

# TÄTIGKEITSBERICHT 2003



für das 83. Geschäftsjahr

---

**Hüttentechnische Vereinigung  
der Deutschen Glasindustrie**

---

HÜTTENTECHNISCHE VEREINIGUNG  
DER DEUTSCHEN GLASINDUSTRIE e. V.

Siemensstraße 45  
63071 Offenbach/M.  
Telefon: +49-69-975861-0  
Telefax: +49-69-975861-99  
E-Mail: [hvg@hvg-dgg.de](mailto:hvg@hvg-dgg.de)  
Internet: [www.hvg-dgg.de](http://www.hvg-dgg.de)

## **Inhaltsverzeichnis**

	Vorwort	1
	Vorstand	3
	Beirat	3
	Forschungsinstitut	4
	Verzeichnis der Mitgliedshütten der HVG	5
<b>1.</b>	<b>Interna</b>	<b>11</b>
<b>2.</b>	<b>Sitzungen der Gremien der HVG</b>	<b>12</b>
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
<b>3.</b>	<b>Veranstaltungen der HVG</b>	<b>16</b>
3.1	HVG-Kolloquium	16
3.2	HVG-Fortbildungskurs	17
3.3	ICG Advanced Course in Lyon	19
<b>4.</b>	<b>Veröffentlichungen und Vorträge</b>	<b>20</b>
4.1	HVG-Mitteilungen	20
4.2	Publikationen der HVG	21
4.3	Veröffentlichungen von Mitarbeitern der HVG	22
4.4	Vorträge von Mitarbeitern der HVG	23
4.5	Lehrtätigkeit	27
<b>5.</b>	<b>Untersuchungen im Auftrag</b>	<b>28</b>
5.1	Umwelt	28
5.2	Glasschmelze und Ofenbau	29
<b>6.</b>	<b>Beratungstätigkeit und Mitarbeit in Ausschüssen</b>	<b>30</b>
6.1	Arbeiten in übergeordneten Organisationen	30
6.2	Umweltschutz	31
6.3	Glastechnologie	32
<b>7.</b>	<b>Eigene Forschungsvorhaben</b>	<b>36</b>
7.1	Über die AiF geförderte Forschungsvorhaben	36
7.2	Eigenfinanzierte Forschung	44
7.3	Forschungsplanung	48

<b>8.</b>	<b>Forschungsförderung</b>	<b>50</b>
8.1	Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau	50
8.2	Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle	54
<b>A.</b>	<b>Anhang: Weitere Forschungstätigkeit auf dem Glassektor</b>	<b>61</b>
A.1	Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau	61
A.2	Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle	75
A.3	Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern	83
A.4	Charakterisierung und Veränderungen von Glasoberflächen	95
A.5	Beschichtungen	97
A.6	Glaskeramik	107
A.7	Verbundwerkstoffe/Werkstoffverbunde	114
A.8	Sonstiges	119

## VORWORT

Nach wie vor bildet die vorwettbewerbliche industrielle Gemeinschaftsforschung, die mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert wird, 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 entweder an externen Forschungsinstituten oder von der HVG selbst durchgeführt, wobei häufig Kooperationen mit Universitätsinstituten eingegangen werden. Die Betreuung der Forschungsarbeiten erfolgt durch projektbegleitende Arbeitsgruppen, die sich 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 das Initiieren 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 Charakterisierung der Glasschmelze dar, insbesondere die Bestimmung des Redoxzustandes, d. h. die Messung des Sauerstoffpartialdruckes in der Schmelze sowie die Erfassung polyvalenter Spezies mithilfe elektrochemischer Messverfahren. Darüber hinaus werden von der HVG unter Einsatz eines Ofenperiskops Inspektionen des Glasschmelzofenraumes und Beobachtungen von Verbrennungsflammen durchgeführt, sowie schmelzgegossene Feuerfeststeine mittels Ultraschall zerstörungsfrei geprüft.

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 zwei Veranstaltungen durch: ein Kolloquium in Offenbach zum Thema „Formgebung von Glas“ und einen Fortbildungskurs in Nürnberg und Duisburg zum Thema „Oberflächenveredelung von Glas“.

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

Ulrich Roger

Offenbach am Main im April 2004

## **VORSTAND**

Vorsitzender:	Dr. U. UNGEHEUER, Schott Glas, Mainz
Schatzmeister:	Dipl.-Kfm. A. FISCHER, Schott-Rohrglas GmbH, Mitterteich
Mitglieder:	Dipl.-Ing. (FH) H. J. MODER, Saint-Gobain Oberland AG, Bad Wurzach Dr. J. BRETSCHNEIDER Pilkington Deutschland AG, Weiherhammer Dipl.-Ing. B. BÜRKEL, Spessart Glas GmbH, Lohr (seit 27.05.2003)

## **BEIRAT**

Optisches und Spezialglas:	Dr. P. KELLER, Mitterteich Dipl.-Ing. W. LINZ, Mainz (seit 27.05.2003) Dipl.-Ing. W. MEYER, Jena Dr. R. ZINTL, Mainz Dr. K. ZIRKELBACH, Augsburg
Flaschen- und Behälterglas:	Dipl.-Ing. D. PÖRTNER, Obernkirchen Dr. R. RECHE, Rinteln Dr.-Ing. W. SCHAEFER-ROLFFS, Essen
Wirtschaftsglas:	Dipl.-Ing. J. KNAUER, Bad Drebkau Ing. W. MOSLER, Kremsmünster
Flachglas:	Dr. A. KASPER, Herzogenrath R. DENNO, St. Helens Dipl.-Ing. A. STIRN, Thalheim
Glasfaser:	Dr. A. KATZSCHMANN, Ladenburg

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

Offenbach/M. Siemensstraße 45  
Telefon: 069/97 58 61-0  
Telefax: 069/97 58 61-99  
E-Mail: [hvg@hvg-dgg.de](mailto:hvg@hvg-dgg.de)  
Internet: <http://www.hvg-dgg.de>

Geschäfts-  
führer: Dr.-Ing. U. Roger

Technische  
Mitarbeiter: Dipl.-Ing. J. BAUER  
Dipl.-Ing.(FH) 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 2004



## **VERZEICHNIS DER MITGLIEDSHÜTTEN DER HVG**

(Stand 31. März 2004)

### **a) Stammwerke**

Air Liquide GmbH, Düsseldorf \*

van Baerle chemische Fabrik GmbH & Co, Gernsheim

Cognis Deutschland GmbH CIN Wasserglas, Düsseldorf

Dennert PORAVER GmbH, Postbauer-Heng\*

Deutsche Borax GmbH, Sulzbach/Taunus\*

DTEC Engineering & Consulting GmbH, Gelsenkirchen<sup>+</sup>

Dr. C. Otto Feuerfest GmbH, Bochum\*

Dr. Genthe GmbH & Co., Goslar

Emhart Glass GmbH, Neuss\*

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

Heye Glas GmbH, 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\*

Lurgi Bischoff GmbH, Frankfurt am Main\*

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

Noelle + von Campe Glashütte GmbH, Boffzen

OSRAM GmbH, München

P-D Industries GmbH, Freital<sup>+</sup>

Pilkington Deutschland AG, Gelsenkirchen

RC Ritzenhoff Cristal AG, Marsberg

Retorte Ulrich Scharrer GmbH, Röthenbach/Pegnitz\*

Rexam Glass Germany GmbH, Nienburg

Ruhrgas AG, Essen\*

Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Aachen

Saint-Gobain Sefpro, Köln\*

Schott Glas, Mainz

Schuller GmbH, Wertheim

Solvay Barium Strontium GmbH, Hannover\*

Staatliche Glasmanufaktur Harzkristall GmbH, Derenburg

STG Software & Technologie Glas GmbH, Cottbus\*

Technische Glaswerke Ilmenau GmbH, Ilmenau

Vesuvius VGT - DYKO, Düsseldorf\*

VETROPACK AG, Bülach

VRD-Glas GmbH, Wiesbaden\*

Weck Glaswerk GmbH, Bonn

Woellner-Werke, Ludwigshafen

Zippe Industrieanlagen GmbH, Wertheim\*

\* assoziierte Mitglieder

+Mitgliedschaft beantragt

**b) Zweigwerke und Tochterunternehmen**

Bauglasindustrie GmbH, Schmelz

EME Maschinenfabrik, Erkelenz

Heye Glas GmbH, Werk Germersheim, Germersheim

Horn Thermoprocess Machinery GmbH, Plößberg

Horn Bau und Service GmbH, Plößberg

Horn Glasanlagen GmbH, Plößberg

Mineralwolle Werk Lübz GmbH, Lübz

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

Rexam Glass Germany GmbH, Werk Bad Münden, Bad Münden

Rexam Glass Germany GmbH, Werk Drebkau, Drebkau

Rexam Glass Germany GmbH, Werk Lünen, Lünen

Rexam Glass Germany GmbH, Werk Neuenhagen, Neuenhagen

Rexam Glass Germany GmbH, Werk Nienburg, Nienburg

Rexam Glass Germany GmbH, Werk Schleiden, Schleiden

Rexam Glass Germany GmbH, Werk Wahlstedt, Wahlstedt

Saint-Gobain Flachglas GmbH, Torgau

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 Glass Deutschland GmbH, Werk Stolberg, Stolberg

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

Saint-Gobain Vetrotex Deutschland GmbH, Werk Herzogenrath, Herzogenrath

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

VETROPACK Austria GmbH, Werk Kremsmünster, Kremsmünster

VETROPACK Austria GmbH, Werk Pöchlarn, Pöchlarn

VETROPACK Moravia Glass a.s., Kyjov

VETROPACK SA St.-Prex, St.-Prex

VRD-S GmbH, Mühlheim-Kärlich

Wisthoff GmbH & Co., Essen

## 1. INTERNA

Am 31. März 2004 gehörten der HVG 23 glasherstellende Mitgliedsfirmen mit 48 angeschlossenen Zweigwerken und Tochterunternehmen sowie 20 Firmen als assoziierte HVG-Mitglieder mit 5 angeschlossenen Zweigwerken an.

Im Berichtsjahr kündigte die Firma BSN GLASSPACK GmbH & Co. KG, Düsseldorf, ihre Mitgliedschaft bei der HVG. Als neue assoziierte Mitglieder traten die Deutsche Borax GmbH, Sulzbach, und Emhart Glass GmbH, Neuss, in die HVG ein.

Anlässlich der Mitgliederversammlung am 27. Mai 2003 in Leipzig wurde Herr Dipl.-Ing. B. Bürkel (Spessart Glas GmbH) neu in den Vorstand gewählt. Neu in den Beirat gewählt wurde Herr Dipl.-Ing. W. Linz (Schott Glas).

Anfang September 2003 bezogen HVG und DGG ein neues Büro- und Technikgebäude an der Siemensstraße 45 im Osten von Offenbach. Nach dem Verkauf des Bürohauses im Frankfurter Westend 2002 und dem Umzug in eine provisorische Zwischenlösung wurde der Neubau beginnend mit dem Grundstückskauf (2000 m<sup>2</sup>) auf dem Areal der Weinheimer Unternehmensgruppe Freudenberg im Dezember 2002, der Unterzeichnung der Bauverträge mit der Firma ALHO Systembau im April 2003, dem Erstellen des Rohbaus bestehend aus 35 Baumodulen innerhalb von 4 Tagen im Juli 2003 bis hin zum Einzug im Neubau am 12. September 2003 nach nur 11 Wochen Bauzeit zügig abgewickelt. Die Planungsarbeiten vor allem der technischen Räume im Erdgeschoss und des Daten- und Telefonnetzwerkes verlangten einen merklichen Zeitaufwand eines Teils der HVG-Mitarbeiter. Auch in der fortschreitenden Bauphase bis hin zum Umzug war eine ständige Betreuung des Bauvorhabens durch HVG-Mitarbeiter erforderlich. Umzug und Reorganisation im neuen Sitz von HVG und DGG nahmen einen weiteren Monat in Anspruch. Die Nutzfläche des Neubaus beträgt rund 1400 m<sup>2</sup>. Im Erdgeschoss befinden sich die technischen Einrichtungen, das sind ein Chemielabor, ein Technikum, ein physikalisches Labor, eine Werkstatt, Lagerräume sowie eine große Garage mit zwei Rolltoren, in der das mobile Messlabor untergebracht werden kann. Das erste Obergeschoss beherbergt die Bibliothek mit 13000 Büchern und 8000 Zeitschriftenbänden. Im zweiten Obergeschoss befindet sich ein Sitzungsraum für 40 Personen. Auf dem Dach wurde eine Photovoltaikanlage aus 60 Solarmodulen von Schott RWE Solar errichtet. Jährlich soll sie etwa 5400 kWh ins öffentliche Netz einspeisen und somit einen Beitrag zum Umweltschutz leisten. Von den räumlichen Gegebenheiten her, insbesondere für die technischen Einrichtungen, stellt der Neubau eine wesentliche Verbesserung der Arbeitsmöglichkeiten verglichen mit dem Bürogebäude in Frankfurt dar.

## **2. SITZUNGEN DER GREMIEN DER HVG**

### **2.1 Mitgliederversammlung**

Die 73. ordentliche Mitgliederversammlung der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V. (HVG) fand am 27. Mai 2003 in Leipzig statt. Die Sitzung leitete der Vorsitzende des HVG-Vorstandes Herr Dr. U. Ungeheuer. Im ersten Tagesordnungspunkt erstattete der Geschäftsführer der HVG, Herr Prof. Dr. H. A. Schaeffer, den Tätigkeitsbericht für das Jahr 2002. Der ausführliche, gedruckte Tätigkeitsbericht war allen Mitgliedern vor der Mitgliederversammlung zugegangen. Herr Schaeffer konzentrierte sich in seinem Bericht auf ausgewählte Ergebnisse der HVG/AiF-Gemeinschaftsforschung, die sich insbesondere durch ihre Praxisrelevanz auszeichnen. Im Einzelnen ging er auf die Vorhaben "Steigerung von Leistung und Prozesssicherheit bei der Schmelze von Gemengen mit und ohne Scherben" (Prof. Dr. R. Conradt, Inst. f. Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen), "Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke" (Inst. der HVG, Offenbach, Dr. H. Müller-Simon), "Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brenneinstellungen zur Steigerung der Glasqualität" (Inst. der HVG, Offenbach, Dipl.-Ing. B. Fleischmann; Gaswärmeinstitut, Essen, Dr. A. Scherello) sowie "Untersuchungen der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neu entwickelten Kaskadenimpaktor" (Inst. der HVG, Offenbach, Dipl.-Ing. U. Kircher) ein. Anhand einer Overheadfolie stellte Herr Schaeffer die im Berichtsjahr durchgeführten Dienstleistungen der HVG vor und verglich sie mit den Jahren 2000 und 2001. Herr Schaeffer schloss seinen Bericht mit einigen Ausführungen zu den Veranstaltungen der HVG im Jahr 2002, wobei er insbesondere auf das jährliche Treffen des HVG-Beirates und des DGG-Vorstandsrates mit dem Niederländischen NCNG, das HVG-Kolloquium, den HVG-Fortbildungskurs und den Stand der HVG auf der glasstec 2002 einging.

Im zweiten Tagesordnungspunkt erstattete der Schatzmeister der HVG, Herr Dipl.-Kfm. A. Fischer, den Bericht über den Jahresabschluss der HVG. Diesem liegt die von den Wirtschaftsprüfern Grützmaker und Gravert geprüfte Bilanz für das Jahr 2002 zugrunde. Herr Fischer erläuterte die wesentlichen Veränderungen des Jahresabschlusses gegenüber dem Vorjahr, die sich insbesondere durch den Verkauf des Hauses in Frankfurt ergeben hatten. Die beantragte Entlastung für den Vorstand und die Geschäftsführung wurde einstimmig und ohne Stimmenthaltung erteilt. Durch den Wechsel des Vereinssitzes von Frankfurt nach Offenbach war auch eine entsprechende



Satzungsänderung erforderlich geworden, die einstimmig und ohne Stimmenthaltung beschlossen wurde.

Im Vorstand der HVG waren die Wahlperioden von Herrn Dipl.-Kfm. A. Fischer und Herrn Dipl.-Ing. H. J. Moder abgelaufen. Beide standen für eine Wiederwahl zur Verfügung und wurden einstimmig und ohne Stimmenthaltung wiedergewählt. Aufgrund des Todes von Herrn Büttner im Oktober 2002 war eine Vakanz im HVG-Vorstand entstanden. Als neues Vorstandsmitglied wurde Herr Dipl.-Ing. B. Bürkel, Spessart Glas GmbH, Lohr, vorgeschlagen. Nach seiner Vorstellung wurde Herr Bürkel einstimmig und ohne Stimmenthaltung in den HVG-Vorstand gewählt. Beim Beirat der HVG lief die Wahlperiode von Herrn Dr. A. Kasper aus. Er stand für eine Wiederwahl zur Verfügung und wurde einstimmig und ohne Stimmenthaltung wiedergewählt. Zur Neuwahl in den HVG-Beirat war Herr Dipl.-Ing. W. Linz, Schott Glas, Mainz, vorgeschlagen worden. Herr Linz wurde ebenfalls einstimmig und ohne Stimmenthaltung in den HVG-Beirat gewählt. Zum Abschluss der Versammlung gab Herr Schaeffer einen Überblick über die wichtigsten nationalen und internationalen Veranstaltungen in den Jahren 2003 und 2004. Dr. Ungeheuer dankte für die Teilnahme an der Mitgliederversammlung und schloss die Veranstaltung mit dem Dank an die Geschäftsführung und die Mitarbeiter der HVG für die im Berichtsjahr geleistete Arbeit.

## **2.2 Sitzungen des Vorstandes der HVG**

Die Vorstände von HVG und DGG traten am 26.5.2003 in Leipzig und am 4.12.2003 in Offenbach zusammen.

## **2.3 Sitzung des Beirates der HVG**

Die interne Sitzung des Beirates der HVG und des Vorstandsrates der DGG fand im Rahmen des jährlichen Treffens zwischen HVG/DGG und NCNG auf Einladung des Instituts für Neue Materialien (Prof. Dr. H. Schmidt) in Saarbrücken statt. Der Geschäftsführer von HVG und DGG, Prof. Dr. H. A. Schaeffer, leitete die Sitzung und dankte zunächst dem Hausherrn, Herrn Prof. Dr. H. Schmidt für die Einladung und Organisation vor Ort.

Im ersten Tagesordnungspunkt berichtete Herr Schaeffer über die Planung des HVG-Neubaus in Offenbach. Ende Dezember 2002 war hierfür auf einem Gewerbegebiet in Offenbach-Ost ein 2000 m<sup>2</sup> großes Baugrundstück erworben worden. Darauf soll ein dreigeschossiger Neubau als Fertigteiltbau errichtet werden, wobei die Raumplanung in den Details abgeschlossen war und die HVG unmittelbar vor der Erteilung der Bauges-

nehmung und der Unterzeichnung des Bauvertrages stand. Anhand von Grundrisszeichnungen stellte Herr Schaeffer die einzelnen Geschosse vor.

Im nachfolgenden Tagesordnungspunkt gab Herr Schaeffer anhand einer mit der Tagesordnung verschickten Liste der HVG/AiF-Forschungsvorhaben sowie anhand von Kurzfassungen einen Überblick über laufende Projekte. Insbesondere ging er dabei auf die von der HVG selbst durchgeführten Forschungsvorhaben ein.

Der dritte Tagesordnungspunkt beschäftigte sich mit Vorschlägen von Themen für Forschungsprojekte der industriellen Gemeinschaftsforschung. Es wurden die geplanten und vorgeschlagenen Anträge, die teilweise bereits im Umlaufverfahren den Mitgliedern des HVG-Beirates und des DGG-Vorstandsrates zugeschickt bzw. mit der Tagesordnung versandt worden waren, erörtert. Im Einzelnen wurden folgende Vorhaben diskutiert: "Messung des Schwefelgehaltes in Zinnschmelzen und im Schutzgas mit keramischen Festelektrolytsonden im Produktionsprozess der Floatglasherstellung" (Prof. Dr. G. Tomandl, Inst. für Keramische Werkstoffe, TU Bergakademie Freiberg), "Kantenfestigkeit von Flachglas" (Prof. Dr. R. Weißmann, Inst. f. Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen-Nürnberg), "Rheologische Eigenschaften von Gemenge und Rauhschmelze" (Prof. Dr. J. Deubener, Inst. für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal), "Evaneszenzfeld – Lasersensoren für die Online und insitu-Gasanalyse in Glasschmelzöfen" (Prof. Dr. W. Schade, Inst. für Physik und Physikalische Technologie, TU Clausthal; Prof. Dr. J. Deubener, Inst. für Nichtmetallische Werkstoffe, TU Clausthal) sowie "Der Formgebungsprozess von Glasschmelzen als Wärmeaustauschprozess, Analyse und Optimierungspotentiale" (Prof. Dr. H. Hessenkemper, Inst. für Silicattechnik, TU Bergakademie Freiberg). Im Anschluss an die Vorstellung entstand eine in einigen Punkten sehr lebhaft Diskussions, woraus sich einige Anregungen für Nachbesserungen ergaben. Von Herrn Dr. Schaefer-Rolffs wurde angeregt, wegen der vom Umweltbundesamt angemahnten Untersuchungen zur Quarzfeinstaubproblematik, ein AiF-Forschungsvorhaben über die Quellen von Quarzfeinstaub in der Glasindustrie zu initiieren. Dieser Vorschlag fand generelle Zustimmung, insbesondere auch im Hinblick auf das laufende von der HVG bearbeitete AiF-Vorhaben "Untersuchung der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neu entwickelten Kaskadenimpaktor". Die HVG wurde gebeten, eine Projektskizze zu erstellen.

In einem weiteren Tagesordnungspunkt gab Herr Schaeffer einen Rückblick über die Veranstaltungen im Jahre 2002. Insbesondere ging er auf den überaus erfolgreichen HVG-Fortbildungskurs "Wärmetransportprozesse bei der Herstellung und Formgebung von Glas" ein. Weiter gab er einen Ausblick auf kommende Veranstaltungen im Jahr 2003. Im Hinblick auf das HVG-Kolloquium 2004 wurde beschlossen, wiederum ein

DGG/HVG-Kolloquium im Rahmen der glasstec durchzuführen, wobei das Thema mit dem Messebeirat abgestimmt werden soll. Der bereits auf der Beiratssitzung 2002 in Berlin beschlossene Vorschlag "Rohstoffe für die Glasindustrie" für den Fortbildungskurs 2004 wurde bestätigt.

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

Am 18. und 19. März 2003 fand das jährliche Treffen des HVG-Beirates und des DGG-Vorstandsrates mit dem Niederländischen NCNG statt. Die Veranstaltung fand auf Einladung von Herrn Prof. Dr. H. Schmidt im Institut für Neue Materialien GmbH (INM) in Saarbrücken statt. Am Nachmittag des 18. März berichteten Mitarbeiter von HVG und TNO über die aktuellen Forschungsaktivitäten. Die Vorträge befassten sich mit den Themen Emissionsspektroskopie in Glasschmelzwannen, Schwefelbilanzen, Steuerung der Gemengereaktionen, Unterstützung der Wannenführung durch Prozesssimulation, Feinstaubemissionen und Boremissionen. Im Anschluss an die Vorträge erhielten die Sitzungsteilnehmer die Möglichkeit zur Besichtigung des Instituts.

Am Vormittag des 19. März stellte sich im Anschluss an die internen Sitzungen des HVG-Beirates, des DGG-Vorstandsrates und des NCNG-Beirates der Lehrstuhl mit eigenen Beiträgen vor. Diese befassten sich mit den Themen "Nanostrukturierte Werkstoffe über Chemie: Herstellung und Anwendung auf anorganischen Oberflächen", "Nanostrukturierte Werkstoffe für optische Schichten", "Leitfähige Schichten auf Glas" und "Transparente Nanokomposite: Funktionsschichten auf verschiedenen Oberflächen".

### **3. VERANSTALTUNGEN DER HVG**

#### **3.1 HVG-Kolloquium**

Das HVG-Kolloquium zum Thema "Formgebung von Glas" fand am 11. November 2003 im Arabella-Hotel in Offenbach statt. Das Programm umfasste neun Vorträge:

Prof. Dr. H. Hessenkemper,  
TU Bergakademie Freiberg

Die Verarbeitbarkeit von Schmelzen und neue Perspektiven in der Glasformgebung

Dr.-Ing. R. Schumacher,  
Schott-Zeiss Europabüro, Zaventem, (B)  
Formgebungsvorgänge als Wärmeaustauschprozess

Dr. P. Manns, Dipl.-Phys. D. Rieser,  
Dr. W. Döll, Dr. G. Kleer,  
Fraunhofer Inst. f. Werkstoffmechanik, Freiburg  
Formenwerkstoffe und Beschichtungen für die Heißformgebung von Glasschmelzen –  
Kleben, Oberflächengüte, Verschleiß

Dipl.-Ing. W. Grüninger,  
Emhart Glass S.A., Cham (CH)  
Neueste Entwicklungen an der IS-Maschine

Dr. K. Zirkelbach, Dipl.-Ing. A. Langer,  
OSRAM GmbH, Augsburg  
Rohrglaserstellung für die Lampenindustrie

Dipl.-Ing. K. Pötting,  
Pötting GmbH & Co. KG, Erkrath  
Pressen von Glas – Theorie, Simulation und praktische Erfahrung

Dr. C. Kunert,  
Schott Glas, Mainz  
Glas-Formgebung auf einem Gaspolster: Moderne Anwendungen für ein altbekanntes  
Prinzip

O. Op den Camp, K. Pahnke, G. Haagh,  
TNO Glass Group, Eindhoven (NL)

Simulation des Formgebungsprozesses vom Glastropfen bis zum Kühllofen

Dr. C. Berndhäuser,  
Schott Glas, Mainz

Anwendung der mathematischen Modellierung in der Prozessentwicklung von Glasformgebungsprozessen

An dem Kolloquium nahmen insgesamt 74 Zuhörer teil, davon kamen 48 Teilnehmer aus HVG-Mitgliedshütten, 16 aus Glashütten ohne HVG-Anbindung und 10 aus Forschungsinstituten bzw. von Hochschulen.

### **3.2 HVG-Fortbildungskurs**

Der HVG-Fortbildungskurs 2003 befasste sich mit dem Thema "Oberflächenveredelung von Glas". Die Veranstaltung fand am 20./21. November 2003 in Nürnberg und am 2./3. Dezember 2003 in Duisburg statt. In fünf Beiträgen wurde der Stand des Wissens zu Oberflächeneigenschaften und deren Veränderung dargestellt.

Die grundlegenden Zusammenhänge bezüglich der Eigenschaften von Glasoberflächen und deren Charakterisierung vermittelte Frau Dr. Edda Rädlein vom Lehrstuhl für Keramik und Verbundwerkstoffe der Universität Bayreuth. Die Veränderung der Glasoberfläche beginnt unmittelbar im Anschluss an die Produktion durch die Wechselwirkung mit der umgebenden Atmosphäre, insbesondere mit dem darin enthaltenen Wasserdampf. Neben der bloßen Lagerung stellen insbesondere die Formgebung und die Reinigung merkliche Veränderungen der Oberflächeneigenschaften dar. Der Beitrag stellte einen umfassenden Überblick über Messmethoden zusammen, mit denen Glasoberflächen charakterisiert werden können.

Im anschließenden Vortrag von Dr. Peer Löbmann vom Fraunhofer Institut für Silicatformforschung in Würzburg wurden Sol-Gel Beschichtungen vorgestellt. Der Vortrag befasste sich sowohl mit den Herstellungsverfahren von Sol-Gel Beschichtungen, als auch mit den Eigenschaften solcher Schichten. Gängige Anwendungen sind heute Interferenzfilter oder Antireflexionsschichten. In Duisburg wurde der Vortrag von Dipl.-Ing. Walther Glaubitt vorgetragen, ebenfalls Mitarbeiter des ISC in Würzburg, da Dr. Löbmann verhindert war.

Die physikalischen Verfahren zur Oberflächenbeschichtung wurden im dritten Beitrag von Prof. H. J. Gläser vorgestellt. Diese speziell für die Dünnschichtbeschichtung einsetzbaren Verfahren werden heute auch online bei der Flachglasproduktion eingesetzt. Der Beitrag führte in die Anlagentechnik, die zur Verfügung stehenden Beschichtungsmaterialien und die Eigenschaften der damit hergestellten Schichtsysteme ein. Wegen einer Erkrankung konnte Prof. Gläser nicht persönlich vortragen. Diese Aufgabe übernahmen in Nürnberg Prof. Volker Kirchhoff und in Duisburg Dr. Torsten Kopte vom Fraunhofer Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik.

Verglichen mit den beiden zuerst vorgestellten Beschichtungsverfahren stellt der Ionenaustausch, der von Prof. Rudolf Weißmann vom Lehrstuhl Glas und Keramik der Universität Erlangen/Nürnberg vorgestellt wurde, einen unmittelbaren Eingriff in die Glasstruktur dar. Dieses Verfahren wird seit vielen Jahren insbesondere zum chemischen Vorspannen und für die Diffusionsfärbung eingesetzt. Eine neuere Anwendung ist die Herstellung von Gradientenoptiken. Der Beitrag befasste sich mit der Kinetik des Ionenaustauschs sowie mit dem Einfluss der Glasart und der Ionenspezies auf den Austauschprozess.

Der letzte Vortrag, der ebenfalls von Prof. Weißmann gehalten wurde, befasste sich mit Glas-Polymer-Verbunden. Insbesondere in der Anwendung als Verbundsicherheitsglas im Automobilbau ist dies eine verbreitete Technik zur Erhöhung der Festigkeit von Glas. Neben der Einführung in die Herstellungsverfahren von Glas-Kunststoff-Verbunden stellte der Vortrag einige Anwendungsbeispiele vor.

Mit insgesamt 148 Zuhörern lag die Teilnehmerzahl des HVG-Fortbildungskurses 2003 deutlich niedriger als das langjährige Mittel. Dies ist hauptsächlich durch das Thema bedingt, da HVG-Fortbildungskurse, die sich nicht unmittelbar mit der Glasherstellung befassen, erfahrungsgemäß weniger besucht werden. Von den Teilnehmern aus der Industrie kamen 45 aus HVG-Mitgliedshütten und 24 aus Glashütten ohne HVG-Anbindung. Aus Hochschulinstitutionen nahmen 79 Zuhörer an den Veranstaltungen teil. Auffällig ist, dass gerade dieser Personenkreis, verglichen mit dem HVG-Fortbildungskurs 1989 zum gleichen Thema, um mehr als ein Drittel niedriger lag, während die Zahl der Teilnehmer aus der Industrie zugenommen hat. Darin spiegeln sich ganz offensichtlich die abnehmenden Studentenzahlen in den technischen Studiengängen wider.

Das Manuskript zum HVG-Fortbildungskurs 2003 kann über den Buchhandel oder direkt bei der HVG bezogen werden.

### **3.3 ICG Advanced Course in Lyon**

Am 10. und 11. März 2003 veranstaltete die International Commission on Glass (ICG) in Zusammenarbeit mit der HVG in Lyon einen englischsprachigen Fortbildungskurs mit dem Titel "Strength of Glass - Basics and Test Procedures". Der Fortbildungskurs basierte auf dem HVG-Fortbildungskurs von 2001 "Festigkeit von Glas – Grundlagen und Messverfahren". Die damaligen Referenten hatten sich bereit erklärt, ihre Vorträge in Englisch zu wiederholen. Der Kurs setzte sich aus den folgenden Beiträgen zusammen:

- R. Weißmann - Stresses and Stress Measurements in Glasses
- J. Varner - Strength and Fracture Mechanics of Glass
- K. Nattermann - Fracture Statistics
- H. Müller-Simon - Strength of container glass
- J. Varner - Fractographic Investigations

An der Veranstaltung nahmen 14 Teilnehmer aus 4 Ländern teil. Die leider sehr geringe Teilnahme lässt sich mit der relativ späten Festlegung des Veranstaltungsortes erklären. Dadurch wurde der Kurs nur wenige Wochen vor dem geplanten Termin von der ICG angekündigt. Allerdings erfreut sich das englischsprachige Manuskript zunehmender Beliebtheit. Eine Wiederholung des Kurses ist für Juni 2004 geplant.

Das englischsprachige Manuskript zum ICG Advanced Course 2003 kann über den Buchhandel oder direkt bei der HVG bezogen werden.

## 4. VERÖFFENTLICHUNGEN UND VORTRÄGE

### 4.1 HVG-Mitteilungen

Lfd. Nr.

April

- 2033 Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke (AiF-Nr. 12638 N)
- 2034 Recycling in der Flachglasindustrie
- 2035 Messung und Modellierung des Wärmetransportes bei Formgebungsprozessen unter besonderer Berücksichtigung der Wärmeübergangskoeffizienten und des Wärmetransportes durch Strahlung (AiF-Nr. 12734 B)
- 2036 Der Energieverbrauch von Schmelzwannen – gestern, heute und morgen
- 2037 Zusammenhang zwischen dem theoretischen Wärmebedarf der Reaktion  $\text{Gemenge} \rightarrow \text{Schmelze}$  und dem minimalen Wärmebedarf eines Schmelzaggregates
- 2038 Zur Optimierung von Konditioniereinrichtungen in der Glasindustrie
- 2039 Elektrische Servo-Antriebe in der IS-Maschine
- 2040 Prüfung der Kantenfestigkeit von Flachglas mittels Vierpunktbiegemethode

August

- 2041 Spodumen, ein Lithium-Rohstoff für die Glasindustrie – Grundlagen und Erfahrungen aus 20-jähriger Anwendung
- 2042 Erfahrungen mit Primärmaßnahmen zur Minderung von  $\text{NO}_x$  an einer regenerativ beheizten U-Flammenwanne
- 2043 Optimierung des Wärmetransports im Ausblasprozess der Hohlglasformgebung
- 2044 Mathematische Simulation und Optimierung als Werkzeug in der Prozessentwicklung
- 2045 Polarisationsoptische Bestimmung des Spannungszustandes in rotationssymmetrischen Glaskörpern
- 2046 Automatische und objektive Messung der Restspannung in Glas
- 2047 Einfluß der optischen Basizität auf die Farbe von  $\text{TiO}_2$ -haltigen Gläsern
- 2048 Die neue Luft – TA Luft 2002, Auswirkungen auf die Glasindustrie



### Dezember

- 2049 Spektrale Messung der im Verbrennungsraum von Glasschmelzwannen vorhandenen Strahlung im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 80 ZN "Spektral" – Teil 1: Aufbau und Kalibrierung der Messeinheit -
- 2050 Literatur-Überblick über Recycling von Altglas
- 2051 Überblick über gängige Einlegetechniken und deren Einfluss auf den Schmelzprozess
- 2052 Sulfatbilanz bei der Schmelze von Behälterglas mit hohem Scherbenanteil
- 2053 Ein automatisierungstechnisches Verfahren zur Optimierung der Prozessführung von Feedern
- 2054 Wärmebilanzierung an IS-Maschinen
- 2055 Thermodynamische Betrachtung zum System Na-C-H-O-S im Abgas von Glasschmelzöfen
- 2056 Aktuelles zum Quarzfeinstaub am Arbeitsplatz

## **4.2 Publikationen der HVG**

Im Frühjahr 2003 erschien zum ICG Advanced Course "Strength of Glass, Basics and Test Procedures" ein gleichnamiger Manuskriptband (ISBN 3-92 1089-37-9). Zum Fortbildungskurs "Wärmetransportprozesse bei der Herstellung und Formgebung von Glas" wurde ebenfalls ein Manuskriptband herausgegeben (ISBN 3-92 1089-40-9).

Neben den Manuskripten zu den HVG-Fortbildungskursen und dem Handbuch der Glastechnik wird die Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie künftig eine dritte Reihe von Publikationen unter dem Titel "Fortschritte der Glastechnik" herausgeben. Während die ersten beiden Reihen sich jeweils in ihrer Form dem Stand des Wissens widmen, sollen die "Fortschritte der Glastechnik" den Zuwachs an Wissen zu speziellen Themen auf dem Glassektor dokumentieren. Die Reihe beginnt mit einer Erörterung zum Thema „Nickelsulfideinschlüsse in Flachgläsern“ von Dr. A. Kasper, Saint-Gobain Glass Deutschland, Herzogenrath (ISBN 3-92 1089-36-0). Die vorliegende Arbeit wurde im August 2001 an der RWTH Aachen als Habilitation anerkannt.

Wegen der sehr großen Nachfrage war das Manuskript des Fortbildungskurses 2001 "Festigkeit von Glas - Grundlagen und Messverfahren" (ISBN 3-92 1089-30-1) nach nur zwei Jahren vergriffen. Es wurde im Berichtsjahr neu aufgelegt.

Alle Publikationen können über den Buchhandel oder direkt bei der HVG bezogen werden.

### **4.3 Veröffentlichungen von Mitarbeitern der HVG**

- |                                      |  |
|--------------------------------------|--|
| MÜLLER-SIMON<br>KIRCHER<br>GITZHOFER | Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke.<br>(AiF-Nr. 12 638)<br>HVG-Mitteilung 2033   |
| MÜLLER-SIMON                         | Strength of Container Glass.<br>Manuskript des ICG Advanced Course 2003<br>"Strength of Glass – Basics and Test Procedures",<br>S. 75 - 96   |
| FLEISCHMANN<br>BAUER<br>BAUMANN      | Ergebnisse erster Messungen mit einem Spektraleradiometer an Glasschmelzwannen im Rahmen des AiF-Programms ZUTECH.<br>(AiF-Nr. 80 ZN)<br>Kurzreferate, 77. DGG-Jahrestagung, S. 144 – 147  |
| FLEISCHMANN                          | Transmissionsmessungen an Gläsern in nahen UV und im Sichtbaren sowie deren Auswertmöglichkeiten – Berechnung der Konzentration an farbgebenden Komponenten und Bestimmung von Farbkennzahlen.<br>Kurzreferate, 77. DGG-Jahrestagung, S. 271 – 274 |
| FLEISCHMANN                          | Spektrale Messung der im Verbrennungsraum von Glasschmelzwannen vorhandenen Strahlung im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens "Spektral"<br>– Teil 1: Aufbau und Kalibrierung der Messeinheit.<br>(AiF-Nr. 80 ZN)<br>HVG-Mitteilung Nr. 2049         |

MÜLLER-SIMON

Literatur-Überblick zum Recycling von Altglas  
HVG-Mitteilung Nr. 2050

#### **4.4 Vorträge von Mitarbeitern der HVG**

MÜLLER-SIMON

Strength of Container Glass.  
ICG-Advanced Course 2003  
"Strength of Glass – Basics and Test Procedures",  
Lyon, 11.3.2003

MÜLLER-SIMON

Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glas-  
schmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärme-  
strahlung durch gezielte Brennereinstellungen zur  
Steigerung der Glasqualität – Bericht über das  
HVG-GWI-Forschungsvorhaben "Spektral".  
(AiF-Nr. 80 ZN)  
HVG-Beiratssitzung,  
Saarbrücken, 18.3.2003.

KIRCHER

Untersuchungen zur Bor-Emission von Glas-  
schmelzöfen.  
(AiF-Nr. 13419 N)  
HVG-Beiratssitzung,  
Saarbrücken, 18.3.2003

MÜLLER-SIMON

Schwefelbilanzen in Behälterglaswannen.  
(AiF-Nr. 12638 N)  
HVG-Beiratssitzung,  
Saarbrücken, 18.3.2003

- GITZHOFER  
Bestimmung der Feinstaubemissionen mit dem Kaskadenimpaktor.  
(AiF-Nr. 13120 N)  
HVG-Beiratssitzung,  
Saarbrücken, 18.3.2003
- FLEISCHMANN  
Auswertung der Emissionsspektren aus dem Verbrennungsraum von Glasschmelzwannen und von Flammen aus dem GWI-Versuchsofen.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 80 ZN,  
Würzburg, 25.3.2003.
- BAUMANN  
Bericht über Messungen im Rahmen des Forschungsvorhabens Regelung.  
(AiF-Nr. 12370 N)  
Fachausschuss III der DGG,  
Würzburg, 27.3.2003
- MÜLLER-SIMON  
Schwefelmassenströme in industriellen Glasschmelzwannen.  
(AiF-Nr. 12638 N)  
Fachausschuss III der DGG,  
Würzburg, 27.3.2003
- FLEISCHMANN  
Ist eine Bestimmung der Konzentration an farbgebenden Inhaltsstoffen in Gläsern möglich?  
Fachausschuss III der DGG,  
Würzburg, 27.3.2003
- MÜLLER-SIMON  
Schwefelbilanzen an Glasschmelzwannen und kontinuierliche elektrochemische Schwefelmessungen in Glasschmelzen.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 12638,  
Offenbach, 2.4.2003

- FLEISCHMANN  
Ergebnisse erster Messungen mit einem Spektralradiometer an Glasschmelzwannen im Rahmen des AiF-Programms ZUTECH.  
(AiF-Nr. 80 ZN)  
77. DGG-Jahrestagung,  
Leipzig, 28.5.2003.
- FLEISCHMANN  
Transmissionsmessungen an Gläsern im nahen UV und im Sichtbaren sowie deren Auswertemöglichkeiten – Berechnung der Konzentration an farbgebenden Komponenten.  
77. DGG-Jahrestagung,  
Leipzig, 28.5.2003.
- KIRCHER  
Results of particulate emission measurements concerning PM 10 and PM 2,5 fine dust particles.  
Sitzung des TC 13 der ICG,  
London, 4.6.2003
- KIRCHER  
How to measure fine quartz particles (PM 4) – a new measuring problem.  
Sitzung des TC 13 der ICG,  
London, 4.6.2003
- KIRCHER  
GITZHOFER  
Untersuchungen der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neu entwickelten Kaskadenimpaktor.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13120 N,  
Mainz, 13.6.2003
- KIRCHER  
GITZHOFER  
Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 N,  
Mainz, 13.6.2003

- MÜLLER-SIMON Redox-dependent glass properties and their control under industrial conditions.  
7<sup>th</sup> International Conference "Advances in the Fusion and Processing of Glass",  
Rochester, 29.7.2003
- KIRCHER The new TA-Luft and consequences for the German glass industry.  
Glass Trend Course and workshop  
"Energy efficiency of Glass Melting, Emissions and Glass recycling",  
Eindhoven, 3.9.2003
- KIRCHER Untersuchungen zur Quarzfeinstaubemission von Glasschmelzwannen - Vorstellung eines geplanten HVG/AiF-Forschungsvorhabens.  
Gemeinsame Sitzung des FA III und FAVI,  
Würzburg, 15.10.2003
- GITZHOFER Emissionen gas- und staubförmiger Borverbindungen (Bericht über das HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 N).  
Gemeinsame Sitzung des FA III und FA VI,  
Würzburg, 15.10.2003
- FLEISCHMANN Bericht über die Arbeiten der letzten 6 Monate im Rahmen des FV "Spektral" bei der HVG.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 80 ZN,  
Würzburg, 15.10.2003.
- MÜLLER-SIMON Selenmassenströme in industriellen Glasschmelzaggregaten.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13217,  
Würzburg, 15.10.2003

- KIRCHER  
GITZHOFER
- Boron emission measurements at an E-Glass furnace.  
Sitzung des TC 13 der ICG,  
Eindhoven, 25.11.2003
- KIRCHER  
GITZHOFER
- Untersuchungen der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neu entwickelten Kaskadenimpaktor.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13120 N,  
Offenbach, 12.12.2003
- KIRCHER  
GITZHOFER
- Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 N,  
Offenbach, 12.12.2003

#### **4.5 Lehrtätigkeit**

Herr Prof. SCHAEFFER hielt im Wintersemester 2002/2003 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 Wintersemester 2002/2003 und im Sommersemester 2003 am Fachbereich 8, Glastechnik 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 2003 durchgeführten Untersuchungen betraf Messungen im Bereich Umweltschutz. Vor dem Hintergrund der Bekanntgabe der HVG als Messstelle nach §§ 26/28 BImSchG in nahezu allen Bundesländern (Ausnahmen Saarland und Bremen) wurden 72 Untersuchungen durchgeführt. Insgesamt wurden 2003 im Bundesgebiet 20 Emissionsmessungen nach § 28 BImSchG und 9 Kalibriermessungen durchgeführt. Außerdem wurden 43 Funktionsprüfungen von kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräten vorgenommen.

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<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, 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<sub>x</sub>-Messung muss außerdem der NH<sub>3</sub>-Schlupf bestimmt werden.

Weitere Emissionsmessungen wurden an einer Flachglasbeschichtungsanlage durchgeführt.

Sehr umfangreiche Untersuchungen wurden in einem Betrieb bei Einsatz eines Ersatzbrennstoffes vorgenommen. Dabei wurde das Emissionsverhalten dieses Ersatzbrennstoffes im Vergleich mit seiner Erdgasbefeuerung und mit Mischbefeuerung untersucht. Insgesamt waren die erzielten Ergebnisse sehr positiv. Es zeigte sich jedoch, dass die durch organisch gebundenen Stickstoff bedingte NO<sub>x</sub>-Emission ein Problem darstellen kann, wenn es nicht gelingt, die thermisch bedingte NO<sub>x</sub>-Emission durch geeignete Primärmaßnahmen weiter zu reduzieren.

Neben den Emissionsmessungen wurden auch im Jahr 2003 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.

Auf Anfrage führte die HVG eine Bestimmung der Restwanddicke von Palisadensteinen an einer Glasschmelzwanne mit Hilfe verschiedener Messmethoden durch. Es wurde die dynamische Temperaturmethode angewandt, der Messtaster kam zum Einsatz und die natürliche Strahlung der Steine wurde zur Bestimmung der Restdicke der Steine genutzt.

Mit Hilfe des bei der HVG und in der Bibliothek der DGG verfügbaren Datenmaterials wurde einmal Auskunft über Stoffeigenschaften von Gläsern in Abhängigkeit von der Zusammensetzung gegeben.

## **6. BERATUNGSTÄTIGKEIT UND MITARBEIT IN AUSSCHÜSSEN**

Neben dem Angebot von Serviceleistungen werden von HVG-Mitarbeitern telefonische und schriftliche Anfragen aus den unterschiedlichsten Bereichen der Industrie oder von Behörden beantwortet. Aufgrund ihres Fachwissens sind die Mitarbeiter der HVG auch 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 der Zeitschriften Glass Science and Technology und dgg journal 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 Abhaltung von Arbeitsgruppensitzungen organisatorisch unterstützt.

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) (bis 21.9.2003)
- 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 auch die Beantwortung von Anfragen von Behörden und Verbänden.

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

GITZHOFER:

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13120 "Untersuchung der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neuentwickelten Kaskadenimpaktor"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 "Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen von Glasschmelzöfen"

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
- Chairman des TC 13 "Environment" der ICG
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13120 "Untersuchung der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neuentwickelten Kaskadenimpaktor"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 "Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissi-

onsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen von Glasschmelzöfen"

PETERMANN:

- Schriftführer im Fachausschuss VI "Umweltschutz" der DGG

RÜHL:

- Schriftführer im Fachausschuss VI "Umweltschutz" der DGG
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13120 "Untersuchung der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neuentwickelten Kaskadenimpaktor"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 "Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen von Glasschmelzöfen"

### **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 Hochschulinstiuten, 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.

Werden im Zusammenhang mit Schadensfällen Gutachter gesucht, so können in der Regel 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. Bei Anfragen aus der Architektur und dem Bauglasbereich kehrt das Thema Festigkeit immer wieder im Zusammenhang mit der Machbarkeit von Projekten.

Breiten Raum nehmen die Anfragen aus dem Hochschulbereich ein, meist im Zusammenhang mit der Erstellung von Studien- oder Diplomarbeiten. Solche Anfragen kom-

men nicht nur von technisch-wissenschaftlichen Fakultäten, sondern auch aus dem Bereich Wirtschaft. Nach Herstellern spezieller Glasprodukte oder Spezialgläser wird ebenfalls regelmäßig gefragt.

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

BAUER:

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben ZUTECH Nr. 80 Z "Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brennereinstellungen zur Steigerung der Glasqualität"

FLEISCHMANN:

- Schriftführer im Fachausschuss II "Ofenbau und Wärmewirtschaft - Feuerfeste Baustoffe" der DGG
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13006 "Online insitu-Laserspektroskopie der Ofenatmosphäre von Glasschmelzöfen"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben ZUTECH Nr. 80 Z "Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brennereinstellungen zur Steigerung der Glasqualität"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13653 "Emissionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen (II)"

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"

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13006 "Online insitu-Laserspektroskopie der Ofenatmosphäre von Glasschmelzöfen"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13217 "Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung durch Optimierung der Ofenparameter"

#### 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. 12638 "Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch die Einstellung optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13217 "Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung durch Optimierung der Ofenparameter"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13508 "Untersuchungen zum Klebe- und Abriebverhalten von Formwerkstoffen für die Glasheißverarbeitung"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13852 "Entwicklung eines Analysensystems zur simultanen quantitativen Analyse von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in silicatischen Gläsern"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13779 "Untersuchungen zum Schalleinsatz beim Glasschmelzprozess"

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. 13006 "Online in-situ Laserspektroskopie der Ofenatmosphäre von Glasschmelzöfen"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13217 "Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung durch Optimierung der Ofenparameter"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben ZUTECH Nr. 80 Z "Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brennereinstellungen zur Steigerung der Glasqualität"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13653 "Emissionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen (II)"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13508 "Untersuchungen zum Klebe- und Abriebverhalten von Formwerkstoffen für die Glasheißverarbeitung"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13852 "Entwicklung eines Analysensystems zur simultanen quantitativen Analyse von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in silicatischen Gläsern"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13779 "Untersuchungen zum Schalleinsatz beim Glasschmelzprozess"

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 und Arbeit die vorwettbewerbliche industrielle Gemeinschaftsforschung. Die der HVG hierdurch zur Verfügung stehenden Mittel werden zum einen für Forschungsvorhaben verwendet, die bei der HVG durchgeführt werden. Diese Forschungsvorhaben sind in Abschnitt 7.1 zusammengestellt. Zum anderen werden Fördermittel, die die HVG über die AiF erhält, für die in Abschnitt 8. zusammengestellten an Hochschulen und anderen Forschungsinstituten durchgeführten Projekte aufgewendet.

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**

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

Massengläser wie Behälter-, Flach- und Fasergläser werden heute ausschließlich mit Hilfe schwefelhaltiger Verbindungen geläutert. Von dem zugeführten Schwefel nimmt dabei 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. Zielsetzung dieses Forschungsvorhabens ist die Minimierung des Schwefeinsatzes auf die für eine ausreichende Läuterung erforderliche Menge. Mit Hilfe von Schwefelbilanzen soll der Schwefelverlust aus der Gemengereaktion als Funktion der schmelztechnologischen Randbedingungen wie Wannentyp, Zusammensetzung der Verbrennungsgase im Einlegebereich, Scherbenanteil etc. untersucht werden. Hieraus 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.

Zur Erstellung der Schwefelbilanzen werden die  $\text{SO}_x$ -Konzentrationen luft- und abgasseitig am Kammerkopf nasschemisch nach dem  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Thorin-Verfahren ermittelt. Zu Kontrollzwecken wird der  $\text{SO}_2$ -Gehalt auch physikalisch mit einem Infrarotabsorptionsgerät kontinuierlich gemessen. Zeitgleich zu den Messungen im Kammerkopf wird der  $\text{SO}_x$ -Gehalt der Abgase im Abgaskanal zwischen der Umsteueranlage und der Abgas-



reinigungsanlage nasschemisch und physikalisch gemessen. An dieser Messstelle wird außerdem der Gesamtstaubgehalt der Abgase gemessen und sein  $\text{SO}_3$ -Anteil analysiert. Die Bilanz wird mit  $\text{SO}_3$ -Bestimmungen im Brennstoff, in den Rohstoffen und im produzierten Glas vervollständigt.

An 5 regenerativ beheizten Querbrennerwannen und 3 regenerativ beheizten U-Flammenwannen zur Herstellung von Floatglas, Bauglas und verschiedenfarbigen Behältergläsern wurden 12 Schwefelbilanzen erstellt. Die Analyse der Schwefelmassenströme gab Aufschluss über wichtige emissionsbestimmende Parameter und über die Zuordnung der Schwefelemissionen zu den einzelnen Prozessschritten. Der Schwefelmassenstrom aus Gemenge und Glasschmelze steigt mit zunehmendem Schwefeleintrag im Gemenge an. Einen weiteren merklichen Einfluss auf die Emissionen hat die Glasfarbe. So zeigen braune und grüne Gläser deutlich höhere Schwefelverluste als weiße Gläser. Bei weißen Gläsern nimmt die Schwefeleinbindung mit zunehmend reduzierender Einstellung des Gemenges ab. Der Wannentyp zeigt keinen signifikanten Einfluss auf die Schwefelfreisetzung. An querbeheizten Wannen lassen sich die Emissionen aus dem Gemenge und der Glasschmelze über die Wannenlängsachse, d. h. nach Einschmelz- und Läuterbereich differenziert untersuchen. An allen Wannen zeigt sich ein typisches Emissionsbild mit den höchsten Emissionen über dem eingelegten Gemenge und deutlich niedrigeren Emissionen über der Läuterzone. Im Gemengebereich nimmt die Schwefelemission mit abnehmender Luftzahl messbar zu. Die Schwefelverluste werden demnach sowohl durch die Reaktion reduzierender Atmosphärenbestandteile mit dem Gemengesulfat als auch durch die Reaktion zwischen Kohle und Sulfat im Gemenge verursacht.

Die Beeinflussung der Schwefelmassenströme kann über die Einstellungen der Ofenatmosphäre, den Redoxzustand des Gemenges und die Läuterung erfolgen. Änderungen bei der Verbrennung sind nur in geringem Ausmaß möglich, da diese in erster Linie eine geeignete Temperaturverteilung im Oberofen sicherstellen muss. Das gleiche gilt für den Redoxzustand des Gemenges, der maßgeblich die Glasfarbe bestimmt und damit ein wesentliches Produktmerkmal. Die Läuterung stellt zwar die geringste direkte Emissionsquelle dar, bestimmt aber die insgesamt eingesetzte Schwefelmenge. Durch die Verbesserung der Genauigkeit der elektrochemischen Messungen kann die Temperaturabhängigkeit der  $\text{SO}_2$ -Freisetzung ausreichend genau bestimmt werden, um Betriebszustände mit unterschiedlicher Läuterqualität zu unterscheiden. Die Dokumentation einer geregelten Schwefelminimierung steht noch aus, da an den mit elektrochemischen Sensoren versehenen Glasschmelzwannen Eingriffe in den Schmelzbetrieb aus prozesstechnischen Gründen nur in geringem Maß möglich waren, so dass die Auswirkungen nicht signifikant über die prozessbedingten Schwankungen

hinausgingen. Der Einfluss prozessbedingter Schwankungen lässt sich nur durch Mittelung über lange Messzeiträume, die im Rahmen des Forschungsvorhabens nicht zur Verfügung standen, eliminieren. Dieser Teil der Untersuchungen wird mit Eigenmitteln weitergeführt.

#### Untersuchung der Feinstaubemissionen von Glasschmelzöfen mit einem neuentwickelten Kaskadenimpaktor (AiF Nr. 13120N)

Mit der Tochterrichtlinie "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 Tochterrichtlinie 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 war vorgesehen, diesen neuen Kaskadenimpaktor zur Untersuchung der Feinstaubemissionen an verschiedenen Glasschmelzwannen einzusetzen - insbesondere an Abgasreinigungsanlagen der Behälter- und Flachglasindustrie. Hierzu musste 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 sollte 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 sollte auch der Feinstaubanteil an mindestens einem Glasschmelzofen mit Gemenge-/Scherbenvorwärmer untersucht werden.

Durch die Untersuchung wurden neben der Bestimmung bzw. Feststellung der derzeit vorliegenden Feinstaubemissionen Hinweise erwartet, die bei der Auslegung von Filteranlagen und Sorptionsstufen sowie bei der Auswahl der eingesetzten Absorptionsmedien hilfreich sein können mit dem Ziel der Minimierung der Feinstaubemissionen aus Glasschmelzwannen.

Nach der Beschaffung des Kaskadenimpaktors Johnas II und der Anpassung des Systems einschließlich der benötigten Dichtungen bei Einsatzbedingungen bis 400 °C wurden inzwischen an insgesamt 17 verschiedenen Glasschmelzwannen der Behälter-Flachglas-Spezialglasindustrie Feinstaubemissionsmessungen durchgeführt. An einigen dieser Anlagen konnte die Abgastemperatur, die Absorptionsmittelmenge sowie die Staubkonzentration im Abgas durch Absenken der Elektrofilterspannung variiert werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die Verluste im Kaskadenimpaktor Johnas II insbesondere auf der ersten Prallplatte im Vergleich zu parallel durchgeführten Gesamtstaubmessungen sind verhältnismäßig groß und betragen im Mittel 25 %. Sie werden definitionsgemäß als Grobstaub gewertet. Diese Vorgehensweise wurde auch durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen als richtig bestätigt. Die emittierten Stäube > 10 µm betragen damit etwa 34 %. Der PM 10-Anteil aller bisher durchgeführten Messungen liegt bei 70 %, der PM 2,5-Anteil liegt bei 44 %. Untersuchungen der einzelnen Kornfraktionen auf Staubinhaltsstoffe zeigen eine Verschiebung des Schwermetallanteils zur kleineren Kornfraktion, insbesondere hinsichtlich Blei. Die Konzentrationen sind jedoch ausserordentlich gering. Die Untersuchungen sind inzwischen abgeschlossen. Insgesamt kann festgestellt werden, dass die Glasindustrie im Vergleich mit anderen Industriezweigen kein besonderes Feinstaubemissionsproblem hat. Dies gilt insbesondere, wenn man den niedrigen Gesamtstaubgehalt der meisten untersuchten Anlagen berücksichtigt. Der mittlere Gesamtstaubgehalt aller untersuchten Anlagen betrug letztlich 14,3 mg/m<sup>3</sup> bezogen auf trockenes Abgas und einen O<sub>2</sub>-Gehalt von 8 %.

#### Optimierung des Seleneinsatzes bei der Entfärbung von Weißglasbehältern (AiF-Nr. 13217 N)

Die Entfärbung weißer Wirtschafts- und Behältergläser geschieht heute ausschließlich auf der Basis selenhaltiger Rohstoffe. Nachteilig dabei ist die äußerst geringe Einbindeungsrate des Selens von lediglich 10 bis 20 %. Bedingt durch die Temperatur- und

Redoxbedingungen im Gemenge, in der Ofenatmosphäre und in der Glasschmelze treten merkliche Schwankungen in der Einbindungsrate auf. Hinzu kommt, dass der erzielte Farbton ebenfalls vom Oxidationszustand der Schmelze abhängt. Diese zum Teil sehr komplexen Zusammenhänge führen oft zu Problemen bei der Gewährleistung einer einheitlichen Farbqualität. Nach dem heutigen Stand des Wissens liegt Selen unter industriellen Bedingungen, d. h. in leicht reduzierend, sulfatgeläuterten Gläsern, ausschließlich in der Wertigkeit -2 vor. Die Farbe wird über das Braunrotchromophor des Eisenselenid erzeugt. Die beobachteten Farbschwankungen werden maßgeblich durch die Schwankungen der Selenkonzentration, d. h. Änderungen in der Seleneinbindung verursacht, weniger durch die Schwankungen der  $\text{Fe}^{3+}$ -Konzentration. Daraus folgt, dass sich in sulfatgeläuterten Schmelzen die möglichen Maßnahmen für eine bessere Seleneinbindung auf die Einschmelzbedingungen reduzieren.

Die Gemengereaktionen und der Einschmelzprozess sind einer direkten messtechnischen Erfassung nicht zugänglich. Sinnvolle Aussagen sind deshalb nur über Selenbilanzen möglich, d. h. es wird nicht nur die Selenkonzentration im Glas kontrolliert, sondern auch die Selenverbindungen, die mit dem Abgas den Ofen verlassen. Diese wird jeweils luft- und abgasseitig im Kammerkopf zeitparallel nasschemisch bestimmt. Zeitgleich zu den Messungen am Kammerkopf wird die Selenmessung auch rohgasseitig im Abgaskanal durchgeführt. Die Einsatzstoffe (Scherben, Gemenge, Filterstaub) und das erzeugte Glas werden ebenfalls mittels ICP auf ihren Selen-Gehalt analysiert.

Zwei Selenbilanzen wurden bisher an regenerativ beheizten Querbrennerwanne erstellt. Dabei zeigten sich erhebliche Diskrepanzen zwischen den gemessenen und erwarteten Selenmassenströmen. Im Bereich des ersten Brenners zeigten sich reproduzierbar negative Selenmassenströme. Im Bereich der übrigen Brenner zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie beim Schwefel, d. h. eine Abnahme der Emissionen entlang der Wannenlängsachse. Die ohnehin außerordentlich schwierigen Selen-Messungen im heißen Abgas werden an Querbrennerwannen dadurch erschwert, dass sich die Messung über mehrere Tage erstreckt, d. h. durch produktionstechnische Schwankungen beeinflusst wird. Um bezüglich der Messtechnik mehr Sicherheit zu gewinnen, wurden Messungen an drei U-Flammenwannen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass besonders die Selenkonzentration im Glas und im Abgas im Kammerkopf kritische Größen für die Bilanzierung sind. Die Selenkonzentration im Glas lag in allen Fällen in der Nähe der Nachweisgrenze. Bei der Selenmessung im Abgas ergaben ergänzende Messungen, dass durch zusätzliche Kühlung der Absorptionslösungen eine größere Selenmenge aus dem Abgas gelöst wird, d. h. bei zu hohen Temperaturen der Absorptionslösung wird der Selenmassenstrom nicht vollständig erfasst.

An ausgewählten Aggregaten sollen gezielt Änderungen bezüglich der Einstellung der Ofenatmosphäre, der zugegebenen Läutermittelmenge und des Scherbenanteils vorgenommen und deren Auswirkung auf die Seleneinbindung untersucht werden. Zu diesem Zweck soll die Selenkonzentration über einen längeren Zeitraum kontinuierlich mit einer elektrochemischen Online-Messung verfolgt werden, die in der Vergangenheit eine sehr empfindliche Reaktion auf Änderungen der Selenkonzentration zeigte. Die elektrochemische Selenmessung wird zur Zeit an einer Behälterglaswanne installiert.

#### Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brennereinstellungen zur Steigerung der Glasqualität (AiF-Nr. 80 ZN)

Dieses Forschungsvorhaben wird über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Initiativprogramms Zukunftstechnologien für kleine und mittlere Unternehmen (ZUTECH) gefördert und ist ein Kooperationsvorhaben der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) und des Gas-Wärme-Instituts (GWI).

Um in modernen Glasschmelzöfen die geforderten hohen Schmelzleistungen zu erreichen, muss das Gemenge bzw. die Schmelze sehr schnell auf sehr hohe Temperaturen erhitzt werden. Ist dies nicht der Fall, läuft der Schmelzprozess in der kurzen zur Verfügung stehenden Zeit nicht vollständig ab und es finden sich unaufgeschmolzene Relikte oder Blasen im Produkt. Die Betreiber von Glasschmelzöfen stehen daher immer wieder vor dem Problem, dass sie zum Erreichen der gewünschten Qualität ihre Glasschmelzöfen bei derart hohen Temperaturen betreiben müssten, dass bereits die Gefahr einer Überhitzung der Ofenwände und der Glasbadoberfläche besteht.

Der Ansatz dieses Vorhabens möchte das geschilderte Problem dadurch lösen, dass nach Fenstern im Spektrum der unterschiedlichen Glasschmelzen gesucht wird, durch welche die Energie der Flammen direkt in die Schichten transportiert werden kann, in denen sie benötigt wird. Konkret soll dazu die spektrale Strahlung der Flammen so angepasst werden, dass ihre Energie nicht bereits in oberflächennahen Schichten vollständig absorbiert wird, sondern tiefer in die Glasschmelze eindringen kann. Auf diese Weise soll die erforderliche Temperatur und damit Glasqualität erreicht werden, ohne dass die Gefahr einer Überschreitung der zulässigen Temperaturen im Verbrennungsraum besteht.

Im vergangenen Bearbeitungszeitraum wurden am GWI-Hochtemperaturversuchsöfen (GWI) sowie an produzierenden Glasschmelzwannen (HVG) Untersuchungen durch-

geführt. Neben einem Referenzfall, bei dem ein herkömmliches Brennersystem zum Einsatz kam, wurden beim GWI zahlreiche Varianten untersucht, durch die eine Verlagerung des Flammenbereichs – speziell der Rußzone – erreicht werden sollte. Als besonders vielversprechend hat sich dabei eine Variante herausgestellt, bei der ein Teil der Brennstoffmenge nicht durch die Brennerlanzen der Underport-Anordnung sondern als Sekundärgas durch seitliche Öffnungen hinzugefügt wurde. Über die experimentellen Untersuchungen hinaus wurden eine Vielzahl an Varianten numerisch simuliert, um eine Übertragung der Erkenntnisse vom GWI-Versuchsofen auf produzierende Anlagen sicherzustellen.

Von der HVG wurden mehrere Messungen der Wärmestrahlung im Oberofen an Glasschmelzwannen durchgeführt. Die Vorgehensweise zur Kalibrierung der Messeinheit wurde geklärt und verbessert, so dass verlässliche Aussagen zu den Verbrennungsprodukten und damit zur Verbrennung selbst möglich sind. Damit ist es auch möglich, die Eigenschaften der Flamme aus den Messungen der verschiedenen Wärmestrahler herauszufiltern.

#### Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen von Glasschmelzöfen (AiF-Nr. 13419 N)

Die Intensität der Verdampfung borhaltiger Verbindungen und damit der Boremission hängt neben der Ofenraumtemperatur stark von der Borkonzentration im einschmelzenden Gemenge bzw. im Glas sowie von dem Verhältnis von Bor und Alkalien ab. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung borhaltiger Gläser wie z.B. den Glasfasern (E-Glas, C-Glas, KI 40-Glas) und den technischen Borosilicatgläsern (Duran, Suprax, G20, Fiolax) findet man im Abgas der betreffenden Öfen eine große Bandbreite der Konzentrationen borhaltiger Verbindungen im Bereich zwischen 200 und 2500 mg/m<sup>3</sup>, die zum Teil auch bei niedriger Temperatur gasförmig vorliegen. Ein entsprechender Wasserdampfanteil im Gemenge bzw. in der Ofenatmosphäre führt zu einer Intensivierung der Borverdampfung mit der Bildung von gasförmigem H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von der Wasserdampflichkeit der Borverbindungen.

In den kühleren Bereichen des Abgassystems reagiert das verdampfte Bor bei Anwesenheit von Alkalien zu verschiedenen Alkaliboraten, z.B. NaBO<sub>2</sub> oder Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Die so entstehenden Stäube sind ihrer Entstehungsgeschichte nach sehr fein. Der mittlere Korndurchmesser des nicht agglomerierten Staubes ist kleiner als 1 µm. Dennoch können die staubförmigen Borverbindungen in den bestehenden Abscheideanlagen, bestehend aus Elektrofilteranlagen oder Gewebefilteranlagen, überwiegend mit vorge-

schalteter Trockensorptionsstufe, weitgehend abgeschieden werden. Das Problem besteht in der Existenz gasförmiger Borverbindungen, vor allem  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , die erst bei sehr niedrigen Temperaturen im Bereich des Wassertaupunkts kondensieren, damit die Abgasreinigungsanlage passieren und selbst hinter Gewebefilteranlagen zu einer sichtbaren Rauchfahne führen können. Im Augenblick ist noch offen, wie diese Emissionen zu werten sind, da sie sich der herkömmlichen Gesamtstaubemissionsmesstechnik entziehen und der Stoff Bor keinen weiteren Beschränkungen unterliegt. Im Zusammenhang mit der Feinstaubdiskussion ist damit zu rechnen, dass auch den gasförmigen Boremissionen in Zukunft verstärkte Beachtung zukommt.

Die Untersuchungen sollen dazu beitragen, den Anteil der gasförmigen Boremissionen an der Gesamtboremission roh- und reingasseitig in Abhängigkeit der verschiedenen relevanten Glasarten, der verschiedenen Ofentypen und der Art der Abgasreinigungsanlagen (Elektrofilter, Gewebefilter) zu bestimmen. Ein Überblick liegt darüber derzeit nicht vor. Ferner sollen die Untersuchungen dazu beitragen, bei der Auswahl oder Modifizierung von Abgasreinigungssystemen in Abhängigkeit der Abgasparameter Entscheidungshilfen zur Verfügung zu haben. Insbesondere sollen Hinweise erarbeitet werden, welche Sorptionsmittel zur möglichst weitgehenden Bindung gasförmiger Boremissionen geeignet sind, um die Sichtbarkeit der Rauchfahnen sowie die verbleibende Emission zu minimieren.

Die ersten Untersuchungen galten der Ermittlung des am besten geeigneten Sorptionsmittels. Vergleichend wurden die Absorptionslösungen destilliertes Wasser, 0,1 n Natronlauge und 3 %ige  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung getestet. Große Unterschiede im Absorptionsvermögen konnten dabei bisher nicht festgestellt werden. Es ist vorgesehen, die kommenden Untersuchungen mit 0,1 n Natronlauge vorzunehmen. Außerdem hat sich gezeigt, dass zwei hintereinander geschaltete Waschflaschen ausreichend sind.

Bislang wurden im Rahmen von Emissionsmessungen durch die HVG insgesamt 9 Anlagen aus dem Bereich der Glasfaser- und Spezialglasindustrie bzw. der Emailglasproduktion untersucht. Die Anlagen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der erschmolzenen Gläser, des Ofentyps, der Art der Beföderung sowie der nachgeschalteten Abgasreinigungstechnologien. An einer Anlage wurden die Messergebnisse durch Aufstellung von Massenbilanzen (Borgehalt der eingesetzten Rohstoffe – Borgehalt des erschmolzenen Glases – Borgehalt des abgeschiedenen Filterstaubes) plausibilisiert.

## 7.2 Eigenfinanzierte Forschung

### Bewertung der Ergebnisse aus Emissionsmessungen

Bei der HVG wird stets versucht, die Ergebnisse von Emissionsmessungen in einen Gesamtzusammenhang zu stellen, um dadurch Abhängigkeiten der verschiedenen Emissionskomponenten von der Vielzahl der Betriebsparameter ableiten zu können. Die auf diese Weise erhaltenen Daten dienen auch für Gespräche mit Regierungs- und Behördenvertretern, z.B. im Vorfeld und während der Beratungen zu einer überarbeiteten TA-Luft oder europäischen Richtlinien.

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. Durch Altglasscherbeneinsatz kommt der Minimierung der Filterstaubmenge eine besonders große 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  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und gasförmigem Selen bei Abgastemperaturen zwischen 350 und 400 °C; bei geringeren Abgastemperaturen gehen die Absorptionsraten dagegen deutlich zurück. Die Reaktivität gegenüber  $\text{HF}$  und  $\text{SO}_3$  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  $\text{SO}_2$  im Vordergrund steht,  $\text{HF}$  als Emissionskomponente nur eine untergeordnete Rolle spielt und geringere Abgastemperaturen (kleiner 300 °C) vorliegen. Der möglichen Bildung von Natriumbisulfat 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  $\text{NO}_x$ -Emissionen durch primäre Minderungsmaßnahmen weiter abzusenken, wurden im Jahr 2003 mit Erfolg fortgesetzt und konnten durch die HVG bei verschiedenen Messungen dokumentiert werden. In vielen Behälter-



glaswannen, insbesondere an U-Flammenwannen, wurden  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen im Abgas von weniger als  $800 \text{ mg/m}^3$  nachgewiesen. In einigen Fällen wurden auch  $\text{NO}_x$ -Konzentrationen kleiner  $600 \text{ mg/m}^3$  festgestellt. Erreicht wurde dies durch eine Vielzahl von Einzelmaßnahmen, insbesondere durch eine nahstöchiometrische Fahrweise, Abdichtung des Schmelzofens gegen Falschluf,  $\text{NO}_x$ -arme Brenner, asymmetrische Anordnung der Brenner sowie eine Optimierung der Impulsverhältnisse zwischen Brennstoff und Verbrennungsluft.

Im Jahr 2003 wurden auch an einigen Brennstoff-Sauerstoff-beheizten Spezialglas-schmelzwannen Emissionsmessungen durchgeführt. Die Schmelzwannen waren mit nachgeschalteten SNCR-Anlagen ausgerüstet. Ein besonderes Augenmerk muss auf die Einmischsituation des gasförmigen Ammoniaks gerichtet werden, da durch Laständerungen an der Schmelzwanne zwangsläufig Temperaturverschiebungen an der  $\text{NH}_3$ -Eindüsstelle im Abgaskanal auftreten, die einer ordnungsgemäßen Funktion der nicht-katalytischen Reduktion von Stickstoffoxiden zu Stickstoff und Wasser entgegenwirken. Bei zu hoher Temperatur werden zusätzliche Stickstoffoxide gebildet, bei zu geringer Temperatur steigt der Ammoniakschlupf an. Ausserdem spielt die Durchmischung des Reduktionsgases an der Eindüsstelle eine wichtige Rolle.

#### Quantitative Bestimmung der Eigenschaften von Gläsern mit Hilfe der optischen Spektroskopie

Zur Ergänzung der HVG-eigenen Analysentechnik werden verschiedenen Spektrometer genutzt, um in laufenden Forschungsvorhaben oder bei Dienstleistungen für die Glasindustrie Proben zu vermessen und Eigenschaften der Gläser quantitativ zu bestimmen. Mit der im Berichtsjahr weiter entwickelten Software kann der effektive Brechungsindex der Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge bestimmt, die Farbkoordinaten im Cie-Lab-Farbraum, die optische Dichte und die Konzentration einiger farbgebender Komponenten ermittelt werden. Der Schwerpunkt der Analytik lag im Berichtsjahr bei Messungen im Rahmen des HVG-AiF-Forschungsvorhabens "Selen". Hier konnten die Ergebnisse der Nasschemie mit Hilfe der optischen Spektroskopie ergänzt und erweitert werden. Mit Hilfe der verschiedenen Spektrometer und den Auswertemöglichkeiten der HVG konnten für die Bestimmung und Berechnung von Redoxgleichgewichten benötigte Messwerte beigesteuert werden. Das  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnis ist hierbei immer wieder von größtem Interesse und ist der Grund vieler quantitativer Analysen basierend auf der optischen Spektroskopie.

## Verbesserung und Weiterentwicklung elektrochemischer Online-Messverfahren

In den vergangenen Jahren wurden in mehreren von der AiF geförderten Forschungsvorhaben Online-Sensoren zur Kontrolle des Glasschmelzprozesses entwickelt und deren Anwendbarkeit im industriellen Glasschmelzprozess untersucht. Obwohl nach wie vor ein großer Bedarf an Sensorik für den Glasschmelzprozess besteht, ist die Bereitschaft zum Einsatz neuer Messtechnik vergleichsweise gering. Dies liegt zum überwiegenden Teil an den komplexen Zusammenhängen, die den industriellen Glasschmelzprozess bestimmen und eine einfache Interpretation der Messergebnisse behindern. Gleichzeitig macht die zunehmende Belastung des Einzelnen im industriellen Alltag das Einarbeiten in eine unbekannte Technik nahezu unmöglich. Um hier zumindest langfristig eine Weiterentwicklung zu ermöglichen, bietet die HVG elektrochemische Sensoren auf Leasing-Basis an. Die Hilfestellung bei der Interpretation der Messergebnisse und dem Aufbau von Regelmöglichkeiten ist dabei Teil der angebotenen Leistung und basiert auf den öffentlich und über Eigenmittel finanzierten Forschungsarbeiten der HVG.

Die Einsatzbedingungen für elektrochemische Sensoren in der Glasschmelze sind für die verschiedenen Produktionsverfahren zur Glasherstellung bei Faserglas, Hohlglas, Flachglas sehr unterschiedlich. Der überwiegende Teil der Sensoren wurde in der Vergangenheit in Speiserrinnen installiert. Mit Hilfe von wassergekühlten Halterungen ist allerdings auch ein Einsatz in Arbeitswannen möglich. Die bisher eingesetzten Konstruktionen konnten die hierbei auftretenden Probleme jedoch noch nicht zufriedenstellend lösen, so dass hier weitere Entwicklungsarbeit erforderlich ist.

Im Berichtsjahr wurden mit dem Voltammetrie-Sensor Schwefel- und Eisen-Messungen an einer Floatglaswanne durchgeführt. Naturgemäß schwanken an solchen Wannern die Konzentrationen polyvalenter Elemente nur in geringem Umfang, so dass eine Zweipunktkalibrierung nur schwer durchführbar ist. Aus diesem Grund wurde zunächst auf die Kalibrierdaten von einer Behälterglaswanne zurückgegriffen. Im Fall des Eisens waren Änderungen der Konzentration nicht feststellbar, d. h. die benutzte Kalibrierung ließ sich weder bestätigen noch widerlegen. Im Fall des Schwefels variierte die Konzentration über den gesamten Messzeitraum zwischen 0,15 und 0,22 Gew.-%  $\text{SO}_3$ , so dass eine Überprüfung der Kalibrierung möglich war. Danach ist die Steigung der Kalibriergeraden weitgehend unabhängig von den Randbedingungen, während der Absolutwert bei jedem Einsatz neu ermittelt werden muss. Das bedeutet eine wesentliche Vereinfachung, da ein einzelner Messpunkt für eine Kalibrierung ausreicht. Der Vergleich der Sensormessung mit umfangreichen nasschemischen Analysen erlaubt den Schluss, dass die Messgenauigkeiten der nasschemischen Analyse und des Sen-

sors annähernd gleich sind und bei etwa  $\pm 0,005$  Gew.-%  $\text{SO}_3$  liegen. Der eingesetzte Sensor ist inzwischen seit über zwei Jahren im Einsatz.

### Entwicklung eines elektrochemischen Sensors für die Messung vertikaler Änderungen des Oxidationszustandes von Glasschmelzen in industriellen Glasschmelzwannen

In einer Vielzahl von Messungen hat sich gezeigt, dass Glasschmelzen in Speiserrinnen bezüglich ihres Oxidationszustands nicht homogen sind. Solche Inhomogenitäten können infolge von Lastwechseln entstehen, in deren Verlauf kältere Bereiche, die aufgrund der Zähigkeit der Glasschmelze nicht im Austausch mit dem Hauptvolumen stehen, aufgeheizt werden. Auf diese Weise entstehen Strähnen aus Glas, das einer früheren Produktionsphase entstammt. Solche Inhomogenitäten können insbesondere in der Folge von Umfärbungen zu empfindlichen Störungen führen. Als weitere Ursache kommt eine hohe Belastung der Wanne in Frage. Diese kann beispielsweise im Kanal einer Floatwanne zu Schichtungen führen. In diesem Fall ist es für den praktischen Betrieb wichtig, abschätzen zu können, wie das Auftreten von horizontalen und vertikalen Konzentrationsgradienten von den Betriebsparametern abhängt.

Mit herkömmlichen elektrochemischen Sensoren ist eine lokale Messung nur im Bereich der Glasbadoberfläche möglich. Sobald die Sensoren zu weit abgesenkt werden treten Verfälschungen des Messsignals auf. So weisen in Feuerfestmaterial eingekittete Elektroden, deren Verbindung Feuerfest/Metall mit der Glasschmelze in Kontakt kommt, schon nach kurzer Zeit eine Drift des Messsignals auf, da sich der Feuerfestkit zwischen Metall und Feuerfestmaterial auflöst und an der Grenzfläche ein unkontrolliertes Mischpotential entsteht. Führt man eine metallische Elektrode tiefer in eine Glasschmelze ein, so ergibt sich ein Mischpotential durch die Zusammensetzungs- und Temperaturgradienten. Eine vertikale Differenzierung des Messsignals ist bei einer solchen Konstruktion nicht möglich. Um auch eine vertikale Verteilung des Oxidationszustands erfassen zu können, wurde ein elektrochemischer Sensor weiterentwickelt. Dazu wurde der bisher verwendete Sensor mit einem zusätzlichen äußeren Schutzrohr versehen, das unter Überdruck steht. Dadurch wird das Eindringen der Glasschmelze verhindert. Gegenüber bestehenden Tauchsensorkonstruktionen hat diese Konstruktion den Vorteil, dass die Kontaktbereiche unterschiedlicher Materialien nicht dem korrosiven Angriff der Glasschmelze ausgesetzt sind. Neben dem Sauerstoffpartialdruck kann der Sensor die Konzentrationen wichtiger polyvalenter Elemente erfassen, insbesondere Schwefel.

### 7.3 Forschungsplanung

#### Anwendung laserbasierter Online-Analytik auf Fragestellungen der industriellen Glasproduktion

Laserinduzierte Breakdown-Spektroskopie (LIBS) ist eine Technik, die eine chemische Analyse von Gegenständen ermöglicht, ohne vorherige Probenpräparation. Dadurch ist sie hervorragend geeignet für Fragestellungen, deren Bearbeitung eine in-situ-Analytik voraussetzt. Mit einem starken Laserstrahl wird ein kleines Probenvolumen an der Oberfläche zum Plasma verdampft. Aus den Rekombinationslinien kann auf die Verteilung der Elemente geschlossen werden. Für die Auswertung der sehr komplexen Emissionsspektren wird auf Kataloge zurückgegriffen, die inzwischen auch für Gläser angeboten werden.

LIBS wird bereits an verschiedenen Stellen versuchsweise für die Glasanalytik eingesetzt z. B. beim Recycling von Lampenglas. In einer Reihe von Versuchen wurde mehrfach gezeigt, dass LIBS auch in Glasschmelzen anwendbar ist. Die mit der Online-Analytik zu erfassenden Informationen gehen weit über die mit anderen Techniken, beispielsweise elektrochemischen Sensoren, erzielbaren Informationen hinaus. So können Informationen aus dem Glasschmelz-Prozess verfügbar gemacht werden, die bisher nicht erfassbar sind:

- Glaszusammensetzung im Schaum,
- zeitliche und lokale Variation der Glaszusammensetzung im Glastropfen,
- Beeinflussung der Oberflächenglaszusammensetzung durch die Befuerung von Speiserrinnen,
- zeitlicher Verlauf des Aufbaus von Oxidschichten auf Formgebungsmaterial, Scherenmaterial (Detektion von Glasanbackungen bei zu hoher Scherentemperatur) etc.

Ziel eines geplanten Forschungsvorhabens ist die Anpassung eines kommerziellen LIBS-Gerätes für den Einsatz im Bereich einer Glasschmelzwanne. Dazu muss zunächst ein Aufbau erarbeitet werden, der die Wärmebelastung sowie die Belastung mit Staub und Öldämpfen insbesondere von den optischen Elementen fernhält. Hierfür können möglicherweise die für die Emissionsspektroskopie eingesetzten Kühler modifiziert werden. Das Gerät ist bezüglich der Laserleistung und der optischen Empfindlichkeit unter den gegebenen Randbedingungen so zu optimieren, dass möglichst große Entfernungen überbrückt werden können. Bei Beobachtungen in der Glasproduktion sind keine gezielten Konzentrationsänderungen für die Kalibrierung

möglich. Deshalb muss die Quantifizierung gegen eine konstante Hauptkomponente erfolgen. Dies ist für Kleinkomponenten wie Läuter- und Färbemittel gegen das im Vergleich dazu konstante Silizium möglich. Für die Hauptkomponenten wie Natrium muss geprüft werden, ob die Konzentrationsbestimmung ausreichend genau über eine Vollanalyse möglich ist.

### Einsatz statischer Mischer für die Glaskonditionierung

Um eine reproduzierbare Formgebung zu gewährleisten, ist eine möglichst homogene Temperaturverteilung im Glasposten unabdingbar. Die Temperaturhomogenität wird üblicherweise durch eine Netzmessung mit neun Thermoelementen über den Querschnitt der Speiserrinne kontrolliert. Diese Messung erfasst jedoch nicht die Temperaturgradienten, die nachträglich in der Speiserschüssel induziert werden. Neben der Temperaturhomogenität muss auch die Zusammensetzung frei von Schwankungen sein, die anderenfalls zu Schlieren führen. Für die Homogenisierung bezüglich der Zusammensetzung werden in der Regel Rührer in der Speiserrinne installiert. Diese Technik ist mit erheblichem Aufwand und Kosten verbunden.

In der Lebensmittelindustrie und der Kunststoffindustrie werden zum Mischen auch hochviskoser Fluide statische Mischer eingesetzt. Diese bestehen in der Regel aus einem Rohr, in das Einbauten integriert sind, die die Strömungsrichtung so verändern, dass auch ohne bewegliche Teile ein Rühreffekt erzielt wird. Im Rahmen eines möglichen Forschungsvorhabens könnte diese Technik für die Homogenisierung von Glasschmelzen verfügbar gemacht werden.

Abschätzungen zeigen, dass der zu erwartende Staudruck in einer Größenordnung liegt, die durch übliche Glasstände im Bereich des Speiserkopfs überwunden werden, wenn der statische Mischer als Ersatz für den Tropftring konstruiert wird. Wesentliche Aufgaben eines Forschungsvorhabens wären:

- Suche nach geeigneten Materialien im Bereich der Hochtemperaturwerkstoffe, d. h. Keramik oder Refraktärmetalle, die ausreichend temperaturstabil und wärmebeständig sind.
- Entwicklung eines Mischer-Designs, das die vorgesehenen Homogenisierungsaufgaben bewältigen kann.

Bei der Bearbeitung bietet sich eine Zusammenarbeit mit anderen AiF-Mitgliedsvereinigungen aus dem Bereich Keramik und Metalle, möglicherweise auch Kunststoffe oder Lebensmittel an.

## **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 und Arbeit (BMWA) zur Verfügung gestellt.

Die Ergebnisse der Arbeiten werden bei Veranstaltungen der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft, in "Glass Science and Technology" und dem "dgg-journal" 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 BMWA gefördert werden.

### **8.1 Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau**

Online in situ Laserspektroskopie der Ofenatmosphäre von Glasschmelzöfen  
(AiF-Nr. 13006 N)

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU-Clausthal, Professur für Glas  
Prof. Dr. J. DEUBENER

Institut für Physik und Physikalische Technologien der TU Clausthal  
Prof. Dr. W. SCHADE

Veränderte ökologische und ökonomische Rahmenbedingungen führen im Bereich der Glasindustrie zu einem großen Bedürfnis nach neuen Verfahren für die prozessbegleitende Analytik komplexer Verbrennungsvorgänge wie auch für die kontinuierliche Charakterisierung von Emissionen. Im Rahmen der ersten Phase des vorliegenden

Forschungsvorhabens wurde dafür ein auf Differenzfrequenzerzeugung im mittleren infraroten Spektralbereich basierendes Absorptionsspektrometer untersucht. Im Hinblick auf das prinzipielle Potential dieser Methode wird zunächst eine vertiefende Betrachtung im Kontext möglicher Alternativen geliefert und das Anforderungsprofil weiter spezifiziert.

Erste Laborexperimente, in deren Rahmen Verbreiterungskoeffizienten von Kohlenmonoxid in binären Gasgemischen als Grundlage für die Quantifizierung späterer Untersuchungen an Flammen und unter industriellen Bedingungen bestimmt wurden, dienten der Charakterisierung und Optimierung des Spektrometers.

Die räumlich aufgelöste Abbildung von Verbrennungen wird durch tomographische Algorithmen zur Datenerfassung und -auswertung ermöglicht. Solche Algorithmen wurden nun auf die Absorptionsspektroskopie im mittleren Infrarot übertragen, indem die Kohlenmonoxidverteilung in einer laminaren Methan-Luft-Flamme quantitativ gemessen wurde. Gegenüber anderen Entwicklungstrends zur Laserabsorptionstomographie an laminaren Flammen im nahen Infrarotbereich bietet der damit gezeigte Übergang in das mittlere Infrarot eine deutliche Verbesserung der Sensitivität und Selektivität.

Auf der Basis dieser Laboruntersuchungen wurde das Spektrometer zur Bestimmung der Kohlenmonoxidkonzentration an einem gasbefeuchten Schmelzaggreat unter industriellen Bedingungen eingesetzt. Sowohl durch Untersuchungen am Oberofen als auch durch die Messungen der Kohlenmonoxidkonzentration am Rekuperator kanal konnte dabei erstmals die prinzipielle Eignung eines auf Differenzfrequenzerzeugung basierenden Lasersystems für die durchstrahlende Spektroskopie an realen Glasschmelzöfen demonstriert werden.

Aus den erhaltenen Ergebnissen werden schließlich Schlussfolgerungen und Empfehlungen für die Entwicklung eines Prototypen eines Absorptionsspektrometers zur prozessbegleitenden Untersuchung der Atmosphäre von Glasschmelzöfen getroffen.

Emissionsspektroskopie an Glasschmelzen zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen (Emissionsspektroskopie), Teil 2. (AiF-Nr. 13653 BR)

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

Ziel des Forschungsvorhabens ist es, ein auf physikalischer Grundlage basierendes optisches Messsystem so weiter zu entwickeln, dass färbende Ionen (z.B.  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+/6+}$  u. a.) sowie Wasser in Glasschmelzen durch Messung und Analyse der emittierten Strahlung quantitativ bestimmt werden können. Im Vorläuferthema (AiF-Nr. 12064 B) konnte gezeigt werden, dass dazu auch der Temperaturverlauf im oberflächennahen Bereich der Schmelze erfasst und berücksichtigt werden muss. Das auf der Grundlage der angestrebten Ergebnisse zu entwickelnde System ist langfristig für den Einsatz an technischen Schmelzaggregaten vorgesehen.

Für das Forschungsvorhaben sind umfangreiche Vorarbeiten durchgeführt worden:

- Diese betreffen einmal die Ermittlung des Absorptionsverhaltens von  $\text{Fe}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+/6+}$  und weiterer färbender Ionen, wie  $\text{Cu}^{+2+}$  und  $\text{Mn}^{2+/3+}$  als Funktion der Temperatur. Dazu sind die Spektren entsprechender Gläser und Schmelzen als Funktion der Temperatur aufgenommen, in Einzelbanden zerlegt und der Verlauf von Position, Halbwertsbreite und Intensität als Funktion der Temperatur dann durch empirische Funktionen dargestellt worden. Das betrifft auch Gläser, in denen mehr als ein polyvalentes Element vertreten war (z.B.  $\text{Fe}^{2+/3+} + \text{As}^{3+/5+}$ ,  $\text{Cr}^{3+/6+} + \text{Mn}^{2+/3+}$ ,  $\text{Cu}^{+2+} + \text{Sb}^{3+/5+}$  und weitere).
- Auf der Grundlage der ermittelten, temperaturabhängigen Absorptionsspektren wurde mit Hilfe einer dafür entwickelten Computer-Software die Emission von Glasschmelzen auch unter Berücksichtigung von Temperaturgradienten in der Schmelze durch numerische Integration der zugrunde liegenden Differentialgleichungen berechnet. Mit diesen Ergebnissen konnte gezeigt werden, welchen Einfluss die einzelnen Parameter, z.B. Größe und Verlauf des Temperaturgradienten, Dicke der Gradienten- und der isothermen Glasschicht, Konzentration der färbenden Ionen, auf die Emission hat.
- Die vorhandene Messapparatur ist durch eine optimierte Anordnung der einzelnen Komponenten weiter verbessert worden. Ein Pyrometer (impac IN 5/5 plus) ist jetzt in die Apparatur integriert, mit dessen Hilfe die Oberflächentemperatur bestimmt und kontrolliert wird. Es ist vorgesehen, dass die Oberflächentempe-



ratur später prinzipiell mit dem Emissionsspektrometer selbst bestimmt wird (PbSe-Detektor bis 5.000 nm), doch dazu sind vorher Eichungen mit einem "Schwarzen Strahler" nötig, die für die durchzuführenden Arbeiten geplant sind.

Erste Messungen des Emissionsverhaltens von mit  $\text{Nd}^{3+}$ -Ionen dotierten Glasschmelzen, die wegen ihrer schmalen Absorptionsbanden für derartige Testuntersuchungen besonders geeignet sind, zeigten, dass die gemessenen Emissionsspektren den Verlauf der  $\text{Nd}^{3+}$ -Absorptionsspektren wiedergeben und gut mit den mit Hilfe der Simulationssoftware kalkulierten Spektren übereinstimmen. Diese Untersuchungen werden jetzt mit den oben genannten färbenden Ionen (einzelne polyvalente Elemente, aber auch Kombination mit einem zweiten polyvalenten Element) fortgesetzt, wobei insbesondere auch der Einfluss von (gemessenen) Temperaturgradienten in der Schmelze berücksichtigt wird.

#### Untersuchungen zum Schalleinsatz beim Glasschmelzprozess (AiF-Nr. 13779 BR)

Institut für Silikatechnik, TU Bergakademie Freiberg  
Prof. Dr. H. Hessenkemper

Im Jahre 2003 hat das Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg ein neues AiF-Projekt in Angriff genommen und sich mit dem Einsatz von Schall zu Läuterzwecken beschäftigt. Die bisherigen in der Literatur und über Patente zugängigen Informationen zeigen, dass eine sehr positive Läuterwirkung erreicht werden kann, wenn Schall (im wesentlichen Ultraschall) in die Glasschmelze eingebracht wurde. In einer vorgeschalteten Diplomarbeit wurden diese Erfahrungen im Bereich der hörbaren Frequenzen reproduziert, wobei darüber hinaus eine verbesserte Restquarzlösung festzustellen war. Zu Beginn des Projektes wurden daraufhin zunächst einmal physikalische Grundlagen erarbeitet, die die Vorgänge präziser analysierten und auf einige bisherige Widersprüche in der Literatur hinweisen. Die entwickelte Arbeitshypothese, dass die beobachteten positiven Effekte auf eine bestimmte Eigenschaft, nämlich die relativen Veränderungen zwischen Gasblase bzw. Quarzkorn mit der umgebenden Schmelze zurückzuführen sind, was einen hohen Konzentrationsgradienten und damit eine Beschleunigung der Prozesse zur Folge hat, soll verifiziert werden. Abgesehen von möglichen Grenzflächeneffekten sollen im weiteren Verlauf des AiF-Projektes die Effekte quantifiziert werden mit dem Ziel, technologisch relevante Parameterstudien durchzuführen. Darüber hinaus sollen neue technologische Möglichkeiten bearbeitet werden, um diese Fragestellung auch der Massenglasindustrie zugänglich zu machen.

Neben dem angefangenen AiF-Projekt beschäftigte sich das Institut vorrangig mit technologisch orientierten Fragestellungen.

Hierbei lag der Schwerpunkt im letzten Jahr bei zwei Hauptfeldern. Zum einen wurde ein Großprojekt weiter geführt, bei dem die Herstellung hochwertiger Produkte aus der Verglasung mineralischer Reststoffe im Vordergrund stand. Innerhalb dieses Projektes wurden im Jahre 2003 die ersten Produktionsversuche mittels eines halbindustriellen Schmelzaggregates und einer Formgebung mit einer Walztechnologie erfolgreich durchgeführt.

Im Jahre 2003 beschäftigte sich das Institut hauptsächlich mit der Frage der Oberflächenveredelung von Gläsern; wesentliche erste Ergebnisse wurden auf der Jahrestagung der DGG in Leipzig vorgestellt. Bisher konnten signifikante Verbesserungen in allen Massenglasbereichen von Floatglas, Röhrenglas und Bleikristallgläsern erreicht werden, wobei sich die Verbesserung insbesondere in den mechanischen und chemischen Eigenschaften der Gläser niederschlägt.

Diese sehr einfache umsetzbare Veredelung in der Massenglasindustrie kurz nach dem Formgebungsprozess ermöglicht wirtschaftliche Potentiale auch im Bereich von Schmelzveränderungen. Die Eigenschaftsverbesserung konnte auch für Email und Glasuren in ähnlicher Größenordnung nachgewiesen werden. Es deutet sich hier die Entwicklung und Einführung einer Technologie an, die erhebliche Auswirkungen auf die bisherigen Produktionsprozesse hat.

## **8.2 Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle**

### Ein Beitrag zum Sauerstoff- und Natriumverhalten im Produktionsprozess der Floatglasherstellung (AiF-Nr. 12689 B)

Institut für Keramische Werkstoffe, TU Bergakademie Freiberg  
Prof. Dr. G. TOMANDL

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 H<sub>2</sub>O-Dampf, CO, CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub>-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.

#### Untersuchungen zum Klebe- und Abriebverhalten von Formenwerkstoffen für die Glasheißverarbeitung (AiF-Nr. 13508 N)

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik  
Prof. Dr. P. GUMBSCH

Für die Glasindustrie ist das Einsatzverhalten von Formenwerkstoffen und Formenbeschichtungen bei der Heißformgebung von Glasschmelzen von hoher wirtschaftlicher Bedeutung im Hinblick auf die Qualität der produzierten Glasartikel und die Standzeit der Formen. Dazu ist die praxisrelevante Charakterisierung und Bewertung von Formenwerkstoffen bezüglich ihres Klebeverhaltens gegenüber heißen zähflüssigen Glasschmelzen und ihres Abrieb- und Verschleißverhaltens von großer Wichtigkeit. In einem ersten Schritt hat das Fraunhofer IWM in dem AiF/HVG-Forschungsvorhaben AiF-

Nr. 11953N dafür ein Prüfverfahren mit funktionstüchtiger Prüfapparatur für Laboruntersuchungen entwickelt und erste Eignungstests erfolgreich durchgeführt.

Ziel des AiF/HVG-Nachfolgeforschungsvorhabens (AiF-Nr. 13508N) ist es, die Eignung des entwickelten Prüfverfahrens durch den Vergleich mit Erfahrungen aus den Glashütten an Hand von zahlreichen verschiedenen Formenwerkstoffen auf einer breiten Basis abzusichern und somit dieses Prüfverfahren für die Glasindustrie zu etablieren. Weitergehendes Ziel des Forschungsvorhabens ist die Überprüfung und Weiterentwicklung von Arbeitshypothesen zum Kleben von heißen Glasschmelzen bei der Glasverarbeitung sowie die Erweiterung des Verständnisses der Wärmetransportvorgänge durch Ermittlung reproduzierbarer experimenteller Daten für praxisähnliche Pressbedingungen und damit durchzuführende Modellrechnungen.

In den bisher durchgeführten Arbeiten wurden zahlreiche Formenwerkstoffe aus unterschiedlichen Werkstoffklassen sowie verschiedene Formenbeschichtungen, die für die Anwender in den Glashütten und die Hersteller von Formenwerkstoffen und Formen von hohem Interesse sind, untersucht. Dabei wurde das Kontaktverhalten der Formenwerkstoffe sowie die Oberflächenstruktur der geformten Gläser in Abhängigkeit von den angewendeten Prozessparametern beim Pressen (Formtemperatur, Pressdruck, Pressdauer) analysiert. Die Reproduzierbarkeit der Prüfmethode und die Zuverlässigkeit der Prüfapparatur wurde in wiederholten Prüfexperimenten demonstriert und eine präzise Messvorschrift für die Bestimmung der Klebetemperaturen von Formenwerkstoffen erarbeitet. Bezüglich des Korrosions- und Verschleißverhaltens verschiedener Formenwerkstoffe wurden signifikante Unterschiede in den Kurzzeit-Labormessungen ermittelt.

Für die Beschreibung des Klebeverhaltens von Formenwerkstoffen als Funktion der Formtemperatur werden jeweils zwei charakteristische Klebetemperaturen ermittelt, eine "untere" und eine "obere" Klebetemperatur. Die "untere" Klebetemperatur der Formenwerkstoffe zeigt sich als stark abhängig von den stofflichen Parametern, die den Wärmetransport vom heißen Glasposten in die Form bestimmen. Die "obere" Klebetemperatur ist darüber hinaus abhängig von weiteren Prozessparametern und stofflichen Parametern, die im Einzelnen noch zu klären sind.

Für die Untersuchung der verschiedenen Einflussgrößen werden Prüfexperimente zusätzlich an Modellwerkstoffen mit besonderen thermischen und chemischen Eigenschaften (wie hohe bzw. niedrige Wärmeleitfähigkeit, Oxidationsbeständigkeit) sowie an Formenwerkstoffproben mit strukturierten Oberflächen durchgeführt, und darüber hinaus mit Glasschmelzen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzungen und Ver-

arbeitungstemperaturen, mit einem weißen Kalk-Natron-Silicatglas (für die Sparte Behältergläser), einem Bleikristallglas (für Wirtschaftsgläser) und einem Borosilicatglas (für Technische Gläser).

Entwicklung eines Analysensystems zur simultanen quantitativen Analyse von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in silicatischen Gläsern (AiF-Nr. 13852 BR)

Institut für Geowissenschaften der Friedrich-Schiller-Universität Jena,  
Lehrstuhl für Mineralogie  
Prof. Dr. K. HEIDE

Das Ziel des Forschungsvorhabens besteht in der Entwicklung eines Analysensystems zur simultanen quantitativen Analyse von einfachen und komplexen Gasmischungen, die aus Glas und Glasschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur freigesetzt werden.

In den 5 Monaten des Berichtszeitraumes lag der Schwerpunkt der Arbeiten auf der Auswahl und der mineralogischen Charakterisierung von kristallinen Referenzmaterialien, die für die Kalibrierung des Massenspektrometers notwendig sind. Für die quantitative Analyse der zu messenden Gase wurden in einem ersten Schritt

Analyt	Referenzmineral	Formel	Volatilgehalt (% m/m)
H <sub>2</sub> O	Gips	CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	20,9% H <sub>2</sub> O
	Kieserit	MgSO <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O	13,0% H <sub>2</sub> O
CO <sub>2</sub>	Calcit	CaCO <sub>3</sub>	44,0% CO <sub>2</sub>
	Witherit	BaCO <sub>3</sub>	22,3% CO <sub>2</sub>
SO <sub>2</sub>	Gips	CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O	46,5% SO <sub>3</sub>
	Anhydrit	CaSO <sub>4</sub>	58,8% SO <sub>3</sub>
O <sub>2</sub>	Hämatit	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30,0% O <sub>2</sub>
	Magnetit	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	27,6% O <sub>2</sub>

Um die Reinheit und Homogenität der Referenzmaterialien zu überprüfen, wurden diese mit verschiedenen mineralogischen Methoden untersucht. Hierzu zählen die optische Mikroskopie, die Röntgenpulverdiffraktometrie sowie die Thermogravimetrie / Differenz-Thermoanalyse. Das Entgasungsverhalten und die Volatilzusammensetzung wurden mit der am Institut für Geowissenschaften entwickelten DEGAS-Methode (Directly coupled Evolved Gas Analyzing System) ermittelt. Für die Bestimmung des Stickstoffs in molekularer Form stehen keine geeigneten Minerale zur Verfügung, so dass auf synthetische Verbindungen zurückgegriffen werden muss. Untersuchungen hierzu laufen zur Zeit.

Für die Durchführung von eigenen Schmelzversuchen wurden die am Institut vorhandenen Öfen vorbereitet und entsprechend angepasst (Schmelzen unter definierter Atmosphäre). Die Optimierung des Analysensystems für die quantitative Gasanalyse wurde weitgehend abgeschlossen.

Das Forschungsvorhaben wurde auf dem Jahrestreffen des TC 14 der ICG in Venedig vorgestellt und diskutiert. Eine weitere enge Zusammenarbeit mit dem TC 14 ist geplant und wird zur Zeit vorbereitet. Langfristiges Ziel ist die Teilnahme an Round-Robin Versuchen.

Das erste Treffen des projektbegleitenden Ausschusses fand im Dezember 2003 in Jena statt. Vereinbart wurde eine intensive Kooperation sowie der Austausch von Messproben mit der Arbeitsgruppe Glasfehlerdiagnostik der Firma Schott Glas. Von der HVG, dem Zentrum für Glas- und Umweltanalytik (Ilmenau), der Fa. Pilkington (Großbritannien) sowie der Universität Clausthal-Zellerfeld (Inst. f. Nichtmetall. Werkstoffe) wurden Glasreferenzproben zur Überprüfung der Eichkurven herangezogen (DGG I, II und III; Floatglas TC 14).

Messung des Schwefelgehaltes in Zinnschmelzen und im Schutzgas mit keramischen Festelektrolytsonden im Produktionsprozess der Floatglasherstellung (AiF-Nr. 13853 BR)

Institut für Keramische Werkstoffe, TU Bergakademie Freiberg  
Prof. Dr. G. TOMANDL

Aus in der Literatur vorgestellten Modellen lassen sich Wechselwirkungen von Sauerstoff und Schwefel und weiteren Verunreinigungen mit dem Zinn und den Komponenten der Glasschmelze ableiten. Für den Sauerstoff und Schwefel werden Kreisläufe in der Floatkammer diskutiert. In einem AiF-Projekt, welches im Oktober 2002 abgeschlossen wurde, haben auch wir uns mit der Wechselwirkung von Sauerstoff und anderen Elementen mit den Materialien der Floatglasanlage beschäftigt. Daraus und aus Diskussionen mit den Vertretern aus der Flachglasindustrie zeichnete sich eine weitere sehr wichtige Aufgabe ab. Entsprechend zu dem Sauerstoffhaushalt im Floatbad sind auch Aussagen zu dem Schwefelhaushalt zu treffen.

Während der Ausbreitung der Glasschmelze auf der Oberfläche des Zinnbades kommt es zu Austauschprozessen zwischen dem Glasband, der Sn-Schmelze und der Schutzgasatmosphäre. Über die Glasschmelze gelangt Schwefel in die Floatkammer. Es kommt zur Bildung von SnS und SnO, die sehr leicht verdampfen. Das verdampfte

SnO bzw. SnS kondensiert an den kalten Stellen des Floatkammergewölbes und kann dann auf das Glasband abtropfen, was zu Oberflächendefekten führt („top specks“). Kondensierte Sn-Tropfen, entstanden aus der Reduktion des SnS zu Sn, können ebenfalls auf die Glasoberfläche gelangen und es kommt zu weiteren Fehlern auf dem Glasband („tin drips“).

In der Floatkammer liegt Schwefel in gelöster Form im Zinn vor. Schwefel wird nach Abschätzungen aus dem Zustandsdiagramm im Zinn zu < 0,5 Masse-% bei 500 °C und zu ca. 2,5 Masse-% bei 1000 °C gelöst. In der stark reduzierenden Schutzgasatmosphäre tritt der Schwefel als H<sub>2</sub>S und SnS auf. Der Schwefelwasserstoff zerfällt bei hohen Temperaturen in Schwefel und Wasserstoff (bei 1000 °C zu etwa ¼).

Die Untersuchungen setzen die Entwicklung von Sonden zur Messung der Schwefelaktivität bzw. -fugazität in der Sn-Schmelze und in der Schutzgasatmosphäre voraus. Da im Normalbetrieb in reduzierender Atmosphäre gearbeitet wird, ist die Entwicklung eines Schwefelsensors, der auf Schwefel bzw. sulfidischem Schwefel anspricht, vorzunehmen. Aus den in der Literatur entwickelten Vorstellungen ergeben sich zwei Möglichkeiten für den Aufbau eines Schwefelsensors, die direkte Messung der S-Aktivität mit einem Sulfidelektrolyten und die indirekte Messung der S-Aktivität über eine Sauerstoffmessung.

Mit der Entwicklung der Schwefelsonden ist eine schnelle in-situ Bestimmung des Schwefels ohne Probenahme und chemischer Analyse gegeben. In Verbindung mit der Sauerstoffmessung im System werden umfangreiche Kenntnisse über den Produktionsverlauf bei der Floatglasherstellung erhalten. Die Messungen sollen einen tiefen Einblick in die Vielfalt der möglichen Wechselwirkungen der Glasschmelze mit dem Zinn, das Zinn mit dem Feuerfestmaterial und mit der Schutzgasatmosphäre geben. Sind die Ursachen und die Wirkungen der einzelnen schädlichen Prozesse erkannt, so kann gezielt in den Produktionsablauf eingegriffen werden.

Der Einsatz der erweiterten Messtechnik ermöglicht somit eine zuverlässigere Qualitätssicherung des Endproduktes bei der Floatglasherstellung. Was insbesondere im Hinblick auf eine verstärkte on-line- bzw. off-line-Beschichtung des Flachglases von besonderer Bedeutung ist, da kleinste Oberflächenfehler, vor allem hervorgerufen durch herunterfallende Sn-, SnS- bzw. SnO-Tröpfchen im µm-Bereich, durch die Beschichtung stark vergrößert werden.

Schwerpunkte der Bearbeitung des Projektes sind: Die Entwicklung eines geeigneten Festelektrolyten ohne und mit Hilfselektrode (Pulverherstellung, Formgebung,

Sinterung, Messung der elektrischen Leitfähigkeit und des  $p_e$ -Parameters), da FE-Materialien für den Einsatz in Schwefelsonden käuflich nicht zu erwerben sind, Auswahl geeigneter Metall-Metallsulfidelektroden, Konstruktion des Sensors sowie die Erprobung des Sensors in der Zinnschmelze und in der Schutzgasatmosphäre bis 1000 °C.



## **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**

#### Elektrochemie in Glasschmelzen

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

Die durchgeführten Arbeiten konzentrieren sich im wesentlichen auf zwei Methoden, die Square-Wave-Voltammetrie und die Impedanzspektroskopie. Mit Hilfe voltammetrischer Methoden lassen sich die Thermodynamik von Redoxgleichgewichten in Glasschmelzen bestimmen. Daneben können Diffusionskoeffizienten sowie die Gesamtkonzentration der jeweiligen polyvalenten Elemente direkt in der Schmelze in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt werden.

Die am häufigsten angewandte Methode ist die Square-Wave-Voltammetrie, eine schnelle voltammetrische Pulsmethode. Hier werden bei hoher Temperatur drei Elektroden in die Schmelze eingetaucht: 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 die 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 Silicatschmelzen unterschiedlichster Zusammensetzung: Hierbei wird die Glaszusammensetzung systematisch variiert und der Einfluss von der Alkali-, Calcium-, Magnesium- und Aluminium-, Phosphat- und Fluoridkonzentration 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 und zur Struktur der Schmelze gemacht werden.

Einbau von Zinn in Silicatschmelzen: Hierbei wird die Thermodynamik des  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$ -Gleichgewichts und die Diffusion von Zinn in Silicatschmelzen unterschiedlichster Zusammensetzung untersucht. Die Sauerstoffaktivität der Schmelzen wird vor dem Abkühlen gemessen und die abgekühlten Gläser mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie untersucht (in Kooperation mit Prof. Dr. H.-D. Becker, TU Braunschweig). Ebenso wie beim Eisen werden auch hier strukturelle Modelle zum Einbau von Zinn in Silicatschmelzen entworfen.

Gegenwärtig wird eine einfache, kostengünstige und industriell einsetzbare Messanlage entwickelt, die die Bestimmung von Eisen, Schwefel und Chrom in industriellen Glas-schmelzaggregaten ermöglicht. Die ebenfalls entwickelte Software erlaubt eine automatische Auswertung der aufgenommenen Stromspannungskurven. Das komplette Messsystem wird Anfang 2004 fertig gestellt sein.

Eine genaue Analyse des elektrochemischen Verhaltens polyvalenter Ionen wird mit Hilfe der potentialabhängigen Impedanzspektroskopie vorgenommen. Hier werden Impedanzspektren in einem weiten Frequenzbereich ( $10^{-2}$  bis  $10^6 \text{ s}^{-1}$ ) bei verschiedensten überlagerten Gleichspannungen aufgenommen. Die erhaltenen Spektren werden mit Hilfe einfacher Ersatzschaltbilder simuliert und die Potentialabhängigkeit der einzelnen Impedanzelemente betrachtet. Hierdurch lassen sich Standardpotentiale, Diffusionskoeffizienten berechnen, aber auch Adsorptions- und Resorptionsvorgänge an der Elektrode erkennen.

Weitere Arbeiten mit Hilfe der Impedanzspektroskopie werden an entmischenden und kristallisierenden System durchgeführt. Die Bildung von Heterogenitäten führt hierbei zu Abweichungen der spezifischen Leitfähigkeit vom Arrheniusverhalten. Hierdurch können Kristallisationstemperaturen, kritische Entmischungstemperaturen sowie Einfriertemperaturen bestimmt werden. Im Moment stehen hierbei die Systeme  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ,  $\text{PbO}/\text{SiO}_2$  und  $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  im Vordergrund.

## Neue Schmelztechnologien – Einfluss von Vakuum und hohen Temperaturen

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Auf der Suche nach alternativen umweltfreundlichen Läuterverfahren werden unter Laborbedingungen Grundlagen- und angewandte Forschung zum Einfluss von Vakuum und hohen Temperaturen auf Glasschmelzen durchgeführt.

Das Läutern von Glasschmelzen unter Anwendung von Unterdruck ist ein prinzipiell seit langem bekanntes Verfahren und bietet die Möglichkeit, Glasschmelzen läutermittelfrei zu entgasen. Die technische Umsetzung ist allerdings im Vergleich zu herkömmlichen Technologien deutlich aufwendiger und bislang kaum erprobt.

In einer speziellen hochfrequenzbeheizten Laborschmelzanlage können Glasschmelzen sowohl unter Schutzgas bis 2000°C als auch unter regelbaren Vakuum bis  $< 1$  mbar gehalten und durch Abschleudern der entsprechende Zustand eingefroren werden. Mit Hilfe einer Videokamera wird das Verhalten der Schmelze erfasst und kann nachträglich mit speziellen Computerprogrammen ausgewertet werden. Die entwickelte Technik gestattet das Einfrieren definierter Zwischenzustände der Läuterung und Schaumbildung nach Durchfahren eines vorgegebenen Druckabfallregimes durch Abschleudern (ereignisorientiert) und Charakterisierung der Ergebnisse (Schaum, Blasenteppich und Glasblock) sowie Bereitstellung von Glasproben zur weiteren Untersuchung. Das sind Untersuchungen zum Einfluss des Tiegelmateriale auf Blasenbildung und Entgasung, eine Bewertung verschiedener Analysemethoden hinsichtlich ihrer Eignung zur Charakterisierung des Läuterzustandes (hauptsächlich [OH] -Gehalt, Redoxverhalten  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ) und ein Beitrag zum Abstecken des technologischen Prozessfensters unter Berücksichtigung der Parameter Druck, Temperatur und Zeit, d.h. der kinetischen Faktoren.

Thermochemie des Glases, der Glasschmelze und der flüchtigen Spezies bei Gemenge- und 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 Gemengesmelze) einschließlich partieller Wärmen, rein thermische Wärmen (z.B. der benötigten Wärmemenge zum reinen Aufheizen von Glas oder von 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 den umgekehrten Einwurfsverfahren bis 1500 °C eingesetzt. Mittels dynamischer Kalorimetrie bis 1500 °C werden Untersuchungen des Glasübergangs mit einer Bestimmung der wichtigen Schlüsselgröße  $\Delta c_p$  (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 Calcium) 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.

Der Stoffübergang von Glasschmelzen verschiedener Typen aufgrund von Verdampfung, reaktiver Verdampfung und Blasenbildung wird als Funktion von Temperatur, Druck und Expositionszeit untersucht. Eine Mitführapparatur, bei der Schmelzen mit reaktiven Atmosphären bei verschiedenen Temperaturen und Drücken angeströmt werden, ist im Einsatz. Reaktionsprodukte werden aufgefangen und analysiert. In einer weiteren Apparatur wird das Auftreten von Blasen in der Schmelze bei Absenken des Druckes beobachtet. Die Untersuchung der aus einer Gemengesmelze oder auch

Glasschmelze flüchtigen Komponenten kann parallel über klassische DTA/TG-Einrichtungen und die Mitführungsmethode mit anschließender Analyse der Derivate bis 1600 °C an Normaldruck, Unterdruck und speziellen Atmosphären vorgenommen werden. Ergänzende Untersuchungen greifen auf eine jetzt einsatzbereite DTA-TG-MS-Anlage zurück.

Mit einer neu entwickelten Kopplung von DTA/TG bis 1600 °C ebenfalls unter Normaldruck mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Messbereich bis 1024 AMU) können Gewichtsänderungen und effundierende Gasspezies zur Korrelation gebracht werden.

### Experimentelle Bestimmung thermochemischer Daten und Eigenschaftsmodellierungen komplexer Silicatsysteme

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

Im Rahmen der laufenden Untersuchungen wird 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 erarbeitet. Anhand der Ergebnisse wird eine wichtige Lücke in einem – für kristalline Systeme einerseits und für Flüssigkeiten oberhalb des Liquidus andererseits – bereits bestehenden umfangreichen Datenbestand geschlossen. Unter Einbeziehung der experimentellen Ergebnisse wird die Modellierung von Vorgängen in metastabil unterkühlten, eingefrorenen und teilkristallinen Silicatschmelzen verifiziert und kann so auch glastechnologische Fragestellungen beantworten. Es wurde ein Modell entwickelt, das geeignet ist, integrale und partielle thermochemische Größen vielkomponentiger Systeme mittels eines relativ einfachen Algorithmus präzise vorherzusagen.

Gegenstand der Untersuchungen ist die experimentelle und theoretische Untersuchung ausgewählter Zusammensetzungen aus dem oben genannten Vierstoffsystem entsprechend zweier binärer und vier quaternärer invarianter Punkte. Experimentell werden CaO-Aktivitäten, Mischungswärmen, Glasbildungswärmen und charakteristische Größen im Glasübergang bzw. Kristallisationsbereich bestimmt werden.

Die Aktivitäten des CaO werden aus EMK-Messung bei maximal 1250 °C an galvanischen Zellen mit einem Feststoffelektrolyten bestimmt. Zur erfolgreichen Herstellung des Feststoffelektrolyten werden zwei Wege beschritten: a) Aus kommerziell erhältlichem Na- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird über ein zweistufiges Austauschverfahren ein Feststoffelektrolyt vom Typ Ca- $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt. b) Aus einer direkten Synthese von  $\text{CaO}\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$  er-

schließt sich die Verwendung der gewonnenen Sinterkörper als Ca-Ionenleiter. Dieser Typ ist in der Anwendung den  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Typen überlegen.

Mischungswärmen unterkühlter Schmelzen werden durch Lösungskalorimetrie in Oxidschmelzen bei bis zu 1000 °C bestimmt. Die Mischungswärme  $H^{\text{MIX}}$  erschließt die integralen thermochemischen Größen des Stoffsystems.

Über ein Einwurfskalorimeter mit 1500 °C Höchsttemperatur kann die Glasbildungsenthalpie bezogen auf die Oxide direkt bestimmt werden. Die direkte experimentelle Bestimmung partieller Enthalpien wird wieder aufgenommen. Als Abgleich wird mittels Scanning-Kalorimetrie, ebenfalls bis 1500 °C, der Sprung  $\Delta c_p$  der Wärmekapazität im Glasübergang, beim Aufheizen gemessen; dies erschließt im Vergleich mit den Gleichgewichtszuständen die Glasbildungsenthalpie  $H^{\text{vit}}$ . Aussagen zum Kristallisationsverhalten der unterkühlten Glasschmelzen können ebenfalls aus den dynamischen Experimenten gewonnen werden.

#### Zusammenhang zwischen Phononenspektrum und thermischer Ausdehnung für Gläser mit geringem Ausdehnungskoeffizienten

Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, Universität des Saarlandes

Prof. Dr. R. CLASEN

Mit steigenden Ansprüchen an die geometrischen Toleranzen von Konstruktionswerkstoffen werden zunehmend Materialien benötigt, die nahezu keine thermische Ausdehnung mehr aufweisen. Bekannte Beispiele sind Glaskeramik (z. B. Schott Zerodur<sup>®</sup>) und  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ -Glas (z. B. ULE<sup>®</sup> von Corning), die beide für große Teleskopspiegel eingesetzt werden. Die Gläser haben den Vorteil, dass aufgrund der homogenen Glasstruktur im Gegensatz zur heterogenen Glaskeramik eine bessere Oberflächengüte zu erreichen ist. Dies ist beispielsweise für Röntgenspiegel und im Bereich der Nanolithografie von zunehmender Bedeutung. Grundlage für die Suche nach neuen Glaszusammensetzungen, die ähnliche Eigenschaften aufweisen, ist die genaue Bestimmung der jeweiligen erreichten Ausdehnungskoeffizienten.

Die Möglichkeit zur Messung solch geringer Ausdehnungskoeffizienten mit Hilfe dilatometrischer Methoden ist jedoch durch die extrem kleine Dimension der Messgröße stark eingeschränkt und stellt enorm hohe Anforderungen an die Messapparaturen. Da sich die „Nullausdehnung“ durch eine Überlagerung zweier gegenläufiger Effekte ergibt, erscheint ein Ansatz aussichtsreicher, der die beiden Anteile separat erfasst. Die Ausdehnung eines Festkörpers ergibt sich aus der Summe aller Schwingungsmoden, wobei

sich hier die beiden Anteile in Schwingungsmoden mit gegenläufiger Temperaturabhängigkeit manifestieren, die mittels Raman-Spektroskopie beobachtet werden können. So kann die Glasstruktur im atomistischen Bereich über das daraus resultierende Phononenspektrum direkt mit den thermomechanischen Eigenschaften korreliert werden.

Es wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt, bei denen die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Raman-Moden untersucht wurde. Hauptaugenmerk liegt dabei auf dem binären System  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  und darauf basierenden ternären Kieselglassystemen mit zusätzlicher Dotierung. Außerdem wurden zu Vergleichszwecken Messungen an  $\alpha$ -Quarz durchgeführt, bei dem erwartungsgemäß nur Schwingungsmoden mit positivem Beitrag zur thermischen Ausdehnung zu beobachten sind.

Die Gläser werden ausgehend von Grünkörpern aus Nanoteilchen mit Hilfe von Tränkverfahren über die Sinterroute hergestellt. Dadurch können im Vergleich zur Schmelzroute auch gradierte und strukturierte Formteile hergestellt werden.

#### Untersuchungen zu Flüssig-Flüssig-Entmischungen im Stoffsystem $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$

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

Im quarternären System  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-PbO-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  erschweren Flüssig-Flüssig-Entmischungen eine PZT-Pulversynthese über die Glaskristallisationstechnik. Um den Zustand der Schmelze zu charakterisieren, wurde er mittels Rapid Quenching (twin roller) eingefroren und die hergestellten Proben (Flakes) werkstofflich (Dichte, REM, TEM, Röntgen, Elektronenstrahlmikrosonde) bewertet.

Bereiche, in denen Flüssig-Flüssig-Entmischungen auftreten, existieren bekanntlich im System  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  zwischen 9 bis 43 Mol-%  $\text{PbO}$  und im System  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  bei hohen ( $\text{B}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ )-Gehalten. Substituiert man  $\text{PbO}$  teilweise durch  $\text{BaO}$  bei unveränderten  $\text{B}_2\text{O}_3$ - bzw.  $\text{TiO}_2$ - Gehalten, treten bei der Schmelzzusammensetzung [Mol-%] 10  $\text{PbO} \cdot 40 \text{ BaO} \cdot 30 \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot 20 \text{ TiO}_2$  keine Entmischungen auf.

Die Glasproben sind röntgenamorph. Die Analyse der chemischen Zusammensetzung mittels Elektronenstrahlmikrosonde ergab keine signifikanten Unterschiede in den Elementverteilungen innerhalb einer Glasprobe und in Abhängigkeit von der Auslaufzeit

der Schmelze. Dichtemessungen mittels eines Gasverdrängungspyknometers bestätigten die Homogenität der Schmelze.

Die Zugabe von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Schmelzzusammensetzung [Mol-%] 50 PbO · 30  $\text{B}_2\text{O}_3$  · 20  $\text{TiO}_2$  verhinderte die Flüssig-Flüssig-Entmischung der Schmelze nicht.

In Schmelzen mit  $\text{ZrO}_2$ -Gehalten konnte die Entmischung nicht verhindert werden.

### Thermodynamische Eigenschaften von Festkörpern

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

Das empirische Schmelzkriterium nach Lindemann, das in der Literatur sehr häufig für das Verständnis des Schmelzens von Festkörpern herangezogen wird, wurde an Hand von Daten der festen chemischen Elemente geprüft. Danach sollte die Schmelztemperatur mit einer vorgegebenen Amplitude der Gitterschwingungen von etwa 5 bis 10% des atomaren Abstands korrelieren. Der betreffende Ausdruck für die Schwingungsamplitude ist eine Funktion von Schmelztemperatur, Molmasse und Molvolumen. Er korreliert andererseits mit der Debye-Temperatur. Es gelingt jedoch nicht, die Schmelztemperaturen aus der Umkehrung dieses Ausdrucks bei gegebenen experimentellen Daten mit hinreichender Genauigkeit vorherzusagen. Neben den anderen bekannten Mängeln hat das Lindemann-Kriterium zur Vorhersage der Schmelztemperatur somit auch keine empirische Vorhersagekraft.

Die Wärmekapazität auf Grund der Gitterschwingungen wird mit sehr guter Näherung durch das Debye-Modell beschrieben. Im Rahmen dieses Modells wurde die molare spezifische Entropiekapazität und die molare spezifische Entropie als Funktion der Temperatur berechnet. Beide Größen sind ebenso wie die spezifische Wärmekapazität nach Debye universell. Sie hängen im wesentlichen von der Debye-Temperatur  $T_D$  ab. Vergleicht man experimentelle Werte der festen chemischen Elemente für Temperaturen oberhalb  $T_D$  mit theoretischen Erwartungen nach dem Debye-Modell, so erkennt man, dass zusätzliche Speichermöglichkeiten für Energie und Entropie vorhanden sein müssen. Solche Speichermöglichkeiten können zwanglos dem System der Bindungselektronen zugeordnet werden. Es ist danach zu erwarten, dass das Schmelzen der festen chemischen Elemente im wesentlichen durch elektronische Übergänge hervorgerufen wird.



## Beobachtung und Simulation nichtlinearer Viskoelastizität von Kieselglas

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

Am Beispiel des Kieselglases wird das Verhalten von Glasproben mit Zylindergeometrie im Parallel-Plattenskosimeter experimentell untersucht und mit Hilfe finiter Elemente simuliert. Die Zielsetzung besteht darin, den Elastizitätsmodul und die Viskosität als Funktion der Temperatur und der Deformationsrate zu ermitteln. Für die Untersuchungen steht ein Lastrahmen mit Kräften bis zu 100 kN, ein Hochtemperaturofen (1550°C), eine CCD-Kamera sowie das Finite-Elemente-Programm Abaqus zur Verfügung. Da die zylinderförmigen Proben mit der Kamera beobachtet werden, können ihre Höhe und ihr Durchmesser während eines Versuchs gemessen werden. Als Probenmaterial wird die Kieselglasqualität Suprasil 1 von Heraeus verwendet.

Im Experiment wird die Probe mit konstanter Stempelvorschubgeschwindigkeit bis zu einer Höhenabnahme von ca. 5% deformiert, woran sich eine Spannungsrelaxation anschließt. Da die mit dem Druckstempel gefahrenen Wege so klein sind, bleibt die Probe mit sehr guter Näherung zylinderförmig. Die Bewahrung der Zylindergestalt legt einen kleinen Reibungskoeffizienten zwischen Probe und Stempeln nahe. Bei weitergehender, langsamer Deformation wird experimentell beobachtet, dass die Probe sich nicht – wie erwartet – tonnenförmig ausbaucht ('Barreling'), sondern den umgekehrten Effekt ('Bollarding' oder 'reverse Barreling') zeigt.

Das Verhalten des Glases wird durch ein Maxwell-Modell bei eindimensionalem (äußeren) Spannungszustand beschrieben. Solange die Probe nahezu zylindrisch bleibt, können aus der gemessenen Kraft und der durch die Kamera ermittelten Probenhöhe und -durchmesser der Elastizitätsmodul und die Zugviskosität bestimmt werden. Die elastische Poisson-Zahl kann prinzipiell aus der zeitlichen Änderung des Durchmessers abgeleitet werden.

Bei der Analyse der Messdaten werden zwei Ansätze verfolgt: Im ersten Fall werden der Elastizitätsmodul und die Viskosität in jedem Versuch als konstant angenommen. Unter dieser Annahme steigen die Werte des Elastizitätsmoduls mit sinkender Temperatur und zunehmender Dehnungsrate an. Die Viskosität hingegen ist im wesentlichen in bekannter Weise nur von der Temperatur und weniger von der Dehnungsrate abhängig.

Bei der alternativen, punktwisen Analyse ergibt sich innerhalb eines Versuches eine Zunahme des Elastizitätsmoduls sowie ein geringer Abfall der Viskosität mit zunehmender Spannung. Die Poissonzahl kann aus der radialen Dehnung in beiden Fällen leider nur ungenau bestimmt werden, da hierfür das Auflösungsvermögen der Kamera nicht hinreichend ist.

Der Elastizitätsmodul und die Viskosität dienen dann als Vorgabe für die Finite-Elemente-Simulation. Die Modellierung erfolgt mit einem Netz von 20x20 Elementen (je 20 in radialer und axialer Richtung) unter der Annahme einer lateralen Reibungsfreiheit an den Grenzflächen zwischen Glas und den Stempeln.

Es zeigt sich für beide analytischen Ansätze eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenem und simuliertem Kraft-Zeit-Verlauf. Dies gilt ggf. auch für sehr große Deformationen, bei denen die Probenform nicht mehr zylindrisch mit gleichmäßigem Querschnitt bleibt. Der Vergleich von Simulation und Experiment untermauert die gute Qualität der in das Modell eingefügten Materialparameter und des Programmcodes.

Weiterhin lässt sich die lokale Erwärmung infolge der Deformation mit dem Finite-Elemente-Programm berechnen. Es zeigt sich in der Simulation eine lokal unterschiedliche Temperaturerhöhung mit einem Maximum in der Probenmitte.

Der Effekt des Bollarding lässt sich in der Finite-Elemente-Simulation durch die Bildung einer Cristobalitschicht auf der Probenoberfläche erklären. Tatsächlich wurden mit dem TEM auf der Probenoberfläche Kristalle nachgewiesen.

### Neue Vorstellungen über das Schmelzen und die Glastransformation bei den chemischen Elementen

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

Die Gründe, warum ein Festkörper schmilzt, sind bisher weitgehend unverstanden. Deshalb wurden die aus der Literatur bekannten Enthalpie-Funktionen der festen chemischen Elemente als einfachste Systeme genauer untersucht. Dabei wurde gefunden, dass unterhalb der Schmelztemperaturen in den meisten Fällen ein teilweise sehr beachtlicher Beitrag zur spezifischen Wärmekapazität vorliegt, der elektronischen Übergängen zuzuordnen ist. Dies ist bisher in der Literatur unbeachtet geblieben. Der Austausch von Elektronen aus tiefen in höhere Energieniveaus wird durch zunehmende Temperatur verstärkt. Solche Übergänge werden zusätzlich begünstigt, wenn der ener-

getische Abstand zu höheren Niveaus in Festkörpern infolge der zunehmenden Gitterschwingungen, die das lokale Potential verändern, verringert wird. Die Übergänge in höhere Zustände sind mit Änderungen der Wellenfunktionen und der lokalen Ladungsverteilungen verbunden. Die Ladungsverteilung ändert sich entsprechend der zufälligen zeitlichen Abfolge in der Besetzung der Niveaus und wirkt auf die Rumpf-Ionen, neue Plätze einzunehmen. Wenn die Kräfte stark genug sind und die Rumpf-Ionen innerhalb der Lebensdauer der angeregten Zustände auf ihre jeweiligen neuen Plätze relaxieren, wechseln die Rumpf-Ionen ständig ihre Anordnung und es liegt eine Schmelze vor. Die Verteilung der Elektronen-Zustände in der Schmelze unterscheidet sich von der im festen kristallinen Zustand. Mit abnehmender Temperatur relaxiert die Verteilung der Elektronen auf tiefere Niveaus in der ungeordneten Anordnung. Wenn die Kräfte nicht mehr ausreichen (u. a. auch bei hinreichend schneller Kühlung), um die Rumpf-Ionen auf regulär angeordnete Plätze zu bringen, findet ein Glasübergang statt. Somit frieren beim Glasübergang elektronische Übergänge in angeregte Zustände aus und die irreguläre Anordnung der Bausteine wird fixiert. Dieser Vorgang wird durch starke gerichtete Bindungen und eine geringe Schmelzentropie begünstigt, worauf früher schon hingewiesen wurde.

Die üblicherweise dilatometrisch bestimmte Glastransformationstemperatur  $T_g$  lässt sich zwanglos durch den Wechsel des dominanten Mechanismus für die thermische Längenausdehnung erklären: Die Ausdehnung, die auf Grund von Gitter- und Netzwerkschwingungen entsteht, wird oberhalb  $T_g$  durch zusätzliche (in der Regel größere) Ausdehnung infolge elektronischer Übergänge der Bindungselektronen in höhere Energiezustände überdeckt.

Die Betrachtungen werden z. Z. auf Einkomponenten-Systeme erweitert.

### Elektrische Wechselstromleitfähigkeit von $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Feuerfestmaterialien im Kontakt mit Alkali-Calcium-Silicat-Gläsern

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

Glasschmelzen wirken bei den üblichen Temperaturen des industriellen Schmelzprozesses (1500-1600°C) gegenüber der feuerfesten keramischen Zustellung der Glaswannen als korrosive Medien. Die Kontaktreaktion zwischen Glasschmelze und Wannensteinen bei hohen Temperaturen wurde mittels Impedanzspektroskopie an kombinierten Reaktionssystemen Glasschmelze-Keramik untersucht und durch ein Modell

beschrieben. Als Reaktionspartner wurden eine KCS–Glasschmelze ( $16\text{K}_2\text{O}\cdot 10\text{CaO}\cdot 74\text{SiO}_2$ ; (Mol%)) und zwei kommerzielle einkomponentige Feuerfestmaterialien ( $\alpha/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  -schmelzgegossen- und Silikastein Q 98 X - keramisch geformt) ausgewählt. Zudem wurden Impedanzmessungen an einer Aluminiumoxidkeramik ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; Alsint) durchgeführt. Die Glasschmelze und die keramischen Materialien wurden zunächst in separaten Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur (KCS:  $400^\circ\text{C}$  –  $1400^\circ\text{C}$ ;  $\alpha/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ :  $400^\circ\text{C}$  –  $1400^\circ\text{C}$ ; Alsint:  $1000^\circ\text{C}$  –  $1500^\circ\text{C}$ ; Silika:  $800^\circ\text{C}$  –  $1500^\circ\text{C}$ ) im Frequenzbereich von 5 Hz bis 13 MHz untersucht.

Um die Effekte den einzelnen Komponenten der Verbundsysteme eindeutig zuordnen zu können, wurden die Experimente zum komplexen Wechselstromwiderstand zunächst an einem einphasigen Modellsystem (Alsint–Keramik und KCS–Schmelze) im Temperaturbereich von  $1000^\circ\text{C}$  bis  $1500^\circ\text{C}$  über eine Haltezeit von vier Wochen durchgeführt. Die experimentell erhaltenen Impedanzspektren des Modellsystems können sowohl für die einzelnen Komponenten als auch für den Werkstoffverbund Alsint – KCS in jeweils 3 Debye-Relaxationsprozesse zerlegt werden. Das Leitfähigkeitsverhalten des Modellsystems wird durch die Relaxationsvorgänge der Korund-Keramik und somit durch die ionischen Relaxationsprozesse der  $\text{Al}^{3+}$  -Kationen bestimmt. Beiträge der KCS-Schmelze zur Impedanz des kombinierten Systems Glasschmelze-Keramik sind im betrachteten Temperaturbereich für die Kombination  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-KCS}$  vernachlässigbar. Ein Einfluss des Kontaktes Glasschmelze – Keramik an der Phasengrenze konnte für das System  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-KCS}$  nicht eindeutig festgestellt werden.

Darauf folgend wurden die Experimente auf Kombinationen der kommerziellen Feuerfestmaterialien und der KCS-Schmelze (Silika-KCS:  $800\text{--}1400^\circ\text{C}$ ;  $\alpha/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-KCS}$ :  $400\text{--}1400^\circ\text{C}$ ) mit Haltezeiten zwischen 24 und 144 Stunden bei der Maximaltemperatur erweitert. Das Relaxationsverhalten der Ausgangskomponenten Silika und  $\alpha/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  und der jeweiligen Verbundsysteme kann als Überlagerung von bis zu vier Debye-Termen beschrieben werden.

Die Messkurven der Kombination Silika–KCS werden von der Restumwandlung des Silika-Materials bei hohen Temperaturen beeinflusst und zeigen mit zunehmender Haltezeit im Vergleich zu den Relaxationszeiten des Ausgangsmaterials eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen.

Die Relaxationsvorgänge des keramischen  $\alpha/\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ –Feuerfestmaterials werden durch die  $\text{Na}^+$ -Kationen des  $\beta$ -Phasenanteils bestimmt. Die im Temperaturbereich von  $400\text{--}600^\circ\text{C}$  gemessenen Absorptionsspektren der Kombination zeigen (für alle Haltezeiten) in der Frequenzlage und in den Amplituden deutlich den Anteil der Glasschmelze am

Relaxationsvorgang des Gesamtsystems. Die Veränderung des Phasenbestandes des  $\alpha/\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Feuerfestmaterials über die Haltezeit zugunsten der Bildung von  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  sowie eine Infiltration der Glasschmelze in das Feuerfestmaterial zeigen sich im Kurvenverlauf, den Relaxationszeiten und in den Amplituden der Impedanzspektren. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop und Röntgenbeugungsdiagramme nach Temperungen, die am  $\alpha/\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei 1400 °C über einen Zeitraum von 24 bis 168 h durchgeführt wurden, bestätigen die Phasenumwandlung und die Polytypie der  $\beta$ -Phase.

### Pulvertechnologischer Herstellung und Charakterisierung von Gläsern mit nanoskaligen Zweitphasen nach dem Template-Verfahren

Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik der Universität des Saarlandes,  
Saarbrücken

Prof. Dr. R. CLASEN

Die Herstellung von Gläsern über eine Sinterroute, ausgehend von Formkörpern aus Nanopulvern, eröffnet neue Möglichkeiten, da die Prozesstemperaturen signifikant abgesenkt werden können. Weitere Vorteile sind die Formgebung bei Raumtemperatur, die auch eine Mikrostrukturierung der Glasoberfläche ermöglicht, sowie die Einbringung von Zweitphasen über ein einfaches Tränken mit Dotierlösungen in die offenen Poren der Formkörper. Hierbei bestimmen Form und Größe der Poren die Ausbildung der Zweitphase, die beim Sintern der Glasmatrix eingeschlossen wird (Template-Verfahren).

Durch Einlagerung von Ionen oder durch die Ausfällung einer zweiten Phase in Gläsern können deren optische Eigenschaften verändert werden. Beispiele sind die Rubinfärbung mit nanoskaligen Metallteilchen oder die Anlauffärbung mit Halbleiterteilchen. Mit Gold und Kupfer bzw. Halbleitermaterialien auf Cadmium-Chalkogenidbasis lassen sich so leuchtend rote Farben erzielen.

Für durchscheinende Rubin- und Anlaufgläser sind Teilchengrößen mit Durchmessern von 2-10 nm notwendig. Um solche Porengrößen zu erreichen, müssen besonders feine Nanopulver wie etwa Degussa Aerosil A380 verwendet werden, die aufgrund der geringen Gründichten eine relativ hohe Schrumpfrate während der Sinterung aufweisen. Durch Kombination von verschiedenen pyrogenen Kieselsäuren (z. B. Degussa Aerosil OX50, A200 und A380) konnte die vorteilhafte Gründichte von ca. 40 % eines Formkörpers aus Aerosil OX 50 mit der feinen Porenstruktur von Aerosil A380 kombiniert und

bereits bei 1300 °C zu transparentem Glas gesintert werden. Die Porenstruktur wurde mittels Hg-Porosimetrie an den Grünkörpern sowie an angesinterten Formkörpern gemessen. Es gelang, durch eine Kontrolle der Aufsaug- und Trocknungsflächen eine homogene Dotierung mit Goldsalzen zu erzielen. Die Dotierung von Kieselglas mit Gold wurde zunächst als Modellsystem ausgewählt. Es wurde neben der typischen roten Goldrubinfärbung auch eine violette Färbung beobachtet, die auf eine erhöhte Blaudurchlässigkeit zurückzuführen ist. Daher erfolgten weitere Strukturuntersuchungen mittels FT-IR- und Ramanspektroskopie sowie mit hochauflösenden TEM-Aufnahmen.

### Elektromagnetisches Rühren von Glasschmelzen

FG Glas- und Keramiktechnologie der TU Ilmenau  
Prof. Dr. Dr. D. HÜLSEMBERG

Im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschungsprojektes (HU 560/15) wird durch die FG Glas- und Keramiktechnologie, Thermo- und Fluidodynamik sowie elektrothermische Energiewandlung die Erzeugung und Wirkung von Lorentzkräften in elektrisch beheizten Glasschmelzen untersucht. Ausgangspunkt war die bis dahin in Zweifel gestellte Machbarkeit des elektromagnetischen Rührens von Glasschmelzen, die sich durch niedrige elektrische Leitfähigkeit und hohe, stark temperaturabhängige Viskosität auszeichnen.

Durch heiße Experimente in einem neu errichteten Versuchsstand ist es weltweit erstmalig gelungen, die Rührwirkung einer mit einem äußeren Magnetfeld erzeugten Lorentzkraft in einer Borosilikatglasschmelze bei 1300°C anhand direkter Temperaturmessungen und der Eigenschaftsbewertung von Glasproben nachzuweisen.

Ergänzend hierzu konnte durch Strömungsvisualisierung und Geschwindigkeitsmessung mittels Particle Image Velocimetry (PIV) in kalten Experimenten an einer Modellflüssigkeit bei ca. 40°C die zu Beginn des Projekts formulierte Hypothese über die räumliche Struktur des Strömungsfeldes verifiziert werden. Weiterhin wurde durch Kopplung eines selbstentwickelten Simulationsprogramms PROMETHEUS mit dem kommerziellen Strömungssimulationsprogramm FLUENT die Basis für dreidimensionale, zeitabhängige, numerische Simulationen des vollständigen Strömungsproblems geschaffen. Ein speziell für die Beschreibung der Wechselwirkung von Lorentzkraft, Auftriebskraft und innerer Reibung entwickeltes analytisches Modell erlaubt es schließlich, neue universelle Skalenrelationen für die Abhängigkeit der Strömungsgeschwindigkeit und der charakteristischen Temperaturdifferenz von den Parametern des elekt-

romagnetischen Feldes herzuleiten.

## A.2 Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle

### Laserinduziertes Spannungs-Trennverfahren für Flachglas (LiST)

Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Freiburg  
Prof. Dr. P. GUMBSCH

Floatgläser unterschiedlicher Dicke werden bisher zumeist durch Anritzen der Glasoberfläche längs der Soll-Kontur und ein nachfolgendes Biegebrechen getrennt. Allerdings entstehen während der Erzeugung des Anrisses Ausmuschelungen und Abplatzungen von Glassplittern längs der Ritzspur, die die Qualität des Produktes insbesondere bezüglich Festigkeit mindern. In vielen Fällen müssen daher die Kanten noch aufwändig geschliffen werden, was mit zusätzlichen Arbeitsschritten verbunden ist. In Spezialfällen konnten bisher Glasplatten geradlinig mit Hilfe thermisch induzierter Spannungen verlustfrei und mit hoher Kantenqualität getrennt werden. Hier bietet sich der Einsatz von Lasern als genau positionierbare und dosierbare Wärmequelle an. Damit können zeitlich und räumlich veränderliche Temperaturfelder gezielt erzeugt werden mit daraus resultieren thermisch induzierte Spannungen, durch die dann der für Glas typische Spröbruch als Riss ausgelöst und vorangetrieben wird.

Daher wurde das Forschungsvorhaben LiST initiiert mit dem Ziel, ein **Laser induziertes Spannungs-Trennverfahren** für Flachglas zu erforschen. Mit Förderung des BMBF durch den Projektträger Produktion und Fertigungstechnologie arbeitet ein Forschungsverbund von Fraunhofer IWM und fünf mittelständischen Industriepartnern an dieser anspruchsvollen Forschungs- und Entwicklungsaufgabe.

Zunächst wurden am Fraunhofer IWM die Einsatzmöglichkeiten von CO<sub>2</sub>-Lasern, kombiniert mit einem Scanner zur Lichtablenkung untersucht, bei dessen Wellenlänge ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) das Laserlicht in der Glasoberfläche absorbiert wird. Im vergangenen Jahr wurde eine weitere Trennanlage mit einem Diodenlaser ( $\lambda = 0,98 \mu\text{m}$ ) aufgebaut. Es zeigen sich gegenüber dem CO<sub>2</sub>-Laser zwei Besonderheiten, dass das Laserlicht des Diodenlasers in wesentlich geringerem Ausmaß absorbiert wird und dabei allerdings über das Volumen.

In umfangreichen numerischen Simulationsrechnungen zu beiden Verfahren wurden zeit- und ortsabhängige Temperaturfelder und daraus resultierende Spannungsfelder an

unterschiedlichen Glasdicken, Schnittlagen und Sollkonturen ermittelt. Bei Oberflächen- und Volumenerwärmung resultieren unterschiedliche Spannungsverteilungen über die Glasdicke, die zu unterschiedlichen Bruchfronten in den Trennversuchen führen. Die Rechnungen zeigen auch, dass das Abweichen des Trennrisses von der Solllinie, was besonders stark bei randnahen Schnitten auftritt, eine Folge der Asymmetrie in den Spannungsfeldern zur Sollkontur ist.

Schwerpunkt der experimentellen Untersuchungen war die Ermittlung der notwendigen Material- und Prozessparameter, die die geforderte Genauigkeit, Reproduzierbarkeit und Vorschubgeschwindigkeit für die unterschiedlichen Glasanwendungen sicherstellen. Bisher wurden Schnittgeschwindigkeiten bis zu 15 m/min erreicht.

### Prozessuntersuchungen zum Verziehen von Glashalbzeugen

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

Eine Zielstellung des Fachgebietes für Glas- und Keramiktechnologie innerhalb des Sonderforschungsbereiches 622 (Nanomess- und -positioniermaschinen) besteht in der Entwicklung und Bereitstellung von Glasbauteilen, die Licht definierter Wellenlänge auf Werkstücke zwecks Bearbeitung im Nanobereich leiten. Glaswerkzeuge, hergestellt über eine modifizierte Verziehtechnologie, können als Bestandteile für Tools zur gezielten Werkstoffmodifizierung dienen.

Es wurde eine neue Versuchsanlage zum Verziehen von Glashalbzeugen aufgebaut. Im wesentlichen besteht diese Anlage bekanntermaßen aus einem Ziehturm, in den ein Zuführ- und Abzugssystem sowie ein Rohrofen zum Erwärmen der Preformen integriert sind. Über ein mit einem Kamerasystem gekoppeltes Mikroskop können die Enddurchmesser der verzogenen Glashalbzeuge online bestimmt werden. Es wurden verschiedene Tests zum Verziehen von Glashalbzeugen durchgeführt. Dafür variierte Parameter waren:

- Zustellgeschwindigkeit  $v_{zu}$
- Abzugsgeschwindigkeit  $v_{ab}$
- Viskosität (Temperatur)

Das Ausgangsmaterial bestand aus Stäben und Rohren des Thermometerglases I-860 der Technischen Glaswerke Ilmenau. Die Untersuchungen beinhalteten sowohl das Verziehen von Einzelementen als auch von gebündelten Einzelementen (Dreiecke



und Sechsecke). Im ersten Schritt wurden Einzelelemente (Rohre, Stäbe) mit einem Ausgangsdurchmesser von 3 mm auf einen Enddurchmesser bis ca. 39  $\mu\text{m}$  heruntergezogen. Dreiecksbündel der Kantenlänge 15 mm aus 5 Stäben und 10 Rohren (Außendurchmesser der Einzelelemente jeweils 3 mm) konnten auf eine Endgeometrie des Dreiecks: Kantenlänge 2,1 mm und Außendurchmesser der Einzelelemente 420  $\mu\text{m}$  verkleinert werden. Im Ergebnis einer weiteren Variante stehen verzogene Sechsecke aus 19 Rohren, ebenfalls Ausgangsdurchmesser 3 mm, mit verschiedenen verkleinerten Geometrien zur Verfügung. Bei Einhaltung der o. g. Prozessparameter und Mehrfachverziehen ist es gelungen, die Preformgeometrien im verkleinerten Endziehteil zu erhalten und Strukturen von 300 bis 600 nm herzustellen. Außerdem konnte die Kontur der Ziehzwiebel definiert verändert werden.

### Endkonturnahe Herstellung von hochreinen und dotierten Kieselgläsern mit komplexen Geometrien und strukturierten Oberflächen

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

Bei der pulvertechnologischen Herstellung von Kieselgläsern findet die Sinterung zu vollständig transparenten Gläsern bei Temperaturen zwischen 1250 und 1600  $^{\circ}\text{C}$  statt. Im Prinzip können dazu alle keramischen Formgebungsverfahren eingesetzt werden, wobei das Trockenpressen auf Grund der sehr geringen Schüttdichten nanoskaliger Pulver ungeeignet ist. Demzufolge muss auf Verfahren zurückgegriffen werden, bei welchen die Formgebung aus Suspensionen erfolgt. Allerdings verringert sich bei gängigen Verfahren wie dem Schlicker- oder Druckguss die Grünscherbenbildungsgeschwindigkeit mit abnehmender Teilchengröße, so dass die Prozesszeiten sehr stark ansteigen. Im Gegensatz dazu ist bei der elektrophoretischen Abscheidung (EPD) die Abscheiderate unabhängig von der Teilchengröße. Mittels EPD aus wässrigen Suspensionen nanoskaliger  $\text{SiO}_2$ -Teilchen lassen sich Wanddicken von 10 mm in 5 Minuten erreichen. Auf Grund der deutlich besseren Homogenität können diese bereits bei 100 - 150 K niedrigeren Temperaturen dicht gesintert werden. Auf Grund der Formgebung bei Raumtemperatur, sind an die Formenwerkzeuge keine Ansprüche bezüglich ihrer Temperaturstabilität gestellt. So können weitaus kostengünstigere Kunststoffformen verwendet werden, die neben einer sehr glatten Oberfläche eine geringe Haftung am Formkörper zeigen. Die Gefahr von Kontamination wird wesentlich verringert. Auf Grund der im Vergleich zur Schmelze viel geringeren Oberflächenspannung der Suspensionen können Gläser mit scharfen Kanten und Strukturen mit hohen Aspektraten

mit hoher Formtreue hergestellt werden. Allerdings zeigen Grünkörper aus Nanopulvern auf Grund der typischerweise geringen Gründichten eine starke Schrumpfung von ca. 20 - 40 % (linear) während der Sinterung, was einer endkonturnahen Herstellung komplexer Formkörper entgegensteht.

Im Gegensatz zu Formgebungsverfahren, die die Gravitation als Triebkraft ausnutzen (z. B. Druckguss, Schleuderguss), kommt es bei Verwendung von Pulvermischungen mit bi- oder multimodaler Größenverteilung bei der EPD nicht zu größenabhängiger Entmischung. So können sehr homogene Grünkörper mit Dichten bis zu 82 %TD hergestellt werden, die bei der Sinterung einen Schrumpf von lediglich 6,5 % (linear) aufweisen. Durch Abscheidung an strukturierten Polymerformen konnten so strukturierte Gläser mit scharfen Kanten hergestellt werden. Der Anstieg der Sintertemperatur im Vergleich zu reinen Nano-Pulvern wurde zum Teil durch die wesentlich höhere Gründichte kompensiert, so dass die Sintertemperatur insgesamt nur um 50 – 100 K (1500 °C) zunahm. Darüber hinaus wurde ein signifikanter Anstieg der Grünfestigkeit erreicht, wodurch eine zerstörungsfreie Weiterverarbeitung gewährleistet werden konnte. Somit war es möglich, auch massive Kieselglasbauteile mit großer Wanddicke herzustellen. Durch Einbringen geeigneter Dotierstoffe in löslicher Form können so auch homogen, lokal oder gradiert dotierte Gläser hergestellt werden.

#### Untersuchung chromoxidhaltiger Glasfehler

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

Chromoxidhaltige Glasfehler entstehen häufig in Grünglasschmelzen, aber auch in anderen Schmelzen, welche kein Chrom enthalten. In den Schmelzen, wo Chrom nicht als Komponente dient, ist daher genau zu untersuchen, ob es sich um Schmelzrelikte („Chromstein“) oder ggf. um Rekristallisate (z.B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) handelt. Meist sind Verunreinigungen in den Rohmaterialien durch den Transport in Waggonen für das Auftreten von Schmelzrelikten verantwortlich.

Im Falle der Grüngläser, in denen Chrom eine reguläre Komponente ist, können diese Glasfehler wahrscheinlich Aussagen darüber liefern, unter welchen Bedingungen sie gebildet wurden und welche Prozesse sie im Temperatur-Zeit-Verlauf einer Glasschmelze durchgemacht haben. Die Chromsilicate besitzen in der Regel einen sehr engen Temperaturbereich ihrer Bildung und ihres Zerfalls. Diese Bedingungen sind nur im Feeder gegeben. Häufiger ist ein Zerfall der Chromsilicate in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , das in Form von Plättchen oder sehr feinkörnigen Aggregationen in den Artikeln auftritt. Die Bildung der

Chromsilicate und bei höheren Temperaturen des Chromoxids erfolgt ausschließlich über Chrom(VI), das sich als „Feederkondensat“ am Feedergerölbe findet und von Zeit zu Zeit abtropfen kann. Daher sind die Untersuchungen der Bildungs- und Zerfallsmechanismen der chromhaltigen Glasfehler sowie ihr Auftreten im technologischen Prozess von Wichtigkeit, um Näheres über die Glasschmelze und ihre technologische Vergangenheit, namentlich die durchlaufenen Temperaturbereiche, zu erfahren.

#### Untersuchungen zu Silicium in Behältergläsern und die zugehörigen technologischen Randbedingungen

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

Silicium in Behältergläsern existiert nach wie vor als 100%ig zu eliminierender Glasfehler. Die bisherigen Untersuchungen stützten sich auf Laborexperimente, die damals nicht mit den aktuellen technologischen Bedingungen und Prozessen zu korrelieren waren. Außerdem war nicht hinreichend bekannt, was tatsächlich in der jeweiligen Glasschmelzwanne passiert. Neuere Untersuchungen zur Bildung und Auflösung des Siliciums in Glasschmelzen können durch die vorliegenden realistischen Wannensimulationen mit den wirkenden technologischen Parametern verknüpft werden, namentlich mit ihrem Weg durch die Glasschmelze auf unterschiedlichen Routen und die zu erwartenden Auflösungsraten. Diese sind von der Glasart abhängig, wobei die Auflösung im Braunglas wesentlich stärker temperaturabhängig bei höheren Temperaturen als im Weißglas ist. Inwiefern in den unterschiedlichen Wannen die zurückgelegten Wege und Temperaturprofile relevant sind, zeigen entsprechende Modellrechnungen.

Dass nur etwa 1% des theoretisch gebildeten Siliciums in den Artikeln wiedergefunden wird, könnte seine Ursache darin haben, dass stets auch viele kleine und sehr kleine Kügelchen beim Reduktionsprozess gebildet werden, die auf dem Weg durch die Wanne vollständig aufgelöst werden können.

#### Untersuchungen von nichtoxidischen Glasfehlern

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

Durch den Einsatz von Recyclingscherben bei der Glasproduktion gibt es Probleme mit metallischen Verunreinigungen, die durch die Sortiermaschinen von den Glasscherben

nicht oder nur unzureichend abgetrennt werden können. Dazu zählen vor allem „kleinere“ Partikel, die deutlich unter 5 mm Durchmesser liegen. Auch wenn manche Trennprozeduren mehrfach bei immer kleiner werdenden Scherbengrößen durchgeführt werden, ist nie auszuschließen, dass solche Metallteilchen mit durchgehen. Dazu zählen neben dem Aluminium aus Kappen und Ringen von Flaschenverschlüssen z.B. auch Kupfer aus den Drahtverlötungen von Glühlampen, Stahldraht z.B. aus Drahtglas und gelegentlich elementares Silicium aus der Halbleiterindustrie. Diese Partikel sind für die Sortiermaschinen zu klein und somit problematisch für die Glasschmelze.

Das Aluminium kann einerseits gegenüber der Glasschmelze selbst reduzierend wirken und Einschlüsse aus elementarem Silicium generieren. Andererseits kann das Aluminium alle Oxide von Metallen reduzieren, die edler als es selbst sind. Das führt sowohl zu Siliciumeinschlüssen mit heterogenem Gefüge als auch anderen metallischen Partikeln, wenn die Bildungsbedingungen gegeben sind. Die Metalle können im Verlauf der Glasschmelze zu sulfidischen Phasen umgesetzt werden (Beispiel: Nickel/Nickelsulfide).

Beim Einschmelzprozess können sich aus den Metallen, die edler als das Aluminium sind, im Kontakt mit den schwefelhaltigen Verbindungen und unter reduzierenden Lokalbedingungen auch sofort sulfidische Phasen bilden. Dazu zählen insbesondere Blei-Kupfer- und Eisensulfide. Durch Oxidation können diese in die oxidischen Phasen überführt und wieder im Glas gelöst werden. Da der Auflösungsprozess in der Regel diffusionsgesteuert ist, kann die Verweilzeit beim Glasschmelzprozess u.U. zu kurz bemessen sein und die Einschlüsse finden sich im fertigen Glasartikel. Sie können aus den unterschiedlichsten sulfidischen und metallischen Phasen bestehen und haben meist ein heterogenes Gefüge. Wenn die Einschlüsse von einer Blase umgeben sind, ist das ein direkter Hinweis auf die bereits begonnene Oxidation der sulfidischen Phase. Allerdings ist es bis heute nicht möglich, vom Aussehen der Partikel auf ihre Zusammensetzung bzw. die Zugehörigkeit zu einer bestimmten Gruppe von Verbindungen zu schließen.

#### Untersuchungen zum Verhalten von Nickelsulfiden in Gläsern

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

Nickelsulfide in Gläsern, die als vorgespannte Floatgläser Verwendung finden, sind ein sehr kritisch anzusehender Glasfehler, denn durch latent oder im Versatz anwesenden "Schwefel" ist immer eine potentielle Bruchgefährdung durch sich bildendes "NiS" ge-

geben. Um dies zu untersuchen, wurden Nickelsulfide der Zusammensetzung  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  und  $\text{NiS}$  hergestellt, als Kügelchen präpariert und bezüglich Gefüge und chemischer Zusammensetzung mittels Raster-Elektronenmikroskopie und Elektronenstrahl-Mikrosonde (EDX-Modus) untersucht. Anschließend wurden diese Kügelchen unterschiedliche Zeiten und Temperaturen in den betreffenden Glasschmelzen (Remelting mit Scherben) prozessiert und wiederum eingehend untersucht. Je nach Löslichkeit des Schwefels und je nach Prozesstemperatur, Zeit und Sauerstoffangebot in der Schmelze kann sich tatsächlich "NiS" bilden oder die Nickelsulfide oxidieren schließlich zu Ni bzw. NiO. Wann welche Prozesse dominieren, ist von der Glasart zu Glasart unterschiedlich und in jedem Fall zu untersuchen. Davon hängt auch ab, ob ein "Heat-Soak-Test" erforderlich ist oder nicht.

### Theoretische Grundlagen der Homogenitätsuntersuchungen mit der Christiansen-Filter-Methode

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

Christiansen-Filter bestehen üblicherweise aus Granulat transparenten Materials, z. B. Glas, in einer Immersionsflüssigkeit mit angepasster Brechzahl. Wenn die Brechzahlen der Körner und der Flüssigkeit übereinstimmen, ist das spektrale Transmissionsvermögen maximal. Mit zunehmendem Unterschied der Brechzahlen nimmt es ab. Da eine Formel von Raman und Shelyubskii, die in der Literatur häufig für die Beschreibung des Transmissionsvermögens solcher Filter angewendet wird, keine wissenschaftliche Grundlage hat, wurde eine neue Theorie entwickelt, wobei Reflexion und Brechung an den Grenzflächen der Körner berücksichtigt werden. Die Theorie wurde zunächst auf Christiansen-Filter aus Kugeln in einer Immersionsflüssigkeit angewendet. In diesem Fall sind Anpassparameter nicht erforderlich. Für die Anwendung auf regellose Körner wurde ein Anpassparameter eingeführt. In der Theorie wurden die Aperturen des Beleuchtungsstrahls und des Detektors, der die durchgelassene Strahlung misst, berücksichtigt. Die Theorie beschreibt das spektrale Transmissionsvermögen in Abhängigkeit vom Unterschied der Brechzahlen, dem mittleren Korndurchmesser und der Dicke des Filters. Die Inhomogenität der Brechzahl der Körner kann ebenfalls berücksichtigt werden. Die experimentellen spektralen Transmissionskurven, die bisher in der Literatur publiziert wurden, werden durch die Rechnungen qualitativ gut beschrieben. Genaue Anpassungen sind jedoch nicht möglich, da i. a. die erwähnten Aperturen in der Literatur bisher nicht hinreichend spezifiziert wurden. Deshalb werden z. Z. Experimente durchgeführt, bei denen alle für die Anwendung der Theorie notwendigen Parameter bestimmt werden.

### Mikrostrukturierung von Gläsern durch Femtosekunden-Laserpulse

Institut für Werkstoffwissenschaften und –technologien: Glaswerkstoffe, TU Berlin

Prof. Dr. H.-J. HOFFMANN

Durch ultrakurze Laserpulse im Bereich unter  $10^{-12}$  Sekunden kann die komplexe Brechzahl von Gläsern verändert werden. Es handelt sich dabei nicht um eine makroskopische Schädigung des Materials infolge kleiner Risse, wie sie bei der Innendekoration/gravur von Gläsern mit längeren Laserpulsen entsteht, sondern um eine im Vergleich mit der Lichtwellenlänge homogene Modifikation der komplexen Brechzahl. Ebenso wie bei der Innengravur kann der Laserstrahl hinter der Oberfläche fokussiert werden, so dass die Oberfläche nicht verändert wird und im Innern der Proben 3-dimensionale Strukturen erzeugt werden. Wegen der Fokussierbarkeit sind Modifikationen der Brechzahl mit mikroskopischen Dimensionen im Bereich der Wellenlänge prinzipiell möglich. Der Effekt wurde in unterschiedlichen optischen Gläsern einschliesslich photochromer Gläser nachgewiesen, wobei ultrakurze Pulse von Laserdioden mit einer Wellenlänge von 800 nm verwendet wurden. Wegen des leichteren experimentellen Zugangs wurde bisher hauptsächlich die induzierte Absorptionskonstante (entsprechend dem Imaginärteil der komplexen Brechzahl) untersucht. Es handelt sich um eine Gemeinschaftsarbeit mit der Laser- und Medizin-Technologie GmbH, Berlin.

### Deformationsexperimente an Glas bei hohen Drücken

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

Prof. Dr. P. GRAU

Die Deformationsexperimente an Tafelglas weit unterhalb  $T_g$  wurden mit den modernen Methoden der Nanoindentierung direkt bei Raumtemperatur fortgesetzt. Durch Modellexperimente an hochdruckresistenten Materialien (z.B. versetzungsarme Si- oder GaAs- Einkristalle) konnte sichergestellt werden, dass bei Nanoindentierung hydrostatische Drücke bis 10 GPa realisiert werden. Diese Drücke müssen für das Glas zu einer Viskositätserniedrigung führen.

Nachweise dafür wurden auf zwei unabhängigen Wegen erbracht. Einmal ergibt eine rheologische Analyse der mechanischen Parameter des Eindringvorganges (Kraft und Eindringtiefe) in Abhängigkeit von der Zeit einen Viskositätswert von  $\eta = 10^{15}$  Pas. Für die Rechnung wurden die Indenterspitzen (Vickers, Berkovich) durch Kugeln angenähert, deren Krümmungsradien mit dem Rasterkraftmikroskop jedes Mal definitiv ver-

messen wurden. Sie liegen in Abhängigkeit von der Gebrauchsdauer des Indenters zwischen 100 und 400 nm.

Zum anderen wurden durch die unmittelbare Untersuchung der Topologie des Nanoindrucks im Nanoindenter mit dem Rasterkraftmikroskop an deren Rändern die Bildung von Wällen („piling – up“) sichergestellt. Das Höhenprofil ergibt ein Verhältnis von 1 : 3 zwischen Wallhöhe und Eindringtiefe. Das piling-up konzentriert sich dabei auf die Randmitten der Eindrücke, die Eindruckecken sind davon unberührt.

Die topographischen Untersuchungen werden fortgesetzt mit Eindruckexperimenten im  $\mu\text{m}$  – Bereich mit Spitzen, Kugeln und flachen Stempeln aus WC (Zylinderstauchversuche, ball indentation). Wegen der hierbei weitaus geringeren Kontaktdrücke setzt die Wallbildung erst oberhalb  $400^\circ\text{C}$  ein. Die Experimente mit der kombinierten Nanoindentierung und Kraftmikroskopie werden auf metallische Gläser ausgedehnt.

### **A.3        Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern und Glasschmelzen**

#### Dielektrische Verluste von oxidischen Gläsern im Mikrowellenbereich

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin  
Dr. rer. nat. W. A. SCHILLER

Flüssigphasensintern unter Verwendung von glasbildenden Schmelzen ermöglicht eine deutliche Verringerung der Sintertemperaturen konventioneller keramischer Substratmaterialien. Die dadurch erreichten zahlreichen Vorteile lassen die nach der niedrigen Sintertemperatur ( $\leq 900^\circ\text{C}$ ) als „Low Temperature Co-fired Ceramics“ (LTCC) bezeichneten Mehrlagen-Folienteknik für innovative Packaging-Aufgaben in der Mikrosystemtechnik interessant erscheinen. Schon heute lassen sich mit LTCC viele Problemstellungen vorteilhaft gegenüber konventioneller Technik lösen, beispielsweise bei Anwendungen für höhere Temperaturen (Automobiltechnik) oder hohe Frequenzen (Mobil- u. Satellitenfunktechnik).

Die weitere Leistungssteigerung von LTCC-Modulen erfordert keramische Dielektrika mit abgestuften Permittivitäten  $\epsilon_r$  und geringen dielektrischen Verlusten  $\tan \delta$  sowohl im MHz- als auch im GHz-Bereich. Dies führt zu hohen Anforderungen an die dielektrischen Eigenschaften der zum Sintern notwendigen Gläser, denn sie bestimmen die Volumeneigenschaften der entsprechenden Kompositwerkstoffe in wesentlichem Maße mit.

Es wurden umfangreiche Arbeiten zur Gefügeausbildung während des Sinterns verschiedener Glas/Kristallphasen-Komposite durchgeführt, insbesondere hinsichtlich der auftretenden Lösungsreaktionen und Kristallisationen. Durch speziell entwickelte  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ - $\text{B}_2\text{O}_3$ - und  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{SiO}_2$ -Gläser im Verbund mit  $\text{Ba}(\text{RE})_2\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  konnten LTCC-Substrate mit abgestuften Permittivitäten  $\epsilon_r$  bis zu 80 und  $\tan \delta$  unter 0,002 hergestellt werden. Darüber wurde bereits in der Fachliteratur berichtet [1] [2].

Im Höchsthfrequenzbereich (K, V, W-Band) wird die Kontrolle der dielektrischen Verluste der eingesetzten Gläser immer bedeutender. Diese setzt Kenntnisse zum Zusammenhang zwischen Glasstruktur und  $\tan \delta$  voraus, allerdings existiert hierüber wenig Literatur. Daher wurden im Berichtsjahr von M. Eberstein an einfachen binären Alkalisilicatgläsern und ternären Modellgläsern der Verlustfaktor  $\tan \delta$  im Mikrowellenbereich (0,1-3 GHz) gemessen, wobei Ionenradius und -wertigkeit variiert wurden. An ausgewählten technisch relevanten Mehrkomponentengläsern erfolgten vergleichende Messungen.

In den binären Gläsern zeigte sich ein der Konzentration an Nichtbrückensauerstoffen (NBO) proportionaler Anstieg der dielektrischen Verluste. Ein gleicher Trend ergibt sich in technisch relevanten Mehrkomponentengläsern, jedoch bei um etwa eine Größenordnung geringeren Absolutwerten. Bei zunehmender Dichte der Glasstruktur (Ersatz von  $\text{Na}_2\text{O}$  bzw.  $\text{Li}_2\text{O}$  durch  $\text{K}_2\text{O}$ ) und geringerer Beweglichkeit der NBO fällt der  $\tan \delta$  ab. Der Austausch von Alkali- gegen Erdalkalimetallionen bei vergleichbaren Ionenradien (Ersatz von  $\text{Li}^+$  durch  $\text{Mg}^{2+}$ ) und damit festere Bindung der NBO führt ebenfalls zu drastischem Absinken der dielektrischen Verluste. Die Zahl der NBO und ihre Beweglichkeit in der Glasstruktur sind somit als Haupteinflussfaktoren für die dielektrischen Verluste von Gläsern im Mikrowellenbereich anzusehen.

#### Diffusionskoeffizientenbestimmung mit Hilfe der VHE-Pulvermethode

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

Die Vakuumheißextraktion mit gekoppelter Massenspektrometrie (VHE-MS) erlaubt den simultanen Nachweis gelöster volatiler Spezies, die während einer Aufheizung im Vakuum aus festen oder schmelzflüssigen Materialien entweichen. Neben dem qualitativen Nachweis der Spezies und charakteristischer Gasabgabetemperaturen kann über eine Kalibrierung der VHE-MS auch die abgegebene Gesamtmenge und ihre Ausgangskonzentration ermittelt werden.



Im vorliegenden Berichtszeitraum gelang es M. Gaber und R. Müller darüber hinaus auch die Anwendung der VHE zur Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Wasser und anderen volatilen Spezies in silicatischen Gläsern. Hierbei wird die isotherme Gasabgabekinetik aus Glaspulvern im Rahmen diffusionskinetischer Modelle (der sogenannten Pulvermethode) ausgewertet. Für die bisherigen Untersuchungen wurden Glaspulver (Kalknatron-, Cordierit- und Quarzglas) im Korngrößenbereich zwischen 40 und 80  $\mu\text{m}$  verwendet. Die Proben wurden unter Vakuum in Quarzglasröhrchen auf eine bestimmte Temperatur erwärmt, anschließend dort gehalten und die Gasabgabe gemessen. Alternativ können auch Restgasgehalte von zuvor bei deutlich tiefen Temperaturen und längeren Haltezeiten entgasten Proben ausgewertet werden. Durch den Einsatz numerischer Fittingverfahren (simulated annealing method) kann der Diffusionskoeffizient automatisch und sicher bestimmt werden. Zugleich wird über die Einführung einer virtuellen Startzeit  $t_0$  der Einfluss der Aufwärmphase bzw. des kritischen Übergangs zur isothermen Phase der Gasabgabe minimiert. Die bestimmten Diffusionskoeffizienten für Wasser in den genannten Gläsern decken sich gut mit bekannten Literaturwerten. Darüber hinaus sind ergänzende Messwerte für weitere Glaszusammensetzungen sowie auch für erste kristalline Materialien ermittelt worden.

### Detaillierte Untersuchung der Glasbildung aus Schmelzen von Ein-Komponenten-Systemen

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

Notwendige Bedingungen für Glasbildung durch Kühlen von Schmelzen sind gerichtete Bindungen und ein hinreichend kleines Temperaturintervall unterhalb der Schmelztemperatur  $T_m$ , in dem sich die Konstituenden zu Kristallen umordnen können. Dieses Temperaturintervall bezogen auf  $T_m$  war in einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit aus der Schmelzentropie  $\Delta S_m$  und den spezifischen Wärmekapazitäten im geschmolzenen und festen Zustand,  $C_{pl}$  und  $C_{ps}$ , zu  $\Delta T_{min} / T_m = \Delta S_m / (2C_{pl} - C_{ps})$  abgeschätzt worden. Dieses Kriterium wurde auf über 450 Einstoff-Systeme (chemische Elemente, Oxide, Halogenide, Chalcogenide ebenso wie Hartstoffe und intermetallische Verbindungen) mit Daten aus der Literatur angewendet. Die Ergebnisse wurden im einzelnen mit Kenntnissen über die Neigung zur Glasbildung verglichen. Es wurden keine grundsätzlich neuen Glassysteme gefunden, die über das umfangreiche empirische Wissen aus der Literatur hinausgehen. Die Kriterien helfen aber die empirischen Ergebnisse, welche Systeme Gläser bilden und welche nicht, zu verstehen. Als wichtige Erkenntnis folgt, dass bei neuen Glasentwicklungen auf Komponenten mit niedrigem  $\Delta T_{min} / T_m$

Wert gelegt werden sollte. Somit hilft das Kriterium über niedriges  $\Delta T_{min} / T_m$  Fehlschläge bei der Glasentwicklung zu vermeiden. Es ist nicht zu erwarten, dass durch Kühlen der Schmelzen der Boride, Carbide, Nitride und Silicide ebenso wie der intermetallischen Verbindungen, von denen Daten ausgewertet wurden, Gläser leicht hergestellt werden können.

### Thermomechanisches Verhalten wasserhaltiger Glasschmelzen

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas  
Prof. Dr. J. DEUBENER

Die Vorhersage rheologischer Eigenschaften wasserhaltiger Silicatschmelzen ist von großem technologischem und geologischem Interesse. Während sich die vorliegenden glastechnologischen Untersuchungen auf geringe Wassergehalte beschränken (< 0,1 Ma.-%), basieren die geologischen Erfahrungen überwiegend auf deutlich höher wasserhaltigen Schmelzen.

Vor diesem Hintergrund werden in Zusammenarbeit zwischen der TU Clausthal, der Universität Hannover (Prof. Dr. H. Behrens) und der BAM Berlin (Dr. R. Müller) Untersuchungen zum thermomechanischen Verhalten von Silicatschmelzen stark variiertes Wassergehalte (wenige ppm bis einige Ma.-%) durchgeführt. Die weite Variation des Wassergehaltes wird durch Auswahl unterschiedlicher Erschmelzungsbedingungen, die von der Hochdrucksynthese bis zur Vakuumerschmelzung reichen, realisiert. Dabei wurde auch ein Druckkammer-HF-Induktionsofen aufgebaut, der Schmelzen im Vakuum sowie unter Drücken bis 5 bar ermöglicht.

In den aktuellen Untersuchungen an Natron-Kalk-Gläsern wurde wie erwartet ein starker Einfluss des Wassergehalts auf die Transformationstemperatur sowie auf die kritische Temperatur der Blasenbildung bei Vakuumheißextraktionsversuchen gefunden. Der Verlauf der Abhängigkeit der Transformationstemperatur vom Wassergehalt wurde vor dem Hintergrund einer großen Anzahl diesbezüglicher Literaturdaten aus dem Bereich der Glastechnologie und der Geologie diskutiert. Es zeigte sich, dass die Auftragung einer reduzierten Glasübergangstemperatur,  $T_g^* = T_g / T_g^{GN}$  ( $T_g^{GN}$  = Glasübergang für Wassergehalte um 0,02 Ma.-%, wie sie unter technologisch oder labortechnisch üblichen Bedingungen auftreten) eine generalisierte Kurve ergibt. Hierbei fällt  $T_g^*$  stetig mit steigendem Wassergehalt. Diese Abnahme ist für die geringsten untersuchten Wassergehalte ( $3 \cdot 10^{-4}$  Ma.-%) am stärksten. Für sehr hohe Wassergehalte (27 Ma.-%) ist die Abnahme nur noch gering, verschwindet aber nicht. Der  $T_g$ -Verlauf lässt sich ge-

schlossen beschreiben. Dazu wird ein Dreikomponentenmodell angenommen, dass verschiedene Glasübergangstemperaturen für das trockene Glas, für Wasser in Form von OH sowie für molekulares Wasser linear kombiniert.

### Schwefeldiffusion in Silicatschmelzen

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas  
Prof. Dr. J. DEUBENER

Die Löslichkeit von Schwefel in Glasschmelzen ist sehr gering. Dennoch sind Blasen, die trotz einer ausreichenden Läuterung entstehen, oftmals auf Schwefel zurückzuführen, sogar bei einer sulfatfreien Läuterung. Die Transportmechanismen von Schwefel sind bisher aber kaum untersucht worden.

Um diese Vorgänge jedoch zu verstehen, ist die Kenntnis des Diffusionskoeffizienten von Schwefel und die Schwefelspeziation in technischen Glasschmelzen notwendig.

Zur Bestimmung der Schwefeldiffusion wird die Sandwichtechnik herangezogen und die Methode der Tracerdiffusion eingesetzt, wobei das radioaktive Isotop  $^{35}\text{S}(\beta^-)$  Verwendung findet. Da nur äußerst geringe Mengen des Tracers notwendig sind, lässt sich die Tracerdiffusion von Schwefel ohne die Überlagerung von Redoxreaktionen untersuchen. Um Konvektionseinflüsse auf das Diffusionsexperiment zu vermeiden, eignet sich die Kapillartechnik. Die Auswertung erfolgt durch die Restaktivitätsmethode unter Berücksichtigung des Absorptionskoeffizienten. Die Messungen der Schwefeldiffusion werden bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken und Temperaturen der stabilen Schmelze durchgeführt.

Die Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit dem Institut für Mineralogie der Universität Hannover (Prof. Dr. H. Behrens) ausgeführt.

### Strukturelle und kinetische Aspekte des Einbaus von Wasser in silicatische Schmelzen

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas  
Prof. Dr. J. DEUBENER

Die Diffusion von Wasser spielt sowohl für die Herstellung, Verarbeitung und Korrosion von industriellen Gläsern als auch für das Verständnis geologischer Prozesse, wie die Differenzierung von Magmen und dem explosiven Vulkanismus, eine wichtige Rolle.

Grundlegende Prozesse des Einbaus und des Transports von H<sub>2</sub>O sind daher von großem material- und geowissenschaftlichem Interesse.

Hierzu werden Diffusionsversuche als Hydratationsexperimente mit D<sub>2</sub><sup>18</sup>O an trockenen natürlichen Alumosilicatgläsern und synthetischen Äquivalenten bei Temperaturen von 100°C bis 1050°C und Drücken von 0.1 MPa bis 100 MPa durchgeführt. Isotopenaustauschexperimente werden an H<sub>2</sub>O vorgesättigten Gläsern (2, 4 Ma-%) vorgenommen.

Nach Art der zu untersuchenden Spezies und der Länge des eingestellten Diffusionsprofils werden Sekundärneutralteilchen-(SNMS: <sup>18</sup>O, Na, K, Ca), Sekundärionen-Massenspektroskopie (SIMS: <sup>18</sup>O, D) und Infrarotmikroskopie zur Analyse der Diffusionsversuche eingesetzt. Unter den Voraussetzungen einer unendlichen Diffusionsquelle, unendlichen Senke und der Konzentrationsunabhängigkeit können die Sauerstoffprofile mit einer Fehlerfunktion angepasst werden. Dagegen erfolgt die Auswertung der konzentrationsunabhängigen Deuteriumprofile nach der Boltzmann-Mantano-Methode.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten sollen das Verständnis zur Art des Wassereinbaus, der H<sub>2</sub>O-Speziation und ihre Transportmechanismen fördern.

### Transportprozesse in Schwermetallfluoridgläsern

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas  
Prof. Dr. J. DEUBENER

Die optischen Eigenschaften der Schwermetallfluoridgläser machen sie für verschiedene Anwendungen interessant, z. B. als Lichtleitfaser, Sensoren, Lasermaterialien und ganz generell als Lichtwellenleiter. Zur gezielten Veränderung dieser optischen Eigenschaften wird auch der Ionenaustausch verwendet. Um solche optischen Bauelemente modellieren zu können, benötigt man die Diffusionskoeffizienten der beteiligten Ionen. Ziel der Arbeit ist es ein ausgewähltes System der Schwermetallfluoridgläser zu untersuchen.

Entsprechend dem Arbeitsprogramm sollen zunächst Gläser aus dem gewählten Glasystem ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AF (A=Na, Li) hergestellt und charakterisiert werden.

Für die Gläser aus der Natriumserie, d. h. aus dem ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-NaF System, soll die Na-Selbstdiffusion unterhalb der Transformationstemperatur (T<sub>g</sub>) mit Hilfe des radioaktiven Isotops <sup>22</sup>Na gemessen werden.

An Gläsern aus dem ZBLi-System ( $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-LiF}$ ) sollen Lithium-Selbstdiffusionskoeffizienten bestimmt werden. Da Lithium keine langlebigen radioaktiven Isotope besitzt, welche als Tracer dienen könnten, sollen die Diffusionsversuche mit Hilfe der stabilen Isotope  $^6\text{Li}$  und  $^7\text{Li}$  durchgeführt werden. Die Diffusionsmessungen sollen mit dem Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometer (SMNS) erfolgen.

Vorgesehen sind auch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der Gläser mit der Impedanzspektroskopie und später auch  $\text{Li}^+$  -  $\text{Na}^+$  - Ionenaustauschversuche.

### Untersuchungen zur Struktur von Gläsern

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

Die Untersuchungen zur Struktur von Gläsern umfassen derzeit folgende Schwerpunkte:

- \* Untersuchungen zur intermediären Struktur von Phosphatgläsern mittels spektroskopischer und Beugungsmethoden (Schwingungsspektroskopie, UV-VIS-Spektroskopie, NMR, Röntgen- und Neutronenbeugung), Zusammenhang mit Temperatur-Zeit-Bedingungen
- \* Präparation und Untersuchung von binären Ultraphosphatgläsern
- \* Präparation und Strukturuntersuchung von kristallinen Ultraphosphaten
- \* Arbeiten zur weiterführenden Struktursystematik von Ultraphosphaten
- \* Präparation und Untersuchung von Glaskeramiken mit speziellen Kristallphasen
- \* Untersuchungen zur Wechselwirkung von oxidischen und nichtoxidischen Einschlüssen mit der Glasschmelze
- \* Untersuchungen zu „Wasser“ in Ultraphosphat- und anderen Gläsern
- \* Untersuchungen an Modellglasschmelzen

Die neuesten Untersuchungen zu Antimonphosphatgläsern zeigen, dass es möglich ist, einen untypischen Netzwerkänderer in beschränktem Maße ins  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Glas einzuführen. Diese Schmelzen wurden im abgeschlossenen System in Kieselglasampullen präpariert. Überschreitet die Konzentration an  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  das Verhältnis von etwa 40 : 60, werden die Gläser trüb und zerfallen im mittleren Konzentrationsbereich in 2 Phasen: eine antimonreichere, kristalline und eine antimonärmere phosphatreichere Glasphase. Daneben zeigt sich die starke Korrosionswirkung gegenüber dem  $\text{SiO}_2$ -Ampullenmaterial in Form von  $\text{SiO}_2$ -reichen, tröpfchenförmigen, glasigen Mikrophasen

in der Größenordnung von  $<1\mu\text{m}\dots 10\mu\text{m}$ . Diese bestehen nicht aus reinem  $\text{SiO}_2$ , sondern enthalten auch Antimonoxid. Die in der Literatur bereits beschriebene Bildung von  $\text{SbPO}_4$  und  $\text{SbPO}_4$ -ähnlichen Struktureinheiten kann nicht ohne weiteres bestätigt werden. Dazu sind weitere Untersuchungen notwendig. Die Infrarotspektren sind sehr komplex und bestehen aus mehreren Bandensystemen. Die Spektren der Gläser, die die kristalline Phase enthalten, besitzen schärfer ausgeprägte Peakmaxima als die rein glasigen Schmelzen. Eine genaue Strukturinterpretation ist äußerst schwierig und kann derzeit noch nicht gegeben werden. Ergänzende Untersuchungen mit der Mössbauer-Spektroskopie an einem Glas mit 10mol%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  geben keine Hinweise auf  $\text{Sb(V)}$  im Glas.

### 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  $\mu\text{m}$ . 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 einen relativ grobporösen Träger erzeugt werden.
- Die Entwicklung von Werkstoffen mit Porengrößen im  $\mu\text{m}$ -Bereich bei gleichzeitig hohem Porenvolumen durch Salz-Sinter-Verfahren.
- Entwicklung von Verbundwerkstoffen mit Polymeren auf der Basis dieser Werkstoffe.

Nanoporöse Gläser wurden durch Entmischung homogen erschmolzener Gläser 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  $\text{SiO}_2$ -reiche und eine  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O}$ -reiche Phase, wobei sich ein definierter Entmischungszustand einstellen lässt. Das Herauslösen der Borat-Phase im sauren Medium führt zu nanoporösen Materialien.

Zur Herstellung von Werkstoffen mit einem Porengrößengradienten wurde  $K_2O$  in die Oberfläche eines Glases mit sehr feinem 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. Hierbei gelingt es, im Volumen Porengrößen von ca.  $1\ \mu\text{m}$  und an der Oberfläche von ca.  $10\ \text{nm}$  zu realisieren. Weiterhin wurden Versuche zum Ionenaustausch an Gläsern mit größeren Entmischungsstrukturen ( $\sim 1\ \mu\text{m}$ ) durchgeführt. Es zeigte sich, dass durch Eindiffusion von  $K_2O$  bereits vorhandene Entmischungsstrukturen aufgelöst werden können. Beim anschließenden Abkühlen entmischt das Glas wieder und es wird ein Porengrößengradient erhalten.

Als weitere Methode wurde ein Entmischungsverfahren im Temperaturgradienten entwickelt. Hierbei wurden makroskopische, einstellbare Porengrößengradienten erhalten. Proben von wenigen Zentimetern Länge weisen an einem Ende Poren von  $1000\ \text{nm}$  am anderen von  $10\ \text{nm}$  auf.

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. Hierbei konnten Gläser mit Porendurchmessern im Bereich von ca.  $5\ \mu\text{m}$  -  $1000\ \mu\text{m}$  und Porositäten bis ca.  $75\%$  erhalten werden. Kleinere Porendurchmesser lassen sich durch einen veränderten modifizierten Salz-Sinter-Prozess unter Verwendung pyrogener Kieselsäuren und verschiedensten Metallsalzen herstellen. Die kleinsten bisher realisierten Porenradien liegen bei ca.  $500\ \text{nm}$ . Das Verfahren eignet sich auch zur Herstellung resorbierbarer Biomaterialien mit eingestellter Porosität.

## Photoionisation in Gläsern

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Der Mechanismus der Photoionisation verschiedener polyvalenter Elemente sollte ausführlich untersucht werden um grundlegende Erkenntnisse für die gezielte Materialentwicklung UV-strahlungsresistenter aber auch photosensitiver Gläser zu gewinnen.

Ähnliche Defekte wie für Mn und Fe, deren Solarisationswirkung schon lange bekannt ist, waren auch für andere Elemente der Eisengruppe zu erwarten. Die mit Mn, Fe, Co oder Ni in verschiedenen Konzentrationsbereichen dotierten Gläser wurden mit Lasern und Lampen bestrahlt. Entsprechend der Redoxpotentiale nimmt die Neigung zur Photooxidation  $Me^{2+} \xrightarrow{h\nu} (Me^{2+})^+ + e^-$  mit der Massenzahl ab.  $Ni^{2+}$  lässt sich als einziges zweiwertiges Ion dieser vier Dotierungen in den sauren Fluorid-Phosphat Gläsern analog der stark photosensitiven Ionen  $Ag^+$  und  $Pb^{2+}$  photoreduzieren.

Während in Fluorid-Phosphat-Gläsern (FP) die Bildung intrinsischer Lochzentren in der Regel ein Zweiphotonenprozess ist, handelt es sich bei der Photooxidation von  $Fe^{2+}$  um einen Einphotonenprozess. Durch stark photooxidiert werdende  $Mn^{2+}$  konnte vorübergehende die Rückreaktion, die Photoreduktion von  $Fe^{3+}$  in einem FP Glas erzwungen werden.

Die Konkurrenzreaktionen mehrfachdotierter Gläser verlangen weiterführende Studien. In diesem Zusammenhang sind auch Sn-haltige Gläser zu sehen, die abhängig von Strahlungsquelle, Glasmatrix, Redoxzustand (Schmelzbedingungen, Co-Dotierungen) sehr komplexe Defektbildungen unter vermutlich gleichzeitiger Beteiligung von  $Sn^{2+}$  und  $Sn^{4+}$  aufzeigen. Hierzu bedarf es noch weitergehenden Studien.

Die Kinetikkurven der einzelnen Defekte nach dem Einsatz des 248 nm Lasers (Energiedichte der Pulse lag bei  $200 \text{ J/cm}^2$ ) hatten in der Regel die Form einer einfachen Exponentialgleichung. Für den 193 nm Laser ( $200 \text{ J/cm}^2$ ) musste über Summen solcher Gleichungen kombiniert werden. Die höhere Energie des kürzerwelligen Lasers verstärkt die Defektbildung und lässt zusätzliche Defektbildungsmechanismen zu.

Für photoreduzierte Dotierungen (Ag, Pb) wurde ein hoher Anteil der (oft sehr starken) Transmissionsabnahme - abweichend von den intrinsischen Defekten und den meisten extrinsischen Lochzentren - schon in außerordentlich kurzer Zeit (Lampen) / geringer Pulszahl (Laser) erreicht.



Zur Analyse der Kinetikkurven typischer und abweichender Fälle können Versuche mit unterschiedlichen Energiedichten weiterhelfen. Diese geben Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Mechanismen (Unterscheidung Ein-/ Zweiphotonenprozess). Ebenso sind in diesen Fragenkomplex thermische und strahlungsinduzierte Ausheilungsexperimente, wie auch die schon erwähnten Konkurrenzreaktionen von Interesse.

### Spektroskopische Untersuchungen an Gläsern bei hohen Temperaturen

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

Für Absorptionsuntersuchungen an Gläsern und deren Schmelzen bei Temperaturen bis 1.500 °C im UV-VIS-NIR-Bereich (300 bis 3.000 nm, bei Bedarf auch bis 5.000 nm) ist ein zweites modulares Spektrometersystem (zusätzlich zu dem Spektrometer zur Emissionsmessung) aufgebaut worden, wobei besonderer Wert darauf gelegt wurde, den Einfluss der Temperatureigenstrahlung von Probe und Ofen (Mikroskopheiztisch TS1500 von LINKAM) weitgehend zu eliminieren. Mit diesem Spektrometer wird das Absorptionsverhalten von färbenden polyvalenten Ionen untersucht.

So konnte gezeigt werden, dass in einem Glas, das nur mit Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> dotiert war, der Absorptionskoeffizient der Fe<sup>2+</sup>-Bande bei 1.050 nm praktisch linear mit steigender Temperatur abnimmt. Ein Glas, das sowohl Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> als auch As<sup>3+</sup>/As<sup>5+</sup> enthält, zeigt ein anderes Verhalten: die Intensität der Fe<sup>2+</sup>-Absorptionsbande nimmt mit steigender Temperatur bis ca. 650 °C ab, steigt dann aber wieder an. Dieses Verhalten lässt sich durch die Temperaturabhängigkeit der Reaktion  $2 \text{Fe}^{3+} + \text{As}^{3+} \xrightleftharpoons{\quad} 2 \text{Fe}^{2+} + \text{As}^{5+}$  erklären. Beim Abkühlen friert das Gleichgewicht unterhalb einer bestimmten Temperatur ein. Die Kinetik dieser Redoxreaktion, ebenso die Einfriertemperatur kann quantitativ aus den experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten unter Annahme einer diffusionskontrollierten Redoxreaktion abgeleitet werden.

Weiterhin sind entsprechende Untersuchungen zum Verhalten von Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> und dem Einfluss von Sn<sup>2+</sup>/Sn<sup>4+</sup>, As<sup>3+</sup>/As<sup>5+</sup> und Sb<sup>3+</sup>/Sb<sup>5+</sup> auf das Redoxgleichgewicht abgeschlossen worden. Hierbei zeigt sich, dass das Redoxverhältnis Cu<sup>2+</sup>/Cu<sup>+</sup> durch Anwesenheit von Antimon oder Arsen stark mit der Temperatur verschoben wird, aber ebenfalls unterhalb einer bestimmten Temperatur einfriert. Bei Anwesenheit von Zinn verschiebt sich das Redoxgleichgewicht hingegen kaum. Dies lässt sich quantitativ aus den voltammetrisch ermittelten Standardreaktionsenthalpien und –entropien der jeweiligen Redoxpaare erklären.

Vor kurzem wurden Arbeiten zur Redoxreaktion  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+} + \text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  begonnen. Auch hier zeigt sich eine Verschiebung der Gleichgewichte mit der Temperatur und ein Einfrieren des Gleichgewichts unterhalb einer bestimmten Temperatur.

Die Arbeiten zum Emissionsverhalten von Glasschmelzen zur quantitativen Bestimmung der Konzentration an färbenden Ionen einschließlich der Simulation der Emissionsspektren werden fortgesetzt.

### 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 als aktive Laser und Verstärkermaterialien 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 SE-dotierte FP-Gläser (SE:  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  u.a.) in hoher Qualität, in Form von Scheiben mit 70mm Durchmesser und 15mm Dicke (Brechzahlhomogenität  $\Delta n < 2 \times 10^{-6}$ ) 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 fs-Bereich und als Hochleistungsverstärkermaterial zur Erreichung des Petawatt-Bereiches.

Weiterhin wurden dotierte Gläser mit definierter Fluoreszenzemission im grünen und roten Spektralbereich (zeitaufgelöste Fluoreszenz) entwickelt und in sehr guter optischer Qualität hergestellt, die als Fluoreszenzstandards in der Lichtmikroskopie und in Geräten der zeitaufgelösten Fluoreszenzanalytik geeignet sind.

#### **A.4 Charakterisierung und Veränderungen von Glasoberflächen**

##### 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 gleichzeitig auch auf eine Optimierung der chemischen Parameter ab.

Bei der Untersuchung der Wirkmechanismen werden als chemische Einflüsse besonders die chemische Beständigkeit der Gläser und die Wechselwirkungen an und in der Oberflächenzone der Gläser in Betracht gezogen. Die Zusammensetzung der Polierflüssigkeit, die festen Phasen (Polierkorn, Abrieb, Präzipitate) in der Poliersuspension sowie das Löslichkeitsverhalten und die kolloidchemische Stabilität der Polierlösung werden analysiert. Zur verbesserten Erfassung der Mechanismen der verschiedenen Systembereiche der Politur werden Korrosionsexperimente in Form von Polierversuchen unter Variation der Chemie der Polierlösung entsprechend einer festgelegten Testmatrix sowie Untersuchungen zur Charakterisierung der Oberflächenchemie des Glases durchgeführt. Dies erfolgt durch die Charakterisierung des Oberflächenzustandes mittels (z. T. extern durchgeführten Methoden)  $^{15}\text{N}$ -NRA, interferometrisch, XPS und SNMS, sowie durch AAS, HPLC und Potentiometrie.

Parallel hierzu wird die hydrolytische Beständigkeit der Gläser modelliert, so dass Aussagen zum pH-Einfluss sowie zum Alter der Lösung (Sättigungseffekte) während des Prozesses auf das Polierergebnis möglich sind.

Im Rahmen eines weiteren AiF-Forschungsvorhabens soll die Oberflächenbelegung unterschiedlicher Gläser mittels eines Zeta-Potentiometers quantitativ erfasst werden. Ebenfalls soll das Agglomerationsverhalten von Feststoffen in der Poliersuspension (Polierkorn, Abrieb, Präzipitate) hinsichtlich des Einflusses auf die Politur quantifiziert werden. Die Messmethode ermöglicht die Bestimmung der Größenverteilung von Primär- und Agglomeratpartikeln bis weit unterhalb der Grenzen einer Lasergranulometrie.

## Modellierung und Bestimmung der chemischen Beständigkeit von Glas

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

Ein Forschungsschwerpunkt am Institut für Gesteinshüttenkunde (GHI) befasst sich mit dem Thema der chemischen Beständigkeit von Glas im Kontakt mit wässrigen Lösungen. Neben der Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit multikomponentenhaltiger Glasfamilien (CMAS, NABS, KPS, NACS in Kurzschreibweise  $C = CaO$  etc.) wird besonders die Spezifikation der wässrigen Lösung betrachtet und der Einfluss von komplexen organischen Medien (Polycarbonsäuren etc.) miteinbezogen. Die Hintergründe für diese Forschungsarbeiten sind mannigfaltig, die Wechselwirkung zwischen Spülmitteln und typischen Haushaltsgläsern ist ein Beispiel. Der Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Korrosionsbeständigkeit technischer Gläser (Mineralfasern, hochresistente Gläser, optische Gläser) ist ein weiteres Beispiel für Untersuchungen der hydrolytischen Beständigkeit am GHI. Parallel zu den experimentellen Untersuchungen wird ein computergestütztes Modell zur Berechnung des Korrosionsverhaltens von Gläsern eingesetzt. Dieses Modell wird basierend auf den experimentellen Ergebnissen optimiert und um weitere Einflussparameter erweitert. Im Rahmen von Messungen an Massengläsern ließ sich das Modell erneut verifizieren.

## Korrosion von Alkalisilicatgläsern

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

Technische Alkaligläser werden als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Alkalisilicatlösungen (Wasserglas) benutzt. Sie sind dementsprechend schnell löslich. Ihr Korrosionsverhalten wird untersucht, um den technischen Prozess der Wasserglasherstellung besser zu verstehen und zu überprüfen ob gängige Vorstellungen zur Glaskorrosion auch auf gut lösliche Gläser übertragbar sind.

Folgende Glaszusammensetzungen wurden erschmolzen, charakterisiert und in verschiedenen Medien korrodiert:

- Natriumsilicatgläser der Zusammensetzung  $xNa_2O \cdot (1-x)SiO_2$  ( $0 \leq x \leq 0,4$ ).

- Mischalkaligläser der Zusammensetzungsreihe  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ .

Als Korrosionsmedien wurden:

- $\text{H}_2\text{O}$  sowie
- Verschiedenartige Salzlösungen (z. T. mit variiertes Konzentration)

eingesetzt. Insbesondere Untersuchungen bei variiertes Konzentration der Korrosionsmedien belegen den Einfluss der Oberflächenadsorption auf das Korrosionsverhalten der Alkalisilicatgläser. Abhängig vom Korrosionsmedium ergaben sich auch Abweichungen vom erwarteten Verhalten. So wurde eine Abhängigkeit der Korrosionsreaktion vom Kation der Lösung beobachtet, während das Anion weniger Einfluss zu haben scheint.

## **A.5 Beschichtungen**

### Entwicklung und Herstellung grau färbender elektrochromer Fenster mit der Sol-Gel-Technologie für den Einsatz in der Architektur- und Automobilverglasung

Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

Prof. Dr. M. A. AEGERTER

Im Jahr 2003 ist es zum ersten Mal gelungen, großflächige, grau färbende elektrochrome (EC) Fenster mit der Sol-Gel-Technologie herzustellen, die eine hohe Transmissionsänderung ( $\Delta\text{OD} > 0.3$ ) und eine hohe Langzeitstabilität ( $>50000$  Schaltzyklen) aufweisen. Sie haben den Aufbau K-Glas/  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$ / Kompositelektrolyt/  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ / K-Glas, dabei ist K-Glas ein mit einer transparenten leitfähigen Schicht (fluordotiertes Zinnoxid,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , FTO) beschichtetes Glas. Die Molybdän-dotierten Nioboxidschichten ( $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Mo}$ ) und die Ceroxid-Titanoxidschichten ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) werden mit Sol-Gel-Technik mittels Tauchbeschichtung hergestellt, die ausgeheizten Schichten montiert und der Zwischenraum (1 mm) mit dem ebenfalls im INM entwickelten Lithium-Ionen leitenden Kompositelektrolyten befüllt.

Die EC-Fenster ändern bei Anlegen einer Spannung und Fließen eines Stromes (Spannung ca.  $\pm 2,5$  V) ihre Transmission reversibel von 60 % im entfärbten Zustand auf 25 % im gefärbten Zustand (Wellenlänge 550 nm, Maximum der Augenempfindlichkeit). Die Eindunklung und Aufhellung ist durch die Dauer der Ein- bzw. Entfärbung stufenlos zwischen diesen Werten einstellbar. Die hohe Langzeitstabilität ist für die Anwendung

im Architektur- und Automobilbereich sehr wichtig. Durch die Herstellung eines großflächigen EC-Fensters von der Größe 30 cm x 40 cm wurde gezeigt, dass auch die großflächige Fertigung dieser grauen EC-Fenster möglich ist und somit der erste Schritt vom Labormaßstab zum Technikumsmaßstab gelungen ist. Grau färbende EC-Fenster haben gegenüber den bisher hergestellten blau färbenden EC-Fenstern den Vorteil der Farbneutralität. Sie sind durch ihre neutrale graue Farbe, den hohen Transmissionshub und die gute Langzeitstabilität für den Einsatz in der Architektur- und Automobilverglasung sehr gut geeignet.

### Strukturmodell für Sol-Gel-Schichten auf Glas

Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken  
Prof. Dr. M. A. AEGERTER

Dotierte Zinkoxid-Beschichtungen auf Glas werden über das preiswerte Sol-Gel-Tauchbeschichtungsverfahren hergestellt. Der niedrigste erreichte spezifische Widerstand beträgt  $1,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$  für Mehrschichten aus Aluminium-dotiertem Zinkoxid. Es wurde festgestellt, dass die Kristallitgröße für dicke Schichten von der Dotierung des Sols, der Temperatur und der Sinterzeit abhängt, während die Schichtdicke selbst maßgeblich von der Konzentration der Lösung (Viskosität) und der Ziehgeschwindigkeit bestimmt wird.

Auf dieser Grundlage entstand ein originales Modell für die beobachteten Strukturen. Über den Prozessparameter  $p$  der Gleichung  $p = \text{IKG}/\text{ESD}$ , in der ESD die Einzelschichtdicke und IKG die intrinsische Kristallitgröße ist, kann so die Morphologie von Mehrschichten festgelegt werden. Der Strukturübergang von einer körnigen Struktur zur Lagenstruktur wurde für  $p \approx 0,4$  und für den Übergang von einer Lagenstruktur zur kolumnaren Struktur für  $p = 1$  festgelegt. Das vorgeschlagene Modell empfiehlt sich durch den Vergleich mit der Sprühpyrolyse auch als Prototypmodell für das Schichtwachstum dieser Technologie und kann darüber hinaus vermutlich auch auf physikalische Beschichtungstechnologien ausgeweitet werden.

Schichtstrukturen, die aus der Sol-Gel-Literatur für ZnO:Al (AZO), SnO<sub>2</sub>:Sb (ATO), In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn (ITO), TiO<sub>2</sub> and ZnO bekannt sind, konnten sehr gut an ein Modell angepasst werden, in dem der Parameter  $p$  gegen die entsprechende Temperatur  $T_H = T_s/T_M$  eingetragen wurde, wobei  $T_s$  die Sintertemperatur und  $T_M$  die Schmelztemperatur des Materials darstellte. Alle Daten liegen innerhalb der Zone II des Strukturmodells von Movchan-Demchishin für die Elektronenstrahlverdampfung bei Metal- und Oxidschicht-

ten. Der Verfahrensparameter  $p$  für AZO-Schichten galt ebenfalls auch für alle anderen untersuchten Schichten. Das Strukturmodell ist ein Prototyp und das erste Modell, das zur Erläuterung von unterschiedlichen Strukturen von Sol-Gel-Schichten vorgeschlagen wurde.

### Modellierung von optischen und elektrischen Eigenschaften von Sol-Gel und nanopartikulären ITO Schichten

Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken  
Prof. Dr. M.I.A. AEGERTER

$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  (ITO) ist derzeit das beste Oxidmaterial für transparente leitfähige Schichten. Sol-Gel-ITO-Schichten wurden entweder über den Sol-Gel-Prozess oder aus Solen kristalliner Nanopartikel auf Kieselglassubstraten abgeschieden und in Luft bei Temperaturen bis zu  $1000^\circ\text{C}$  wärmebehandelt. Bestimmt wurden ihre optischen (Transmission, Reflexion) und elektrischen Eigenschaften (Widerstandsfähigkeit, Elektronenbeweglichkeit und -konzentration) wie auch ihre Morphologie. Über eine Anpassung verfügbarer theoretischer Modelle an die optischen Daten (UV- bis IR-Bereich) können auch mikroskopische Eigenschaften solcher Schichten bestimmt und neue Einsichten in die Leitfähigkeitsmechanismen genommen werden. Eingesetzt wurde zu diesem Zweck das SCOUT Software-Paket unter Zuhilfenahme der einfachen und erweiterten Drude-Theorie sowie der "Effective Medium Theory" (EMT) von Bruggeman.

Für die nanopartikulären Schichten wurden ausgezeichnete Übereinstimmungen nach der EMT erzielt, gekoppelt mit dem erweiterten Drude-Modell und einer frequenzabhängigen Dämpfung. Der Bandübergang wurde anhand des O'Leary-Johnson-Lim Modell (OJL) beschrieben. Der Volumenanteil der ITO-Partikel in den Schichten, der über den Füllfaktor des Bruggeman-Modells bestimmt wurde, betrug  $f = 0,4$  und stimmte gut mit der gemessenen Porosität der Schicht überein. Die Frequenzabhängigkeit des optisch bestimmten Widerstands und der zugehörigen Ladungsträgerbeweglichkeit und -konzentration bei geringer Wellenzahl stimmte ebenfalls mit jener überein, die elektrisch gemessen wurde. Der spezifische Widerstand  $\rho$  verringerte sich drastisch mit der elektromagnetischen Energie, während sich die optisch bestimmte Beweglichkeit vergrößerte. Das deutet darauf hin, dass die Schichten aus hoch leitfähigen Nanopartikeln bestehen und der hohe gemessene Gleichstromwiderstand sowie die geringe Ladungsträgerbeweglichkeit im wesentlichen auf die elektronische Streuung an den Korngrenzen zurückzuführen sind.

Eine Nachbehandlung mit Formiergas bei einer Temperatur von 350°C konnte die elektrischen Parameter deutlich verbessern und den Beginn der Reflexion in Richtung einer geringeren Wellenlänge verschieben. Dies konnte anhand des Modells bestätigt werden.

### Neue transparente, elektrisch leitfähige Oxidschichten durch nass-chemische Verfahren

Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken  
Prof. Dr. M. A. AEGERTER

Transparente, elektrisch leitfähige Oxide (transparent conducting oxides, TCOs) sind derzeit aufgrund ihrer Verwendung z.B. in Flat-Panel-Displays und elektrochromen Anwendungen Gegenstand intensiver Forschung. Dabei weisen „klassische“ TCOs wie z. B. Zinn-dotiertes Indiumoxid (ITO) und Antimon-dotiertes Zinndioxid (ATO) Grenzen auf (Kosten, Temperaturbeständigkeit, Austrittsarbeit, Ladungsträgermobilität), die vor allem auf die intrinsischen Eigenschaften der ihnen zu Grunde liegenden binären Oxide zurückzuführen sind. Vor diesem Hintergrund erfolgt die Suche nach „neuen“ TCO Materialien, die größtenteils im Phasenraum bekannter TCOs stattfindet.

Die im Rahmen der Forschungsarbeit dargestellten dünnen Schichten im System Zn-Sn-O ( $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ) werden vorwiegend durch Schleuderbeschichtung auf Glas aufgebracht, während die Schichtausbildung durch anschließendes Ausheizen an Luft bzw. in reduzierender Atmosphäre erfolgt. Die Charakterisierung hinsichtlich der elektrischen und optischen Eigenschaften zeigt, dass vor allem Kristallinität und Morphologie der Schichten besonderen Einfluss auf elektrische Größen wie z.B. spezifischer Widerstand, Ladungsträgermobilität und -dichte haben. Vor allem amorphe und wenig kristalline Materialien zeigen erhöhte Mobilitäten und Ladungsträgerdichten und damit verbundene verringerte spezifische Widerstände.

### Sol-Gel Beschichtung dünner Display-Gläser

Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken  
Prof. Dr. M. A. AEGERTER

Die wachsende Verbreitung von Displays in tragbaren elektronischen Geräten verlangt eine stetige Verringerung der Substratdicke der hierbei eingesetzten Gläser zur Gewichtseinsparung und Verringerung der Bruchgefahr. Substratdicken von weniger als 100 µm bringen dabei vollkommen neue Herausforderungen in der Verarbeitung und gerade in der Aufbringung funktioneller Schichten wie z.B. transparenten leitfähigen



Schichten (TCO) mit sich. Zwar werden solche Funktionsschichten in der Regel mit Hilfe von PVD-Verfahren aufgebracht, doch besteht ein berechtigtes Interesse an der Nutzung der Sol-Gel-Nassbeschichtung aufgrund des geringeren Produktionskosten und einiger herausragender Schichteigenschaften.

Eine Schwierigkeit besteht dabei in der Vermeidung einer Substratabkühlung durch die Verdampfungskälte des Lösemittels, die sich bei dickeren Gläsern in der Regel nicht bemerkbar macht. Bei dünnen Substraten jedoch kommt es in Folge der Abkühlung zu einer drastischen Verlangsamung der Trocknung und zur unkontrollierten Hydrolyse, was letztendlich zu inhomogenen, trüben Schichten führt. Die Lösung für dieses fundamentale Problem der Tauchbeschichtung besteht in einem Erwärmen der Beschichtungslösung auf Temperaturen von 20 bis 30°C, was in der Anwendung sehr einfach ist und im Ergebnis Schichten mit höchster optischer Qualität ergibt. Das patentierte Verfahren konnte erfolgreich zur Beschichtung dünner Display-Gläser mit transparenten leitfähigen Schichten auf kommerziellen ITO-Substraten zur Verringerung der Oberflächenrauigkeit und Erhöhung der Austrittsarbeit eingesetzt werden.

#### Zur Entwicklung von elektrochromen Profilglasmodulen

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

Profilgläser, die aus der Verglasung von z. B. Werk- oder Turnhallen her bekannt sind, werden in zunehmendem Maße auch für die großflächige Fassadengestaltung in Wohn- und Bürogebäuden mit hohem architektonischem Anspruch eingesetzt. Daraus ergibt sich die Frage nach einer schaltbaren Abschattung der Profilgläser. Da die Innenseite der Profilgläser bereits werksseitig mit einer transparent leitfähigen Oxidschicht für die Wärmeisolierung ausgerüstet werden kann, lag es nahe, auf dieser Grundlage mit der Entwicklung eines elektrochromen Moduls zu beginnen. Dazu wurde das Profilglas auf der inneren Frontfläche mit einer transparenten und farblosen Ionenspeicherschicht auf  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ -Basis im Tauchverfahren beschichtet. Analog wurde ein passender Flachglasstreifen einseitig mit der elektrochrom einfärbbaren  $\text{WO}_3$ -Schicht versehen. Beide Gläser wurden kontaktiert und über ein 1-mm-Abstandhalterband miteinander verbunden. Der Hohlraum wurde mit einem  $\text{Li}^+$ -leitfähigen Nanokompositelektrolyt gefüllt, der nach thermischer Aushärtung die beiden Gläser miteinander verbindet. Auf diese Weise wurde erstmalig ein elektrochromes Profilglasmodul realisiert. Gegenüber elektrochromen Flachglasmodulen haben die Profilglasmodule zwei wesentliche Vorteile:

Die Schaltgeschwindigkeit einer rechteckigen elektrochromen Scheibe wird von der kurzen Seite bestimmt. Sie kann bei Profilgläsern mit 30 – 50 cm Breite daher ver-

gleichsweise kurz (ca. 1 min.) gehalten werden, auch wenn die gesamte Profilverglasung mehrere Meter hoch und insgesamt beliebig lang ist. Außerdem besteht aus baurechtlicher Sicht bei Profilgläsern keine Notwendigkeit, ESG- oder VSG-Anforderungen zu erfüllen, was mit dem bisher am INM vorhandenen elektrochromen System technisch auch noch nicht möglich ist.

### Photokatalytische Beschichtungen auf Glas mit selbstreinigenden und Antibeschlag-Eigenschaften

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

Titandioxid ist durch die Bestrahlung mit UV-A-Licht in der Lage, aus Luft und Feuchtigkeit aggressive Radikale zu bilden, die nahezu alle organischen Verunreinigungen auf solchen Oberflächen oxidieren können. Anhaftender Schmutz, der nicht mehr weiter oxidierbar ist, wie z. B. anorganische Staubpartikel, wird aufgrund der Superhydrophilie solcher Oberflächen von Wasser sehr leicht abgewaschen. Die Oxidationsreaktionen töten auch Bakterien und Viren ab und beseitigen in Bakterien gebildete toxische Substanzen. Somit kann der übliche Reinigungsaufwand für verschmutzte Oberflächen, oft verbunden mit dem Einsatz reizender oder giftiger Chemikalien, stark reduziert werden, bei Außenanwendungen reicht das darüber laufende Regenwasser aus. Weiterhin haben superhydrophile Oberflächen einen zusätzlichen Vorteil, da sie durch die Ausbildung eines Wasserfilms ein Beschlagen von z. B. Spiegeloberflächen verhindern. Durch das Einbringen von mit Fluoralkylsilan-modifizierten Titandioxid-Nanopartikeln in organisch-anorganische Beschichtungssysteme wurde erstmals die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Gradientenschichten möglich. Die photokatalytisch aktiven und vollständig redispersierbaren nano-Anatas-Partikel wurden durch Hydrolyse aus einer organischen Titanverbindung und anschließende Kristallisation durch Hydrothermalbehandlung mit einer sehr engen Volumen-Partikelgrößenverteilung von  $5 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$  synthetisiert. In einem nachfolgenden Schritt erfolgte die Oberflächenmodifizierung mit einem Fluoralkylsilan. Zusätzlich konnten auch Übergangsmetall-Kationen in die Partikel eingebaut werden, so dass die dann erhaltenen Photokatalysatoren auch im sichtbaren Licht aktiv waren. Bei der Aushärtung der in einem Sol-Gel-Prozess applizierten Schichten führte die Verdunstung der organischen Lösemittel zu einer Dekompatibilisierung zwischen Schichtmatrix und Titandioxid-Partikeln. Diese wurden in einem selbstorganisierenden Prozess an die Grenzfläche Schicht/Luft transportiert. Nach der Verdichtung der Beschichtungen bei Temperaturen bis  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  wiesen die entstandenen glasähnlichen Beschichtungen eine nach außen gerichtete photokatalytisch aktive Schicht aus Titandioxid-Nanopartikeln auf. Dabei schützte die unter den an die Oberfläche gewanderten Katalysatorpartikeln liegende Beschichtungsmatrix die Titandioxid-Nanopartikel gegen die Eindiffusion

von Natrium-Ionen aus dem Glassubstrat, welche die Aktivität der Katalysatorpartikel stark vermindern würden. Die Schichten ermöglichten unter Bestrahlung mit UV-Licht – oder bei Verwendung von dotierten Partikeln auch mit sichtbarem Licht - einen oxidativen Schadstoffabbau, wirkten mikrobizid und zeigten Antibeschlags- und selbstreinigende Eigenschaften.

#### Zur Entwicklung von Photonanomerfilmen für die Anwendung in der True-Color-Holographie

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

Prof. Dr. H. SCHMIDT

Farbige holographische Bilder werden für sicherheitstechnische Anwendungen benötigt. Auf dem Markt erhältliche Photopolymerfilme (DuPont) sind derzeit noch wesentlich zu teuer.

Auf der Basis von UV-sensiblen Photo-Nanomeren (siehe „Lichtmanagementfolien“) wurde daher die Entwicklung von „True Color Holographic Recording“-folien begonnen. Die Erzeugung lokaler Brechwertunterschiede wird dabei wiederum über hochbrechende Nanopartikel ( $ZrO_2$ ) mit photopolymerisierbaren Liganden erzielt. Es wurden Photostarter und Sensibilisatoren für verschiedene Wellenlängen im sichtbaren Spektralbereich identifiziert und eingesetzt. Bisher gelang es, ein Transmissionshologramm und auch ein Reflexionshologramm für rotes Licht mit einer Beugungseffizienz von 24 % zu verwirklichen.

Künftige Arbeiten zielen auf ähnlich gute Ergebnisse im grünen und blauen Spektralbereich.

#### Vergütung von Emailoberflächen durch Sol-Gel-Beschichtung

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas

Prof. Dr. J. DEUBENER

Die Anwendung von Sol-Gel-Schichten zur mechanischen und chemischen Oberflächenvergütung ist auf dem Glas-, Kunststoff- und Metallgebiet bereits Stand der Technik. Resultate aus der Sol-Gel-Beschichtung von Gläsern und anderen Materialien lassen sich aber nicht ohne weiteres auf Emails übertragen, da Emails in vielfacher Hinsicht heterogene Systeme darstellen und wesentlich komplexere Zusammensetzungen aufweisen als andere Werkstoffe.

Ziel der Untersuchungen ist die Erhöhung der chemischen Resistenz von Emailschichten auf Stahl durch zusätzliche Beschichtung mit Komponenten, die gegenüber Säuren, Laugen und Komplexbildnern beständig sind, wobei als Nebeneffekte auch die Erhöhung der mechanischen Festigkeit (Kratzfestigkeit) sowie die Verbesserung der antiadhäsiven Eigenschaften erreicht werden sollen.

Unter Verwendung von TEOS, MTEOS, Kieselolen, Titan- und Zirconiumalkoxiden werden durch das Sol-Gel-Tauch- und Sprühverfahren Schichten auf verschiedene Emails aufgebracht. Anschließend werden die Schichten durch Tempern unter Variation der Pyrolysezeit und -temperatur verfestigt.

Die chemische Beständigkeit der beschichteten Emails wird nach DIN ISO Normen geprüft. Die Auswirkungen der Schichten auf die mechanischen und antiadhäsiven Eigenschaften der Emails werden untersucht.

#### Anorganische fotochrome Materialien nach dem Sol-Gel-Verfahren

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

Mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens lassen sich fotochrome Schichten auf Glasoberflächen herstellen. Dazu werden in Analogie zu fotochromen Gläsern entweder  $\text{AgBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ - oder alternativ  $\text{CuBr}_x\text{Cl}_{1-x}$ -Nanokristalle durch eine Wärmenachbehandlung in den Schichten ausgeschieden. Um die fotochromen Schalteigenschaften (Eindunkeltiefe, Eindunkel- und vor allem Aufhellverhalten) steuern zu können, ist in der Regel eine Co-Dotierung der Nanokristalle durch geeignete Ionen (z.B.  $\text{Cu}^+$  im Falle von  $\text{AgX}$  oder  $\text{Cd}^{2+}$  und/oder  $\text{S}^{2-}$  im Falle von  $\text{CuX}$ ) erforderlich.

Nach dem Sol-Gel-Verfahren hergestellte Schichten sind normalerweise relativ dünn (einige hundert nm). Deshalb bieten nur geeignet co-dotierte  $\text{CuX}$ -Nanokristalle wegen ihrer deutlich stärkeren Absorption für das Anregungslicht die stofflichen Voraussetzungen für die Entwicklung entsprechender Materialien.

Erste Muster dieser im Rahmen eines von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Themas hergestellten Schichten zeigten bereits fotochromes Verhalten (bei Raumtemperatur reversible Eindunkelung). Eine Optimierung des Grundgels, des Sol-Gel-Prozesses und der Zusammensetzung der  $\text{CuX}$ -Nanokristalle führte zu fotochromen Schichten, die um etwa 45 % (Ausgangstransmission 85 %) eindunkeln

und bei Raumtemperatur nach 10 Minuten um etwa die Hälfte wieder aufgehellt sind. Eine vollständige Aufhellung wird in einigen Stunden erreicht. Die weiterführenden Arbeiten zur Entwicklung dieser Schichten konzentrieren sich auf die Steuerung der Abscheidung der CuX-Nanokristalle (Zeit, Temperatur) und deren optimale Co-Dotierung (Verhältnis  $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$ , Art und Konzentration der Koaktivatoren) und die Anpassung des Grundgels (z.B. Stabilisierung von  $\text{Cu}^+$  und  $\text{X}^-$  bei niedrigen Viskositäten, temperaturabhängige Löslichkeit von CuX).

### Einfluss der Substrattemperatur auf die optischen und mechanischen Eigenschaften neuartiger gesputterter selektiver Solarabsorberschichten

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

Die ideale Substrattemperatur für das Aufwachsen einer besonderen Art selektiver Solarabsorber, bestehend aus zwei optimierten Cermetschichten und einer IR-Reflexionsschicht, auf ein Glassubstrat, wurde experimentell untersucht.

Je nach ihrem Einsatz in Hochtemperaturanwendungen, wie Absorberröhren für Solar-kraftwerke, oder in Niedertemperaturanwendungen, wie der Warmwasser-Bereitung in privaten Haushalten, sind solche Absorberschichten verschiedenen Temperaturverhältnissen ausgesetzt. Abhängig vom Einsatzbereich des Solarkollektors, sollte die Absorberschicht bei maximaler Arbeitstemperatur noch ausreichende Haltbarkeit und optische Eigenschaften aufweisen.

Heutzutage werden Solarkollektoren kostengünstig weitestgehend aus Glas hergestellt, um teure Metall-Glas-Verbindungen zu vermeiden. Die Charakterisierung spektral selektiver Beschichtungen auf Glas ist daher von großem Interesse.

Es wurden Absorberschichten, bestehend aus zwei Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$  Cermetschichten mit unterschiedlichem Metallvolumenanteil und einer Cu-Schicht, bei verschiedenen Substrattemperaturen von 100 bis 400 °C hergestellt. Der Effekt der Substrattemperatur auf die Abscheidung von Metall (Cu), Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Cermet (Cu- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) wurde ermittelt. Die Mikrostruktur und die optischen Eigenschaften wurden mittels REM und spektrometrisch untersucht. Unterschiedliche Substrattemperaturen bei der Herstellung verändern sowohl die optischen Eigenschaften der Schichten, als auch ihre Haltbarkeit in Hochtemperaturanwendungen.

Nach Vergleich der Ergebnisse konnten geeignete Substrattemperaturen für verschiedene Anwendungen ermittelt werden, wobei für Hochtemperaturanwendungen die Substrattemperatur bei der Herstellung über der erwarteten Arbeitstemperatur liegen sollte.

### Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten auf Glas-, Keramik- und Metallsubstraten

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

Bestandteil eines Projektes von M. Nofz, R. Sojref und M. Dreßler sind Arbeiten zur Herstellung von Korund enthaltenden Aluminiumoxidschichten auf metallischen und nichtmetallischen Substraten unter Anwendung des Sol-Suspensions-Verfahrens.

Als geeignet haben sich Sole auf der Basis kommerziell erhältlicher Böhmiten erwiesen. Alternativ sind durch Hydrolyse von Aluminium-Alkoxiden in wässrigen und alkoholischen Medien auch Sole entwickelt worden, die andere Aluminium-Spezies enthalten. Zum Nachweis und zur Identifizierung dieser Spezies diente die <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung und den Herstellungsbedingungen der Sole ändern sich die thermischen Eigenschaften (Zersetzung unter Gasabgabe, Phasentransformationen) der aus den Solen hergestellten Xerogele (bzw. Schichten).

Gemische aus Solen und stabilisierten Korundsuspensionen bilden die im Mittelpunkt der Untersuchungen stehenden Beschichtungsmedien. Dabei kamen Korundpulver verschiedener Partikelgrößen bzw. spezifischen Oberflächen zur Anwendung.

Als Substrate dienten Silicatglas, Korund und Nickellegierungen (z.B. INCONEL 718). Die Beschichtungen erfolgten mittels Tauchen (Dip Coating) oder Aufschleudern (Spin Coating). Nach Wärmebehandlungen bis 520 °C (Silicatglas, INCONEL 718) bildeten sich Schichten, welche aus Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Precursor: Sol-Komponente) und Korund (mit der Suspension zugeführt) bestehen. Auf Korundsubstraten ließen sich durch Wärmebehandlungen bis 1200 °C Korundschichten erzeugen.

Die resultierenden Schichtdicken variierten zwischen 70 nm und 3 µm (einmalige Beschichtung) und konnten durch Mehrfachbeschichtung erhöht werden.

Aussagen zur Morphologie der Schichten und zu den Durchmessern der Korundteilchen wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Probenpräparation: Focussed Ion Beam) erhalten. So bestehen z. B. Korundschichten auf Korundsubstraten aus einer Mischung sehr kleiner Nano-Teilchen (ca. 20 nm) mit solchen, die im Submikrobereich

(200 bis 400 nm) liegen. Letztere resultieren aus der Korundsuspension, während die kleineren hauptsächlich durch Phasentransformation der mit dem Sol zugeführten Aluminium-Spezies entstanden sind.

## **A.6 Glaskeramik**

### Glaskeramik durch gerichtete Kristallisation von Glas

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

Bei Metallen und Polymeren sind heute gerichtete 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. Die derzeit im Vordergrund stehenden Systeme sind Gläser, die die Ausscheidung von Calciumapatit und Calciummetaphosphat ermöglichen. Eine unmittelbare Voraussetzung zur Ausrichtung ist das Auftreten nicht-Newtonschen Fließverhaltens. Dies führt ebenfalls zu Glaskeramiken mit hohem Ausrichtungsgrad. Die mechanischen Eigenschaften der gerichteten Glaskeramiken sind deutlich besser als die der ungerichteten. Beispielsweise lässt sich die Festigkeit von Lithiumdisilicat, Apatit- und Glimmerglas Keramik mehr als verdoppeln. Erstaunlich ist, dass hierbei die mechanische Bearbeitbarkeit nicht entscheidend verschlechtert wird.

In weiteren Untersuchungen werden Glasschmelzen unter Einwirkung eines elektrischen Feldes kristallisiert. Derzeit stehen Zusammensetzungen, die die Bildung von Fresnoit und Alkalisilicaten erlauben, im Vordergrund. Durch dieses Verfahren lassen sich sehr hohe Ausrichtungsgrade erzielen. Es ist nahezu universell verwendbar. Die Schmelze wird mit Elektroden kontaktiert und eine Gleichspannung von 1 bis 2 V zwischen den Elektroden aufgelegt. Zunächst wird durch die Elektrolyse eine Änderung in der Schmelzzusammensetzung hervorgerufen, die sich auch in einem starken Abfall der Viskosität äußert. Dies ermöglicht eine lokalisierte Keimbildung an der Kathode. Die

anschließend von der Kathode weglaufende Kristallisationsfront führt zu Glaskeramiken mit sehr hohem Ausrichtungsgrad. Durch gezielte Variation der Zusammensetzung kann der thermische Ausdehnungskoeffizient auf den der Kristallphase angepasst werden. Die erhaltenen Materialien zeigen sehr interessante physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise Piezoelektrizität (auch bei nicht-ferroelektrischen Phasen).

### Biogläser und -glaskeramiken

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

Resorbierbare poröse Phosphat-Invertgläser und -glaskeramiken wurden hinsichtlich ihres biologischen Verhaltens, ihres Löslichkeitsverhaltens und ihrer mechanischen Eigenschaften untersucht und weiterentwickelt. Die Untersuchungen belegen die ausgezeichnete Verträglichkeit der getesteten Materialien, zeigten aber auch, dass die mechanische Festigkeit der porösen Implantate unter Beibehaltung der Resorbierbarkeit erhöht werden sollte. Hierzu wurden poröse Implantatkörper innerhalb der Poren mit resorbierbaren Polymeren beschichtet. Für diese Beschichtungsversuche wurden unterschiedliche Gläser mit verschiedenen Porenanteilen und mittleren Porendurchmessern ausgewählt. Neben den mechanischen Eigenschaften wurde auch der Abbau in einer physiologischen Lösung untersucht und es wurden Zelltests und tierexperimentelle Untersuchungen durchgeführt. Durch die Innenbeschichtung konnte eine deutliche Erhöhung der Druckfestigkeit der Materialien erzielt werden bei gleichzeitiger Beibehaltung der Resorbierbarkeit und der ausgezeichneten biologischen Eigenschaften. Gegenwärtig stehen hierbei Arbeiten an biologischen resorbierbaren Kompositen im Vordergrund. Hierzu werden partikelverstärkte Polymermatrix-Komposite hergestellt und hinsichtlich ihrer biologischen und mechanischen Eigenschaften untersucht. Weiterhin wurde eine Faserziehapparatur für Phosphatglasfasern aufgebaut. Hierfür sollen zunächst Glaszusammensetzungen entworfen werden, welche einerseits gutes biologisches Verhalten zeigen (pH-Wert bei Auflösung des Glases  $> 7$ ) und andererseits nur geringe Kristallisationstendenz aufweisen. Dies soll in Zukunft die Herstellung resorbierbarer faserverstärkter Komposite ermöglichen.

Weitere Untersuchungen wurden zur Modifizierung der Oberfläche einer hochfesten Glaskeramik aus dem System  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  durchgeführt, um so eine apatithaltige, bioaktive Schicht an der Oberfläche zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das Ausgangsglas in verschiedensten calciumhaltigen Salzschnmelzen behandelt und anschließend getempert. Auf diesem Wege konnte eine Apatitkristallisation an der



Oberfläche erreicht werden. Die mechanischen Eigenschaften dieser Glaskeramiken sind viel versprechend, werden aber stark von den Herstellungsparametern beeinflusst. Hierbei zeigte sich, dass die Anbindung der apatithaltigen Oberflächenschicht an die hochfeste Glaskeramik entscheidend für die makroskopischen mechanischen Eigenschaften ist. Die erzielten Festigkeiten und Bruchzähigkeiten sind denen von konventionellen bioaktiven Glaskeramiken weit überlegen.

### Glaskeramiken mit speziellen mechanischen Eigenschaften

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

Ausgehend von Gläsern aus dem System  $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mit Zusatz von  $\text{TiO}_2$  können über die Ausscheidung von Kristallphasen mit hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten Glaskeramiken mit hohen Volumenfestigkeiten und hohen Bruchzähigkeiten hergestellt werden. Durch geeignete Temperbehandlungen werden Hochquarzmischkristallphasen ausgeschieden, die beim Abkühlen in Tiefquarzmischkristallphasen umgewandelt werden. Hierdurch treten starke Verspannungen im Gefüge auf, die die guten mechanischen Eigenschaften bewirken.

Durch einen teilweisen Ersatz des Titaniumdioxides durch Zirkoniumoxid gelang es eine deutliche Verbesserung in der technologischen Beherrschbarkeit der Herstellung dieser Glaskeramiken zu erzielen. So konnten entsprechende Gläser im kleintechnischen Maßstab erschmolzen werden und daraus hochfeste Glaskeramiken hergestellt werden. Grundlage dafür bildeten Untersuchungen zur Auswirkung des Zirkoniumdioxideinsatzes auf das Schmelz- und Kristallisationsverhalten und die Eigenschaften der so erhaltenen Glaskeramiken. Mittlerweile sind weitere Verbesserungen durch Optimierung der Keimbildungszusätze sowie durch schmelzverbessernde Additive erzielt worden.

Im Mittelpunkt von 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  $\text{TiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  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. Signifikante Unterschiede zeigten sich dabei beim Zusatz von Gold bzw. von Platin, durch die sehr feinkristalliner Phlogopit ausgeschieden werden kann. Hierdurch können die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Fest-

tigkeit und die Bruchzähigkeit deutlich erhöht werden, ohne dass die maschinelle Bearbeitbarkeit stark vermindert wird. Bei den Arbeiten zu hochfesten Glaskeramiken stehen weiterhin Arbeiten zur Erhöhung des E-Moduls ( $> 140$  MPa) und der Mikrohärtigkeit im Vordergrund.

### Nanokristalline Glaskeramiken

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

Die Ausscheidung von Kristallphasen mit mittleren Partikelgrößen im Bereich von 5 bis 100 nm und gleichzeitig enger Partikelgrößenverteilung ermöglicht eine Vielzahl von neuen Anwendungen:

- Herstellung von optisch transparenten Glaskeramiken mit speziellen optischen Eigenschaften.
- Herstellung von Nanopartikeln enger Kristallitgrößenverteilung nach Kristallisation und Auflösung der Glasmatrix.

Optisch transparente Glaskeramiken wurden mit den Kristallphasen:

- $(\text{Pb}, \text{Cd})\text{F}_2$ , dotiert mit  $\text{YbF}_3$  und anderen Seltenerdenfluoriden hergestellt. Sie werden gegenwärtig auf ihre Eignung als Up – Conversion Gläser getestet und auch diesbezüglich optimiert.
- $\text{In}_2\text{O}_3$  aus Gläsern der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Neben den Temperbedingen kann das Kristallisationsverhalten durch den  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt entscheidend beeinflusst werden. Die Glaskeramiken zeigen starke und steuerbare Absorption im infraroten Spektralbereich. Die Kristallitgrößen liegen im Bereich von 5 bis 40 nm.

Kristalline Nanopartikel durch Auflösung der Glasmatrix wurden aus Boratgläsern (vorwiegend  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3$ ) erhalten. Hierbei standen folgende Kristallphasen im Vordergrund:

- $\text{In}_2\text{O}_3$  wurde aus Gläsern im System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  kristallisiert. Die Partikelgrößen liegen hier im Bereich von 5 bis 40 nm.

- $\text{SnO}_2$  kann ebenfalls aus Gläsern im System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{In}_2\text{O}_3$  erhalten werden. Hierbei ist eine genaue Optimierung der Zusammensetzung essentiell.
- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magnetit) wurde durch Ausscheidung aus Gläsern im System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{CaO}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{FeO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$  erhalten. Hierbei ist eine genaue Einstellung der Sauerstoffaktivität der Schmelze erforderlich. Aufgrund der hohen Kristallisationsgeschwindigkeiten ist ein schnelles Abkühlen der Schmelze mit Hilfe gekühlter Kupferwalzen erforderlich. Durch anschließendes Tempern wird Magnetit mit Partikelgrößen von 12 bis 20 nm erhalten. Hierbei ist ein erstaunlich geringes Kristallitwachstum, sowohl bei Erhöhung der Kristallisationstemperatur als auch bei Erhöhung der Temperzeit festzustellen. Die Glaskeramiken und die Magnetitpartikel werden in Kooperation mit der Innovent e. V. Jena auf ihre magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Mögliche Anwendungen liegen in der Hyperthermie und in der Karzinomdiagnostik.

### Modifizierung der mechanischen Eigenschaften von fotostrukturiertem Glas

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau

Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Seit September 2002 steht ein in einer kleintechnischen Anlage geschmolzenes fotostrukturierbares Glas für die Herstellung mikromechanischer Bauteile zur Verfügung. Dieses im Ergebnis eines BMBF-Projektes entwickelte und hergestellte Glas löst ein bis dahin im Labor geschmolzenes Glas ab. Die Eigenschaften des Laborglases sind bekannt und veröffentlicht. Für die Anwendung des fotostrukturierten Glases als Bauteil in Nanomess- und Positioniermaschinen sind im Rahmen eines DFG-Sonderforschungsbereiches die mechanischen Eigenschaften von besonderem Interesse. Sie sollen durch partielle Kristallisation beeinflusst werden.

Die Ermittlung der Biegebruchfestigkeit des unbehandelten Bauelements ergab einen Wert von  $266 \pm 54$  MPa. Nach systematischen Untersuchungen des Kristallisationsverhaltens von Lithiummetasilikat durch unterschiedliche Temperregimes kann die partielle Kristallisation des Glases gezielt variiert werden. Unter Berücksichtigung der Bedingungen für Keimbildung und Kristallwachstum ist es gelungen, mit einem mehrstufigem Temperprogramm die bisherige Kristallgröße zwischen  $0,5 \mu\text{m}$  und  $1 \mu\text{m}$  (einstufiges Temperprogramm) auf kleiner  $500 \text{ nm}$  zu verringern. Für das mehrstufige Temperregime wurde eine Biegebruchfestigkeit von  $318 \pm 45$  MPa gemessen. Durch weitere Veränderung der Prozessparameter z. B. bei der Belichtung konnte eine Erhöhung der

Biegebruchfestigkeit auf  $339 \pm 44$  erzielt werden. Im Ergebnis der ersten Tests stehen noch folgende Untersuchungen aus:

- weitere Modifizierung durch Kristallisation
- variierte Temperprogramme durch beidseitige Belichtung Erzeugung von einheitlichen Kristalldichtegradienten Rand - Mitte
- Bestimmung der elastischen Nachwirkungen an speziellen und modifizierten Glasfedern
- Einfluss längerer Ätzzeiten auf die Biegebruchfestigkeit

#### Phosphatgläser als Substratmaterialien zur trägergestützten Kristallisation

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

Die Möglichkeit der Herstellung von Gläsern ausgehend von  $P_2O_5$  als Netzwerkbildner wurde bereits vor etwa 100 Jahren von Schott und seinen Mitarbeitern entdeckt. Bedingt durch die schlechten chemischen Eigenschaften der Phosphatgläser wurde die weitere Untersuchung dieser Gläser wieder eingestellt. Erst in den letzten Jahren kam wieder ein verstärktes Interesse an Phosphatgläsern auf, so werden diese heute bereits auf einigen Gebieten angewandt. Dies ist zum Beispiel auf dem Bereich der Laserindustrie, auf Grund ihrer niedrigen Aktivierungsenergie und der faserverstärkten Kunststoffe, beeinflusst durch den niedrigen Schmelzpunkt der Phosphatgläser, der Fall. Die starken hygroskopischen Eigenschaften der Phosphatgläser schlossen weitere großindustrielle Verwendungsbereiche bisher aus.

Im Bereich der Chemie ist nun jedoch ein Interesse an Phosphatgläsern entstanden, da hier gerade beim Einsatz von Zeolithfiltern bisher auf Silikatglas als Trägermaterial zurückgegriffen werden musste um Aluminium-Zeolithe darauf auszukristallisieren. Hintergrund der Arbeit war es nun, zu untersuchen, ob es möglich ist, diese Kristalle auch direkt aus Phosphatglas herzustellen. Zudem sollte untersucht werden, ob eine Herstellung poröser Strukturen mittels Teilsinterung des Glaspulvers als geeignet betrachtet werden kann, um Zeolithfilter nicht wie bisher nur als lockere Schüttung sondern als Formteil einsetzen zu können. Um dies zu erreichen galt es zunächst mittels

verschiedener Glaszusammensetzungen das geeignetste Mischungsverhältnis der Ausgangsprodukte  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu finden.

Zu diesem Zweck wurden zwei verschiedene Reihen Gläser erschmolzen und untersucht. Eine Reihe ging von nur zwei Rohstoffen ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  und  $\text{AlPO}_4$ ) aus, was zu auf einer Geraden im Ternären System liegenden Anzahl an Gläsern führte. Bei der zweiten untersuchten Reihe handelte es sich um Gläser mit einem konstanten Gehalt an  $\text{Na}_2\text{O}$ . Bei allen erschmolzenen Gläsern wurde darauf geachtet, dass sie sich mit ihrer Zusammensetzung innerhalb des von Takahashi festgelegten Glasbildungsbereiches befanden. Im Fall der Gläser der zweiten Glasreihe wurde zudem versucht so nahe wie möglich an das im Endprodukt gewünschte Verhältnis von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  von 1:1 heranzukommen um die Bildung des Aluminiumzeoliths noch zu vereinfachen.

Von den so erhaltenen Gläsern wurden mittels DSC- und Dilatometermessung die für die einzelnen Gläser charakteristischen Daten wie Glastransformationstemperatur und dilatometrischer Erweichungspunkt bestimmt. Um genauere Aussagen über die Kristallisationstemperatur und die Art der sich bildenden Kristallen machen zu können wurde von jedem Glas der zweiten Versuchsreihe eine Untersuchung mittels Hochtemperatur-Röntgendiffraktometer angefertigt.

Zusätzlich zu diesen Versuchen zur Charakterisierung der Gläser wurde an einem Glas die Formkörperherstellung mittels Trockenpressen und Teilsintern durchgeführt. Mit Hilfe dieser Versuche ließ sich eine für spätere Anwendungen geeignete Temperatur-Presskraft-Kombination ermitteln, welche durch geometrisches Ermitteln der Dichte

### Prägen von glaskeramischen Folien

Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung gGmbH  
Prof. Dr. G. KÖHLER

Ziel des Entwicklungsvorhabens war die Herstellung von mikrostrukturierten Substraten. In der Chemie und im Life Science, z.B. Biotechnologie werden für analytische Untersuchungen neue Werkstoffe mit spezifischen Materialeigenschaften erforderlich, z.B. für Hochtemperaturprozesse bis  $1700\text{ °C}$  für hochtemperaturstabile Gassensoren oder Reaktionskavernen.

Für wissenschaftliche und technische Anwendungen sind mikrofluide Reaktionskavernen von großem Interesse. Zum derzeitigen Stand der Technik werden Reaktionskavernen aus Kunststoffen gefertigt. Kunststoffe und Gläser lassen sich auf Grund ihrer

thermischen Eigenschaften (Verformbarkeit - Transformationstemperatur) prägen. In Abhängigkeit der Temperatur findet eine plastische Verformung statt. Bei Kunststoffen liegen die maximalen Einsatztemperaturen bei 200 – 300 °C. Spezielle Gläser und ausdehnungsarme Glaskeramiken besitzen auf Grund ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaftsprofile höhere Einsatztemperaturen.

Die Innovation der Entwicklungsarbeiten bestand in der Herstellung von Glaskeramiksubstraten mit extrem niedriger Ausdehnung über die Formgebungsverfahren Folien gießen und Mikroprägen. Dabei wurden flexible und strukturierte Grünfolien hergestellt, die in einem thermischen Prozess zu spannungsarmen und mechanisch festen mikrostrukturierten Substraten gesintert wurden.

## **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. P. GUMBSCH

Für die Herstellung von optischen Komponenten mit strukturierten funktionalen Oberflächen aus anorganischen Gläsern haben Heißformgebungsverfahren bei einem abzu- sehenden Bedarf an großen Stückzahlen das Potenzial für eine wesentlich kostengünstigere Fertigung gegenüber den konventionellen Verfahren durch abtragende mechanische Bearbeitungsprozesse.

Allerdings müssen die Formwerkzeuge für Heißformgebungsverfahren dazu ein komplexes Anforderungsprofil erfüllen, wobei vor allem hohe Oxidationsbeständigkeit und hoher Korrosionswiderstand im Kontakt mit Schmelzen der jeweils verwendeten Glas- sorte wichtige zu erfüllende Bedingungen sind. Um die geforderte Konturgenauigkeit sowie die Oberflächengüte von mikrostrukturierten refraktiven oder diffraktiven optischen Komponenten zu erreichen, ist es erforderlich, den Heißformprozess bei sehr hohen Temperaturen durchzuführen und dafür geeignete Formenwerkstoffe einzusetzen.

Für die Erforschung von Werkstoffen und Beschichtungen für Formwerkzeuge für solche Heißformgebungsprozesse hat das Fraunhofer IWM im Rahmen eines vom BMBF

geförderten Verbundforschungsprojekts (Förderkennzeichen 03N5029) ein neues Konzept von hochbelastbaren Schichtwerkstoffen, und zwar von mehrphasigen Compositen aus Hartstoffmaterialien angewendet. Dabei werden die Schichtmaterialien gemäß  $Me_1Me_2N$  ( $Me_x$ : Metall x) als Composite oder gemäß  $Me_1N/Me_2N$  als Übergitterschichten abgeschieden. Zusätzlich zu Untersuchungen von erforderlichen Schichteigenschaften wie thermischer Beständigkeit oder Verhalten im Kontakt mit heißen Schmelzen anorganischer Gläser war der testweise Einsatz der neuen Schichtwerkstoffe zur Heißformung optischer Musterkomponenten von wesentlicher Bedeutung.

In den Untersuchungen von Schichteigenschaften erwiesen sich insbesondere TiAlN/ZrN Übergitterschichten als aussichtsreiche Materialien für die Heißformgebung optischer Komponenten aus anorganischen Gläsern wie B270 oder BK7. TiAlN/ZrN Schichten zeichnen sich durch eine hohe Oxidationsbeständigkeit im Temperaturbereich bis 700 °C und ein inertes Kontaktverhalten mit den oben genannten Glasarten aus. Durch Feinabstimmung der angewendeten Parameter bei der Abscheidung der Schichtwerkstoffe an das eingesetzte Substratmaterial der Formwerkzeuge, an die zu verarbeitende Glasart sowie an den angewendeten Formgebungsprozess kann das Kontaktverhalten jeweils noch optimiert werden.

Im Einsatz der neuen Schichtwerkstoffe zur Heißformung optischer Musterkomponenten wurden mit strukturierten Formwerkzeugen aus Quarzglas diffraktive Strukturen für Achromaten mit einer refraktiv und einer diffraktiv wirksamen optischen Oberfläche aus der Glasart BK7 für ein bildgebendes optisches System hergestellt. Heißgeformte diffraktive Teilkomponenten wurden mit präzisionsoptischen Methoden weiter verarbeitet. In Einsatztests so hergestellter hybrider Achromaten wurde die berechnete optische Wirkung der heißgeformten diffraktiven Struktur demonstriert. Jedoch traten am Rand der Achromaten störende Farbsäume auf, deren Ursache in einer zu großen Abweichung der realisierten Strukturtiefe von der berechneten Solltiefe liegt. Für solche Komponenten besteht insbesondere beim Design und der Herstellung von Formwerkzeugen für die Heißformung von diffraktiven Strukturen weiterer Forschungsbedarf.

Mit strukturierten Formwerkzeugen aus Silicium und entsprechend abgestimmten TiAlN/ZrN Beschichtungen wurden Zylinderlinsenarrays aus der Glasart B270 für die Kollimation des Laserlichts von Diodenlasern heißgeformt. Die Qualität dieser heißgeformten Zylinderlinsenarrays war so gut, dass sie versuchsweise in kommerziellen Hochleistungs-Diodenlasern eingesetzt werden.

## Ultraschallschweißen von Metallen mit Glasfaserverbundwerkstoffen

Lehrstuhl für Werkstoffkunde, Universität Kaiserslautern  
Prof. Dr.-Ing. habil. D. EIFLER,

Um glasfaserverstärkten Verbundwerkstoffen neue Anwendungsfelder zu erschließen, ist es erforderlich, diese möglichst ohne Schädigung des Faserwerkstoffs als Bauteil in eine Gesamtkonstruktion zu integrieren. Hierbei kommt vorwiegend die Ankopplung der Verbundwerkstoffkomponenten an metallische Halteelemente, die schließlich problemlos verschweißt oder verschraubt werden können, in Betracht. Die Ultraschallschweißtechnik ist aufgrund ihrer vorteilhaften Eigenschaften wie kurze Schweißzeiten, niedrige Fügetemperaturen und somit geringe Beeinflussung des Werkstoffs im Schweißbereich für das Fügen von Verbundwerkstoffen besonders geeignet. Bisher wurde nahezu ausschließlich die Kunststoff-Ultraschallschweißtechnik angewendet. Am Lehrstuhl für Werkstoffkunde der Technischen Universität Kaiserslautern konnte hingegen das Metall-Ultraschallschweißen von Metall/Glas-Verbunden zur industriellen Reife entwickelt werden. Diese Kompetenz wird nun innerhalb des DFG-Schwerpunktprogramms 1123 "Textiler Leichtbau" genutzt, um die Metall-Ultraschallschweißtechnik auch beim Fügen von Verbundwerkstoffen nutzbar zu machen. So ermöglicht das Metall-Ultraschallschweißverfahren die direkte Ankopplung von metallischen Konstruktionselementen an die Glasfasern und somit an die lasttragende Komponente der Verbundwerkstoffe. Bei den Untersuchungen werden dabei die Glasfasern sowohl in konsolidierter Form als auch als textiles Halbzeug betrachtet. So wurde konsolidiertes PA-12/E-Glas-Organoblech mit AlMg3 verschweißt. Die ermittelten Zugscherfestigkeiten von über 20 MPa für das Metall-Ultraschallpunktschweißverfahren liegen im Bereich hochwertiger Klebverbindungen. Bei Fügungen durch Anwendung der Kunststoff-Ultraschallpunktschweißtechnik ergeben sich mit maximal 12 MPa deutlich geringere Werte.

Aus fertigungstechnischer Sicht kann es ferner zweckmäßig sein, metallische Halteelemente vor der Konsolidierung des Verbundwerkstoffs direkt an die Faserverstärkung anzukoppeln. Die Realisierung derartiger Verbindungen durch das Metall-Ultraschallschweißverfahren stellt eine besondere Herausforderung dar, da eine Möglichkeit gefunden werden muss, eine für die Bindungsbildung ausreichende Relativbewegung zwischen der metallischen Komponente und den nur lose gebundenen Glasfasern herzustellen, ohne dass schädigende Biegebeanspruchungen in die Glasfasern eingeleitet werden. Daher wurde eine Einspannung entwickelt, die die Fasern während des Schweißvorgangs unter Zugspannungen hält und eine über die Fügefläche gleichmäßige Schweißenergieeinbringung gewährleistet, so dass erstmals durch Anwendung



des Metall-Ultraschallschweißverfahrens Glasfasern mit metallischen Fügepartnern verbunden werden konnten.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die bisherige finanzielle Unterstützung des Projektes im SPP 1123

#### Untersuchungen an faserverstärkten Gläsern

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

Ziel der Untersuchungen ist es, eine Aussage über das tribologische Verhalten faserverstärkter Gläsern zu erhalten. Die Komposite bestehen aus einer Glasmatrix (ca. 50 Gew. %), Kurzfasern (ca. 20 Gew. %) und Füllstoffen (ca. 30 Gew. %). Vor allem der Einfluss von Füllstoffen und Faserlängen steht dabei im Focus. Die Probenrohlinge werden mit unterschiedlichen Zusammensetzungen im GHI hergestellt und mithilfe einer uniaxialen Heißpresse bei Temperaturen bis 1200 °C und Maximaldrucken von max. 100 kbar verdichtet. Die Probengröße kann bis zu 150 mm x 150 mm betragen. Runde Geometrien mit Kern sind ebenfalls möglich. Die Proben werden auf einem Tribometer nach vorgegebenen Programmen getestet. Vor und nach den Tribometertests erfolgt eine Charakterisierung der Komposite mit REM und EDX.

#### Gemengeschmelze

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

Der Gemengeschmelzprozess ist von entscheidender Bedeutung für den gesamten Glasschmelzprozess. In kurzer Zeit ist ein hoher Wärmeumsatz gefordert. Nur eine höhere Abschmelzrate bei gleicher – oder verbesserter Qualität des Endproduktes können zu einer Verbesserung des Gemengeschmelzprozesses führen.

Seit mehreren Jahrzehnten wurden zahlreichen Arbeiten im Bereich der Gemengeschmelze durchgeführt und haben viele Erkenntnisse zu diesen komplexen physikalischen und chemischen Prozess beigetragen.

Im Lauf eines HVG/AiF-Forschungsvorhabens wurden am Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe des Instituts für Gesteinshüttenkunde neuartige unkonventionelle Methoden zur Untersuchung des Schmelzverhaltens von Gemengen entwickelt und eingesetzt. Für eine umfassende Charakterisierung des Gemengeschmelz-

prozesses ist die Verknüpfungen zwischen lokalen und weiträumigen Vorgängen von größter Bedeutung. In Ergänzung zu Messungen im 200-g-Versuch wurde im Institut einen Ofen entwickelt und gebaut für einen Probenaufnahme bis 10 kg. In diesem Maßstab werden 5 kg Gemenge auf eine bei 1250 °C vorgeschmolzene Scherbenschmelze (7 kg) aufgelegt und unter einer 1450 °C heißen Strahlungsquelle (SiC-Heizelemente) gezielt aufgeschmolzen. Die verschiedenen Sensoren (Thermoelemente, elektrische Leitfähigkeit- und Temperaturleitfähigkeitssonde) sind über die gesamte Höhe des Gemenge Teppichs positioniert und erfassen online das Aufschmelzverhalten des Gemenges. Als neuer Zusatz kommt jetzt einen Strahlungsflussmeter zum Einsatz, das den Wärmefluss zum- und den Wärmefluss aus dem Gemenge messen kann.

Im Lauf des AiF-Projektes sind die Sensoren von den 200-g-maßstab auf 10-kg-Maßstab erfolgreich übertragen worden und es wurden damit erfolgreich Messungen an Weiß- und Braunglasgemengen durchgeführt.

Diese neuartige experimentelle Einrichtung lieferten neue Erkenntnisse hinsichtlich der Wasser- und Scherbengehalte, Scherbensorten, Korngröße und Farbe. Die Untersuchungen bieten neue Ansätze zur Steuerung und Optimierung von technischen Schmelzen.

Ein unmittelbarer Nutzen des AiF Projekts sind neue Erkenntnisse über den Einfluss von Wasser, Scherben, Glasfarbe und Schichtdicke bei scherbenreichen Hohlglasgemengen. Insbesondere beim Einsatz von Scherben ist auf eine sensible Abstimmung des Gemengewassers und der Gemengeschichtdicke zu achten.

Ein mittelbarer Nutzen erwächst der mathematischen Modellierung als moderne Basis für Konstruktion, Auslegung und Führung von Wannen. Messwerte zum Einschmelzverhalten können geschätzte Parameter ersetzen. Derzeit werden in Gemengen die thermischen Leitfähigkeiten und deren Änderungen gemessen, die bei beim Einschmelzen auftreten.

Ein abrufbarer Nutzen: Auswirkungen von Gemengeänderungen können im direkten Vergleich zu bekannten Gemengen dargestellt werden. So ließen sich klare Unterschiede zwischen pelletierten Gemengen und mit verschiedenen Komponenten vorkonfektionierten Gemengen beschreiben und auswerten.

## A.8 Sonstiges

### Geschäumtes Email auf Stahlsubstraten

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas  
Prof. Dr. J. DEUBENER

Emaillierte Produkte sind für den Verbraucher umweltfreundliche Materialien, da sie nur aus Metallen und oxidischen Bestandteilen bestehen. Bei dem Verbundwerkstoff schützt die oxidische Glasschicht, das Email, das korrosionsempfindliche Metall und führt zu einer glatten, ästhetischen, leicht zu reinigenden und hygienischen Oberfläche. Email weist sehr gute mechanische, chemische, optische und thermische Eigenschaften auf.

Zusätzlich zu den konventionellen Vorteilen sollen entgegen dem bisherigen Trend zur Minimierung der Dicke einer kompakten Emailschiicht neue Eigenschaften von Emailüberzügen entwickelt werden, nämlich leichte Dickschichtemails mit einem hohen Anteil an geschlossenen Poren. Diese Schaumemails sollen zusätzlich zu den o.g. konventionellen Vorteilen von Email, Wärme-, Schall- und Vibrationsdämmeigenschaften aufweisen.

Insbesondere die Widerstandsfähigkeit der anorganischen, umweltfreundlichen Wärmedämmschichten gegenüber Brand prädestiniert sie als Dämmmaterial sowohl in der Architektur als auch im Anlagenbau. Gegenüber herkömmlichen Dämmschichten mit ihrer begrenzten Lebensdauer und ihrer Feuchte- und Brandempfindlichkeit würden geschäumte Emailschiichten eine wesentlich höhere Lebensdauer aufweisen und unempfindlich gegen Nässe und Brand sein.

### Herstellung von nichtsilicatischen Oxidgläsern mittels Sol-Gel-Verfahren und kernmagnetische Verfolgung von Kinetik und Strukturbildung von der molekularen Lösung bis zum Material

Institut für Nichtmetallische Werkstoffe der TU Clausthal, Professur für Glas  
Prof. Dr. J. DEUBENER

Während die Sol-Gel-Technik zur Herstellung von Silicatgläsern heute fest etabliert ist, steckt sie für nichtsilicatische Glassysteme noch in den Anfängen. Die Glassysteme  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  sind aufgrund ihrer hohen mechanischen und

thermischen Stabilität, ihrer dielektrischen Eigenschaften sowie ihrer katalytischen Funktion von großem materialwissenschaftlichen Interesse.

Ziel dieses Projektes ist es, nichtsilicatische Gläser der Systeme  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  über den Sol-Gel-Prozess herzustellen und deren Strukturentwicklung und Kinetik der Umwandlung vom Molekül zum Material an Hand von Flüssigkeits- und Festkörper-NMR-Methoden zu verfolgen. Dazu ist es erforderlich, die unterschiedlichen Ausgangsstoffe für die ausgewählten Oxide in den verschiedenen Hydrolyse- und Kondensationsstadien durch  $^{11}\text{B}$ -,  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie zu untersuchen. In beiden genannten Systemen ist die Glasbildung durch Schmelzen in einem weiten Bereich bereits nachgewiesen, und es liegen Kenntnisse über mittels NMR-Spektroskopie festgestellte Struktureinheiten vor. Zusätzlich zur Synthese von kompaktem Probenmaterial und deren Charakterisierung anhand von NMR-Methoden wurden Schichten auf unterschiedliche Substrate aufgebracht und durch SNMS und AFM untersucht, um Aussagen über Zusammensetzung und Homogenität zu erhalten. In weiterführenden Arbeiten soll ein Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften, wie zum Beispiel mechanische und thermische Stabilität sowie dielektrische und optische Eigenschaften, hergestellt werden. Dafür soll insbesondere auch der Einfluss des Syntheseweges auf die Struktur und Eigenschaften der Materialien untersucht und zur Optimierung desselben herangezogen werden.

### Entwicklung von kristallisierenden Glasloten für planare Hochtemperatur-Brennstoffzellen

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

Glas- und Glaskeramiklote wurden für planare Hochtemperatur-Brennstoffzellen entwickelt. Die Anforderung an das Glaslot war: hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient ( $11.0-13.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), hoher elektrischer Widerstand (mehr als  $2 \text{ k}\Omega/\text{cm}^2$ ), gute thermochemikalische Kompatibilität mit den übrigen Werkstoffen der Brennstoffzelle und Langzeitstabilität in  $\text{H}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ - Atmosphäre bei  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  für mehr als 40,000 Stunden. Als Ergebnisse werden der kristalline Phasenbestand, der Benetzungswinkel, die Fügeigenschaften, das Gefüge, die Reaktionsmechanismen in der Zwischenschicht, sowie die Langzeitstabilität des thermischen Ausdehnungskoeffizienten, des Mineralphasenbestandes, der Haftung und der Stabilität gegen Verdampfung diskutiert. Die Zusammensetzung der Gläser wurden anhand der konstitutionellen Komponenten berechnet. Gläser aus dem System  $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (B-C-A-S) haben einen höheren thermi-

sche Ausdehnungskoeffizient als Gläser aus dem System  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Nach einer systematischen Untersuchungen des gesamten  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ -Systems und der daraus folgenden Optimierung der Fügeigenschaften durch Zusatz weiterer Oxide wurde das Glas S25 als Optimum gefunden. Langzeitversuche zeigten für die Fügung mit diesem Glas sehr gute Haftung, wenig Masseverlust und gute Gasdichtigkeit. Beobachtungen im Erhitzungsmikroskop, mit DTA, und Untersuchungen des Gefüges der Reaktionschicht zeigen, dass das Glas für gute Haftung niedrige Viskosität, niedrige Oberflächenspannung und langsame Kristallisationsgeschwindigkeit braucht. Die Verzahnung zwischen Glaslot und Chromstahl unter Fügebedingungen in stark reduzierender Atmosphäre wurde erreicht.

In Ergänzung zu dem Fügen der Hochtemperatur Brennstoffzelle hat das Institut sein Arbeitsgebiet um Beschichtungen erweitert. Es umfasst den ganzen Bereich von rein glasbasierten Schichten über Metall-Glas Schichten bis zu Metallschichten. Sie bieten neue Möglichkeiten Oberflächen von Metallen oder Keramiken gezielt in Ihren Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit, Wärmeleitfähigkeit oder Widerstand zu verändern.

### Säurelösliche Gießkerne aus Glas

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

Das Vorhaben ist eine Teilaufgabe des INNORegio-Leitprojekts "Rapid Prototyping" - Entwicklung einer SchmelzKernTechnologie (SKT) zur Fertigung von Prototypen, Vor-, Klein- und Großserien für Produkte mit komplizierten Innengeometrien aus Kunststoff und Metall und beinhaltet die Entwicklung eines Glases als Werkstoff für in Säure lösliche Gießkerne. Der bisher geringe Einsatz der Schmelzkerntechnologie hat seine Ursache u. a. darin, dass es kaum geeignete Werkstoffe für die Kerne gibt, die sich nach der Formgebung des geometrisch komplizierten, hohlen Fertigerzeugnisses leicht daraus entfernen lassen. Das Fertigerzeugnis soll aus Kunststoff oder Metall bestehen. Besonders im letzteren Fall liegen die Gießtemperaturen so hoch, dass schmelzende Wachskerne unter Beachtung der filigranen Formen des Erzeugnisses die Forderungen nicht erfüllen. Niedrig schmelzende Legierungen als Kernmaterial sind teuer, ggf. toxisch und vor allem schwer zu recyceln. Deshalb sind Kerne aus leichtlöslichem Glas eine Alternative. Ihre chemische Zusammensetzung unterscheidet sich deutlich von herkömmlichen silicatischen, chemisch hoch beständigen Gläsern. Die Entwicklung der Gläser erfolgte unter folgenden Gesichtspunkten:

- Die Transformationstemperatur liegt oberhalb der für die Formgebung der zu produzierenden Erzeugnisse erforderlichen Temperatur.
- Die Gläser sind während des Formgebungsvorganges ausreichend mechanisch und thermo-schockstabil.
- Bei der Herstellung des Kerns treten nur kalkulierbare Geometrieänderungen auf.
- Die Herstellung des Kerns kann mit vertretbarem Aufwand erfolgen.
- Der Kern lässt sich vollständig und ohne Einfluss auf das Erzeugnis herauslösen.

Das Ziel der Forschungstätigkeit war, die besseren mechanischen Eigenschaften sowie die deutlich erhöhte Temperaturbeständigkeit von Gläsern gegenüber von Wachsen sowie Zinn/Bismut-Legierungen auszunutzen, so dass sich größere Anwendungsmöglichkeiten in der Formgebung und in der Materialauswahl ergeben.

Für den Kunststoffspritzguss wurde ein Natriumboratglas und für den Metallguss ein Bariumborosilicatglas entwickelt, die beide in Essigsäure löslich sind und die Anforderungen an Gießkerne erfüllen. Der Test erfolgte bei den Anwendern.

Die Glaszusammensetzungen wurden patentrechtlich geschützt.

### Produktentwicklung zur Serienbeschichtung von Bauteilen aus Edelstahl mit einer glasartigen Schicht

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

Glasartige Beschichtungen auf Edelstahl bieten dem Anwender verschiedene Vorteile. Sie erhöhen die Kratzfestigkeit der Edelstahloberfläche, bieten einen Hochtemperaturanlaufschutz (1000 h bei 400 °C) und Korrosionsschutz gegen sauren Angriff. Außerdem verringern sie die Anfälligkeit der Edelstahloberfläche gegen Fingerabdrücke in sehr hohem Maße.

Es wurde ein Verfahren zur Beschichtung von flachen Bauteilen aus Edelstahl entwickelt, mit dem es möglich ist, bis zu 30 000 Teile wöchentlich in sehr hoher Qualität zu veredeln. Dazu wurde die Solherstellung qualitätsgesichert auf den 100 l-Maßstab aufskaliert, wobei die Prozesszeit von ca. 48 h im Labor auf 4 h reduziert werden konnte. Zur Beschichtung wurde ein Verfahren über die Flachspritstechnologie mit optischer

Schichtdickenkontrolle (4 µm) erarbeitet. Schließlich wurden verschiedene thermische Verdichtungsverfahren in Hochtemperaturkammeröfen bei 500 ° C entwickelt, mit denen unterschiedliche optische Eigenschaften (Farbe) defektfrei bei gleichzeitig sehr guter Kratzfestigkeit und Langzeitbeständigkeit realisiert wurden. Es wurden bisher ca. 500 000 Teile beschichtet. Die interne Ausschussrate konnte auf etwa 1 % gesenkt werden.

In der Zukunft soll das Verfahren auf Edelstahlsubstrate mit noch komplizierterer Geometrie erweitert werden.

### Zur Entwicklung von Kratzfestbeschichtungen auf Kunststofffolien

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

Kunststofffolien mit brechzahlangepassten Kratzfestbeschichtungen werden z. B. für Displayanwendungen oder als Laminierfolien für Glas im Architektur und Schienenfahrzeugbereich (Vandalismusfolien) benötigt. Aus dem Stand der Technik bekannte Folienbeschichtungen mit Bleistifthärten von 3-4 H haben für bestimmte Anwendungen eine zu hohe Lichtstreuung (1-3 %).

Daher wurden Nanokompositbeschichtungen, die am INM für andere Anwendungsfälle (z. B. Kunststoffbrillengläser) entwickelt worden waren, an die Anforderungen eines kontinuierlichen Folienbeschichtungsverfahrens (roll-to-roll-process) angepasst. Das Problem dabei besteht zum einen darin, dass im Beschichtungssol ein Flammpunkt  $\geq 21$  ° C eingestellt werden muss, was durch den Zusatz hochsiedender Lösemittel relativ einfach gelöst werden konnte. Zum anderen muss eine vollständige Trocknung und Aushärtung der Beschichtung im Ofen der Folienbeschichtungsanlage (Länge 2 m) innerhalb von 2 Minuten erzielt werden. Dies entspricht einer Bandgeschwindigkeit von 1 m/min, was für eine Pilotanlage mit vergleichsweise kurzer Ofenstrecke angemessen ist. Diese Aufgabe konnte durch Verwendung von hoch reaktiven Nanopartikeln im Beschichtungssol erhalten werden.

Es wurden brechzahlangepasste Kratzfestschichten mit einer Bleistifthärte von 4 H, sehr geringem Streulichtverlust (0.3 %) und sehr guter Haftung erhalten. Die Klimabeständigkeit dieser Beschichtungen ist ebenfalls ausgezeichnet. Auch nach Auslagerung in feucht-warmem Klima (60° C, 95 % r. h.) für mehr als 370 h (die Tests sind nicht abgeschlossen) kann keine Verringerung der Kratzfestigkeit festgestellt werden.

## Zur Entwicklung von Nanokompositen als Lichtmanagementfolien für Displayanwendungen

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

In den Displays von Handys, PAM's und PALM's sowie möglicherweise auch von Laptops werden sogenannte Lichtmanagementfolien benötigt. Sie ermöglichen z. B., die Ausleuchtung eines Displays mit seitlicher Lichtquelle zu verbessern oder den Tageslichtanteil besser auszunutzen. Eine andere Anwendungsmöglichkeit besteht darin, das Blickfeld eines Displays auf einen relativ schmalen Winkelbereich einzuschränken, z. B. für Displays von Bankautomaten.

Im Stand der Technik werden neben geprägten optischen Mikrostrukturen auch Volumen-Phasen-Hologrammstrukturen verwendet, die über die Belichtung von Photopolymerfilmen hergestellt werden können. Neben verfahrenstechnischen Nachteilen besitzen diese Materialien eine für die Anwendung oft nicht ausreichende Langzeitbeständigkeit.

Die Arbeiten des Vorjahres zur Produktentwicklung der optischen Nanokompositfolien wurden fortgesetzt. Dabei werden  $ZrO_2$  -Nanopartikel mit photopolymerisierbaren Liganden in einer Polymer-Silan-Matrix zur Erzeugung von lokalen Brechzahlunterschieden über ein spezielles UV-Belichtungsverfahren eingesetzt. Die Werkstoffherstellung wurde vollständig qualitätsgesichert in den 100 l-Maßstab aufskaliert. Dazu wurden insgesamt 1.8 t des Nanokompositmaterials mit sehr guter Reproduzierbarkeit hergestellt. Die Beschichtungs-, Verarbeitungs- und Belichtungstechnik wurde mit Hilfe einer modifizierten Pilot-Folienbeschichtungsanlage, die auf 0.60 m Breite unter Reinraumbedingungen arbeitet, so weit entwickelt, dass defektfreie Lichtmanagementfolien im Pilotmaßstab hergestellt werden konnten, die sämtliche Spezifikationen des ostasiatischen Endkunden erfüllen.

Künftige Arbeiten zielen darauf, die Technologie weiter zu verbessern und neue Lichtmanagementfolien mit kundenspezifischen optischen Eigenschaften zu generieren.



## Kleben von Glas

Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung gGmbH

Prof. Dr. G. KÖHLER

Die Entwicklung vieler technisch anspruchsvoller Produkte wäre ohne die Klebetechnik kaum noch vorstellbar. Dabei erfordert diese einen ganzheitlichen Überblick über die vielfältigen Einflussfaktoren, die eine Klebeverbindung beeinflussen (Kleben als Fertigungssystem). Eine besondere Herausforderung für die Klebetechnik ist der Werkstoff Glas. Die Komplexität der Struktur – Eigenschaftsbeziehungen der Glasoberfläche und der besondere Einfluss der Vorgeschichte (Herstellungsprozess, Zusammensetzung, mechanische und chemisch-physikalische Vorbehandlung) auf die Glaseigenschaften erschweren die Verallgemeinerung und die Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Anwendungsfälle.

Kleben findet gerade in der glasverarbeitenden Industrie wegen der ästhetischen und optischen Eigenschaften eine weite Verbreitung. Das Herstellen optischer Geräte wäre ohne die Klebetechnik nicht denkbar. Weitere Beispiele sind das Herstellen von Verbundglasscheiben, Mehrscheibensicherheitsglas, Kleben von Autoscheiben und das Kleben im Schienenfahrzeugbau. Anwendungen in der Schmuckindustrie in der Möbelbranche und im Badbereich nehmen weiter zu. Dafür wurden von der Klebstoffindustrie neue Klebstoffe mit verbesserten Eigenschaften in Bezug auf ihre industrielle Handhabbarkeit (kontinuierliche Produktion, UV- und lichthärtend), Vergilbung, Temperatur- und Feuchtigkeitsbeständigkeiten und Festigkeiten entwickelt. Je breiter die Palette der Klebstoffe, um so schwieriger wird es die richtige Auswahl und die optimale Vorbehandlungsmethode für den jeweiligen Anwendungsfall zu ermitteln. Deshalb bedarf es zur Nutzung der Vorteile der Klebetechnik für jedes Produkt von der Produktplanung über die Qualitätssicherung bis zur Mitarbeiterqualifizierung einer sachgerechten Umsetzung.

## Untersuchungen an Schlackengläsern

Institut für Werkstoffwissenschaft – Anorganisch Nichtmetallische Werkstoffe,

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Prof. Dr.-Ing. H. ROGGENDORF

Schlackengläser sind Calciumalumosilicatgläser, die herstellungsbedingt weitere Nebenbestandteile (z. B. MgO) gelöst enthalten. Ihren Einsatz finden Schlackengläser

aufgrund ihrer latent hydraulischen Eigenschaften als gemahlener Hüttensand, der als Zusatz zu Portlandzement verwendet werden kann. Beim Abbinden des Hüttensandes lösen sich die Gläser auf. Art und Kinetik dieser Abbinde- oder Korrosionsreaktionen sollen an kompakten Proben untersucht werden. Erste Vorarbeiten dienen zur Charakterisierung der Gläser und zur Herstellung kompakter nichtkristallisierter Proben aus industriellen Schlacken.

### Trocknen von Natriumsilicatlösungen

Institut für Werkstoffwissenschaft – Anorganisch Nichtmetallische Werkstoffe,  
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 entstehen feste röntgenamorphe Materialien, die noch beträchtliche H<sub>2</sub>O-Gehalte haben. Die Struktur der Materialien ist von ihrem Wassergehalt abhängig. Beim Erhitzen der Materialien lassen sich strukturelle Übergänge von Kolloidglas zum Gel und zum Sol nachweisen.

Aktuelle Untersuchungen befassen sich mit folgenden Themen: Modifizierung der Ausgangsmaterialien durch pyrogene Kieselsäure, Verwendung von Wassergläsern, die durch Dispersion pyrogener Kieselsäure NaOH erzeugt wurden, Einfluss der Trocknungsbedingungen auf Struktur und Eigenschaften der amorphen Trocknungsprodukte, weitergehende strukturelle Charakterisierung, z. B. mit atmosphärischer Rasterelektronenmikroskopie und Struktur der beim Erhitzen gebildeten Schäume.

### Bericht über die Arbeiten des Labors für Sol-Gel-Technik

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

Das Labor für Sol-Gel Technik wurde von Prof. Dr. Ferdinand Trier an der Fachhochschule München als Drittmittellabor aufgebaut. Dieses Labor befasst sich mit anwendungsorientierter Auftragsentwicklung von Sol-Gel-Schichten, besonders von anorganisch/organischen Hybridschichten. Die Entwicklung umfasst die Rezepturentwicklung des Beschichtungsmaterials sowie die damit verbundene Applikationstechnik im Kun-

denauftrag. Die Finanzierung des Labors erfolgt ausschließlich über Drittmittel. Der Schwerpunkt der Entwicklungstätigkeit lag auf der Entwicklung von Sol-Gel-Beschichtungsmaterialien für Glas- und Metalloberflächen für dekorative Anwendungen und als Korrosionsschutz. Derartige Schichten werden zur Dekoration von Hohl- und Flachglas, sowie zum Korrosionsschutz von Metallen eingesetzt. Schwerpunktmäßig wurde an der Entwicklung von Sol-Gel-Farben, die mit Airbrush- und Ink-Jet-Verfahren zu verarbeiten sind, gearbeitet. Im Jahr 2003 wurden folgende Entwicklungen durchgeführt:

1. Optimierung der Ormoglass- und Ormosolfarben in Bezug auf Auslaugbeständigkeit.
2. Entwicklung der Ormojetfarben. Dies ist ein spezieller, transparenter 4-Farb-Satz zum Verarbeiten auf digital angesteuerten Airbrush-Anlagen. Damit können Bilder z. B. auf Flachglas direkt gedruckt werden. Großformate bis 2,5 m x 6 m sind möglich. Ergänzend zur 4-Farbsatz-Entwicklung von Ormojetfarben in weiß, matt und Metallic-effekten.

#### Arbeiten am Institut für Silikattechnik

Institut für Silikattechnik, TU Bergakademie Freiberg  
Prof. Dr. H. HESSENKEMPER

Bei den technologisch orientierten Fragestellungen lag der Schwerpunkt im letzten Jahr auf zwei Hauptfeldern. Zum einen wurde ein Großprojekt weiter geführt, bei dem die Herstellung hochwertiger Produkte aus der Verglasung mineralischer Reststoffe im Vordergrund stand. Innerhalb dieses Projektes wurden im Jahr 2003 die ersten Produktionsversuche mittels eines halbindustriellen Schmelzaggregates und der Formgebung mit einer Walztechnologie erfolgreich durchgeführt. Im Jahre 2003 beschäftigte sich das Institut hauptsächlich mit der Frage der Oberflächenveredelung von Gläsern, wesentliche erste Ergebnisse wurden auf der Jahrestagung der DGG in Leipzig vorgestellt. Bisher konnten signifikante Verbesserungen in allen Massenglasbereichen von Floatglas, Röhrenglas und Bleikristallgläsern erreicht werden, wobei sich die Verbesserung insbesondere in den mechanischen und chemischen Eigenschaften der Gläser niederschlägt. Diese sehr einfach umsetzbare Veredelung in der Massenglasindustrie kurz nach dem Formgebungsprozess ermöglicht wirtschaftliche Potentiale auch im Bereich von Schmelzveränderungen. Die Eigenschaftsverbesserung konnte auch für Emails und Glasuren in ähnlicher Größenordnung nachgewiesen werden. Es deutet sich hier die Entwicklung und Einführung einer Technologie an, die erhebliche Auswirkungen auf die bisherigen Produktionsprozesse hat.

