziel dieses Projektes ist die Erhöhung der Festigkeit durch Einbringen von Druckspannungen in die Oberfläche. Um die Größenordnung der Spannungen in Abhängigkeit von der Gefügezusammensetzung und den Abkühlbedingungen abzuschätzen, werden Modellrechnungen mit einem Finite-Element – Programm durchgeführt. Zunächst wird bei einem reinen Glaskörper, über den ein entsprechendes Netz gelegt ist, die Spannungen der Glasphase simuliert. Dann wird nach und nach die Mullitphase erhöht, um zu einem Porzellangefüge zu gelangen. Gepresste und gebrannte Platten wurden thermisch und chemisch vorgespannt. Die Höhe der Druckspannungen bestimmt der Anteil der Glasphase im Scherben sowie die Abschreckparameter. Diese Ergebnisse werden dann mit den Modellrechnungen verglichen.

Entwicklung eines Glaslotes für eine Hochtemperaturbrennstoffzelle

Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe der RWTH Aachen

Prof. Dr. R. CONRADT

Die Entwicklung der Brennstoffzelle dient der Gewinnung von Strom aus chemischer Energie. Diese Umwandlung findet bei einer Temperatur von 850°C - 900°C statt. In solchen Brennstoffzellen werden Glaslote eingesetzt, um die keramischen Substrate mit den metallischen Stacks elektrisch isolierend zu verbinden. Die Anforderungen an das Lot sind neben dem hohen elektrischen Widerstand durch einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und einer hohen Transformationstemperatur T_g des Glases gekennzeichnet.

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Gläser auf der Basis von $MO-R_2O_3-SiO_2$ -Systemen ($M = Mg, Ca, Ba, Zn, R = Al, B$) untersucht. Nach den Schmelzversuchen wurden an den Gläsern folgende Analysen durchgeführt: Bestimmung der thermischen Dehnung und T_g sowie T_m im Dilatometerversuch; Kristallisationsverhalten mittels DTA, DSC und RBA, Benutzungsverhalten mit keramischem Substrat und Stack im Erhitzungsmikroskop; chemische Beständigkeit durch Verdampfungsversuche; Adhäsionsversuche und Untersuchung der Mikrostruktur in der Verbindungsschicht durch Rasterelektronenmikroskop mit EDX.

Die Ergebnisse zeigen bei der Verwendung bariumreicher Gläser eine gute Adhäsion zu hoch chromhaltigem Stahl und zum keramischen Substrat. Um einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu erreichen, können diese Gläser anschließend kristallisiert werden. Auch die Langzeitstabilität gegen Verdampfung zeigt niedrige Werte.

Da sich die Temperaturen beim Fügen in Zukunft wohl auf 750°C - 800°C einpendeln werden, muss in Zukunft auf eine Erniedrigung der Sealing-Temperatur geachtet werden. Weitere Entwicklungsarbeit liegt in der Kontrolle der Kristallisation und in genauen Studien der Reaktionsschicht zwischen Glas und Stahl.

Verglasen von Hafenschlick

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau

Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Jährlich fallen große Mengen Hafenschlick als Baggergut an, weil eine Mindestwassertiefe in den Häfen erhalten werden muss. Die früher übliche Verklappung ist wegen der Tributylzinn-Belastung des Hafenschlicks mittlerweile verboten. Die z.Zt. praktizierte Deponierung stößt aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit von geeigneten Ablageungsflächen und der strengeren Umweltgesetzgebung an ihre Grenzen, so dass nach neuen Lösungen gesucht werden muss.

Ein möglicher Lösungsweg wurde im Rahmen eines vom BMBF geforderten Forschungsprojektes bearbeitet. Es bildete einen Anteil an dem EUREKA-Verbundvorhaben 1787-Tetrotile. Als Ziel des deutschen Anteils stand die Entwicklung anspruchsvoller Baustoffe aus kontaminierten Hafensedimenten. Die Aufgaben der TU Ilmenau waren dabei Untersuchungen der nicht entwässerten und der aufbereiteten Sedimente, der Anwendbarkeit von Methoden der traditionellen Glasschmelze sowie der Eigenschaften der Schmelzprodukte aus Plasmaschmelze und traditioneller Glasschmelze.

Die an der TU Ilmenau durchgeführten Untersuchungen der bei der Firma Tetronics/UK im Plasma geschmolzenen Gläser ergaben, dass mittels Plasmatechnologie das reine Hafensediment oder das Sediment plus Zuschlagstoff aufschmelzen. Gleichzeitig ist eine Eisenseparierung möglich, wodurch ein eisenärmeres Glas entsteht, was aber einen weiteren energetischen und technologischen Aufwand zur Folge hätte.

Die Forschungsergebnisse an der TU Ilmenau zeigen, dass mit traditioneller Glasschmelze Hafensediment sogar ohne Zuschläge, jedoch bei relativ hohen Temperaturen, verglast werden kann, wobei durch gezielte Schmelzföhrung ein anschließender separater Homogenisierungsprozess nicht notwendig ist. Es wurden verschiedene Gemenge getestet, sowohl reines Hafensediment als auch mit unterschiedlichen Zusätzen wie Scherben aus Fensterglas, Borosilicatglas und Bildschirmglas, bzw. $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ oder Soda. Insbesondere die Zugabe von 25 bis 50 Gew.-% Altfensterglasscherben erwies sich für die Schmelze und Verarbeitung als günstig. In den speziell getemperten Gläsern war der Kristallphasenanteil bis auf die Probe mit CaO - und Al_2O_3 -Zugabe sehr gering. Es ist davon auszugehen, dass die Zugabe von Keimbildern die Kristallisationsneigung verbessern wird. Der Produzent der neuen Materialien kann somit entscheiden, ob er ein amorphes oder partiell kristallines Material anbieten will. Die gegossenen Schmelzen lassen sich zu Platten oder Fritte verarbeiten, die

anschließend veredelt werden können z.B. durch Tempern, Emaillieren, Pressen, Sintern.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass vorbehandeltes Hafensediment zu Glas- oder Glaskeramikerzeugnissen verarbeitet werden kann, wobei die traditionelle Glasschmelze gegenüber der Plasmaschmelze sowohl vom energetischen als auch vom technologischen Aufwand her günstiger und damit wirtschaftlicher ist.

Pulvertechnologische Herstellung und Charakterisierung von Kieselgläsern mit nanoskaligen Zweitphasen

Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, Universität des Saarlandes
Prof. Dr. R. CLASEN

Goldrubingläser, also Gläser mit einer nanoskaligen Goldzweitphase, werden bei der klassischen Herstellung über die Glasschmelze nach der Formgebung getempert, wobei die gelösten Goldsalze durch ein Reduktionsmittel über einen Keimbildungs- und Kristallwachstumsprozess als nanoskalige Goldteilchen ausgefällt und mit einem Schutzkolloid stabilisiert werden. Die Größe der Teilchen wird dabei von der Temperatur und -zeit determiniert. Zwar gelingt es durch eine gut entwickelte Technologie, Keimbildung und Wachstumsrate so zu steuern, dass sehr enge Teilchenverteilungen nach dem Ausfällprozess vorhanden sind. Nachteilig sind bei der konventionellen Herstellung jedoch die begrenzten stofflichen Zusammensetzungen und Steuerungsmöglichkeiten der Form und Lage der ausgefallenen Partikel.

Als Alternative dazu bietet sich die pulvertechnologische Herstellung zweiphasiger Gläser an. Ausgangspunkt sind hier pyrogene Kieselsäurepulver mit Oberflächen von 50 bis 380 m² (das entspricht Teilchendurchmessern von 50 bis 8 nm). Aus diesen lassen sich durch kolloidale Gelbildung einer mit NH₄F thixotropierten Suspension endmaßnahe poröse Formkörper herstellen. Der Porenradius dieser Grünkörper ergibt sich aus der Teilchengröße, der Teilchenkonzentration in der wässrigen Suspension sowie der Koagulations- und Trocknungsgeschwindigkeit und liegt in der Größenordnung der Ausgangsteilchen. In die offenporigen getrockneten Grünkörper kann über einen Tränkungs- und anschließenden Trocknungsprozess eine zweite Phase eingelagert werden, bevor die Formkörper dann zu transparentem Glas mit der funktionalen Zweitphase gesintert werden. Der Vorteil der pulvertechnologischen Route liegt sowohl in der durch die Porenstruktur des Matrixglases bestimmten homogenen Größe der nanoskaligen Zweitphase als auch in den herabgesetzten Prozesstemperaturen. So liegt die Sinter-temperatur des Degussa-Aerosils OX50 bei 1.500 °C und des Ausgangspulvers A380

bei 1.250 °C im Gegensatz zu Verarbeitungstemperaturen von 2.200 °C beim herkömmlichen Schmelzverfahren.

Während jedoch für das OX50 Konzentrationen von 50 Gew.-% in der Ausgangssuspension kein Problem darstellen, muss man sich beim Aerosil A380 mit etwa 40 Gew.-% wegen der dann bereits hohen Viskosität zufrieden geben. Kombiniert man die Vorteile beider Pulver, also die breite Partikelgrößenverteilung des OX50 und die sehr kleinen Partikel des A380, mit denen sich ebenfalls sehr kleine Porenradien von ca. 5 nm ergeben, so lassen sich Formkörper definierter Größe über das Mischungsverhältnis der beiden Ausgangspulver herstellen. Dabei können auch Feststoffgehalte von 50 Gew.-% in der Suspension erreicht werden.

Tränkt man die Formkörper in verdünnten alkoholischen Lösungen aus Gold-(III)-chlorid, so ergeben sich im gesinterten Kieselglas den Poren entsprechend große Goldcluster. Verwendet man Formkörper aus OX50 oder konzentrierte Goldsalzlösungen, so werden die Goldpartikel zu groß mit dem Ergebnis, dass das gesinterte Glas lebrig wird. Untersuchungen zur Ursache und zur Vermeidung dieses Clusterwachstums sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Eine weitere Erweiterung der Anwendungsmöglichkeiten ergeben sich durch Verwendung von nanoskaligen Mehrkomponentenglaspulvern, die gegenüber den reinen Kieselglaspulvern eine weitere Absenkung der Prozesstemperaturen ermöglichen. Damit können andere, weniger thermisch stabile nanoskalige Teilchen (Metallkolloide, Halbleiter) eingelagert werden. Außerdem können in den Poren des offenporigen Formkörpers auch direkt nanoskalige Teilchen über Elektrophorese abgeschieden werden. Zusammenfassend ergibt sich durch die pulvertechnologische Herstellung von Gläsern eine Vielzahl von neuen Möglichkeiten, die noch genauer erforscht werden müssen.

Untersuchungen anorganischer Gele

Institut für Werkstoffwissenschaften – Anorganisch Nichtmetallische Werkstoffe, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Prof. Dr.-Ing. H. ROGGENDORF

Anorganische Gele werden durch Neutralisieren anorganischer Gelbildner wie Wasserglas oder durch Mischen von Natriumsilicat- und Natriumaluminatlösungen hergestellt. Auf diese Weise können z.B. Natriumborosilicat- und Natriumalumosilicatgele erzeugt werden. Die Zusammensetzung der Gele kann sowohl über die Ausgangsmaterialien als auch über Ionentausch im Anschluss an Vergelen oder Sintern eingestellt werden.

Eine weitere Modifikation wird durch Verwendung von Lithiumsilicatlösungen möglich, die es erlaubt entsprechende Gele herzustellen.

Nach der Vergelung werden die Materialien getrocknet und gesintert. Die Struktur der Produkte hängt von der Ausgangszusammensetzung und der thermischen Behandlung ab. Es können sowohl amorphe als auch kristalline Produkte erhalten werden. Die Struktur selbst wird mittels Röntgenbeugung und Thermoanalyse untersucht.

SiO₂-Sol-Gel-Matrizes für die Fixierung modularer Fluoreszenzmarker

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM), Berlin
Dr. W. A. SCHILLER

Im Rahmen eines DFG-Vorhabens (Projektleiter: R. Müller) wird an der Entwicklung transparenter SiO₂-Sol-Gel-Matrizes für die Fixierung modularer Fluoreszenzmarker (FM) gearbeitet. Modulare FM erlauben den sensitiven Nachweis von Metallionen. Ihre Einbindung in transparente Matrizes ist eine Voraussetzung für die Entwicklung entsprechender Sensoren. SiO₂-Sol-Gel-Gläser bieten dafür optimale Voraussetzungen, so z. B. niedrige Herstellungstemperaturen und chemische Stabilität. Die steuerbare Porosität der Matrix und das günstige Größenverhältnis zwischen FM und Metallionen sollten eine maßgeschneiderte sterische Einbindung der FM (Auswaschbeständigkeit ohne Behinderung der Funktionalität) sowie eine ausreichende Mobilität der Metallionen ermöglichen.

Im Ergebnis der bisherigen Arbeiten wurden wichtige Erkenntnisse zum Einfluss der Sol-Gel-Synthese (Größe der fixierenden Poren, Zeitpunkt der FM-Zugabe, Alterung) auf die Photophysik modularer FM gewonnen. Die erhaltenen Matrizes sind homogen, rissfrei und transparent; die FM behielten ihre Funktionalität. Dies zeigt die prinzipielle Eignung des Verfahrens für Sensorapplikationen. Zugleich werden wichtige photophysikalische Eigenschaften der FM von den Prozessparametern beeinflusst. Somit ermöglichen auch fluoreszenzspektroskopische Untersuchungen Rückschlüsse auf die Sol-Gel-Strukturentwicklung in flüssigen und festen Synthesestadien, was im vorliegenden Fall durch ²⁹Si-NMR-, RAMAN/IR- und photonenkorrelationsspektroskopische Untersuchungen gestützt werden konnte. Die letztgenannten Untersuchungen basieren auf einer interdisziplinären Zusammenarbeit mehrerer Laboratorien der BAM.

Zur Entwicklung von Nanokompositen für das massiv parallele Nanoimprintverfahren

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

Prof. Dr. H. SCHMIDT

Bei der Fertigung mikroelektronischer Bauteile wird im Zuge der Speicherkapazitätserhöhung eine immer stärkere Miniaturisierung der Strukturen bis in den Bereich < 100 nm gefordert. Eine wesentliche Voraussetzung dafür ist es, Resists als Masken für Ätzprozesse in diesen Dimensionen präzise zu strukturieren. Lithographische Verfahren sind hier sehr aufwendig, da UV- bzw. DUV-Strahlung eingesetzt werden müssen, um Beugungsphänomenen zu begegnen. Bei den Prägeverfahren kann auf bewährte Heißprägesysteme nicht zurückgegriffen werden, da diese kein Stepping (wiederholtes Abformen mit einem kleinen Stempel auf einem Si-Wafer) ohne Beeinträchtigung der Abformtreue zulassen. Weitere Nachteile sind ein zu geringer T_g , sowie unzureichende Oberflächenhärte und Lösungsmittelbeständigkeit.

Im Verlauf der Untersuchungen wurde eine Nanokompositbeschichtung auf Basis von oberflächenmodifizierten ZrO_2 -Nanoteilchen in einer organisch-anorganischen Matrix entwickelt, die auf Si-Wafer durch Spincoating (Schichtdicke ca. $1 \mu\text{m}$) aufgetragen wird. Zur Solsynthese wurden auch Fluorsilane eingesetzt, die sich bei der Schichtausbildung aus thermodynamischen Gründen an der Grenzfläche zur Luft anreichern. Auf diese Weise wird die Haftung zum Prägestempel minimiert, ohne dass die Haftung der Resistschicht am Substrat verringert wird, was einen wesentlichen Vorteil gegenüber kommerziellen Reaktivprägelacken darstellt.

Mit diesem Resistmaterial konnten beim Projektpartner Strukturen mit lateralen Abmessungen bis hinab zu 20 nm fehlerfrei abgeformt werden. Die Aushärtung erfolgt dabei mittels UV-Bestrahlung durch den UV-transparenten Prägestempel.