

# TÄTIGKEITSBERICHT 2004



für das 84. 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>13</b>
2.1	Mitgliederversammlung	13
2.2	Sitzungen des Vorstandes der HVG	14
2.3	Sitzung des Beirates der HVG	14
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	DGG/HVG-Symposium	16
3.2	HVG-Fortbildungskurs	16
3.3	ICG Advanced Course	18
3.4	HVG-Stand auf der glasstec 2004	19
3.5	HVG-Stand auf dem 11. Innovationstag	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	Umweltschutz	28
5.2	Glastechnologie	30
<b>6.</b>	<b>Beratungstätigkeit und Mitarbeit in Ausschüssen</b>	<b>31</b>
6.1	Arbeiten in übergeordneten Organisationen	31
6.2	Umweltschutz	32
6.3	Glastechnologie	33
<b>7.</b>	<b>Eigene Forschungsvorhaben</b>	<b>37</b>
7.1	Über die AiF geförderte Forschungsvorhaben	37
7.2	Eigenfinanzierte Forschung	41
7.3	Forschungsplanung	44

<b>8.</b>	<b>Forschungsförderung</b>	<b>48</b>
8.1	Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau	48
8.2	Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle	51
<b>A.</b>	<b>Anhang: Weitere Forschungstätigkeit auf dem Glassektor</b>	<b>56</b>
A.1	Rohstoffe, Glasschmelze und Glasofenbau	56
A.2	Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle	63
A.3	Physikalische und chemische Eigenschaften von Gläsern	69
A.4	Charakterisierung und Veränderungen von Glasoberflächen	78
A.5	Beschichtungen	83
A.6	Glaskeramik	99
A.7	Verbundwerkstoffe/Werkstoffverbunde	103
A.8	Sonstiges	107

## VORWORT

Mit Ablauf des Jahres 2003 ging Prof. H. A. Schaeffer als langjähriger Geschäftsführer der HVG in den Ruhestand. Für 2004 liegt nun der erste Tätigkeitsbericht unter neuer Geschäftsleitung vor. Nach wie vor bilden öffentlich geförderte und eigenfinanzierte Forschungsvorhaben auf der einen und Untersuchungen und Messaufgaben im Auftrag der Glasindustrie auf der anderen Seite die tragenden Säulen der Tätigkeit der HVG. Durch diese enge personelle Verzahnung von Dienstleistung und Forschung ist gewährleistet, dass die langjährigen Erfahrungen aus der Forschungsarbeit in die betriebliche Praxis einfließen wie auch umgekehrt die industrielle Messtätigkeit der HVG eine wichtige Voraussetzung ist, um Forschungsvorhaben praxisnah zu konzipieren.

Eine besondere Stellung nimmt die vorwettbewerbliche industrielle Gemeinschaftsforschung, die mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) gefördert wird, in der HVG-Tätigkeit ein. Hierbei 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 HVG-Messtätigkeit umfasst den gesamten Bereich industrieller Glasproduktion. Ein Schwerpunkt dabei sind die Emissionsmessungen und Kalibriermessungen von kontinuierlich arbeitenden Emissionsmessgeräten. Auch der Einsatz eines Ofenperiskops zur Inspektion des Glasschmelzofenraums und Beobachtungen von Verbrennungsflammen werden regelmäßig nachgefragt. Ein zunehmendes Interesse ist im vergangenen Jahr am Einsatz eines elektrochemischen Schwefelsensors für den kontinuierlichen Einsatz in der Glasschmelze, der in mehreren HVG/AiF-Forschungsvorhaben bis zur Industriereife entwickelt worden ist, zu verzeichnen gewesen.

Die Mitarbeiter der HVG sind in vielfältiger Weise in die Gremien- und Ausschussarbeit nationaler und internationaler Gesellschaften und Verbände eingebunden. Häufig sind sie die ersten Ansprechpartner für Fragen zu den Themenkreisen Umweltschutz, Energieeinsparung und Glastechnologie. Darüber hinaus führt die HVG regelmäßig mit dem HVG-Kolloquium und dem HVG-Fortbildungskurs in der Glasindustrie und der Zulieferindustrie weithin beachtete Informations- und Weiterbildungsveranstaltungen durch.

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

Ulrich Roger

Offenbach am Main im April 2005

## VORSTAND

- Vorsitzender: Dr. U. UNGEHEUER,  
Schott AG, Mainz
- Schatzmeister: Dipl.-Kfm. A. FISCHER,  
früher Schott-Rohrglas GmbH, Mitterteich
- Mitglieder: Dipl.-Ing. (FH) H. J. MODER,  
Saint-Gobain Oberland AG, Bad Wurzach  
Dr. J. BRETSCHNEIDER,  
Pilkington Deutschland AG, Weiherhammer  
(bis 8.6.2004)  
Dr. N. WRUK,  
Pilkington Deutschland AG, Gelsenkirchen  
(seit 8.6.2004)  
Dipl.-Ing. B. BÜRKEL,  
Gerresheimer/Spessart Glas GmbH, Lohr

## BEIRAT

- Dr. J. BRETSCHNEIDER,  
Weiherhammer (seit 8.6.2004)  
R. DENNO, St. Helens (bis 8.6.2004)  
Dipl.-Ing. R. FISCHER,  
Thalheim (seit 8.6.2004)  
Dr. A. KASPER, Herzogenrath  
Dr. A. KATZSCHMANN, Speyer  
Dr. P. KELLER,  
Mitterteich (bis 8.6.2004)  
Dipl.-Ing. J. KNAUER, Neuss  
Dr. E. LECOMTE,  
Aubervilliers (seit 8.6.2004)  
Dr. M. LINDIG, Lohr (seit 8.6.2004)  
Dipl.-Ing. W. LINZ, Mainz  
Dipl.-Ing. K. LUDWIG,  
Obernkirchen (seit 8.6.2004)
- Dipl.-Ing. W. MEYER, Jena  
Ing. W. MOSLER, Kremsmünster  
Dipl.-Ing. D. PÖRTNER,  
Erkelenz (bis 8.6.2004)  
Dr. R. RECHE,  
Rinteln (bis 31.12.2003)  
Dipl.-Phys. S. ROSNER,  
Mitterteich (seit 8.6.2004)  
Dr.-Ing. W. SCHAEFER-ROLFFS,  
Essen  
Dipl.-Ing. A. STIRN,  
Thalheim (bis 8.6.2004)  
Dr. R. ZINTL, Mainz  
Dr. K. ZIRKELBACH, Augsburg

## **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  
Internet: <http://www.hvg-dgg.de>

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

Technische                      Dipl.-Ing. J. BAUER  
Mitarbeiter:                      Dipl.-Ing.(FH) P. BAUMANN  
   Dipl.-Ing. G. BERGMANN (seit 1.2.2005)  
   Dipl.-Ing. B. FLEISCHMANN  
   Dipl.-Ing.(FH) K.-H. GITZHOFER  
   Dipl.-Ing. U. KIRCHER (bis 30.9.2004)  
   Dr.-Ing. H. MÜLLER-SIMON  
   Dipl.-Ing.(FH) U. PETERMANN  
   Dipl.-Ing.(FH) F. RÜHL  
   Chemielaborantin S. SCHNEIDER  
   Techn. H. WITT



## **VERZEICHNIS DER MITGLIEDSHÜTTEN DER HVG**

(Stand 31. März 2005)

### **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\*

Dr. C. Otto Feuerfest GmbH, Bochum\*

Dr. Genthe GmbH & Co., Goslar

DTEC Engineering & Consulting GmbH, Gelsenkirchen\*

Emhart Glass GmbH, Neuss\*

E.ON Ruhrgas AG, Essen\*

Gerresheimer Glas AG, Düsseldorf

Glasfabrik Lamberts GmbH & Co. KG, Wunsiedel

Glashütte Limburg Gantenbrink GmbH & Co. KG, Limburg

Glashüttentechnik Grob GmbH & Co. KG, Gemünden\*

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

P-D refractories Lito GmbH DYKO GLASS, Düsseldorf\*

Pilkington Deutschland AG, Gelsenkirchen

RC Ritzenhoff Cristal AG, Marsberg

Retorte Ulrich Scharrer GmbH, Röthenbach/Pegnitz\*

Rexam Glass Germany GmbH, Nienburg

RHI Glas GmbH, Wiesbaden\*

Saint-Gobain Glass Deutschland GmbH, Aachen

Saint-Gobain Sefpro, Köln\*

Schott AG, Mainz

Schuller GmbH, Wertheim

Solvay Barium Strontium GmbH, Hannover\*

STG Software & Technologie Glas GmbH, Cottbus\*

Technische Glaswerke Ilmenau GmbH, Ilmenau

URSA International GmbH, Neu-Isenburg

VETROPACK Holding AG, Bülach

Weck Glaswerk GmbH, Bonn

Woellner GmbH & Co. KG, Ludwigshafen

Zippe Industrieanlagen GmbH, Wertheim\*

\* assoziierte Mitglieder

**b) Zweigwerke und Tochterunternehmen**

Bauglasindustrie GmbH, Schmelz

EME Maschinenfabrik, Erkelenz

Heye Glas GmbH, Werk Germersheim, Germersheim

Horn Bau und Service GmbH, Plößberg

Horn Glasanlagen GmbH, Plößberg

Horn Thermoprocess Machinery GmbH, Plößberg

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

RHI Refractories Spaeter GmbH, Mühlheim-Kärlich

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 Lüz, Lüz

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 AG, Standort Bad Gandersheim, Bad Gandersheim

Schott AG, Standort Grünenplan, Grünenplan

Schott Jenaer Glas GmbH, Jena

Schott Medica GmbH, Wertheim

Schott-Rohrglas GmbH, Mitterteich

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

Wisthoff GmbH, Essen

## **1. INTERNA**

Am 31. März 2005 gehörten der HVG 23 glasherstellende Mitgliedsfirmen mit 47 angeschlossenen Zweigwerken und Tochterunternehmen sowie 21 Firmen als assoziierte HVG-Mitglieder mit 5 angeschlossenen Zweigwerken an.

Im Berichtsjahr kündigten die Firmen Glaswerk Ernstthal GmbH, Ernstthal, und Staatliche Glasmanufaktur Harzkristall GmbH, Derenburg, ihre Mitgliedschaft bei der HVG. Als neue ordentliche Mitglieder traten URSA International GmbH, Neu-Isenburg, und P-D Industries GmbH, Freital, der HVG bei. Als neues assoziiertes Mitglied konnte die Firma DTEC Engineering & Consulting GmbH, Gelsenkirchen, gewonnen werden.

Anlässlich der Mitgliederversammlung am 8. Juni 2004 in Nürnberg wurde Herr Dr. N. Wruk (Pilkington Deutschland AG) für Herrn Dr. Bretschneider, der auf eigenen Wunsch aus dem Vorstand ausgeschieden ist, neu in den Vorstand gewählt. Die Herren Dr. Katzschmann, Knauer, Meyer, Mosler und Dr. Schaefer-Rolffs wurden im Beirat bestätigt. Die Wahlperioden der Herren Dr. Keller und Pörtner liefen aus, beide standen für eine Wiederwahl nicht zur Verfügung. Ebenso schied Herr Denno auf eigenen Wunsch aus dem Beirat aus. Wegen des Austritts von BSN GLASSPACK aus der HVG schied Herr Dr. Reche ebenfalls aus dem Beirat aus. Neu in den Beirat gewählt wurden die Herren Dr. Bretschneider (Pilkington Deutschland AG), Fischer (Guardian Flachglas GmbH), Dr. M. Lindig (Nikolaus Sorg GmbH), Dr. Lecomte (Saint-Gobain Recherche), K. Ludwig (Heye Glas GmbH) und S. Rosner (Schott-Rohrglas GmbH).

Im Rahmen der Bekanntgabe als Messstelle nach §§ 26/28 BImSchG wurde die HVG aufgefordert an Ringversuchsmessungen (Gesamtstaub und Staubinhaltsstoffe) an der Emissionssimulationsanlage des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie teilzunehmen. Die Ringversuchsprüfung wurde mit Erfolg bestanden.

Bei der HVG übernahm mit dem Beginn des Berichtsjahres Dr. U. Roger die Aufgaben der Geschäftsführung, nachdem Prof. Dr. H. A. Schaeffer am 31.12.2003 nach 18 Dienstjahren als Geschäftsführer von HVG und DGG ausgeschieden war. Dr. Roger wechselte von Saint-Gobain Oberland zur HVG, wo er als Abteilungsleiter der technischen Stabsstelle mit den Schwerpunkten F&E sowie Know-how-Aktivitäten und Projektmanagement tätig war. Dr. Roger war in den vergangenen Jahren Mitglied bzw. Obmann vieler projektbegleitender Arbeitsgruppen von AiF/HVG-Forschungsvorhaben sowie Mitglied des DGG-Vorstandsrates. Seit 2001 leitete er als Vorsitzender den DGG-Fachausschuss III „Glasrohstoffe und Glasschmelze“. Am 1.10.2004 ging Dipl.-Ing. U. Kircher in den Ruhestand. Seine Aufgaben werden künftig von Dipl.-Ing. (FH) K.

Gitzhofer wahrgenommen. Um den Mitarbeiterstamm der HVG wieder zu vervollständigen, wurde zum 1.2.2005 Frau Dipl.-Ing. G. Bergmann neu eingestellt.

Bei den Computerarbeitsplätzen und dem Netzwerk der HVG war ein Generationswechsel überfällig, der im Berichtsjahr vollzogen wurde. Dabei wurde nicht nur die Hardware erneuert sondern auch Betriebssysteme und Software auf einen modernen Stand gebracht, der den Mitarbeitern für die Zukunft ein effizientes Arbeiten im Interesse der Mitgliedsfirmen ermöglichen soll. Auf der hvg-dgg-Website wurde das "Mitgliederverzeichnis Online" eingerichtet, mit dem ein wöchentlich aktualisierter Adressdatenbestand im Internet zur Verfügung gestellt wird. Dieser passwortgeschützte Bereich soll die Kommunikation innerhalb der deutschen "Glasfamilie" erleichtern und fördern.

Die beim Neubau der HVG/DGG Geschäftsstelle installierte Photovoltaikanlage funktionierte problemlos und wartungsfrei. Im Berichtsjahr lieferte die Anlage 5899 kWh, die in das öffentliche Netz eingespeist wurden.



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

### **2.1 Mitgliederversammlung**

Am 8. Juni 2004 fand unter der Leitung des Vorsitzenden des HVG-Vorstandes, Herrn Dr. U. Ungeheuer, in Nürnberg die 74. ordentliche Mitgliederversammlung der Hütten-technischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V. (HVG) statt. Im ersten Tagesordnungspunkt erstattete der Geschäftsführer der HVG, Dr. U. Roger, den Tätigkeitsbericht für das Jahr 2003. Der ausführliche Tätigkeitsbericht war allen Mitgliedern vor der Mitgliederversammlung zugeschickt worden. Dr. Roger konzentrierte sich bei seinen Ausführungen auf einen Bericht zum Ergebnisstand der Forschungsvorhaben "Untersuchungen zum Klebe- und Abriebverhalten von Formwerkstoffen für die Glas- heißverarbeitung", das am Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik in Freiburg durchgeführt wird, das HVG-eigene und inzwischen abgeschlossene Forschungsvorhaben "Minderung der Schwefelemission industrieller Glasschmelzaggregate durch Einstellen optimaler Läuterung mit einer Regelstrecke" sowie das ebenfalls von der HVG bearbeitete Forschungsvorhaben "Verbesserung des direkten Wärmeeintrags in die Glasschmelze durch Optimierung der Verbrennungsparameter bei unterschiedlichen Befeuerungsarten", das über das Programm ZUTECH gefördert wird.

Anschließend erstattete der Schatzmeister der HVG, Herr A. Fischer, den Bericht über den Jahresabschluss der HVG. Dazu wurde auf die von den Wirtschaftsprüfern Grütz-macher/Gravert/Viegener GmbH erstellte Bilanz für das Jahr 2003 verwiesen. Eine Kurzfassung des Jahresabschlusses wurde allen Mitgliedern vor der Mitgliederver-sammlung zugeschickt. Letztmalig erschien mit den Kosten für den Umzug in den Neu-bau ein mit dem Wechsel von Frankfurt nach Offenbach verbundener Posten im Jah-resabschluss. Die beantragte Entlastung für den Vorstand und die Geschäftsführung wurde einstimmig und ohne Stimmenthaltung erteilt.

Beim Vorstand der HVG war die Wahlperiode von Dr. Ungeheuer abgelaufen. Er stellte sich für eine Wiederwahl zur Verfügung. Dr. Ungeheuer wurde einstimmig bei einer Stimmenthaltung in den Vorstand wiedergewählt und als dessen Vorsitzender bestätigt.

Dr. Bretschneider war auf eigenen Wunsch aus dem Vorstand ausgeschieden. An sei-ner Stelle wurde Dr. N. Wruk, Pilkington Deutschland AG, als neues Vorstandsmitglied vorgeschlagen. Dr. Wruk wurde einstimmig bei einer Enthaltung in den Vorstand ge-wählt.

Beim Beirat der HVG waren die Wahlperioden der Herren Dr. Katzschmann, Knauer, Meyer, Mosler und Dr. Schaefer-Rolffs ausgelaufen. Die Herren standen für eine Wie-

derwahl zur Verfügung und wurden ohne Gegenstimme wieder in den Beirat gewählt. Die Wahlperioden der Herren Dr. Keller und Pörtner waren ebenfalls ausgelaufen. Beide standen für eine Wiederwahl nicht zur Verfügung. Herr Denno war auf eigenen Wunsch aus dem Beirat ausgeschieden. Wegen des Austritts von BSN-Glasspack aus der HVG schied Dr. Reche aus dem Beirat aus. Als neue Beiratsmitglieder schlug der Vorstand Dr. Bretschneider (Pilkington Deutschland AG), Herrn R. Fischer (Guardian Flachglas GmbH), Dr. M. Lindig (Nikolaus Sorg GmbH), Dr. Lecomte (Saint-Gobain Recherche), Herrn K. Ludwig (Heye Glas GmbH) und Herrn S. Rosner (Schott-Rohrglas GmbH) vor. Alle Herren wurden ohne Gegenstimme in den Beirat gewählt.

Zum Abschluss der Versammlung gab Dr. Roger einen Überblick über die wichtigsten nationalen und internationalen Veranstaltungen in den Jahren 2004 und 2005. 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 7.6.2004 in Nürnberg und am 8.12.2004 in Offenbach zusammen.

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

Die Sitzung fand im Rahmen des jährlichen Treffens mit dem Nationaale Comité van de Nederlandse Glasindustrie (NCNG) auf Einladung der Firma BSN Glasspack in Schiedam/Niederlande statt. Die Sitzung wurde vom Geschäftsführer von HVG und DGG, Dr. Roger, eröffnet und geleitet. Im ersten Tagesordnungspunkt gab Herr Roger anhand einer mit der Tagesordnung verschickten Liste der HVG/AiF-Forschungsvorhaben sowie anhand von Kurzfassungen einen Überblick über laufende Projekte.

Daran anschließend wurden Vorschläge für künftige HVG/AiF-Forschungsvorhaben diskutiert. Hierzu gab Herr Roger zunächst einen Bericht über die finanzielle Situation bei den AiF-geförderten Forschungsvorhaben ab. 2003 wurde das AiF-Budget um 10 % gekürzt. Die finanziellen Verpflichtungen aus bewilligten Forschungsvorhaben zwangen dazu, Mittel zu verschieben, so dass auch für 2004 weniger Mittel verfügbar waren. Das führte dazu, dass vier Forschungsvorhaben, die zwar positiv begutachtet und bewilligt waren, wegen fehlender Mittel nicht in die Förderung genommen werden konnten. Herr Roger schlug einige kurzfristige Maßnahmen zur Entspannung der Situation vor. Hierzu zählen insbesondere Anstrengungen, die Glasindustrie in die Förderung durch den Projektträger zur Produktion und Fertigungstechnologie (PFT) des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) in Karlsruhe einzubinden. Hierzu waren bereits ent-

sprechende Kontakte aufgenommen worden. Anschließend wurde das Ranking der in einer Tischvorlage zusammengestellten Vorschläge für HVG/AiF-Forschungsvorhaben diskutiert. Von insgesamt 15 Vorschlägen wurden 6 ausgewählt, denen eine realistische Chance für eine Förderung eingeräumt wurde. In der Reihenfolge des Ranking waren dies die Vorschläge: Untersuchungen zur Quarzfeinstaubemission an Glasschmelzöfen (Dip.-Ing. U. Kircher, HVG, Offenbach), Rheologische Eigenschaften von Gemenge und Rauschmelze (Prof. Dr. J. Deubener, TU Clausthal), Evaneszenzfeld – Lasersensoren für die Online- und in situ-Gasanalyse in Glasschmelzöfen (Prof. Dr. W. Schade / Prof. Dr. J. Deubener, TU Clausthal), Vermeidung von natriumhaltigen, aggressiven, flüssigen Kondensaten bei der Abgasreinigung hinter Glasschmelzwannen (Prof. Dr. R. Conradt, Inst. für Gesteinshüttenkunde, RWTH Aachen / Dipl.-Ing. U. Kircher, HVG, Offenbach), Kantenfestigkeit von Flachglas (Prof. Dr. R. Weißmann, Uni Erlangen / Prof. Dr. A. Lenhart, FH Nürnberg) und Verfahren zur präzisen Viskositätsregelung am Glas tropfen (Prof. Dr. G. Müller, ISC Würzburg / Dr.-Ing. H. Müller-Simon, HVG, Offenbach).

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

Am 23. und 24. März 2004 fand das jährliche Treffen des HVG-Beirates und des DGG-Vorstandsrates mit dem niederländischen NCNG statt. Auf Einladung der Firma BSN GLASSPACK fand das Treffen in Schiedam/Niederlande statt. Am Nachmittag des 23. März berichteten Mitarbeiter von HVG und TNO über aktuelle Forschungsaktivitäten. Zunächst gaben Dr. U. Roger und Prof. R. Beerkens einen allgemeinen Überblick über die jeweiligen Forschungsaktivitäten. Anschließend wurde detaillierter über Ergebnisse des gemeinsamen Forschungsvorhabens von HVG, GWI und TNO "Spektral" (AiF-Nr. 80 ZN) berichtet. Weitere Vorträge befassten sich mit Schwefel- und Selenbilanzen, experimentellen Untersuchungen zur Schaumbildung, der Emission von Feinstaub und Quarzfeinstaub, dem Benchmarking von Glasschmelzöfen sowie einigen neuen Ansätzen für in situ-Messtechniken und Homogenisierungsmaßnahmen. Im Anschluss an die internen Sitzungen des HVG-Beirates, des DGG-Vorstandsrates und des NCNG-Beirates am Vormittag des 24. März bestand die Möglichkeit zu einer Besichtigung der Glasproduktion im Werk Schiedam.

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

#### **3.1 DGG/HVG-Symposium**

Im Rahmenprogramm der glasstec 2004 fand unter dem Titel " glass technology live" ein 5-tägiges Symposium statt. Im Rahmen dieses Symposiums wurde ein halber Tag von der HVG/DGG unter dem Titel "Glas für die Innenarchitektur" gestaltet. Im Einzelnen wurden die folgenden Beiträge gehalten:

New shapes and functionality – future opportunity to the glass industry

J. Vitkala, Tamglass Ltd. Oy, Tampere (Finnland)

Fassadenplatten – Ein Stiefkind in der Architektur

Dr. U. Kritz, Guardian Flachglas GmbH, Thalheim;

Dr. B. Grünler, Innovent Technologieentwicklung, Jena

Glashandwerk

H. Lieb, Erwin-Stein-Schule, Staatliche Glasfachschule, Hadamar

Kunst mit Glas

Dipl.-Kfm. G. Bischoff, BGT Bischoff Glastechnik AG, Bretten

Modern solutions for transparent fire protection

Dr. N. Wruk, Pilkington Deutschland AG, Gelsenkirchen

Tageslicht im Innenraum

Dipl.-Ing. R. Walk, Interpane Glas Industrie AG, Lauenförde

Farbige Glasgranulate in der Innenarchitektur und Landschaftsgestaltung

H. Friedrich, Friedrich Farbglashütte GmbH, Kaufbeuren-Neugablonz

Um die internationalen Besucher der glasstec insgesamt anzusprechen wurden, zu den auf englisch gehaltenen Vorträgen Synchronübersetzungen angeboten.

#### **3.2 HVG-Fortbildungskurs**

Thema des HVG-Fortbildungskurses 2004 war "Rohstoffe für die Glasindustrie – Gemenge, Altglas, Anlagentechnik". Die Veranstaltung fand am 15./16.11.2004 in Nürnberg und am 18./19.11.2004 in Duisburg statt. Fünf Referenten führten in wirtschaftliche, ökologische, schmelz- und maschinentechnische Aspekte bei Rohstoffauswahl und -einsatz ein. Dabei wurde sowohl auf den Einfluss der Rohstoffe auf die Produkteigenschaften als auch auf Transport und Lagerung, Aufbereitung, Qualitätskontrolle, Berechnung des Gemengesatzes und Mischen der Komponenten nicht nur für

konventionelle Rohstoffe sondern auch für die heute ebenso wichtigen sekundären Rohstoffe eingegangen. Im Gegensatz zu früheren HVG-Fortbildungskursen zu diesem Thema wurde neben der glastechnologischen Seite auch die maschinentechnische beleuchtet. Im Einzelnen wurden die folgenden Vorträge gehalten:

Im ersten Beitrag führte Dipl.-Geol. U. Jakob, Schott AG, Mainz in das Thema mit einer Übersicht über Verwendung, Klassifizierung und Anforderungen an die Rohstoffe ein. Wesentliche Merkmale sind die Stoffeigenschaften, die Umweltrelevanz und der Arbeitsschutz, die Markt-/Preis-Struktur und die Logistik sowie die Qualitätssicherung.

Im zweiten Vortrag ging Dr. E. Stötzel vom Inst. für Gesteinshüttenkunde der RWTH Aachen auf die Besonderheiten der Rohstoffe für silicatische Massengläser ein. Hier spielen insbesondere die Vorkommen der konventionellen Rohstoffe, ihre Zusammensetzung, gebräuchliche Aufbereitung und Einsatzform eine wichtige Rolle. Daneben ist das Handling, umwelt- und qualitätsrelevante Begleiter, sowie das Verhalten in Gemenge und Schmelze von Bedeutung. In diesem Zusammenhang ging Dr. Stötzel auch auf den wichtigen Bereich der Rohstoffanalyse ein.

Im dritten Vortrag befasste sich Dipl.-Geol. U. Jakob detailliert mit den Rohstoffen für die Spezialglasproduktion. Spezialgläser unterscheiden sich in ihren Anforderungen deutlich von den Massengläsern, was sich in der Rohstoffauswahl niederschlägt. Zur Veranschaulichung wurden die Rohstoffprofile einiger wichtiger Rohstoffe im Hinblick auf ihren Ursprung, Lagerstätten, Aufbereitung, Umarbeitung, Produktionsstatistik und Verfügbarkeit näher untersucht.

In einem weiteren Vortrag gingen Dr. E. Stötzel und Dipl.-Geol. U. Jakob auf die wesentlichen Aspekte des Recycling in der Glasindustrie ein. Hierzu gehören zunächst Kriterien für die Nutzung und typische Risiken beim Einsatz sekundärer Rohstoffe. In dem Beitrag wurden die unterschiedlichen Anforderungen beim Altglaseinsatz in der Flach- und Hohlglasindustrie und in der Spezialglasindustrie herausgearbeitet.

Den daran anschließenden Teil über Gemengeanlagen teilten sich Dipl.-Ing. D. Pörtner und W. Lämmle, EME Maschinenfabrik Clasen GmbH, Erkelenz und Dipl.-Ing. V. Maier, Zippe Industrieanlagen GmbH, Wertheim. Ausgehend von der Historie der Gemengeaufbereitung wurden Bauformen moderner Gemengeanlagen aufgezeigt. Weiter gingen die Referenten auf die verschiedenen Methoden der Rohstoffeinlagerung, die verschiedenen Siloformen, das Dosieren und Wiegen sowie Mischen und Entstaubungstechniken ein. Besondere Techniken sind für die Zugabe von Kleinkomponenten und Scherben erforderlich. Der Beitrag über Gemengeanlagen schloss mit Ausführungen über den Gemenge-transport und Steuerungstechniken für Gemengeanlagen.

Im letzten Beitrag des Kurses wurde das Thema Altglasrecycling von der maschinentechnischen Seite dargestellt. Dazu wurden Anlagen für die Altglasaufbereitung von Behälterglas, Flachglas und Faserglas vorgestellt. Wichtige Bestandteile solcher Anlagen sind neben Brech- und Siebvorrichtungen Geräte zur Detektion bzw. zum Entfernen der spezifischen Verunreinigungen wie Eisen- und Nichteisenmetalle, Keramik, Steine, Porzellan, Verbundfolien oder Schichten.

Der HVG-Fortbildungskurs 2004 wurde von insgesamt 143 Teilnehmern besucht. Dies lag wie schon beim letztjährigen Kurs deutlich unter dem langjährigen Mittel. Im Einzelnen kamen 80 Teilnehmer aus HVG-Mitgliedsfirmen, 30 Teilnehmer aus Firmen ohne HVG-Anbindung und 33 Teilnehmer von Universitäten und Forschungsinstituten. Auffällig ist der extrem niedrige Anteil der Teilnehmer aus Hochschulen, während die überaus starke Industriebeteiligung noch über der des Kurses zum gleichen Thema von 1988 lag. Zwar zeichnen sich industrienaher Themen immer durch einen überdurchschnittlichen Anteil von Industrievertretern aus, dennoch scheint sich der schon im Vorjahr beobachtete Einfluss abnehmender Studentenzahlen in den technischen Studiengängen wieder bemerkbar gemacht zu haben.

Das Manuskript zum HVG-Fortbildungskurs 2004 kann über den Buchhandel oder direkt bei der HVG-Geschäftsstelle bezogen werden.

### **3.3 ICG Advanced Course in Erlangen**

Am 2. und 3. Juni 2004 fand zum zweiten Mal der ICG-Advanced Course „Strength of Glass – Basics and Test Procedures“ statt. Nachdem der Kurs 2003 das erste Mal in Lyon durchgeführt wurde, wurde er 2004 in Erlangen angeboten. Die in Zusammenarbeit der International Commission on Glass (ICG) und der HVG durchgeführte Veranstaltung basiert auf dem HVG-Fortbildungskurs von 2001 „Festigkeit von Glas – Grundlagen und Messverfahren“. Die Referenten von 2001 trugen in Erlangen auf englisch vor:

- 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

Den Advanced Course besuchten 27 Teilnehmer aus 10 Ländern. Das englischsprachige Manuskript zum ICG Advanced Course ist bei der HVG-Geschäftsstelle oder im Buchhandel erhältlich.

Im direkten Anschluss an den ICG-Kurs fand am 3. und 4. Juni 2004 ein praktischer Fraktographie-Kurs für Fahrzeugverglasung statt. Die Anregung hierzu kam von dem früheren Opel-Mitarbeiter Dipl.-Ing. G. Teicher. Zunächst wurden in zwei einleitenden Vorträgen von Prof. Dr. R. Weißmann, Inst. f. Werkstoffwissenschaften, Universität Erlangen, und Dipl.-Ing. G. Bauer, Adam Opel AG, Rüsselsheim, die Grundlagen vermittelt. Daran anschließend fand eine Einweisung in die stereoskopische Untersuchung von Bruchflächen durch Prof. J. Varner, Alfred-University, Alfred NY (USA) statt. Wegen der begrenzten Anzahl der zur Verfügung stehenden Stereomikroskope war der Kurs auf 20 Teilnehmer begrenzt.

### **3.4 HVG-Stand auf der glasstec 2004**

Wie schon in früheren Jahren präsentierte sich die HVG auch auf der glasstec 2004 im Rahmen eines Gemeinschaftsstands mit Hochschul- und Fachhochschulinstitutionen auf dem Glassektor. Auf dem Stand wurden einem breiten Publikum aus Glas- und Zulieferindustrie die Forschungsergebnisse und das Serviceangebot der HVG vorgestellt. Das besondere Interesse der Messebesucher bezog sich auf die Möglichkeiten und Erfahrungen mit der Umweltmesstechnik sowie die Forschungsergebnisse zu den elektrochemischen Messungen in industriellen Glasschmelzen.

### **3.5 HVG-Stand auf dem 11. Innovationstag**

Am 31.8.2004 führte die AiF in Berlin für das Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) den 11. Innovationstag durch. Ein wesentliches Anliegen des Innovationstages besteht darin, innovative Produkte, Verfahren und Dienstleistungen zu präsentieren, die im Ergebnis erfolgreicher Kooperationen zwischen Unternehmen und Forschungseinrichtungen unter Nutzung der Forschungsförderungsprogramme, die von der AiF im Auftrag des BMWA wahrgenommen werden, entstanden sind. Die HVG war mit einem Stand vertreten, auf dem die Ergebnisse des ZUTECH-Projektes "Verbesserung des Wärmeeintrags in die Glasschmelze unter Ausnutzung der spektralen Wärmestrahlung durch gezielte Brennereinstellungen zur Steigerung der Glasqualität" (AiF-Nr. 80 ZN) vorgestellt wurden.

## 4. VERÖFFENTLICHUNGEN UND VORTRÄGE

### 4.1 HVG-Mitteilungen

Lfd. Nr.

April

- 2057 Spektrale Messung der im Verbrennungsraum von Glasschmelzwannen vorhandenen Strahlung im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 80 ZN „Spektral“ Teil 2: Messungen mit dem Spektralradiometer und Auswertung
- 2058 Untersuchung des Strahlungsverhaltens von Gas-Luft-Flammen durch das GWI durch numerische Simulation sowie Umsetzung der Ergebnisse am GWI Versuchsofen im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 80 ZN „Spektral“ Teil 1: Ergebnisse erster Untersuchungen am GWI
- 2059 Strategien zur Sicherung der Qualität von Recyclingscherben
- 2060 Einsatz der Feinvermahlung beim Recycling von Fernseh-Schirmglas
- 2061 ODS-Edelmetall-Legierungen – Gezielter Einsatz für Geräte im Glaskontakt
- 2062 Refraktärmetalle für den Einsatz in der Glasindustrie
- 2063 Berechnungen zur Dimensionierung von Plungerzelle und Speiserkopf
- 2064 Langzeiterfahrungen mit dem SNCR-DeNO<sub>x</sub> Prozess an einer rekuperativ beheizten Behälterglaswanne

August

- 2065 Spektrale Messung der im Verbrennungsraum von Glasschmelzwannen vorhandenen Strahlung im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 80 ZN "Spektral" – Teil 3: Physikalische und quantenmechanische Grundlagen und Interpretation der gemessenen Flammenspektren
- 2066 Untersuchung des Strahlungsverhaltens von Gas-Luft-Flammen durch das GWI durch numerische Simulation sowie Umsetzung der Ergebnisse am GWI Versuchsofen im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 80 ZN „Spektral“ Teil 2: Optimierung des direkten Wärmetransportes von der Flamme ins Glasbad mit bestehenden Brennersystemen
- 2067 Selenmassenströme in Behälterglaswannen (HVG/AiF-Nr. 13217 N)
- 2068 Feststellung des Korrosionszustandes von Glasschmelzwannen
- 2069 ACT™ Case Study in Opalglas
- 2070 Gegossene, fugenlose monolithische Wannengebäude



- 2071 Gasfreisetzung während der Läuterung: Vergleich von Messung und Berechnung
- 2072 Anwendung der Spannungssimulation nach Narayanaswamy zur Optimierung der Kühlparameter bei der Flaschenkühlung

Dezember

- 2073 Ausschwitzen von AZS-Materialien und Korrosionserscheinungen, bei denen die Glasphase der AZS-Steine austritt – Ergebnisse einer Literaturrecherche
- 2074 Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung durch Optimierung der Ofenparameter (HVG/AiF-Nr. 13217 N)
- 2075 Dolomit und Dolomit-Halbbrand als Rohstoffe in der Glasindustrie
- 2076 Rheologische Eigenschaften von Gemenge und Rauhschmelze – Vorstellung eines neuen AiF-Forschungsvorhabens
- 2077 Gasfilm-Levitation: Moderne Anwendungen für ein altbekanntes Prinzip
- 2078 Klebeverhalten von Formenwerkstoffen und Formenbeschichtungen bei der Glasheißformgebung (HVG/AiF-Nr. 13508 N)
- 2079 Optimierung des Ausblasprozesses in der Hohlglasindustrie
- 2080 Sonnenschutz und Lichtlenkung durch mikrostrukturierte Oberflächen

#### **4.2 Publikationen der HVG**

Zum Fortbildungskurs "Rohstoffe für die Glasindustrie – Gemenge, Altglas, Anlagentechnik" erschien im Berichtsjahr ein Manuskriptband mit dem gleichen Titel (ISBN 3-92 1089-41-7). Der Band kann über den Buchhandel oder direkt bei der HVG bezogen werden.

### 4.3 Veröffentlichungen von Mitarbeitern der HVG

- FLEISCHMANN  
Messung der Wärmestrahlung im Oberofen von Glasschmelzwannen im Rahmen des AiF-ZUTECH Forschungsvorhabens Nr. 80ZN „Spektral“. Kurzreferate, 78. DGG-Jahrestagung, S. 115-118.
- MÜLLER-SIMON  
GITZHOFER  
Selenmassenströme in Behälterglaswannen (HVG/AiF-Nr. 13217N)  
HVG-Mitteilung Nr. 2067
- FLEISCHMANN  
Measurement and Evaluation of the Heat Radiation in the Combustion Chamber of Glass Furnaces - AiF Research Project No. 80ZN.  
Proceedings 13<sup>th</sup> conference on electric and other highly efficient ways of glass melting.  
Pilsen (CR).
- FLEISCHMANN  
Evaluation of the Heat Transfer in the Combustion Chamber of Glass Furnaces - AiF Research Project No. 80 ZN.  
GLASS TREND WORKSHOP: Melting Concepts for Glass Industry. (2004)  
Eindhoven (CD-ROM).
- FLEISCHMANN  
Spektrale Messung der im Verbrennungsraum von Glasschmelzwannen vorhandenen Strahlung im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 80ZN „Spektral“ - Teil 2: Messungen mit dem Spektralradiometer und Auswertung.  
HVG-Mitteilung Nr. 2057
- MÜLLER-SIMON  
GITZHOFER  
Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung durch Optimierung der Ofenparameter (HVG/AiF-Nr. 13217N)  
HVG-Mitteilung Nr. 2074
- FLEISCHMANN  
Spektrale Messung der im Verbrennungsraum von Glasschmelzwannen vorhandenen Strahlung im Rahmen des AiF-Forschungsvorhabens Nr. 80ZN „Spektral“ - Teil 3: Physikalische und quantenmechanische Grundlagen und Interpretation

der gemessenen Flammenspektren  
HVG-Mitteilung Nr. 2068

MÜLLER-SIMON Recycling of cullet, filter dust and refractory in the glass industry.  
Proceedings XX. International Congress on Glass, Kyoto.

MÜLLER-SIMON Sulfur mass flows in industrial glass melting.  
Proceedings XX. International Congress on Glass, Kyoto.

MÜLLER-SIMON Control of the glass melting process using online sensors.  
Proceedings XX. International Congress on Glass, Kyoto.

FLEISCHMANN Ausschwitzen von AZS-Materialien und Korrosionserscheinungen, bei denen die Glasphase der AZS-Steine austritt - Ergebnisse einer Literaturrecherche.  
HVG-Mitteilung Nr. 2073

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

FLEISCHMANN Messung der spektralen Wärmestrahlung - Grundlagen, Vorgehensweise, Ergebnisse - Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum HVG-AiF-Forschungsvorhaben Nr. 80ZN.  
Offenbach, 18.2.2004

MÜLLER-SIMON Literaturüberblick zum Recycling von Altglas.  
UA Recycling,  
Würzburg, 10.3.2004

MÜLLER-SIMON Selenbilanzen an Behälterglaswannen.  
(AiF-Nr. 13217 N)  
Fachausschuss III der DGG,  
Würzburg, 11.3.2004

- MÜLLER-SIMON                      Betrachtungen zum Einfrieren von Elektronenaustauschreaktionen zwischen Paaren polyvalenter Elemente.  
Fachausschuss I der DGG,  
Würzburg, 15.3.2004
- FLEISCHMANN                      Aktuelle Ergebnisse im Forschungsvorhaben Spektral.  
HVG-Beiratssitzung,  
Schiedam (NL), 23.3.2004
- MÜLLER-SIMON                      Sulfur and selenium balances in industrial glass melting. (AiF-Nr. 12638N und AiF-Nr. 13217N)  
HVG-Beiratssitzung,  
Schiedam, 23.3.2004
- KIRCHER                              Emission von Feinstaub und Quarzfeinstaub (AiF-Nr. 13120N und AiF-Nr. 12767N)  
HVG-Beiratssitzung,  
Schiedam, 23.3.2004
- MÜLLER-SIMON                      New approaches for in-situ measurement techniques and homogenization measures.  
HVG-Beiratssitzung,  
Schiedam, 23.3.2004
- KIRCHER                              The new TA-Luft as the German implementation of the European glass bref document and the consequences for the German glass industry.  
7<sup>th</sup> ESG Conference,  
Athen, 27.4.2004
- KIRCHER                              Application of electrochemical measuring techniques for the control of sulfur refining in the glass industry.  
TC 14 - First Forum on Sulfur in Glass,  
Athen, 27.4.2004

- KIRCHER  
Measurement of sulfur mass flows  
in glass melting furnaces.  
TC 14 - First Forum on Sulfur in Glass,  
Athen, 27.4.2004
- KIRCHER  
Investigation of fine dust emissions (PM10/PM 2,5)  
of glass melting furnaces with a new developed  
multi-stages impaction system.  
TC 13,  
Brüssel, 25.5.2004
- ROGER  
Forschungs- und Entwicklungsbedarf bei der  
Heißformgebung von Glas.  
BMBF – Workshop Ur-/Umformen,  
Karlsruhe, 25.5.2004
- MÜLLER-SIMON  
Strength of container glass.  
ICG-Advanced Course 2003  
"Strength of Glass – Basics and Test Procedures",  
Erlangen, 3.6.2004
- MÜLLER-SIMON  
Redox sensors.  
78. DGG-Jahrestagung,  
Nürnberg, 8.6.2004
- FLEISCHMANN  
Messung der Wärmestrahlung im Oberofen von  
Glasschmelzwannen im Rahmen des AiF-ZUTECH  
Forschungsvorhabens Nr 80ZN „Spektral“.  
78. DGG-Jahrestagung.  
Nürnberg, 9.6.2004
- GITZHOFEER  
KIRCHER  
Emissionen gas- und staubförmiger  
Borverbindungen von Glasschmelzanlagen.  
Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum  
HVG/Aif-Forschungsvorhaben Nr. 13419 N,  
7.7.2004, Offenbach

- FLEISCHMANN  
Measurement and evaluation of the heat radiation in the combustion chamber of glass furnaces- AIF research project No. 80ZN.  
13<sup>th</sup> Conference on electric and other highly efficient ways of glass melting.  
Pilsen (CR), 8.9.2004
- MÜLLER-SIMON  
Einsatz von Online-Sensoren zur Einstellung von Glaseigenschaften.  
Material Circle, Schott AG,  
Mainz, 14.9.2004
- KIRCHER  
Investigations concerning the emission of boron compounds of different glass melting furnaces.  
Borate Glass Technology Seminar,  
Prag, 16.9.2004
- MÜLLER-SIMON  
Recycling of cullet, filter dust and refractory in the glass industry.  
XX. International Congress on Glass,  
Kyoto, 27.9.2004
- MÜLLER-SIMON  
Sulfur mass flows in industrial glass melting.  
XX. International Congress on Glass,  
Kyoto, 28.9.2004
- MÜLLER-SIMON  
Control of the glass melting process using online sensors.  
XX. International Congress on Glass,  
Kyoto, 28.9.2004
- FLEISCHMANN  
Ausschwitzverhalten von AZS-Materialien - Aussagen der Literatur und Industrieerfahrungen der letzten Zeit.  
Fachausschuss II + III der DGG.  
Würzburg, 13.10.2004
- GITZHOFER  
Emissionen gas- und staubförmiger Borverbindungen von Glasschmelzanlagen  
Fachausschuss VI der DGG,  
Würzburg, 14.10.2004

- FLEISCHMANN Evaluation of the heat transfer in the combustion chamber of glass furnaces - AiF research project No. 80ZN.  
GLASS TREND WORKSHOP: Melting Concepts for Glass Industry.  
Eindhoven, 2.11.2004
- ROGER Vorstellung von bei der HVG durchgeführten und über die HVG geförderten Forschungsaktivitäten.  
Georg-Simon-Ohm Fachhochschule,  
Nürnberg, 24.11.2004
- MÜLLER-SIMON Forschungsprojekte der HVG auf den Gebieten Schadgasemissionen, Sensorentwicklung und Festigkeit.  
Georg-Simon-Ohm Fachhochschule,  
Nürnberg, 24.11.2004
- GITZHOFER Emissionen von Glasschmelzöfen – Überblick  
Sitzung des Vereins Deutscher Zementwerke e. V.,  
Mainz, 25.11.2004

#### **4.5 Lehrtätigkeit**

Herr Dr.-Ing. ROGER hielt im Wintersemester 2004/2005 am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg Vorlesungen zum Thema "Formgebungsprobleme in der Behälterglasindustrie".

## **5.           UNTERSUCHUNGEN IM AUFTRAG**

### **5.1          Umweltschutz**

Die Mehrzahl der im Auftrag der Glashütten im Jahr 2004 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 91 Untersuchungen durchgeführt. Insgesamt wurden 2004 im Bundesgebiet 25 Emissionsmessungen nach § 28 BImSchG und 15 Kalibriermessungen durchgeführt. Außerdem wurden 51 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.

Neben den Emissionsmessungen wurden auch im Jahr 2004 wiederum Gutachten zu Emissionsprognosen, zur Bestimmung der Schornsteinmindesthöhe und zum Stand der Technik oxy-fuel beheizter Glasschmelzwannen erstellt. Behördenvertreter neigen dazu, den Wortlaut der TA-Luft 2002 hinsichtlich der Emissionsgrenzwerte für konventionell befeuerte Glasschmelzanlagen zu übernehmen, unabhängig von der Art des Energieeintrages. Mit dieser Vorgehensweise lassen sich weder bei Oxy-Fuel-Wannen (Brennstoff-Sauerstoff-beheizten Anlagen) noch bei elektrisch beheizten Anlagen sinnvolle bzw. repräsentative Grenzwerte festlegen.

Da bei Elektrowannen keine fossilen Energieträger zum Einsatz kommen und die Umgebungsluft als Trägermedium für die angesaugten Verstaubungen und Gemengegase dient, entspricht der Sauerstoffgehalt der Abgase etwa dem Sauerstoffgehalt von Luft. Emissionsgrenzwerte lassen sich damit nicht auf einen Bezugssauerstoffgehalt normieren. Durch Variation der Absaugbedingungen ergeben sich innerhalb des Leistungsspektrums des installierten Gebläses beliebige Konzentrationen der einzelnen Emissionskomponenten.



Auch bei Oxy-Fuel-Wannen lassen sich keine Emissionsgrenzwerte festlegen, die auf einen Bezugssauerstoffgehalt bezogen sind, da abgasseitig hinsichtlich Abgasvolumenstrom, Emission und Schadstoffkonzentration ganz andere Verhältnisse als bei konventionell Brennstoff-Luft-beheizten Glasschmelzwannen vorliegen. Für Elektrowannen und Oxy-Fuel-Wannen gab es bis zum Jahr 2002 in der TA-Luft keine Regelung, die den Besonderheiten dieser Schmelzöfen Rechnung trägt. In der derzeit geltenden TA-Luft vom 1.10.2002 wurde jedoch unter der Ziffer 5.4.2.8 folgender Passus eingefügt:

Bei Brennstoff-Sauerstoff-beheizten und bei elektrisch beheizten Glasschmelzwannen sind Sonderregelungen zu treffen. Als Beurteilungsmaßstab sind der spezifische Energieverbrauch moderner vergleichbarer Brennstoff-Luft-beheizter Glasschmelzwannen und die Leistungsfähigkeit von Abgasreinigungsanlagen zu berücksichtigen. Auf die VDI-Richtlinie 2578 (Ausgabe November 1999) wird hingewiesen.

Bei der Überarbeitung der VDI-Richtlinie 2578 „Emissionsminderung Glashütten“ wurden für die Brennstoff-Sauerstoff-beheizten Glasschmelzwannen und die Elektrowannen erstmals Regelungen getroffen. D.h. für derartige Anlagen (u. U. auch für konventionell beheizte Anlagen mit hohem Elektroenergieanteil) müssen anhand von gutachterlichen Stellungnahmen für jede einzelne Anlage, unter Berücksichtigung der Anlagengröße, des spezifischen Energieverbrauchs, der Abgasreinigungsanlage usw., Emissionsbegrenzungen (z.B. in Form einer spezifischen, produktbezogenen Emission in  $\text{kg NO}_x/\text{t}_{\text{Glas}}$ ) abgeleitet werden. Für kleine elektrisch beheizte Anlagen mit einem hohen spezifischen Energieverbrauch einer Vergleichswanne bedeutet dies, dass diesen Anlagen auch eine höhere spezifische, produktbezogene  $\text{NO}_x$ -Emission zugestanden werden muss, als beispielsweise einer hochbelasteten großen Hohlglaswanne.

Die Menge des Nitrateinsatzes wird bei den  $\text{NO}_x$ -Grenzwerten der TA-Luft 2002 nicht berücksichtigt. Wichtig ist die Feststellung, dass Nitrate aus Produktqualitätsgründen (z.B. Nitratläuterung) eingesetzt werden müssen.

## **5.2 Glastechnologie**

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

Im Rahmen eines gemeinsamen Forschungsprojektes mit einem Hohlglashersteller zum Einsatz von optischen und elektrochemischen Sensoren zur Charakterisierung der Glasschmelze fanden im Jahr 2004 mehrere Gespräche statt. Es wurden Untersuchungen zur Gerätecharakterisierung und -beschaffung sowie zur Versuchsanordnung durchgeführt und auf internen Sitzungen diskutiert.

Auf Anfrage eines Glasherstellers hielt ein Ingenieur der HVG einen ausführlichen Fachvortrag zum Thema „Verminderung der Korrosion im Bereich des Durchlasses“ vor internationaler Zuhörerschaft in einer internen Firmenveranstaltung.

## **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, Dr. U. ROGER, ist Mitglied in den folgenden Gremien:

- Mitglied des Coordinating Technical Committee der ICG
- Mitglied des Council und des Steering Committee der ESG
- Mitglied des Wissenschaftlichen Rates der AiF

Prof. Dr. H.A. SCHAEFFER ist für eine Übergangszeit in den folgenden Gremien für die HVG vertreten:

- Mitglied des Council und des Steering Committee der ESG

- 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 des TC 13 "Environment" der ICG
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 N "Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen von Glasschmelzöfen"
- Mitglied des Umweltausschusses des Bundesverbandes Glasindustrie und Mineralfaserindustrie
- Mitglied des Technischen Arbeitskreises Blei (TAK Blei) der Wirtschaftsvereinigung Metalle

KIRCHER:

- Vorsitzender des Fachausschusses VI "Umweltschutz" der DGG (bis 14.10.2004)
- Chairman des TC 13 "Environment" der ICG (bis 25.5.2004)
- 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

- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13419 N "Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung 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. 13419 N "Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen von Glasschmelzöfen"

### **6.3 Glastechnologie**

Im Berichtsjahr wurden wieder weit über 200 Anfragen sowohl von HVG-Mitgliedern als auch von Glasherstellern (Hohlglas, Wirtschaftsglas, Faserglas) und Zulieferfirmen (Rohstoffe, Maschinen), die nicht der HVG als Mitglied angehören, sowie von Hochschulinstituten, Behörden und Privatpersonen beantwortet. Naturgemäß befasst sich ein großer Teil der Anfragen mit den Eigenschaften von Glas oder mit technologischen Problemstellungen. 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 kommen 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 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 B "Emissionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen (II)"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13779 B "Untersuchungen zum Schalleinsatz beim Glasschmelzprozess"

GITZHOFER:

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

KIRCHER:

- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13217 N "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 14 "Gases in Glass" der ICG
- 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 der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13217 N "Verbesserte Reproduzierbarkeit der Selenentfärbung durch Optimierung der Ofenparameter"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13508 N "Untersuchungen zum Klebe- und Abriebverhalten von Formwerkstoffen für die Glasheißverarbeitung"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13852 B "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. 13853 B "Messung des Schwefelgehaltes in Zinnschmelzen und im Schutzgas mit keramischen Festelektrolytsonden im Produktionsprozess der Floatglasherstellung"

ROGER:

- 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 N "Online in-situ Laserspektroskopie der Ofenatmosphäre von Glasschmelzöfen"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13217 N "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 Brenneinstellungen zur Steigerung der Glasqualität"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13653 B "Emissionsspektroskopie zur quantitativen Bestimmung färbender Ionen (II)"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13508 N "Untersuchungen zum Klebe- und Abriebverhalten von Formwerkstoffen für die Glasheißverarbeitung"
- Mitglied der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13852 B "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 B "Untersuchungen zum Schalleinsatz beim Glasschmelzprozess"
- Mitglied in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 13853 B "Messung des Schwefelgehaltes in Zinnschmelzen und im Schutzgas mit keramischen Festelektrolytsonden im Produktionsprozess der Floatglasherstellung"

#### RÜHL:

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

#### 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**

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

An unterschiedlichen Weißglaswannen wurden Selenmassenströme gemessen. Daraus wurden Selenbilanzen für den Oberofen und den Gesamtprozess aufgestellt, die zum Teil erhebliche Abweichungen zwischen eingetragenem und ausgegetragenem Selen aufwiesen. Die Selenbestimmung ist sowohl im Glas als auch im Abgas sehr problematisch, was die primäre Ursache für die fehlende Schlüssigkeit der Selenbilanzen ist. Hauptfehlerquelle bei der Messung der Selenkonzentrationen im Abgas ist die Probenahme. Auch mit einer optimierten Entnahmetechnik ergab sich bei den Messungen oberhalb der Regenerativkammern aufgrund der hohen Temperaturen eine Abweichung von bis zu 20 % in den Selenbilanzen, d. h., Oberofenbilanzen sind für quantitative Parameterstudien ungeeignet. Die Selenbilanzen in den Grenzen des Gesamtprozesses sind schlüssig. Der Einbindungsgrad wird über die Messung der Selenkonzentration im produzierten Glas kontrolliert. Mit elektrochemischen Messungen können durch direkten Vergleich zweier Zustände Unterschiede in der Selenkonzentration von 0,2 ppm festgestellt werden. Dadurch lassen sich Änderungen der Ofenparameter bewerten. Dieses Verfahren wurde mit nasschemischen und optischen Messungen abgesichert.

An einer querbeheizten Glasschmelzwanne wurde der Selenaustrag entlang der Wannenlängsachse gemessen. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich reproduzierbar ein Verschwinden des Selenaustrags bei sehr reduzierend eingestellter Verbrennung. Das Profil der RedoxEinstellung der Verbrennung überlagert sich der Gemenge- und Läuter-

reaktion so stark, dass sich zur Aufteilung des Selenaustrags auf die einzelnen Prozessschritte keine Aussagen machen lassen. Die stark reduzierende Einstellung eines Braunglasgemenges führt zu einer erhöhten Einbindung von mit dem Filterstaub zugeführtem Selen. Im Rahmen der produktionsüblichen Redoxschwankungen eines Weißglases findet man keine Abhängigkeit der Seleneinbindung vom Sauerstoffpartialdruck der Schmelze. Die Kinetik, etwa durch verschiedene Korngrößen, spielt keine merkliche Rolle.

Die Selenverluste werden nach thermodynamischen Berechnungen bei Sauerstoffpartialdrücken von  $10^{-1}$  bis  $10^{-2}$  bar in der Ofenatmosphäre maximal. Der Oxidationszustand eines üblichen Weißglasgemenges ist aufgrund der prozesstechnischen Rahmenbedingungen und der Qualitätsanforderungen somit im Bereich maximaler Selenverluste angesiedelt. Sowohl unter oxidierenderen als auch reduzierenderen Bedingungen nimmt die Seleneinbindung zu. Im Bereich zunehmender Seleneinbindung spielt auch die Sauerstoffaufnahme bzw. -abgabe des Selenträgers eine Rolle, d. h. bei überwiegend oxidierend eingestellter Verbrennung ist der Einsatz von Zinkselenit sinnvoll, bei überwiegend reduzierend eingestellter Verbrennung sollte metallisches Selen gewählt werden.

Das Forschungsvorhaben ist abgeschlossen und der Schlussbericht liegt vor.

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

Gefördert mit Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF) im Rahmen des Initiativprogramms Zukunftstechnologien (ZUTECH) für kleine und mittlere Unternehmen als Kooperationsvorhaben der Hüttentechnischen Vereinigung der Deutschen Glasindustrie (HVG) und des Gaswärme-Instituts (GWI).

Um in modernen Glasschmelzöfen die geforderten hohen Schmelzleistungen zu erreichen, muss das Schmelzgut 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 und entsprechendem Durchsatz 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 die Emissionseigenschaften der Flammen so verändert werden, dass sie den direkten Wärmeeintrag in die Glasschmelze erhöhen und der Schmelze an den Stellen Energie zur Verfügung stellt, an denen sie benötigt wird. Konkret soll dazu die spektrale Strahlung der Flammen so angepasst werden, dass ihre Energie nicht nur in oberflächennahen Schichten absorbiert wird, sondern z. B. am Hot Spot tiefer in die Glasschmelze eindringen kann. Auf diese Weise sollen die erforderlichen Temperatur und damit Glasqualität erreicht werden, ohne dass die Gefahr einer Überschreitung der zulässigen Temperaturen im Verbrennungsraum besteht.

Im Berichtszeitraum wurden an produzierenden Glasschmelzwannen von der HVG weitere Untersuchungen durchgeführt. Außerdem wurde die Auswertung der Spektren verbessert, so dass die gewünschten Informationen über die Flamme und ihr Emissionsverhalten erhalten werden. Die Anpassung des Messgerätes an die Bedingungen an einer Glasschmelzwanne wurde vorangetrieben.

Am GWI wurden weitere Varianten der Gas- und Luftführung zur Veränderung der Flammeneigenschaften mit Hilfe mathematischer Modellierung auf ihre Strahlungseigenschaften hin untersucht. Dabei kristallisierte sich eine Möglichkeit heraus, die es erlaubt, mit vorhandenen Mitteln die Strahlungseigenschaften der Flamme im gewünschten Rahmen zu verändern, wobei die Stickoxidemission der Flamme bei der Berechnung sogar leicht abnimmt.

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

Auf Grund der unterschiedlichen Zusammensetzung borhaltiger Gläser wie z.B. Glasfasern (E-Glas, C-Glas, Glaswolle), technischen Borosilicatgläsern (Duran, Suprax, G20, Fiolax) und Glasemailgläsern besteht eine große Bandbreite der rohgasseitigen Konzentrationen borhaltiger Verbindungen. Während staubförmige Borverbindungen bei Anwesenheit von Alkalien im Abgas z.B. in Form von  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (Borax) vorliegen, wurden gasförmige Borverbindungen in der Vergangenheit kaum untersucht. Aus theoretischen Überlegungen wie aus Bilanzbetrachtungen weiß man, dass der Anteil gasförmiger Borverbindungen, meist in Form von  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , bei den Glasschmelzanlagen am größten ist, bei denen die Gläser relativ viel Bor, aber wenig Alkalien enthalten.

Gasförmige Borverbindungen kondensieren bei sehr niedrigen Temperaturen bis in den Bereich des Wassertaupunktes hinein. Damit ist die Abreinigung in Filteranlagen schwierig und selbst hinter Gewebefilteranlagen können sichtbare Rauchgasfahnen auftreten. Außerdem können hohe gasförmige Borkonzentrationen zu unerwünschten Ablagerungen durch Aufwachsen von Borkristallen auf der Reingasseite von Abgasrei-

nigungsanlagen führen und Messgassysteme in ihrer Funktionstüchtigkeit empfindlich beeinflussen. Ferner kommt in Zukunft im Zusammenhang mit der Diskussion zur Feinstaubproblematik (PM 10 Grenzwert ab dem Jahr 2005) der Emission gasförmiger Borverbindungen, die beim Eintreten in die Atmosphäre kondensieren bzw. sublimieren, vermutlich größere Bedeutung zu.

Um die Ziele des Forschungsvorhabens zu erreichen, nämlich das Verdampfungsverhalten von Bor aus verschiedenen industriell hergestellten Borosilicatglasschmelzen anhand des Emissionsverhaltens der staub- und gasförmigen Borverbindungen zu charakterisieren und das Abscheideverhalten der vorhandenen Abgasreinigungsanlagen zu untersuchen, wurden an insgesamt 21 Glasschmelzöfen / Filteranlagen mit nachgeschalteten Abgasreinigungsanlagen Untersuchungen durchgeführt. Die Anlagen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der erschmolzenen Gläser, des Ofentyps, der Art der Befuerung sowie der nachgeschalteten Abgasreinigungstechnologien. An 5 Anlagen wurden die Messergebnisse durch Aufstellung von Massenbilanzen (Borgehalt der eingesetzten Rohstoffe – Borgehalt des erschmolzenen Glases – Borgehalt des abgeschiedenen Filterstaubes) plausibilisiert. An einer Anlage konnten Änderungen der Sorptionsmittelmenge untersucht werden, an einer weiteren Anlage wurden Untersuchungsergebnisse sowohl bei Änderungen der Sorptionsmittelmenge als auch der Sorptionsmittelart gewonnen.

Die Abscheidung staubförmiger Borverbindungen ist unproblematisch und im Wesentlichen von der Dimensionierung der Filteranlage abhängig. Mit einer Absenkung der Abgastemperatur im Rohgas lässt sich der staubförmige Boranteil im Rohgas erhöhen und der Bor-Abscheidegrad der Filteranlage verbessern. Im Gegensatz zu Abgasen mit hohem Alkalianteil bei gleichzeitig hohem Staubgehalt, findet man im Abgas von alkali-freien borhaltigen Gläsern geringe Staubgehalte und erwartungsgemäß sehr hohe Anteile an gasförmigen Borverbindungen. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass auch mit einer Umstellung von Calciumhydroxid auf leichte Soda als Sorptionsmittel keine Verbesserungen hinsichtlich der Abscheidung gasförmiger Borverbindungen erreicht werden. Auch eine Mischung aus Calciumhydroxid und Soda führt zu keiner Erhöhung des Abscheidegrades. In beiden Fällen herrschten Temperaturen an der Sorptionsmitteleindüsstelle von 370 °C, die Filtertemperatur der Gewebefilteranlage betrug 150 °C.

Geringe Reingasgehalte ohne sichtbare Abgasfahne lassen sich bei einer entsprechend hohen Rohgaskonzentration an gasförmigen Borverbindungen nur durch einen sehr hohen Aufwand bei der Abgasreinigung, wie z.B. mehrstufige Gewebefilteranlage bei niedriger Abgastemperatur, erzielen. Untersuchungen mit Temperaturabsenkung der Abgase durch Wassereindüsung konnten nicht durchgeführt werden.

Das Forschungsvorhaben ist abgeschlossen.

## 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. Bei 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  $\text{SO}_2$ , HCl und gasförmigem Selen bei Abgastemperaturen zwischen 350 und 400 °C; bei geringeren Abgastemperaturen gehen die Absorptionsraten dagegen deutlich zurück. Die Reaktivität gegenüber HF und  $\text{SO}_3$  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, 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. Untersuchungen im Rahmen des HVG-AiF-Forschungsvorhabens Nr. 13140 N "Untersuchungen zur Borverdampfung und zur Emissionsminderung staub- und gasförmiger Borverbindungen von Glasschmelzöfen" haben gezeigt, dass beim Einsatz von Natriumbicarbonat durchaus hohe HF-Minderungsraten zu erzielen sind. In diesem Fall handelte es sich um eine Gewebefilteranlage mit einem  $\text{SO}_2$ -freien, borhaltigen Abgas.

Die Bemühungen der Glashütten, die NO<sub>x</sub>-Emissionen durch primäre Minderungsmaßnahmen weiter abzusenken, wurden im Jahr 2004 mit Erfolg fortgesetzt und konnten durch die HVG bei verschiedenen Messungen dokumentiert werden. In vielen Behälterglaswannen, insbesondere an U-Flammenwannen, wurden NO<sub>x</sub>-Konzentrationen im Abgas von weniger als 800 mg/m<sup>3</sup> nachgewiesen. In einigen Fällen wurden auch NO<sub>x</sub>-Konzentrationen kleiner 600 mg/m<sup>3</sup> festgestellt. Erreicht wurde dies durch eine Vielzahl von Einzelmaßnahmen, insbesondere durch eine nahstöchiometrische Fahrweise, Abdichtung des Schmelzofens gegen Falschluff, NO<sub>x</sub>-arme Brenner, asymmetrische Anordnung der Brenner sowie eine Optimierung der Impulsverhältnisse zwischen Brennstoff und Verbrennungsluft. Dennoch zeichnet es sich ab, dass bei bestehenden Anlagen oft große Anstrengungen unternommen werden müssen, um den NO<sub>x</sub>-Wert von 800 mg/m<sup>3</sup> dauerhaft einzuhalten. Oft müssen spürbare CO-Konzentrationen im Abgas in Kauf genommen werden.

Anhand einiger Messungen an Brennstoff-Sauerstoff-beheizten Anlagen im Faserglas- und Spezialglasbereich wurden durchweg geringe NO<sub>x</sub>-Emissionen festgestellt. Bei allen Anlagen sind die gemessenen NO<sub>x</sub>-Konzentrationen wenig aussagekräftig, da bei Oxy-Fuel-Wannen abgasseitig ganz andere Verhältnisse vorliegen, als bei konventionell beheizten Anlagen. Aus diesem Grund müssen die Emissionsbegrenzungen bei Oxy-Fuel- und bei Elektrowannen als spezifisch produktbezogene Emissionen, z. B. in Form von kg Schadstoff / t Glas, ausgewiesen werden.

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

Seit längerer Zeit beschäftigt sich die HVG mit dem Thema der Auswertung von Transmissionsspektren zur quantitativen Bestimmung der farbgebenden Ionenspezies. Dabei führten interne Anforderungen an die Analytik im Rahmen mehrerer Forschungsvorhaben im Laufe mehrerer Jahre zu einer ständigen Entwicklung und Verbesserung der Messtechnik und Auswertung von Transmissionsspektren. Seit Herbst 2004 kann die HVG daher eine neue Dienstleistung zur Verfügung stellen: Die optische Spektroskopie von Gläsern.

Der HVG stehen für diese Messungen mehrere Spektrometer mit unterschiedlichen Wellenlängenbereichen zwischen 190 und 5500 nm mit verschiedenen Lichtquellen zur Verfügung. Die prinzipielle Vorgehensweise zur Bestimmung der Komponenten mit farbgebender Wirkung im Glas kann durch folgende Schritte beschrieben werden: Messung der Transmission und Reflexion der Probe, Ermittlung der wellenlängenabhängigen Brechzahl der Probe, Berechnung der optischen Dichte, Farbortbestimmung, Bestimmung der Konzentration an farbgebenden Ionenspezies.

Bei der Auswertung fallen als Ergebnis an: Farbkoordinaten L, a und b im CieLab-Farbraum, Farbkoordinaten x, y, z im Helmholtz-Farbraum, Konzentration der farbgebenden Komponenten für übliche Soda-Kalk-Silicat-Massengläser. Als Ergänzung zur nasschemischen Analyse wird mit Hilfe dieser Messung sowohl der Gehalt der einzelnen Ionspezies bestimmt als auch der Gesamtgehalt der Komponenten ermittelt. Die Genauigkeit der Analysen ist mit denen der nasschemischen Verfahren vergleichbar.

#### 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 Mietbasis an. Die Hilfestellung bei der Interpretation der Messergebnisse und der Aufbau von Regelmöglichkeiten ist dabei Teil der angebotenen Leistung und basiert auf den 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 Schwefel- und Eisen-Messungen an einer Floatglaswanne nach 27 Monaten Einsatz eines einzigen Sensors abgeschlossen. Naturgemäß schwanken an solchen Wannern die Konzentrationen polyvalenter Elemente nur in geringem Umfang, so dass Aussagen über die Empfindlichkeit der Messmethode nur für Schwefel möglich waren. Hier 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. Im Rahmen eines HVG/AiF-Forschungsvorhabens wurden weitere Messdaten gewonnen, die sich für eine Absicherung des Messverfahrens nutzen ließen. Die ge-

geschätzte Genauigkeit der Schwefelmessung von  $\pm 50$  ppm bzw. Abweichungen von 5 % des Messwertes zwischen alternativen Analysemethoden konnte dabei bestätigt werden. Selen lässt sich mit  $\pm 1$  ppm und Chrom mit  $\pm 50$  ppm genau bestimmen. Nach wie vor problematisch ist die Eisenkonzentrationsbestimmung.

### Kalorimetrische Bestimmung des mittleren Wärmeinhaltes eines Glaspostens an einer Hohlglas-Produktionsanlage

In diesem Jahr begann die HVG den neuen Themenkomplex Heißformgebung zu bearbeiten. Erste Untersuchungen fanden im Rahmen einer Bachelorarbeit statt. Temperaturmessungen an heißen Glasposten sind sehr problematisch und deshalb mit einem merklichen Fehler behaftet. Eine Temperaturbestimmung über den Wärmeinhalt ist deswegen zuverlässiger. Mit Hilfe eines Kalorimeters wurden Tropfentemperaturen weißen und braunen Glases an IS-Maschinen bestimmt. Dazu wurden die Tropfen unmittelbar vor dem Einfall in die Vorform aufgefangen und ihre Temperatur aus der sich einstellenden Mischungstemperatur im Kalorimeter bestimmt. Im Laufe der Untersuchungen zeigte sich, dass die Tropfentemperaturen ein Profil entlang der Längsachse der IS-Maschine durchfahren. An den mittleren Stationen sind die an der Vorform ankommenden Glasposten bis zu 30 K heißer als an den äußeren Stationen. Als Ursachen werden vor allem die durch die verschiedenen Längen und Geometrien der Verteilerrinnen verursachten Unterschiede bezüglich Kontaktzeiten und Kontaktintensitäten angesehen. Diese Untersuchungen werden im kommenden Jahr am Scherenschnitt und an der Fertigformseite fortgesetzt. Ziel ist die Erstellung der Gesamtbilanz des Wärmeinhaltes der Tropfen während der Formgebung auf rein kalorimetrischer Basis.

## **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 Befeuern 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.

Im Berichtsjahr wurden erste Kontakte mit Anbietern von LIBS-Anordnungen aufgenommen mit dem Ziel, eine möglichst vielseitig anwendbare Anlage zusammenzustellen, die unter den spezifischen Bedingungen der Glasindustrie einsetzbar ist.

#### Untersuchungen zur Quarzfeinstaubemission von Glasschmelzöfen

Der Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS) der Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin (BAuA) hat in einem am 7. Mai 2002 gefassten Beschluss festgestellt, dass kristallines SiO<sub>2</sub> in Form von Quarz und Cristobalit mit seinem alveolengängigen Staubanteil (< 4µm) eine krebserzeugende Wirkung beim Menschen hat. Diese Wir-

kungsfeststellung des AGS wird von verschiedenen Wissenschaftlern, Behördenvertretern und Fachleuten aus der Industrie unterschiedlich bewertet. Das Umweltbundesamt leitet aus dieser Wirkungsfeststellung ab, dass Quarzfeinstaub unter die Regelungen der TA-Luft für krebserzeugende Stoffe fällt. Da Quarzfeinstaub in der Stoffliste der Nr. 5.2.7.1.1 für krebserzeugende Stoffe nicht namentlich genannt ist, muss der Stoff nach der Wirkungsstärke klassifiziert werden. Die Einstufung erfolgt in die Klasse III der kancerogenen Stoffe der TA-Luft mit einem Emissionsgrenzwert von  $1\text{mg}/\text{m}^3$  – verbunden mit einem Emissionsminimierungsgebot. Die Glasindustrie wird auf Grund des hohen  $\text{SiO}_2$ -Anteils im Produkt und wegen des hohen Quarzsandanteils im Gemenge als potentieller Quarzfeinstaubemittent angesehen. Da ein erprobtes Messverfahren für hohe Abgastemperaturen bisher nicht zur Verfügung steht, gibt es Überlegungen im Umweltbundesamt, dem Vorsorgeprinzip des BImSchG bzw. der TA-Luft entsprechend, den Emissionsgrenzwert für den Gesamtstaub entsprechend zu verschärfen.

Während für die Arbeitsplätze in der Glasindustrie seit vielen Jahren Konzentrationswerte für Quarzfeinstaub ermittelt wurden, überwiegend durch die zuständige Berufsgenossenschaft der Keramischen- und Glasindustrie, sind für die Emissionen von Quarzfeinstaub aus Glasschmelzöfen keinerlei Daten bekannt. Das liegt daran, dass für Quarzfeinstaub bisher kein spezieller Emissionsgrenzwert existierte. Der Quarzfeinstaubanteil wurde zusammen mit dem Gesamtstaub gemessen, jedoch nicht quantifiziert. Außerdem gibt es wie schon erwähnt kein Messverfahren, mit dem Quarzfeinstaub in den Abgasen von Glasschmelzöfen gemessen werden kann.

Zur Bestimmung der Feinstaubemissionen werden Kaskadenimpaktoren eingesetzt. Wegen der hohen Abgastemperaturen von Prozessfeuerungen, die im Reingas von Glasschmelzöfen bis zu  $420\text{ °C}$  betragen können, kamen bisher ausschließlich Kieselglasfaserplanfilter zum Einsatz. Eine Bestimmung von  $\text{SiO}_2$ -haltigen Staubkomponenten ist auf Grund des verwendeten Filtermaterials nicht möglich. Die bei Immissionsmessungen bzw. Arbeitsplatzkonzentrationsmessungen eingesetzten veraschbaren Filtermedien (Zellulosenitrat) zur Bestimmung der Quarzfeinstaubkonzentrationen können je nach Hersteller lediglich bis zu einer Temperatur von  $70$  bis  $120\text{ °C}$  (Herstellerangaben) eingesetzt werden. Aus diesem Grund muss zur Erfassung von Emissionsdaten eine Emissionsmesstechnik entwickelt und validiert werden, die den Besonderheiten der Abgasrandbedingungen hinter Glasschmelzwannen insbesondere hinsichtlich der hohen Abgastemperaturen und der hohen Abgasfeuchten Rechnung trägt. Dabei sind verschiedenen Probenahmevarianten und/oder Filtermaterialien auszutesten.

Erst nach der Entwicklung bzw. Adaptierung eines für die Verhältnisse in der Glasindustrie geeigneten Messverfahrens für Quarzfeinstaub einschließlich der Suche und Erprobung der geeignetsten Messfilter lässt sich feststellen, ob und in welchem Umfang

die Glasindustrie vom Problem der Quarzfeinstaubemission tatsächlich betroffen ist, welches die maßgeblich Ursachen für die Quarzfeinstaubemissionen sind und welche Einflussgrößen Minderungspotentiale für die Quarzfeinstaubemission besitzen.

Ein Forschungsvorhaben zu dieser Problemstellung wurde bei der AiF eingereicht und von den Gutachtern befürwortet.

## 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

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

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

Ziel des Forschungsvorhaben ist es, ein auf physikalischer Grundlage basierendes optisch-spektroskopisches Messsystem so weiter zu entwickeln, dass färbende Ionen (z.B.  $\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$ ) sowie gegebenenfalls auch Wasser in Glasschmelzen durch Messung und Analyse der emittierten Strahlung quantitativ bestimmt werden können. Dazu muss, wie im Vorläuferthema gezeigt, auch der Temperaturverlauf im oberflächennahen Bereich der Schmelze erfasst und berücksichtigt werden. Die Auswertung der Untersu-

chungen basieren auch auf dem mittels Hochtemperatur-Absorptionsspektroskopie ermittelten temperaturabhängigen Absorptionsverhalten der färbenden Ionen.

Bereits die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen emittierten Intensitäten von Glasschmelzen mit Gesamt-Eisen- bzw. -Chromkonzentrationen zwischen 0 und 1,0 Mol% zeigen eine auswertbare Abstufung. Mit Hilfe eines Hohlraumstrahlers (Schwarzer Strahler) konnte die Empfindlichkeitskurve des Spektrometers ermittelt werden. Im Temperaturbereich zwischen 750 und 1.000 °C ergeben sich sehr gut übereinstimmende Kurven, mit deren Hilfe sich die gemessenen Intensitäten jetzt auf die Intensität des Schwarzen Strahlers bei der Messtemperatur beziehen lässt und so erst die Auswertung unter Benutzung einer entsprechenden Simulationssoftware möglich macht.

Für die Messungen ist die Messapparatur noch einmal optimiert worden, u.a. durch Verwendung eines Hochfrequenzofens, der so gesteuert und geregelt werden kann, dass eine hohe Reproduzierbarkeit der Temperaturverhältnisse in den Schmelzen gegeben ist. Des Weiteren sind die Temperaturgradienten in der Schmelze noch einmal bestimmt und bei den Simulationen berücksichtigt worden. Neben den Emissionsmessungen steht die Anpassung und Optimierung der Simulationssoftware unter Verwendung experimentell ermittelter Absorptions- und Temperaturdaten im Mittelpunkt. Erste Ergebnisse liegen für eisenhaltige Gläser dazu vor, die den Einfluss von Größe und Verlauf eines Temperaturgradienten, der Dicke der isothermen und der Gradientenschicht sowie der Konzentration der färbenden Ionen auf die Emission deutlich macht.

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

Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik, TU Bergakademie Freiberg  
Prof. Dr. H. Hessenkemper

Zum Schalleinsatz beim Glasschmelzprozess gab es in der Vergangenheit wiederholt kleinere Untersuchungen und Veröffentlichungen, die hauptsächlich die Intensivierung der Läuterung durch Ultraschall im Blick hatten. In dem Vorhaben geht es darum, die Möglichkeiten der Beeinflussung der Glasschmelze durch Schall in einem weiten Frequenzbereich zu untersuchen. Dabei sollen die physikalischen Grundlagen ebenso beleuchtet werden wie die technische Umsetzung im industriellen Prozess.

Wurde bisher die beschleunigte Läuterung durch Koaleszenz der Blasen in den Wellenbäuchen oder auch durch Kavitation begründet, so lassen die Untersuchungen erkennen, dass die ständig neu aufgebauten Druckunterschiede den Stoffaustausch intensivieren und das Blasenwachstum beschleunigen, ebenso die Restquarzlösung. In

einem Glycerin-Citronensäuregemisch, das eine geeignete Modellflüssigkeit darstellt wurden durch Zugabe von Natriumhydrogencarbonat Blasen erzeugt. In Zeitrafferaufnahmen wurde nachgewiesen, dass sich der Blasenanstieg in Gefäßen mit Ultraschallanregung (23 und 61 kHz) wesentlich beschleunigen lässt. Tiegel-Schmelzversuche wurden mit einem Natron-Kalk-Glas bei 1430 °C und verschiedenen Schmelzzeiten im tieffrequenten Bereich bei 30 Hz mit einer Amplitude von ca. 1,5 mm durchgeführt. Im Ergebnis lässt sich folgendes feststellen:

- durch die Schallbehandlung werden Blasen gebildet (erhöhte Blasenanzahl und erhöhter Blasenvolumenanteil, z. T. auch kleinere mittlerer Durchmesser bei Serie A)
- die einmal gebildeten Blasen wachsen offensichtlich bei Schallbehandlung schnell im Vergleich zur Blindprobe, denn wenn die Schallbehandlung  $\frac{1}{2}$  h vor Schmelzende abgebrochen wird, finden sich in diesen Proben (Serie B) weniger und größere Blasen
- die genannten Effekte sind bei den Proben ohne Läutermittel nicht so gut ausgeprägt.

Die Beobachtungen werden auch durch Videoaufnahmen der Tiegeloberfläche während des Einschmelzvorgangs gestützt: mit Beschallung sind die Vorgänge im Gemengeteppich viel turbulenter und nach dem Aufschmelzen ist das Aufplatzen von großen Blasen viel eher abgeschlossen und die Schmelze wirkt homogener.

In keinem der abgekühlten Schmelzproben wurde Blasenkoaleszenz beobachtet, auch keine Blasenzusammenballungen in Haufen; die Blasenneubildung erfolgte offensichtlich hauptsächlich am Tiegelboden- und Rand, beginnend in geringem Abstand vom Rand und aufsteigend in Schleiern oder Ketten - wie schon früher beobachtet. Bei der Modellflüssigkeit, die im US-Bereich beschallt wurde, kam es zur Zusammenballung von Blasen verschiedener Größen mit anschließender wesentlich beschleunigter Aufstiegs geschwindigkeit - offensichtlich wirkt das Agglomerat wie eine große Blase, ohne dass es zur Blasenkoaleszenz kommt. Da man davon ausgehen muss, dass bei einem intensivierten Stoffübergang durch Beschallung auch die Feuerfestkorrosion beeinflusst wird, werden auch in dieser Hinsicht Versuche durchgeführt.

Um im niederfrequenten Bereich im industriellen Maßstab arbeiten zu können, müssen andere Schalleintragsmöglichkeiten als im Tiegelversuch geschaffen werden. Dazu wurde die Idee des Knallgasbubblings herangezogen. Es bestand die Möglichkeit, im Rahmen eines anderen Projektes die mit der Firma Linde an unserer Tageswanne

durchgeführten Versuche zu beobachten und auszuwerten. Bei den Versuchen wurde in zwei nebeneinanderliegenden Bubblingrohren mit Sauerstoff sowie Wasserstoff (in Blindversuchen mit Stickstoff) gebubbelt. Es kam bei definierten Mischungsverhältnissen zu regelmäßigen Knallgasexplosionen, wie die Auswertung der Schallemissionsanalyse zeigt. Die höchste Intensität wurde dabei bei stöchiometrischem Mischungsverhältnis und einem bestimmten optimalen Volumenstrom erreicht. Die Auswertung der Schöpfproben war schwierig da sich die technologischen Parameter der Schmelze auf Grund der diskontinuierlichen Betriebsweise zu sehr unterschieden. Bei einer Probe ergab sich ein Hinweis auf verminderte Restquarzlösezeit, andere Proben waren nicht mit den Blindproben vergleichbar. In einer Sitzung des Projektbegleitenden Ausschusses wurden diese Versuche mit großem Interesse aufgenommen. Es wurde angeregt, Praxisversuche an einer kontinuierlich arbeitenden Wanne zu fahren, was aber den Rahmen dieses Projektes sprengt.

Da eine technische Umsetzung des Schalleintrags im US-Bereich mit magnetostriktiven oder piezoelektrischen Schallgebern nur in sehr kleinen Aggregaten vorstellbar ist, wurde nach Alternativen gesucht. Eine viel versprechende Möglichkeit ist der Wirbelstromemitter - dabei wird einem Hochfrequenzfeld, das durch eine Spule erzeugt wird, ein intensives stationäres Magnetfeld überlagert. Das Hochfrequenzfeld kann bei ausreichend großer Leitfähigkeit der Schmelze direkt darin erzeugt werden, oder in einem Platingefäß, das als Läuerrinne oder -rohr angeordnet sein kann. Dazu sind Vorversuche, die sich in den Rahmen dieses Projektes einordnen lassen, in Vorbereitung. Weiterhin werden Untersuchung der frequenzabhängigen Schalldämpfung in Schmelzen verschiedener Glassysteme im Frequenzbereich 0 ... 22 kHz mittels RLV (reflektometrische Laservibrometrie) begonnen, um Aussagen über die Reichweite des Schalls in verschiedenen Glasschmelzen treffen zu können.

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

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

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

Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, Unterschiede im Klebeverhalten von verschiedenen Formenwerkstoffen und Formenbeschichtungen beim Pressen von heißen zähflüssigen Glasschmelzen unter kontrollierten Laborbedingungen und bei praxisähnlichen

Beanspruchungsbedingungen messtechnisch zu erfassen und für die industrielle Produktion von Glasartikeln praxisrelevant zu bewerten.

Die experimentellen Untersuchungen wurden mit der Laborapparatur durchgeführt, die im AiF/HVG-Forschungsvorhaben Nr. 11953N entwickelt worden ist. Bei den Presseexperimenten werden die zu untersuchenden Formenwerkstoffe, ähnlich wie bei der Verarbeitung von Glasschmelzen in der industriellen Praxis in den Glashütten, zyklisch-dynamisch beansprucht, indem jeweils frisch geschnittene zähflüssige Glaspfropfen aus einer Tiegelschmelze unter definierten, stark nicht-isothermen Bedingungen mit genau temperierten, ebenen Platten aus den jeweiligen Formenwerkstoffen verpresst werden. Als quantitatives Maß für das Klebeverhalten und die Stärke des Anhaftens der Glaspresslinge an den Oberflächen verschiedener Formenwerkstoffe wird die Zeitdauer bis zum Ablösen der Glaspresslinge bei Anwendung einer definierten Ablöseprozedur als Funktion der Prozessparameter beim Pressen – vor allem als Funktion der Formtemperatur – registriert.

Mit diesem Prüfverfahren wurde das Klebeverhalten von zahlreichen metallenen und keramischen Materialien sowie von metallenen und keramischen Beschichtungen auf verschiedenen Grundmaterialien untersucht. Die Presseexperimente wurden mit drei Glasarten mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und unterschiedlichem Viskositätsverlauf durchgeführt: Bleikristallglas, Kalk-Natron-Silicatglas und Borosilicatglas.

Bei allen bisher untersuchten Formenwerkstoffen und Beschichtungen wurde ein prinzipiell gleichartiges Klebeverhalten mit allen Glasarten beobachtet: Mit Erhöhung der Formtemperatur beginnt das Glas oberhalb einer bestimmten Temperatur, die abhängig ist von Formenwerkstoff und Glasart, an den Formenoberflächen anzukleben. Bei weiterer Erhöhung der Formtemperatur nimmt die Stärke des Anklebens immer mehr zu, bis das Glas schließlich nicht mehr schadungsfrei von der Formenoberfläche getrennt werden kann. Der Verlauf der Klebekurve der einzelnen Formenwerkstoffe mit der jeweils verpressten Glasart kann durch zwei ausgezeichnete Temperaturwerte beschrieben werden, eine "untere" und eine "obere" Klebetemperatur.

Durch umfangreiche experimentelle Untersuchungen an verschiedenen Materialien mit sehr unterschiedlichen chemischen Zusammensetzungen und thermophysikalischen Eigenschaften, sowohl gebräuchlichen Formenwerkstoffen als auch Modellwerkstoffen, und durch eine theoretische Betrachtung der komplexen Wärmetransportprozesse in der Kontaktzone konnte gezeigt werden, dass das erste Anhaften des heißen Glases an den Formenwerkstoffen ("untere Klebetemperatur") genau dann einsetzt, wenn die



Glasschmelze in der Grenzfläche Werkzeug–Glas die kritische Viskosität von  $\eta \approx 10^{8.8}$  Pas unterschreitet. Mit diesem zentralen Ergebnis der Untersuchungen ist es erstmals gelungen, eine Brücke zwischen den bislang als gänzlich widersprüchlich angesehenen Aussagen aus Laboruntersuchungen verschiedener Autoren bzw. aus den Praxiserfahrungen der Glashütten zu schlagen. Damit wurde gezeigt, dass die verschiedenen Aussagen nur scheinbar widersprüchlich sind und im Wesentlichen auf dieselbe Kernaussage führen und einheitlich gedeutet werden können.

Das Klebe- und Löseverhalten der verschiedenen Formenwerkstoffe im Bereich der "oberen" Klebetemperatur kann mit der hier erarbeiteten Hypothese noch nicht erklärt werden. Die bisher in diesem Forschungsvorhaben durchgeführten Untersuchungen zum Verständnis des Klebens im Bereich der "oberen Klebetemperatur" deuten darauf hin, dass hier wesentlich komplexere physikalische Vorgänge dominieren.

In einem nachfolgenden Forschungsvorhaben soll speziell das Klebe- und Löseverhalten im Bereich der "oberen Klebetemperatur", das z.B. für die Präzisionsformgebung von optischen Komponenten von besonderer Bedeutung ist, weiterführend untersucht werden.

#### 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

Ziel des Ende 2003 gestarteten zweijährigen Forschungsvorhabens ist die Entwicklung eines Analysensystems zur simultanen quantitativen Analyse von einfachen und komplexen Gasgemischen, die aus Glas und Glasschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur freigesetzt werden.

Im Berichtszeitraum lag der Schwerpunkt der Arbeiten auf der Erstellung von Kalibrationskurven für die quantitative Bestimmung von Wasser, Kohlendioxid) und Schwefeldioxid, wobei natürliche Minerale als Referenzproben herangezogen wurden, z.B. Muskovit (für H<sub>2</sub>O), Calcit (für CO<sub>2</sub>) und Gips (für SO<sub>2</sub>). Die erzielten Kalibrationskurven wurden an vorhandenen Referenzgläsern (TC 14, DGG) getestet, deren Wassergehalte mit anderen Meßmethoden ermittelt wurden. Es zeigt sich, dass sich die Ergebnisse mit den Referenzwerten über einen weiten Kalibrationsbereich (100 ppm – 5 %) verifizieren lassen. Schwierigkeiten ergeben sich bei der Bestimmung sehr geringer Konzentrationen.

nen (< 100 ppm) Wasser, da bei den untersuchten Gläsern häufig ein erheblicher Anteil an Haftwasser festgestellt wurde, wobei die Unterscheidung von Haftwasser und tatsächlich gelöstem H<sub>2</sub>O problematisch ist.

Treffen des projektbegleitenden Ausschusses fanden im Juli und im Dezember 2004 in Offenbach bzw. in Jena statt. Hierbei wurde vereinbart, die Anwendbarkeit der Analysenmethode an Behälterglasproben der Firma Saint Gobain Oberland in der Praxis zu testen. Erste Arbeiten hierzu sind angelaufen. Parallel dazu werden dieselben Proben am Zentrum für Glas- und Umweltanalytik (Ilmenau) IR-spektroskopisch untersucht, um insbesondere die Problematik der Wasserbestimmung weiter zu verfolgen.

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. E. MÜLLER

Das Ziel des Forschungsvorhabens ist die Entwicklung von Festelektrolytsonden zur Messung des Schwefelgehaltes in der Zinnschmelze und im Schutzgas für den Floatglasprozess. Die Grundlage für potentiometrische Messungen sind Schwefelkonzentrationsketten in der Form

Ableitdraht|p<sub>S<sub>2</sub></sub>'(Referenzsystem)||MeS(HE)|FE|MeS(HE)||p<sub>S<sub>2</sub></sub>"(Messsystem)|Ableitdraht,

die neben einem Festelektrolyten (FE) schwefelsensitive Hilfselektroden (HE) enthalten. Die Sulfidverbindungen für die Hilfselektroden beschränken sich auf Alkali- und Erdalkalisulfide mit „ionogenen“ Gitterstrukturen. Unter Berücksichtigung des Schmelzpunktes sollten hauptsächlich Calciumsulfid CaS und Strontiumsulfid SrS als Hilfselektroden im Temperaturbereich von 600°C bis 1000°C berücksichtigt werden. Die möglichen Festelektrolyte sind (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.85</sub>(CaO)<sub>0.15</sub> als Oxidionenleiter, (LaF<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(SrF<sub>2</sub>)<sub>0.05</sub> als Fluoridionenleiter und Sr-β-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Strontiumionenleiter. Die Basis für die EMK-Berechnung stellt die Nernst-Gleichung mit  $E = RT/4F \ln(p_{S_2}''/p_{S_2}')$  dar. Die EMK E ist dem Verhältnis der Schwefelpartialdrücke  $p_{S_2}''/p_{S_2}'$  logarithmisch proportional. Neben der allgemeinen Gaskonstanten R und der Faraday-Konstanten F muss die absolute Temperatur T bekannt sein. Da die EMK an den Phasengrenzen zwischen Mess- bzw. Referenzsystem und Hilfselektroden entsteht, müssen diese Phasengrenzreaktionen reversibel ablaufen. Die Untersuchung der Phasengrenzreaktionen anhand von Zellspan-

nungsmessungen ist die experimentelle Hauptmethode zur Optimierung der Zellkomponenten für die galvanische Schwefelzelle.

Im Ergebnis von Zellspannungsmessungen mit den festen Referenzen, FeS/Fe, NiS/Ni und Cu<sub>2</sub>S/Cu, wurde festgestellt, dass die Zellspannungen der Schwefelkonzentrationsketten sich zu Beginn der Versuche den berechneten EMK-Werten annähern, aber die EMK-Werte mit einer Abweichung von  $\pm 1$  mV nicht erreichen. Im späteren Messverlauf driften die Zellspannungen sicherlich aufgrund der Umsetzung der Sulfide mit Sauerstoffspuren langsam in Richtung der EMK-Werte für die analog aufgebaute Sauerstoffkonzentrationskette. Außerdem verhindern kinetische Hemmungen an den Phasengrenzen ein reversibles Verhalten und die Einstellung der Gleichgewichtszellspannung.

Dagegen konnte in ersten Versuchen an der Schwefelkonzentrationskette Mo|Ag,Ag<sub>2</sub>S|SrS|(LaF<sub>3</sub>)<sub>0.95</sub>(SrF<sub>2</sub>)<sub>0.05</sub>+5Ma%SrS|SrS|Sn,SnS|Mo eine Übereinstimmung der gemessenen Zellspannungen im Temperaturbereich 400-500°C mit den theoretisch berechneten EMK-Werten erreicht werden.

Zusätzlich werden Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit teilweise unter Zugabe von Lithiumfluorid LiF mit dem Ziel durchgeführt, die Eigenschaften der mit Calciumsulfid CaS bzw. Strontiumsulfid SrS angereicherten Festelektrolyte und Hilfselektroden hinsichtlich ihrer Sensitivität auf Schwefel durch Erhöhung ihrer atomaren Fehlordnung zu verbessern.

## **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**

#### Schmelz- und Kristallisationsversuche an granitischen Abraumsanden

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

Für die Feinfraktion der granitischen Brechsande des Hennebergs/Thüringen gibt es bisher noch keine stoffliche Verwertungsstrategie. Diese Feinsande zeichnen sich durch hohe Gehalte an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ca. 14,5%) aus, enthalten aber auch ca. 3% Eisen. Ziel der durchgeführten Arbeit war vor allem die chemische und stoffliche Charakterisierung der Sande sowie die Prüfung auf thermische Verwertungsmöglichkeiten. Als alleiniger Rohstoff für Glasschmelzen sind die Sande deshalb interessant, weil sie hochschmelzende Gläser mit einer ausgezeichneten chemischen Beständigkeit liefern, allerdings sind diese Gläser (je nach genauer Herkunft des Rohmaterials in der Lagerstätte) hell braun bis tiefbraun gefärbt. Durch geeignete Zusätze gelingt es, modifizierte Glaszusammensetzungen zu erschmelzen, aus denen sich Glaskeramiken erzeugen lassen. Die hohen Aluminiumoxidgehalte lassen diese Sande als preiswerte Aluminiumträger für gefärbte Gläser interessant erscheinen.

#### Elektrochemie in Glasschmelzen

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

Die durchgeführten Arbeiten konzentrieren sich im Wesentlichen auf drei Methoden, Potentialmessungen zur Bestimmung der Sauerstoffaktivität, die Square-Wave-Voltammetrie und die Impedanzspektroskopie. Mit Hilfe voltammetrischer Methoden lässt

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 und Zinn 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.

Gegenwärtig wird eine einfache, kostengünstige und industriell einsetzbare Messanlage entwickelt, die die Bestimmung von Eisen, Schwefel und Chrom in industriellen Glasschmelzaggregaten ermöglicht. Die ebenfalls entwickelte Software erlaubt eine automatische Auswertung der aufgenommenen Strom-Spannungskurven. 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  $10^6$  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 Einfrier-temperaturen 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  
HDoz. Dr. D. EHRT

Auf der Suche nach alternativen umweltfreundlichen Läuterverfahren wurde 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 prinzipiell ein 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  $2000^\circ\text{C}$  als auch 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 die Charakterisierung der Ergebnisse (Schaum, Blasenteppich und Glasblock) sowie die Bereitstellung von Glasproben zur weiteren Untersuchung.

Es wurde der Einfluss des Tiegelmaterials auf Blasenbildung und Entgasung in alkali-haltigen und alkalifreien Schmelzen untersucht und eine Bewertung verschiedener Analysemethoden hinsichtlich ihrer Eignung zur Charakterisierung des Läuterzustandes (hauptsächlich  $[\text{OH}]$  -Gehalt, Redoxverhalten  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  und  $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ ) durchgeführt. Damit wurde ein wichtiger Beitrag zum Abstecken des technologischen Prozessfensters unter Berücksichtigung der Parameter Druck, Temperatur und Zeit, d.h. der kinetischen Faktoren, geleistet.

An verschiedenen Modell- und kommerziellen Gläsern/Schmelzen wurden die elektrischen Eigenschaften (Leitfähigkeit von 100 bis 1500°C, Dielektrizitätszahl und Verlustwinkel) mit verschiedenen Methoden gemessen und mit Strukturmodellen korreliert. Parallel zu den elektrischen Messungen wurde das Viskositätsverhalten und die thermischen Eigenschaften mit verschiedenen Methoden bestimmt. Ziel dieser laufenden Untersuchungen ist die Erlangung eines besseren Verständnisses für Struktur-Eigenschaftsbeziehungen speziell im Hochtemperaturbereich.

### 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

Zur Bestimmung von Glasbildungswärmen (der Enthalpiedifferenz zwischen Glas und kristallinem Referenzzustand), Mischungswärmen (z. B. der Reaktionswärme bei der Gemengeschmelze) einschließlich partieller Wärmen und rein thermischer Wärmen (z.B. der benötigten Wärmemenge zum reinen Aufheizen von Glas oder von Gemengekomponenten bei der Glasschmelze) stehen am Institut für Gesteinshüttenkunde diverse Kalorimeter (Einwurf-, Lösungs- und dynamische Kalorimeter) zum Teil bis 1500 °C zur Verfügung.

Zur Untersuchung von thermochemischen Aktivitäten einzelner oxidischer Komponenten in der Glasschmelze, 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.

Der Stoffübergang von Glasschmelzen verschiedener Typen aufgrund von Verdampfung, reaktiver Verdampfung und Blasenbildung wird als Funktion von Temperatur, Druck und Expositionszeit untersucht. Nach der Mitführungsmethode, unter zum Teil reaktiven Atmosphären, werden die Reaktionsprodukte aufgefangen und analysiert. Blasen- und Schaumbildung können in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Atmosphäre online in einem speziellen Ofen mit Abschreckvorrichtung bis max. 1600°C beobachtet, aufgezeichnet und Proben präpariert werden. Mit einer speziellen Kopplung von Normaldruck - DTA/TG bis 1600 °C mit einem Quadrupol-Massenspektrometer (Messbereich bis 1024 AMU) können Gewichtsänderungen und effundierende Gaspezies bei der Glas- und Gemengeschmelze 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

Die in den vergangenen Jahren durchgeführten Untersuchungen zur thermochemischen Beschreibung des Vierstoffsystems  $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (silicatischer Bereich) in den Zuständen Gleichgewichtsschmelze, unterkühlte Schmelze und Glas wurden abgeschlossen. Gegenstand der Untersuchungen war die experimentelle und theoretische Untersuchung ausgewählter Zusammensetzungen aus dem oben genannten Vierstoffsystem.

Experimentell wurden  $\text{CaO}$ -Aktivitäten, Mischungswärmen, Glasbildungswärmen und charakteristische Größen im Glasübergang bzw. Kristallisationsbereich bestimmt. Unter Einbeziehung der gewonnenen experimentellen Ergebnisse wurde die Modellierung von Vorgängen in metastabil unterkühlten, eingefrorenen und teilkristallinen Silicat-schmelzen verifiziert. Das entwickelte Modell ist geeignet, integrale und partielle thermochemische Größen vielkomponentiger Systeme mittels eines relativ einfachen Algorithmus präzise vorherzusagen.

## Effizienz der Energienutzung bei der Glasschmelze (Eigenforschung)

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

Die effiziente Nutzung von Energie in der Glasindustrie spielt angesichts immer strenger werdender gesetzlicher Auflagen eine nach wie vor sehr wichtige Rolle. Dabei tritt zunehmend die Frage nach dem Limit des technisch sowie theoretisch überhaupt Machbaren auf. Konventionelle Energiebilanzen stützen sich praktisch ausschließlich auf den 1. Hauptsatz der Thermodynamik. Für einen Prozess, bei dem Wärmeübertragung in endlicher, technisch sinnvoll kurzer Zeit realisiert werden muss, führt dies aber zu keinen sinnvollen Aussagen bezüglich der Grenzen und Optima der Effizienz. Es wurde ein so genanntes null-dimensionales Modell entwickelt, das die Prinzipien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und der Wärmeübertragung als Funktion der Durchsatzrate berücksichtigt und eine neuartige Beurteilung der theoretischen Grenzen bei der Energienutzung erlaubt.



### Goldkolloidgläser

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

Goldkolloidgläser sind altbekannte Farbgläser, deren Herstellung seit langem bekannt ist. Kolloidgefärbte Gläser haben weitergehende Anwendungspotentiale, etwa in der Photonik. Im Mittelpunkt der ersten Arbeiten standen die reproduzierbare Herstellung goldhaltiger Gläser im Labormaßstab sowie die zur Färbung notwendige thermische Behandlung. Weitere Arbeiten sollen sich den optischen Eigenschaften der Gläser widmen.

### Untersuchungen zur Ausbildung von Grenzschichten an verschiedenen Feuerfest-Materialien mit einer Bleiglasschmelze

Institut für Angewandte Materialtechnik- Glastechnik und Keramik  
Universität Duisburg- Essen  
Prof. Dr. rer. nat. R. Zeihe

Ziel der Arbeit ist es, durch geeignete mikroskopische und elektronenmikroskopische Verfahren, die Ausbildung von Grenzschichten an verschiedenen Feuerfestmaterialien mit Bleiglasschmelzen zu bestimmen. Untersucht wurden hochwertige schmelzgegossene AZS 41- Steine (mit 41%  $ZrO_2$ ), schmelzgegossene  $\alpha/\beta$ - Tonerdesteine mit 45 %  $\alpha$ -  $Al_2O_3$  und 55%  $\beta$ -  $Al_2O_3$ , schmelzgegossene Zirkonoxidsteine mit 94%  $ZrO_2$  und schlickergegossene Quarzgutsteine (99,8%  $SiO_2$ ), mit einer Bleikristallglasschmelze (24%  $PbO$ ). Für die Bildung der Grenzschicht Bleiglasschmelze/Feuerfestmaterial wurde die Temperatur von 1255°C (Rinnentemperatur) über 480 Stunden und zusätzlich für AZS 41- Steine die Temperatur von 1450°C (Wannentemperatur) und 240 Stunden ausgewählt.

In einem Theorieteil wird ein Überblick über die Herstellung, Verwendung und Eigenschaften verschiedener schmelzgegossener und schlickergegossener Feuerfeststeine gegeben. Außerdem wurde der Korrosionsprozess zwischen feuerfestem Material und Bleiglasschmelze besprochen.

Im experimentellen Teil der Arbeit wurde die Grenzschichtbildung durch Reaktion der Bleiglasschmelze mit den vier verschiedenen Feuerfestmaterialien untersucht. Anhand

von Auflichtaufnahmen wurden der mineralogische Aufbau und die Struktur der Steine bestimmt, sowie die Gefügeänderung der Steine durch die Reaktion mit der Bleiglasschmelze beurteilt. Punktanalysen zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzungen im Grenzschichtbereich Feuerfeststein/Bleiglasschmelze wurden mit Hilfe energiedispersiver Röntgenanalysen angefertigt.

Die schmelzgegossenen Zirkonoxidsteine und schlickergegossenen Quarzgutsteine zeigen die Bildung einer weniger ausgeprägten Grenzschicht. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sie nur aus einem Oxid als Hauptkomponent bestehen und deren Löslichkeit in der Glasschmelze die Bildung der jeweiligen Grenzschicht bestimmt. In diesem Falle ist das Glasfehlerpotential als gering einzuschätzen, was durch den Einsatz in der Praxis bestätigt werden kann. Im Gegensatz dazu wurde beim schmelzgegossenen AZS 41-Stein und beim  $\alpha/\beta$ - Tonerdesteine die Ausbildung einer ausgeprägten Grenzschicht festgestellt. In diesen Fällen wurde eine hohe Anreicherung der Sättigungsgrenzschicht an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beobachtet.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Grenzschichtbildung der untersuchten Feuerfeststeine in Kontakt mit der Bleiglasschmelze unterschiedlich ausfällt, und abhängig von der chemischen Zusammensetzung der feuerfesten Steine ist.

### Elektromagnetisches Rühren von Glasschmelzen

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

In der ersten Phase des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft geförderten Forschungsprojektes (HU 560/15) wurde in transparenten Glasschmelzen aus dem Stoffsystem  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  erstmals die elektromagnetische Rührwirkung anhand der Vergleichmäßigung von in-situ gemessenen Temperaturverteilungen und der Homogenisierung der Eigenschaften (Dichte, Brechzahl) der erkalteten Schmelzen nachgewiesen. Die Rührwirkung wurde durch Kreuzung einer via Pt-Elektroden in die Schmelze eingepprägten elektrischen Stromdichteverteilung mit einem extern erzeugten Magnetfeld (50 mT) gleicher Frequenz (50 Hz) erzeugt. Dadurch entsteht in der Schmelze eine bezüglich Betrag und Richtung einstellbare Lorentzkraftverteilung, die die vorhandene Konvektionsströmung unterstützt, verringert bzw. sogar umkehren kann.

Die weiteren Arbeiten konzentrierten sich auf die Verifizierung der Ergebnisse, die systematische Untersuchung von verschiedenen Einflussgrößen (Größe des Magnetfeldes

und der Stromdichte, Phasenverschiebung zwischen Magnetfeld und Stromdichte), die Bewertung des Einflusses des inneren Wärmetransportes durch Strahlung sowie die Wirkung paramagnetischer Ionen in Glasschmelzen. Dazu wurde in den untersuchten Schmelzen  $\text{SiO}_2$  partiell durch  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ersetzt.

In diesen „schwarzen“ Schmelzen ist die Wirkung des elektromagnetischen Rühreffektes (thermische Homogenität) größer als in transparenten Schmelzen, da die färbenden Ionen den Wärmetransport durch Strahlung stark reduzieren. Des Weiteren werden in Schmelzen, welche Fe-Ionen (paramagnetische Ionen) enthalten, zusätzlich magnetische Grenzflächenkräfte erzeugt, die in Richtung des Feldgradienten wirken. Sie verändern nicht die Temperaturverteilungen, sondern die Elementverteilung (chemische Homogenität).

In weiterführenden Arbeiten soll die gesamte physikalische Wirkungskette „elektromagnetische Feld → Strömungs- und Temperaturfeld → Werkstoffeigenschaften“ durch eine Kombination aus experimentellen Untersuchungen, numerischen Simulationen des gekoppelt elektrodynamisch-strömungsmechanischen Problems sowie flankierenden analytischen Modelluntersuchungen einer umfassenden Analyse unterzogen werden, um somit die wissenschaftliche Grundlage für die industrielle Anwendung elektromagnetischer Kräfte bei der thermischen und chemischen Homogenisierung spezieller Gläser sowie bei der Strömungsbeeinflussung im gesamten Schmelzprozess zu schaffen.

## **A.2 Formgebung, Glasbearbeitung und Qualitätskontrolle**

### Optimierung des Ausblasprozesses in der Hohlglasindustrie

Institut für Angewandte Materialtechnik – Glastechnik und Keramik  
Universität Duisburg-Essen  
Prof. Dr. rer. nat. R. ZEIHE

Ziel der Arbeit war es, durch Modifikationen am Blaskopf einen verbesserten Wärmeentzug des Behälters zu bewirken. Der Wärmeentzug sollte möglichst optimal von der Außen- und Innenseite des Behälters erfolgen. Der Wärmetransport aus der Außenwand des Behälters wird maßgeblich durch den Anpressdruck an die Innenwand der Form bestimmt. Die Innenseite des Behälters wird vorwiegend durch das Ausblasmedium gekühlt, wobei hier die Strömungsgeschwindigkeit des Ausblasmediums und der Temperaturunterschied zwischen Ausblasmedium und Glas maßgeblich sind. Um die

Wärmekonvektion zu begünstigen, muss der Volumenstrom im Behälter maximiert werden. Zunächst wurden Versuche an einem Durchströmungsmessstand durchgeführt, um festzustellen, wie die Durchströmung im Behälter maximiert werden kann. Drei Faktoren am Blaskopf sind hierfür verantwortlich: der Blasrohrquerschnitt, die Blasrohrlänge sowie die Entlüftungsöffnungen des Entlüftungskanals. Die letztere Abhängigkeit spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Die Produktionsmaschinen waren mit einem Kurzhub ausgestattet, so dass es nicht möglich war, den Standardblaskopf mit einer optimalen Blasrohrlänge zu kombinieren. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Versuche mit einem Teleskopblaskopf der Firma Steam & Glasstechnology durchgeführt. Mit den modifizierten Blasköpfen war es möglich, die Temperaturen bei Artikeln mit langem und engem Hals zu senken. Dadurch wurden die Behälter stabiler und neigten nicht mehr dazu sich unter ihrem Eigengewicht zu verformen, wodurch Fehler durch Ovalität, Achsabweichung und Halsneigung zurückgingen. Die verbesserte Qualität lässt sich für eine Produktionssteigerung nutzen.

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

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

Mit Hilfe des neu entwickelten Laser-induzierten Spannungs-Trennverfahrens (LiST) können nunmehr Flachgläser in hervorragender Trennflächenqualität im weiten Dickenbereich von 0,7 bis 25 mm bei hohen Geschwindigkeiten (bisher wurden max. 60 m/min erreicht) in vielen Formaten und Schnittmustern sowie auch randnah aufgeteilt werden. Dazu wurden die theoretischen Grundlagen bezüglich der zeit- und ortsabhängigen Temperatur- und Spannungsfelder analysiert und für die Anwendung aufbereitet. In Zusammenarbeit mit Partnern aus der Industrie wurden Versuchsanlagen aufgebaut und es wurden die Verfahrensvarianten der Volumenerwärmung (mittels Diodenlaser) und der Oberflächenerwärmung (mittels CO<sub>2</sub>-Laser) eingehend untersucht. Die Potenziale der beiden Verfahrensvarianten wurden durch Schnittmuster demonstriert, die entsprechend den Anforderungen der Glas verarbeitenden Industrie bewertet wurden.

Das LiST-Verfahren (mit Einsatz von CO<sub>2</sub>-Laser) wurde zum Patent angemeldet und bereits zum Bortentrennen an zwei Floatglaslinien erfolgreich eingesetzt. Eine Demonstrationsanlage zum Bortentrennen wurde von einem Projektpartner aus dem Maschinenbau auf der Glasstec 2004 in Düsseldorf ausgestellt. Ebenfalls auf der Glasstec

haben alle Partner des LiST-Konsortiums im Symposium "glass technology live" über ihre jeweiligen Arbeiten im Verbundprojekt und die erzielten Ergebnisse berichtet.

Aufbauend auf den umfangreichen experimentellen Daten, wurde ein numerisches Prozessmodell entwickelt und verifiziert, so dass weitere Anwendungsfälle sehr effektiv angegangen und gelöst werden können.

### Entwicklung von Heißprägetechniken für die Herstellung von innovativen Produkten aus anorganischen Spezialgläsern

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

Das Forschungsprojekt »Innovative Produkte aus Spezialgläsern InProForm« zielt auf die Entwicklung von Heißprägetechnologien für die kostengünstige Herstellung von optischen und mikrotechnischen Komponenten aus anorganischen Spezialgläsern. Komponenten aus Gläsern mit ganz speziellen optischen und/oder elektrischen Eigenschaften werden als Schlüsselkomponenten in innovativen Produkten für zukunfts-trächtige Bereiche wie optische Sensortechnik, Medizin-, Laser- und Fertigungstechnik, Telekommunikation und Lebensmittelanalyse verwendet bzw. benötigt. Für die wirtschaftlich erfolgreiche Verwertung solcher Produkte und für eine Marktdurchdringung mit Massenstückzahlen werden in diesem Projekt Verfahren zur kostengünstigen Fertigung der benötigten Schlüsselkomponenten entwickelt.

Umgesetzt werden dabei verschiedene Produktideen der am Vorhaben beteiligten mittelständischen Unternehmen: Chips für neue medizinisch-diagnostische Verfahren, neue Infrarot-Optiken und optische Komponenten mit asphärischen oder diffraktiven Flächen für optische Sensoren und leistungsstarke Diodenlaser mit hoher Strahlqualität.

Nach experimenteller Vorklärung von Verfahren zum schnellen und schädigungsfreien Erhitzen von Glas-Vorformlingen aus den im Projekt adressierten optischen und technischen Spezialgläsern wurden zwei neuartige Heißpressanlagen aufgebaut und in Betrieb genommen, mit denen die Prozessparameter für die Heißformgebung von innovativen Komponenten aus unterschiedlichen Glasarten in hoher Qualität bei möglichst kurzen Prozesszeiten im Hinblick auf kostengünstige Fertigung ermittelt werden. Mit diesen Laborapparaturen wurden bereits Mikrolinsenarrays und beugungsbegrenzte asphärische Mikrolinsen für verschiedene Anwendungen in sehr hoher optischer Güte sowie Musterlinsen aus optischen Spezialgläsern mit hoher Transmission im mittleren

Infrarot hergestellt, die derzeit im industriellen Einsatz getestet werden. Für die Herstellung von weiteren Komponenten aus solchen Spezialgläsern werden Heißformgebungsverfahren, Formwerkzeuge, Formenbeschichtungen und Heißpressanlagen in Zusammenarbeit mit den Industriepartnern entwickelt.

In diesem vom Fraunhofer IWM koordinierten Verbundprojekt unter der Projektträgerschaft des VDI/VDE-IT arbeiten mehrere Industriefirmen, die komplette Systeme entwickeln und produzieren, sieben kleine und mittlere Unternehmen, die innovative Produkte entwickeln, und zwei Forschungseinrichtungen, die neue Entwicklungs- und Fertigungsverfahren erforschen, gemeinsam an der Erreichung der Zielsetzung des Forschungsprojekts. Weitere Informationen zu diesem Verbundprojekt können auf der Web-Seite [www.inproform.de](http://www.inproform.de) abgerufen werden.

### Verhalten von Kupfer und Messing in Glasschmelzen

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

Die Feinfraktion der Recyclingscherben kann erhebliche Mengen an Metallen enthalten. In den fertigen Glasartikeln werden immer wieder metallisch aussehende Einschlüsse als Glasfehler gefunden, deren Entstehungsursache(n) weitestgehend unklar sind. Diese Arbeit hatte zum Ziel, das Verhalten von Kupfer und Messing in der Glasschmelze zu untersuchen und heraus zu finden, welche Wechselwirkungen mit der Glasschmelze zu welchen Resultaten führen. Dazu wurden Kügelchen aus den beiden Metallen präpariert und in Weiß- sowie Braunglassschmelzen bei 1350°C eine halbe bzw. eine Stunde prozessiert. Die im Glas enthaltenen Einschlüsse wurden mittels EDX-Analyse unter dem Raster-Elektronenmikroskop charakterisiert. Dabei nimmt die Zinkkonzentration in den Messing-Einschlüssen erwartungsgemäß ab. Das Kupfer selbst findet sich im Weißglas als  $\text{Cu}^{2+}$  bzw.  $\text{Cu}^+$ , im Braunglas als Kupferrubin bzw.  $\text{Cu}^+$  wieder. Die Einschlüsse bestehen in der Hauptsache aus Metall und enthalten nur sehr geringe Mengen an sulfidischer Phase, es können auch Einschlüsse aus elementarem Silizium enthalten sein. Dessen Ursprung ist bisher thermodynamisch nicht erklärbar.

### Korrosion von Hochleistungswerkstoffen im Kontakt mit Glasschmelzen

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. D. STACHEL

Hochleistungswerkstoffe, wie Nickel- oder Eisenbasislegierungen, können für den Einsatz bis zu 1200°C im Kontakt mit Glasschmelzen potenziell geeignet sein und würden daher preiswertere Alternativen zu den Edelmetallen darstellen. Geprüft wurden 2 Nickelbasislegierungen (6025 HT und Alloy 230) auf ihr Verhalten gegenüber Glasschmelzen bzw. Luft bei Temperaturen von 1150°C mit einer Prüfdauer von 2, 8 und 168 Stunden. Besonderer Wert wurde auf die Charakterisierung der jeweiligen Kontaktflächen mittels orts aufgelöster chemischer Analytik (EDX) und Mikrohärteprüfung nach Vickers gelegt. Es konnte gezeigt werden, dass die Legierung Alloy 230 die bessere Alternative für den Luftkontakt, die Legierung 6025 HT die bessere Variante für den direkten Kontakt mit der Glasschmelze ist. Selbst nach einer Prüfdauer von 168 Stunden (7 Tage) war an der Kontaktfläche der Legierung 6025 HT ein nur geringer Härteverlust feststellbar und die chemische Korrosion bewegte sich noch in akzeptablen Grenzen.

### Neue Verfahren zur Identifizierung von Zinn- und Feuerseite bei Floatgläsern

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

Prof. Dr. Dr. G. Berg

Herstellungsbedingt weist Floatglas an seinen beiden Oberflächen eine unterschiedlich chemische Zusammensetzung auf. Insbesondere ist der Gehalt an Zinnionen an der Oberfläche, die bei der Herstellung Kontakt mit dem Zinnbad hatte (Zinnseite) wesentlich größer als an der so genannten Atmosphären- oder Feuerseite. Dies ist visuell nicht feststellbar, führt aber zu unterschiedlichen Eigenschaften und unterschiedlichem Verhalten bei sehr vielen Bearbeitungs- und Veredlungsprozessen. Für die deshalb unbedingt erforderliche Identifizierung von Zinn- und Feuerseite wurden zwei neue Verfahren entwickelt, die im Gegensatz zu existierenden Methoden auf der Erfassung von Messwerten beruhen, also keinen subjektiven Einflüssen unterliegen und auch zur Einbindung in automatisierte Fertigungsverfahren geeignet sind.

Das erste Verfahren ist ein spektralphotometrisches und kann an jedem kommerziellen Spektralphotometer mit einem breitbandigen Empfänger, z.B. einem Photomultiplier, ohne jeden Umbau genutzt werden. Ein zweites Verfahren basiert auf der Überlegung,

dass die unterschiedliche chemische Zusammensetzung an den beiden Glasoberflächen unterschiedliche Brechungsindizes und damit unterschiedliches Reflexionsverhalten verursachen sollte. Dies lässt sich besonders deutlich im Wellenlängenbereich unter 300 nm nachweisen. An der Zinnseite wird dort ein deutlich höherer Reflexionsgrad ermittelt als an der Feuerseite. Beide Verfahren wurden positiv getestet an farblosen Floatgläsern mit Dicken zwischen 1,2 und 8 mm, durch Eisenionen gefärbten Gläsern mit Eisenoxidgehalten bis 1,8 Masse-% und auch an Borafloatgläsern. Für das letztere Verfahren wurde ein einfaches Gerät entwickelt, in dem eine UV-Leuchtstofflampe mit Emissionsmaximum bei 253 nm, eine SiC-Diode als Empfänger für den Wellenlängenbereich zwischen 230 und 350 nm, ein Verstärker und eine Digitalanzeige kombiniert sind. Es wird von einer in Halle ansässigen Firma gebaut und von der boraglas GmbH aus Halle vertrieben.

#### Untersuchungen zur Umwandlungskinetik des Nickelsulfids in Abhängigkeit von seiner chemischen und Phasenzusammensetzung

Institut für Angewandte Materialtechnik- Glastechnik und Keramik  
Universität Duisburg- Essen  
Prof. Dr. rer. nat. R. ZEIHE

In der vorliegenden Arbeit werden Nickelsulfide mit einem Differential Scanning Calorimeter, abgekürzt DSC, auf ihre Umwandlungskinetik in Abhängigkeit von ihrer chemischen und Phasenzusammensetzung, verschiedener Aufheiz- und Abkühlraten und unterschiedlichen Atmosphären untersucht. Die erhaltenen thermoanalytischen und reaktionskinetischen Messwerte werden mit bekannten Daten verglichen.

Beim Vergleich der gemessenen Daten, sei es thermoanalytisch oder reaktionskinetisch, im Verlauf der gesamten Messreihen sind deutlich zwei Trends zu erkennen:

- Es besteht eine große Diskrepanz zwischen den eisenhaltigen und eisenfreien Nickelsulfiden
- Mit jedem weiteren Aufheizzyklus werden die Differenzen zwischen den Substanzen immer geringer.

Dieses beobachtete Verhalten wirft die Frage auf, ob eine Durchführung mehreren aufeinander folgenden Temperaturzyklen mit einer Probe in jedem Fall sinnvoll ist, da es sich nach der Messung eindeutig nicht mehr um das Ausgangsmaterial handelt. Ein



Mess- und Temperaturprogramm, das der realen thermischen Historie eines NiS- Einschusses im Glas entspricht, könnte hier eher praxisrelevante Ergebnisse liefern und ggf. einige neue Aspekte aufbringen.

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

#### Diffusionskoeffizientenbestimmung mit Hilfe der VHE-Pulvermethode

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

Wasserstoff in Quarzgläsern beeinflusst u.a. die Zuverlässigkeit und Lebensdauer von Halogenlampen, die Transmission optischer Bauelemente sowie die Langzeitstabilität von Laseroptiken. Wichtig sind daher Kenntnisse über den Gehalt, den Bindungszustand und die Mobilität von Wasserstoff. Insbesondere bei geringen H<sub>2</sub>-Gehalten wird die Anwendung verschiedener analytischer Verfahren notwendig, da die IR spektroskopisch bestimmbare OH-Konzentration aus der strukturellen Einbindung von Wasser und Wasserstoff resultieren, das SiOH/SiH Verhältnis von Strukturdefekten (z.B. Sauerstoffleerstellen) abhängen kann und auch molekular gelöster Wasserstoff berücksichtigt werden muss.

Vor diesem Hintergrund sind in der BAM Arbeiten von *R.Müller* und *M.Gaber* zum Nachweis von H<sub>2</sub> in Quarzgläsern mit Hilfe der Vakuumheißextraktion (VHE) durchgeführt worden, die u.a. Verbesserungen der Nachweisempfindlichkeit, Kalibrierungen und Methodenvergleiche (IR- und Raman-Spektroskopie) umfassten. Im Berichtszeitraum wurde in Zusammenarbeit mit Industriepartnern ein zuvor entwickeltes Verfahren zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten aus der isothermen VHE Abgabekinetik auf Quarzgläser des Typs IV angewandt. Diese Gläser zeigen ein zweistufiges H<sub>2</sub>-Abgabeverhalten unter konstanter Erwärmung. Bei Erhitzung bis 600 °C entweicht zunächst mobiles molekulares H<sub>2</sub>. Die entsprechenden Diffusionskoeffizienten können hierbei durch die isotherme VHE-Untersuchung kompakter Proben ermittelt werden (Bild, T < 700 °C). Oberhalb dieses Temperaturbereichs wird die H<sub>2</sub>-Abgabe durch die Rekombination von SiH und SiOH zu molekularem H<sub>2</sub> limitiert. VHE-Experimente an Proben, die erst auf Temperaturen oberhalb 600 °C erwärmt (Entfernung des molekular gelösten H<sub>2</sub>) und dann isotherm gehalten wurden, liefern so zunächst stark verringerte scheinbare Diffusionskoeffizienten (unterer Kurvenast im Bild). Mit zunehmender Haltetempe-

ratur nähern sich die Werte dem extrapolierten Verlauf der Diffusionskoeffizienten des molekularen H<sub>2</sub>.

Die VHE bietet offenbar vielfältige Möglichkeiten zur Untersuchung derartiger kombinierter Prozesse. So erlaubt der Vergleich der Gasabgabe bei verschiedener Probengrößen Aussagen über diffusionslimitierte Abgabeprozesse, die Variation des Temperaturprogramms ermöglicht den Nachweis unterschiedlicher Mobilität von gelösten Gasspezies sowie die Verwendung feiner Pulver die Untersuchung von Desorptions- und Gasabgabeprozessen geringer Diffusivität.

### Einfluss des MgO / CaO- Verhältnisses auf chemische Beständigkeit von Alkali- Kalk- Silikat- Gläsern

Institut für Angewandte Materialtechnik- Glastechnik und Keramik  
Universität Duisburg- Essen  
Prof. Dr. rer. nat. R. ZEIHE  
RWTH Aachen Institut für Gesteinshüttenkunde  
Prof. Dr. R. CONRADT

Das Ziel dieser Arbeit war es, einen Zusammenhang zwischen chemischer Beständigkeit und der Glaszusammensetzung eines Glases herzustellen. Dabei wurde besonders Wert auf die Betrachtung des Verhältnisses von Magnesiumoxid zu Calciumoxid im Glas gelegt. Als Basis für die Zusammensetzung galt ein aktuelles, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- armes Floatglas. Um ein repräsentatives Ergebnis zu erreichen, wurde die chemische Beständigkeit der erschmolzenen Gläser in zwei von einander unabhängigen Versuchen untersucht. Zum einen wurde nach dem Gieß- Titrations- Verfahren nach DIN ISO 720 zur Ermittlung der hydrolytischen Beständigkeit verfahren. Im zweiten Versuch wurde eine Massenverlustbestimmung an Glaswürfeln in NaOH- Lösung (pH = 10) durchgeführt. Die Glasschmelze erfolgte im Korund-, bzw. im Platintiegel. Die im Pt- Tiegel erschmolzenen Gläser zeigten eine mit wachsendem MgO- Gehalt abnehmende Auslaugung, jedoch einen zunehmenden Massenverlust im alkalischen Milieu.

## Lastabhängige thermische Charakterisierung von Gläsern mittels DMS-TA

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. D. STACHEL

Am Otto-Schott-Institut existiert ein messfähiger Laboraufbau zur thermischen Charakterisierung von kompakten Proben der Abmessungen ca. 2x2 mm bis 4x4mm Durchmesser und Längen von ca. 20 mm bis 60 mm. Die Proben können außerdem bis in den Erweichungsbereich hinein unter verschiedenen Auflasten gemessen werden, allerdings erlaubt der Ofen nur Maximaltemperaturen von bis zu 1200°C. Die Temperatur-Zeit-Programme sind weitestgehend frei wählbar und können bei nicht zu hohen Abkühlraten auch während der Probenerkaltung zum Messen dienen. Gemessen werden simultan: DTA, Längendehnung und Ultraschall-Laufzeit.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden an sehr unterschiedlich zusammengesetzten Gläsern mit unterschiedlichen Auflasten von 20 ... 800 g vorgenommen, entsprechend Druckspannungen von bis zu 7,85 kPa. Dabei konnte gezeigt werden, dass die thermischen Ausdehnungskoeffizienten lastunabhängig sind und die  $T_g$ -Werte mit steigender Belastung geringfügig kleiner werden. Weiterhin wurde gefunden, dass mittels Ultraschall-Durchgangsmessungen der  $T_g$  bestimmbar ist und sehr gut mit dem aus der Ausdehnungskurve ermittelten korreliert. Schlierigkeit, mögliche Einschlüsse und Mikrorisse haben auf die Güte der Messungen einen entscheidenden Einfluss. Der Ultraschall-Durchgangsverlauf ist eine geeignete Messgröße, um den „Alkali-Peak“ in Gläsern zu detektieren.

## Untersuchungen an Thermometergläsern

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. D. STACHEL

Der Einsatz von Glasthermometern ist durch die Phänomene des sekulären Anstiegs (der gemessenen Temperatur) und der Nullpunktsdepression bestimmt. Letztere Größe wurde nochmalig an 3 Gläsern mit Hilfe der „Resonanzmethode“ bestimmt [Messung der Eigenschwingung des Probekörpers/ innere Dämpfung  $Q^{-1}$  als  $f(T)$ ]: an Jenaer Normalglas 16<sup>III</sup>, Thermometerglas 59<sup>III</sup> sowie Kieselglas. Für die beiden Thermometergläser wurden die Original-Zusammensetzungen des Schmelzbuches III von Otto Schott (1884/85) zu Grunde gelegt. Es konnte gezeigt werden, dass nicht allein der „Mischalkaliefekt“ für die Nullpunktsdepression verantwortlich ist, sondern bereits durch

ein einziges Alkali bewirkt wird. Thermometer aus Kieselglas sind frei davon und hierfür am besten geeigneten. Der Alkali-Dämpfungseffekt wurde auch bei der Messung der Poisson-Zahl mittels der Resonanzmethode gefunden, bei der Bestimmung des E-Moduls aber nicht. Daher könnte man zur Charakterisierung des Temperaturbereiches, wo der Alkali-Dämpfungseffekt gefunden wird, als unabhängige Methode die Messung der Querkontraktionszahl auf mechanischem Wege vorschlagen.

### 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:

- \* Präparation und Untersuchung von binären Ultraphosphatgläsern
- \* Präparation und Untersuchung von Metaphosphatgläsern
- \* Präparation und Strukturuntersuchung von kristallinen Ultraphosphaten
- \* Arbeiten zur weiterführenden Struktursystematik von Ultraphosphaten
- \* 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 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

Falls die Strukturelemente im Glas bezüglich ihrer strukturellen und „molekularen“ Verknüpfung die gleichen wie im kristallinen Zustand sind, müsste ausschließlich diese eine Phase aus dem Glas auskristallisierbar sein. Durch Modifizierung der Bedingungen, denen man die Glasschmelze aussetzen kann, ist es möglich, dies zu ändern. So kann man z.B. aus dem Magnesiummetaphosphatglas neben dem Tetracyclophosphat eine kristalline Phase erhalten, die bisher noch nicht schlüssig charakterisiert ist, aber dem  $\beta$ -Zn(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> sehr ähnelt. In früheren Arbeiten zum Kristallisationsverhalten der Gläser des Systems Ca(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - Mg(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> wurden Phasen gefunden, welche damals nicht zuordenbar waren. Daher wurden nochmals Untersuchungen dieser Art durchgeführt,

wobei sich zeigte, dass im genannten System etliche neue Metaphosphate existieren, namentlich auf der magnesiumreichen Seite (von Stoyan et.al. beschrieben). Durch isomorphen Austausch von  $Mg^{2+}$  durch  $Co^{2+}$  kann man gemischte Calcium-Cobaltmetaphosphate, vor allem auf der cobaltreichen Seite des Systems erhalten. Auch auf der calciumreichen Seite wurden jetzt neue Zusammensetzungen entdeckt, deren Charakterisierung (Kristallzüchtung und Einkristall-Strukturanalyse) derzeit noch in Arbeit ist.

### 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  $\mu m$ . 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  $\mu m$ -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  $SiO_2-B_2O_3-Na_2O$  hergestellt. Durch eine gezielte Temperaturbehandlung entmischen diese Gläser in eine  $SiO_2$ -reiche und eine  $B_2O_3-Na_2O$ -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  $\mu m$  und an der Oberfläche von ca. 10 nm zu realisieren.

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 nm. Das Verfahren eignet sich auch zur Herstellung resorbierbarer Biomaterialien mit eingestellter Porosität. Gegenwärtig laufen Versuche dieses Verfahren zur Herstellung poröser Boratgläser zu verwenden. Hierbei sind ebenfalls Anwendungen auf dem Gebiet der Biomaterialien denkbar.

#### Photoionisation polyvalenter Ionen in Gläsern

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

HDoz. Dr. D. EHRT

Die Mechanismen der Photoionisation verschiedener polyvalenter Elemente in Gläsern mit hoher intrinsischer UV-Transmission wurden ausführlich untersucht, um sowohl grundlegende als auch anwendbare Erkenntnisse für eine gezielte Materialentwicklung UV-strahlenresistenter und photosensitiver Gläser zu gewinnen. Ähnliche Defekte wie für Mn- und Fe-Ionen, deren Solarisationswirkung schon lange bekannt ist, waren auch für andere Elemente der Übergangsmetalle zu erwarten. Die mit Mn, Fe, Co, Ni, Ta, Pb, Ag, Ti, V und Cr in verschiedenen Konzentrationsbereichen (50 – 5000ppm) dotierten Gläser wurden mit UV-Lasern und -Lampen bestrahlt. Entsprechend der Redoxpotentiale nimmt die Neigung zur Photooxidation  $Me^{2+} \xrightarrow{h\nu} (Me^{2+})^+ + e^-$  mit der Massenzahl ab.  $Ni^{2+}$  ( $3d^8$ ) lässt sich als einziges zweiwertiges Ion dieser Dotierungen in den sauren (d.h. geringe optische Basizität = geringe Elektronendonatorwirkung) Fluorid-Phosphat-Gläsern analog der stark photosensitiven Ionen  $Ag^+$  ( $3d^{10}$ ) und  $Pb^{2+}$  ( $6s^2$ ) photoreduzieren. Photoreduktion wurde auch bei  $Ta^{5+}$  ( $5d^0$ ) und  $Ti^{4+}$  ( $3d^0$ ) festgestellt.

Während in den strahlenresistenten Fluorid-Phosphat-Gläsern (FP) die Bildung intrinsischer Lochzentren in der Regel ein Zweiphotonenprozess ist, handelt es sich bei der Photoionisation polyvalenter Ionen um einen Einphotonenprozess. Durch leicht photooxidierbare  $Mn^{2+}$  ( $3d^5$ ) - Ionen konnte vorübergehend die Photoreduktion von  $Fe^{3+}$

( $3d^5$ ) auch in einem sauren FP Glas erzwungen werden, die in basischen Gläsern (z.B. Silicaten und Borosilicaten) sehr leicht möglich ist. Die Konkurrenzreaktionen mehrfach dotierter Gläser verlangen weiterführende Studien in der Projektfortsetzung. In diesem Zusammenhang sind auch Sn-haltige Gläser zu sehen, die abhängig von Strahlungsquelle, Glasmatrix und Redoxzustand sehr komplexe Defektbildungen, unter vermutlich gleichzeitiger Beteiligung von  $Sn^{2+}$  und  $Sn^{4+}$ , aufzeigen.

Die Kinetikkurven der einzelnen Defekte nach dem Einsatz des 248-nm Lasers (Energiedichte  $200 \text{ J/cm}^2$  pro Puls) hatten in der Regel die Form einer einfachen Exponentialgleichung bedingt durch vorwiegend extrinsische Defekte. Für den 193-nm Laser ( $200 \text{ J/cm}^2$ ) mussten mehrere solcher Gleichungen kombiniert werden, da hier verstärkt intrinsische mit extrinsischen Defekten wechselwirken. Für photoreduzierbare Dotierungen ( $Ag^+$ ,  $Pb^{2+}$ ) wurde ein hoher Anteil der (oft sehr starken) Transmissionsabnahme schon in außerordentlich kurzer Zeit erreicht. Zur genaueren Analyse der Kinetik typischer und abweichender Fälle müssen Versuche mit unterschiedlichen Energiedichten in Kombination mit optischen und EPR-Spektren, sowie thermisch und strahlungsinduzierten Ausheilungsexperimenten, in der Projektfortsetzung durchgeführt werden. Diese geben Rückschlüsse auf die zugrunde liegenden Mechanismen (Unterscheidung Ein-/Zweiphotonenprozess).

### Photolumineszenz von Gläsern und Glaskeramiken im visuellen Bereich

Otto-Schott-Institut der Universität Jena  
HDoz. Dr. D. EHRT

Die Photolumineszenz hängt im Wesentlichen von den fluoreszierenden Spezies, die sich in der Glasmatrix befinden, und den Wechselwirkungen zwischen diesen mit der umgebenden Glasmatrix ab. Als fluoreszierende Spezies (Fluorophore) in Gläsern kommen hauptsächlich Seltenerdionen mit f-f-Elektronenübergängen, Übergangsmetallionen mit d-d- und Ionen mit s-p- und d-s- Übergängen in Betracht. Sie werden in unterschiedliche Glasmatrices, wie Silicate, Borate, Borosilicate, Phosphate, Fluoride, eingebaut, wodurch die Fluoreszenz, sowohl in statischer als auch in dynamischer Form (Strahlungsdauer, Abklingverhalten) als struktursensitive Größe stark beeinflusst wird.

Neue Erkenntnisse über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen wurden gewonnen, die für Anwendungen in dem stark wachsenden Gebiet der Photonik genutzt werden können, z.B. für die Mikroskopie auf dem Gebiet der Zukunftstechnologie *Molekulare Biotechnologie* oder als *Standardgläser für die Fluoreszenzanalytik*. In einem Projekt mit CARL

ZEISS Jena wurden fluoreszierende Gläser als Standards für den grünen und roten Spektralbereich entwickelt und hergestellt, die z.B. für optische Reader in der Wirkstoffsuche eingesetzt werden können.

Anorganische Gläser als „feste Lösungen“ haben gegenüber Flüssigkeiten und organischen Polymeren den großen Vorteil der hohen Langzeitstabilität und leichten Handhabung. Über die statischen Fluoreszenzanregungs- und -emissionsspektren von verschiedenen Fluorophoren in Gläsern liegen in der Arbeitsgruppe bereits umfangreiche Messungen und Erfahrungen vor. Die zeitaufgelöste Fluoreszenz wurde bisher hauptsächlich im IR-Bereich für aktive Laserionen untersucht und ist nun auf den UV-VIS-Bereich ausgedehnt worden.

### Spektroskopische Untersuchungen an Gläsern bei hohen Temperaturen

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Die Kenntnis des Absorptionsverhaltens polyvalenter Elemente in Gläsern auch bei hohen Temperaturen ist von großer praktischer Bedeutung. Wir haben dazu ein modulares Spektrometer für den UV-vis-NIR-Bereich (300 ... 3.000 nm) mit einem Mikroskopheiztisch (TS1500, LINKAM) kombiniert, um besonders das Redoxverhalten von polyvalenten Elementen in einem Temperaturbereich (zwischen 25 °C und etwa 900 °C) studieren zu können, der für elektrochemische Untersuchungen nicht (ohne weiteres) zugänglich ist. Die Untersuchungen erfolgten an einem Modellglas (16Na<sub>2</sub>O-10CaO-74SiO<sub>2</sub>), dem Fe<sup>2+/3+</sup>, Cr<sup>3+/6+</sup>, Cu<sup>+/2+</sup>, Mn<sup>2+/3+</sup> sowie Sn<sup>2+/4+</sup>, As<sup>3+/5+</sup> und Sb<sup>3+/5+</sup> einzeln und in Kombinationen zugesetzt wurden.

Es wurde festgestellt, dass in einem Glas, das nur mit einem polyvalenten Element dotiert ist, im oben genannten Temperaturbereich das Verhältnis zwischen den Konzentrationen dessen reduzierter und oxidierter Form praktisch konstant bleibt. Die Absorptionskoeffizienten zum Beispiel der Fe<sup>2+</sup>-Banden an der Grenze zwischen vis- und NIR-Bereich nehmen mit steigender Temperatur ab, die Banden verschieben sich dabei langwellig und werden breiter, wobei alle Veränderungen linear von der Temperatur abhängen. Dieses Verhalten kann sich bei Temperaturen oberhalb der Transformationstemperatur ändern, wenn ein zweites polyvalentes Element im Glas anwesend ist. Dann kann sich das Gleichgewicht verschieben, wie am Beispiel der Reaktion von Fe<sup>2+/3+</sup> mit As<sup>3+/5+</sup> oder Sb<sup>2+/3+</sup>, von Cu<sup>+/2+</sup> mit As<sup>3+/5+</sup> oder Sb<sup>2+/3+</sup> oder von Mn<sup>2+/3+</sup> mit Cr<sup>3+/6+</sup> gezeigt werden konnte. Für diese Redoxpaare konnte ein solches Verhalten



auch thermodynamisch begründet werden, ebenso wie nachgewiesen werden konnte, dass die Zugabe von  $\text{Sn}^{2+/4+}$  keinen Einfluss auf das Redoxverhalten von  $\text{Cu}^{+/2+}$  hat. Für Gläser, die sowohl  $\text{Mn}^{2+/3+}$  als auch  $\text{Cr}^{3+/6+}$  enthalten, konnte eine chemische Relaxation beim Abkühlen im Temperaturbereich oberhalb  $T_g$  beobachtet werden.

### Gläser für Anwendungen in der Photonik

Otto-Schott-Institut der Universität Jena  
HDoz. Dr. D. EHRT

In Zusammenarbeit mit dem Institut für Optik und Quantenelektronik der Universität Jena (Prof. Dr. Sauerbrey) wurden umfangreiche Arbeiten zur Entwicklung von Yb-Gläsern als aktives Verstärkermaterial für kurze Pulse (fs) und extrem hohe Leistungen (Petawatt-Bereich) durchgeführt. In einer Laborschmelzanlage wurden die aktiven Gläser mit sehr hoher Qualität für den Aufbau des POLARIS -Systems hergestellt (Brechzahlhomogenität  $\Delta n < 2 \times 10^{-6}$ ). In Zusammenarbeit mit dem Institut für Angewandte Physik der Universität Jena (Prof. Dr. Tünnermann) wurde die Mikrostrukturierung mit fs-Lasern von passiven und aktiven Gläsern sehr verschiedener Zusammensetzung untersucht. Ziel war dabei eine mögliche Korrelation von Glasstruktur und induzierten Brechzahländerungen, die positiv oder negativ sein können, zu erkennen um sie gezielt für Anwendungen nutzen zu können.

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. Die Er-FP-Gläser zeigten für den  $1,5 \mu\text{m}$  - Laserübergang eine hohe Lebensdauer und einen großen Durchstimmbereich von 50 nm. Sie sind damit aussichtsreiche Kandidaten für Faserbreitbandverstärker für die Telekommunikation.

## 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 AiF-Forschungsvorhabens wird das Zeta-Potential von Poliersuspensionen untersucht. Ziel ist es, das Agglomerationsverhalten von Feststoffen in der Poliersuspension (Polierkorn, Abrieb, Präzipitate) zu charakterisieren. Durch die verwendeten Messmethoden ist es möglich, die Größenverteilung von Primär- und Agglomeratpartikeln bis weit unterhalb der Grenzen einer Lasergranulometrie zu bestimmen.

## 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. In einem laufenden Forschungsprojekt wird die Glaskorrosion in der Geschirrspülmaschine untersucht. Ein Untersuchungsschwerpunkt ist dabei, den Einfluss von verschiedenen Geschirrspülmitteln auf die Korrosion zu charakterisieren. 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 Alkalisilicatgläser werden als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Alkalisilicatlösungen (Wasserglas) benutzt. Der Herstellungsprozess kann als extreme Glaskorrosion betrachtet werden. Die Korrosion der Gläser wird daher 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 Glaszusammensetzung wurde 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:

- Basische Lösungen mit variiertem Konzentration,
- $\text{H}_2\text{O}$  sowie
- Verschiedenartige Salzlösungen (z. T. mit variiertem Konzentration)

eingesetzt. Insbesondere Untersuchungen bei variiertem Konzentration der Korrosionsmedien belegen den Einfluss der Oberflächenadsorption auf das Korrosionsverhalten der Alkalisilicatgläser. Insbesondere die Bildung der Gelschicht während der Korrosion in basischen Medien stand im Vordergrund der neueren Untersuchungen.

### Korrosion 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.  $\text{MgO}$ ) 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 der Abbinde- oder Korrosionsreaktionen wurden bei Temperaturen von 30 bis 150 °C an kompakten Proben sowie an Glaspulvern untersucht. Als Korrosionsmedien wurden  $\text{H}_2\text{O}$  sowie wässrige Lösungen von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  und  $\text{CaSO}_4$  mit variiertem Konzentration verwendet. Die beiden Salzlösungen simulieren die basische und die sulfatische Anregung (= Abbindebeschleunigung) des Hüttensandes. Das Verhältnis von Glasoberfläche zum Volumen der Korrosionslösung (SA/V) war in diesen Untersuchungen deutlich geringer als beim Anwendungsfall als Bindemittel, damit übliche zur Untersuchung von Glaskorrosion leichter angewendet werden konnten. Der Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$  - Ionen der Korrosionslösung wurde näher betrachtet. Unter den gewählten Bedingungen hat ihre Konzentration größeren Einfluss auf den Korrosionsprozess als der pH-Wert oder die Art des Anions. Weitere Untersuchungen bei höheren SA/V – Verhältnissen sind geplant.

## Nutzung von UV-Laserstrahlung zur geometrischen Mikrostrukturierung von fotostrukturierbarem Glas

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

Basierend auf den Ergebnissen des abgeschlossenen DFG-Forschungsprojektes: „Belichtung und Gefügemodifizierung fotostrukturierbarer Gläser mit UV-Laserstrahlung“ (HU 560/14) erfolgte die Analyse der Wechselwirkungsprozesse zwischen UV-Laserstrahlung und fotostrukturierbarem Glas. Ziel war die Erarbeitung eines verbesserten Prozessverständnisses des Fotoformverfahrens anhand einer direkt-schreibenden Belichtungsmethode. Es erfolgte die systematische Untersuchung des Einflusses der Belichtungsparameter Wellenlänge der Laserstrahlung, Energiedichte und Pulszahl auf Kenngrößen des Mikrostrukturierungsprozesses.

Proben aus fotostrukturierbarem Glas wurden mittels KrF- und XeCl-Excimerlaserstrahlung sowie (3 $\omega$ )Nd:YAG-Festkörperlaserstrahlung belichtet. Die partielle Lithiummetasilicatkristallisation in den belichteten Bereichen erfolgte während der anschließenden Temperung. Durch nasschemisches Ätzen konnten die kristallisierten Bereiche zur Herstellung geometrischer Mikrostrukturen herausgelöst werden. UV-Laser-belichtete Proben wurden mittels UV-VIS-Spektroskopie, TEM-, HREM-, REM- und AFM-Analyse sowie optischer Lichtmikroskopie untersucht.

Die wesentlichen Ergebnisse sind: Durch UV-Laserbelichtung erfolgt die Bildung von angeregten Zuständen an Ce<sup>3+</sup>-Ionen, von Farbzentren an polyvalenten Elementen (Zinn, Antimon) und Trennstellensauerstoffen sowie von Ag-Nanopartikeln der Größe  $\approx$  6 nm im Glas. Aus der Belichtung resultierende Gefügemodifizierungen beeinflussen die Größe einzelner Kristalle und deren Vernetzung, die Kristallisationstiefe und die laterale Ausdehnung kristallisierter Bereiche in der Probe. Das Ätzratenverhältnis wird maßgeblich vom Grad der Vernetzung der einzelnen Kristalle bestimmt. Die potentiellen Anwendungsfelder für das vorgestellte Verfahren liegen auf den Gebieten der Mikrosensorik, -aktuatorik, -mechanik, -optik, -fluidtechnik und der Mikroreaktionstechnik.

## Modifizierung von fotostrukturiertem Glas durch Ionenaustausch

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau

Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Ein mögliches Anwendungsgebiet mikromechanischer Bauteile aus fotostrukturiertem Glas ist deren Einsatz als Konstruktionskomponenten z. B. in Messgeräten, Tastköpfen und Sensoren. Das mechanische Verhalten dieser Glasbauteile lässt sich durch Ionenaustausch in Salzschnmelzen verbessern. Zielstellung der durchgeführten Arbeiten war die Bestimmung optimaler Prozessparameter zur Festigkeitssteigerung bereits fotostrukturierter Glasbauteile durch Ionenaustausch in Salzschnmelzen. Es wurden Untersuchungen mit verschiedenen Salzschnmelzen ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{LiNO}_3$ ) bei variierenden Prozessparametern (Temperatur der Salzschnmelze, Verweildauer) durchgeführt. Zur Bewertung der modifizierten mechanischen Eigenschaften erfolgte die Messung der Biegebruchfestigkeit und des E-Moduls sowie der Universalhärte. Bezüglich der erreichbaren Biegebruchfestigkeit sind im Ergebnis der Untersuchungen folgende Schlussfolgerungen zu ziehen:

- Die Biegebruchfestigkeit und der E-Modul sind abhängig von der Größe der ausgetauschten Ionen, der Prozesstemperatur und der Prozessdauer. Eine Steigerung der Biegebruchfestigkeit durch Ionenaustausch ist mit jeder der drei Salzschnmelzen möglich.
- Die Biegebruchfestigkeit strukturierter, nicht ionenausgetauschter Glasbauteile beträgt  $340 \pm 41$  MPa. Nach der Behandlung strukturierter Glasbauteile in  $\text{KNO}_3$ -Schnmelze bei einer Prozesstemperatur von  $345$  °C und Prozessdauer von 30 min wurde eine maximale Biegebruchfestigkeit von  $777 \pm 70$  MPa ermittelt. Dieser Wert beträgt etwa das Zehnfache von handelsüblichem Flachglas.
- Der Austausch der Alkaliionen des Glases ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ) gegen die größeren Kaliumionen der Salzschnmelze wurde nachgewiesen. Anhand von EDX-Analysen konnte gezeigt werden, dass die Konzentration und Diffusionstiefe der in das Glas eindringenden Kaliumionen von der Prozesstemperatur und Prozessdauer abhängig sind. Mit steigender Prozesstemperatur und -dauer erhöhen sich erwartungsgemäß Konzentration und die Diffusionstiefe.
- Bei Prozessierung der Proben mit  $\text{KNO}_3$ -Schnmelze und  $\text{NaNO}_3$ -Schnmelze sinkt aber die mögliche Steigerung der Biegebruchfestigkeit mit steigender Prozesstemperatur, da die festigkeitssteigernden Druckspannungen durch Relaxation abgebaut werden.

- Bei Prozessierung der Proben in  $\text{LiNO}_3$ -Schmelze wurde nur eine Steigerung der Biegebruchfestigkeit auf  $403 \pm 37$  MPa bei der höchsten Prozesstemperatur von  $420^\circ\text{C}$  erzielt.
- Zur Steigerung der Biegebruchfestigkeit müssen möglichst oberflächennahe Druckspannungen erzeugt werden.

## A.5 Beschichtungen

### Entwicklung und Herstellung von elektrochromen (EC) Nickel-Titanoxid-Schichten als Gegenelektrode für EC-Fenster mit der Sol-Gel-Technologie

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

Nickeloxid ist ein bekanntes anodisch färbendes elektrochromes Material, welches bei Oxidation, z.B. durch Anlegen einer Spannung in KOH-Lösung, reversibel seine Transmission von farblos nach braun ändert. Es kann als Ionenspeicher- und Gegenelektrode in elektrochromen Fenstern mit kathodisch färbenden EC-Materialien wie Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ), Nioboxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), die bei Reduktion einfärben, eingesetzt werden und dadurch den Transmissionshub der EC-Fenster erhöhen. Nachteile von Nickeloxid-Schichten sind die geringe Transmission im entfärbten Zustand, die schlechte Haftung auf den Substraten und die geringe Stabilität der Sole bei Herstellung mit der Sol-Gel-Technologie. Durch die Herstellung gemischter Nickeloxid-Titanoxid-Schichten sollte versucht werden, die Eigenschaften der Schichten zu verbessern.

Nickeloxid-Titanoxidschichten wurden mit der Sol-Gel-Technologie mittels Tauchbeschichtung hergestellt, wobei Nickelacetat und Titan-n-propoxid in Ethanol als Precursor eingesetzt wurden. Dabei wurde das molare Ni/Ti-Verhältnis von 3 bis 0,5 variiert und zum Vergleich reine Nickeloxidschichten hergestellt. Die Schichten wurden bei  $300^\circ\text{C}$  ausgeheizt und elektrochemisch und elektrooptisch in 1 M KOH untersucht. Bei der Untersuchung mittels cyclischer Voltammetrie zeigte sich, dass die Stromdichten mit zunehmendem Ni/Ti-Verhältnis ansteigen und die höchsten Stromdichten bei reinem Nickeloxid erzielt werden. Die Transmissionsänderung und die Änderung der optischen Dichte steigen ebenfalls mit dem Ni/Ti-Verhältnis von 0,08 (Ni/Ti = 0,5) auf 0,4 (Ni/Ti = 3) an und ist bei reinem Nickeloxid am höchsten (0,85). Die Schaltzeiten sind für alle Schichten sehr kurz und liegen im Bereich von wenigen Sekunden (2 – 10 s). Bei reinen Nickeloxid-Schichten nimmt die Transmission der entfärbten Schicht allerdings mit der Zyklenzahl ab und beträgt nach 100 Zyklen nur noch 70 % des ursprünglichen Wertes.

Weiterhin ist die Haftung der Schichten sehr schlecht. Nickel-Titanoxidschichten hatten eine höhere Transmission des entfärbten Zustands, der mit der Zyklenzahl konstant war. Die Haftung der Nickel-Titanoxidschichten auf dem Substrat war wesentlich besser als die von Nickeloxid-Schichten. Weiterhin war die Solstabilität wesentlich besser.

### Untersuchungen an Natriumsilicatlösungen

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

Natriumsilicatlösungen sind als Natriumwasserglas bekannt und werden durch Auflösen binärer Natriumsilicatgläser hergestellt. Sie sind in vielen Fällen Ausgangsmaterial für die Synthese silicatischer Materialien, etwa der Zeolithe. Beim Trocknen von wässrigen Alkalisilicatlösungen entstehen feste röntgenamorphe Materialien, die noch beträchtliche H<sub>2</sub>O - Gehalte haben. Solche Materialien bilden die Basis einiger Brandschutzgläser. Die Struktur der Materialien ist von ihrem Wassergehalt abhängig. Beim Erhitzen der Materialien lassen sich strukturelle Übergänge vom Kolloidglas über das Gel zum Sol nachweisen. Aktuelle Untersuchungen befassen sich mit folgenden Themen:

- Modifizierung der Ausgangsmaterialien durch pyrogene Kieselsäure und andere Zusätze.
- Chemischen Beständigkeit getrockneter, modifizierter Wassergläser.
- Einfluss der Trocknungsbedingungen auf Struktur und Eigenschaften der amorphen Trocknungsprodukte.
- Struktur der beim Erhitzen gebildeten Schäume.

### Anorganische Sol-Gel-Verfahren

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

Anorganische Gele werden durch Neutralisieren anorganischer Gelbildner wie Wasserglas oder durch Mischen von Natriumsilicat- und Natriumaluminatlösungen hergestellt. Auf diese Weise können z. B. Natriumborosilicat- und Natriumalumosilicatgele erzeugt werden. Die primäre Zusammensetzung der Gele wird durch die Ausgangsmaterialien bestimmt. Sekundäre Veränderungen der Zusammensetzung, etwa eine Verringerung



des Alkaligehaltes, können durch Ionenaustausch an den Gelen oder den daraus hergestellten thermisch verdichteten Materialien erreicht werden. Die bisher bekannten Systeme wurden durch weitere Zusätze (z. B. andere Säuren zur Neutralisation, Zusatz basischer Oxide, Verwendung von Kaliumsilicatlösungen) variiert, thermisch verdichtet und strukturell charakterisiert.

### 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 Rezepturenentwicklung des Beschichtungsmaterials sowie der damit verbundenen Applikationstechnik im Kundenauftrag. 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 2004 wurden folgende Entwicklungen durchgeführt:

1. Optimierung der Ormoglass und Ormosol Farben für spezielle Applikationstechniken im Kundenauftrag.
2. Weitere Optimierung der Ormojet Farben. 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 Meter mal 6 Meter sind möglich. Ergänzend zum 4-Farbsatz Entwicklung von Ormojet Farben in Weiß, Matt, und Metalliceffekten.
3. Entwicklung eines 4-Farbsatzes ORMOJET – Ink für Epson Druckköpfe. Damit ist es erstmals möglich im Digitaldruck direkt auf Glas ohne Primer mit einer Auflösung von bis zu 2400 dpi zu drucken.

4. Entwicklung der ORMOSCREEN – Farben, organische Siebdruckfarben mit einer Einbrenntemperatur von 160°C. Die Farben sind als 4 –Farbsatz (C,M,Y,K) aufgebaut.

#### Sol-Gel-Modifizierung gesputterter ITO-Schichten

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

Transparente leitfähige Oxidschichten (TCO, transparent conducting oxides) finden heute eine breite Verwendung als Elektroden in Anwendungen, bei denen eine Transparenz im sichtbaren Spektralbereich in Verbindung mit einer elektrischen Leitfähigkeit gefordert wird. Insbesondere in Bildschirmen wie beispielsweise LCDs kommt hierbei ITO ( $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$  – indium tin oxide) zum Einsatz, da es die höchste Leitfähigkeit aller transparenten leitfähigen Oxide bei hoher Transparenz (>85 %) ermöglicht. Im Rahmen der Entwicklung neuer Anzeigesysteme auf der Basis von OLEDs werden jedoch zusätzliche Anforderungen an die Elektroden gestellt, vor allem in Bezug auf glattere Oberflächen zur Vermeidung von Kurzschlüssen und Spannungsspitzen sowie höhere Austrittsarbeiten, die von kommerziellen TCO-Systemen derzeit nicht bereitgestellt werden können.

Mit der Sol-Gel-Beschichtung gesputterter ITO-Schichten wurde hier ein neuer Ansatz zur Realisierung dieser Eigenschaften verfolgt. Unter Ausnutzung der ausgesprochenen Schichtdickenhomogenität sowie der geringen Oberflächenrauigkeit der Sol-Gel-Tauchbeschichtung, wurden ATO-Schichten ( $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ , antimony-doped tin oxide) auf kommerziellen ITO-Substraten ( $7,7 \Omega_{\square}$ ) abgeschieden. Die ursprüngliche Rauigkeit der ITO-Schicht mit  $R_a = 3,8 \text{ nm}$  und  $R_{pv} = 31 \text{ nm}$  konnte dabei durch vollständige Abdeckung aller Spitzen deutlich auf  $R_a = 0,4 \text{ nm}$  und  $R_{pv} = 3,8 \text{ nm}$  reduziert werden. Gleichzeitig ist es durch die oberflächliche ATO-Schicht gelungen, die Austrittsarbeit von etwa 4,7 bis 4,9 eV auf 5,2 eV zu erhöhen. Die ursprüngliche Leitfähigkeit der ITO-Schicht von etwa  $7,7 \Omega_{\square}$  wird aufgrund der Eigenleitfähigkeit der ATO-Schicht ( $5 \text{ k} \Omega_{\square}$ ) und der geringen Schichtdicke von etwa 30 bis 50 nm dabei nur wenig beeinflusst, so dass selbst nach der ansonsten für ITO kritischen Hochtemperaturbehandlung an Luft ein Flächenwiderstand von etwa  $17 \Omega_{\square}$  erreicht wird.

## Entwicklung und Herstellung braun färbender elektrochromer (EC) Schichten und EC-Fenster mit der Sol-Gel-Technologie

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

Nachdem im Jahr 2003 zum ersten Mal gelungen war, großflächige, grau färbende elektrochrome (EC) Fenster mit hoher Transmissionsänderung ( $\Delta OD > 0.3$ ) und hoher Langzeitstabilität ( $> 50000$  Schaltzyklen) mit der Sol-Gel-Technologie herzustellen, sollten im Jahr 2004 braun färbende EC-Schichten und EC-Fenster entwickelt werden.

Hierfür wurden undotierte und Lithium-dotierte Nioboxidschichten mit der Sol-Gel-Technik mittels Tauchbeschichtung hergestellt, bei verschiedenen Temperaturen gesintert und elektrooptisch und elektrochemisch untersucht. Die Schichten wurden in 1 M  $\text{LiClO}_4$  in Propylencarbonat als Elektrolyt untersucht und die Transmission gegen eine gleiche Messzelle mit Floatglas und Elektrolyt als Referenz gemessen. Die höchsten Transmissionsänderungen von 78 % (entfärbt,  $T_{bl}$ , Wellenlänge 550 nm, Maximum der Augenempfindlichkeit) auf 29 % (gefärbt,  $T_{col}$ ) nach 2-minütiger Ein- bzw. Entfärbung wurden mit Li-dotierten  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -Doppelschichten mit einer Sintertemperatur von 400 bis 450°C erreicht (Änderung der optischen Dichte  $\Delta OD = 0,43$ ). Es zeigte sich, dass alle braun färbenden  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - und  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}$  Schichten amorph waren.

Elektrochrome Fenster mit braun färbenden  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - und  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}$  Schichten als EC-Schicht mit dem Aufbau K-Glas/ EC-Schicht/ Kompositelektrolyt/  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ / K-Glas wurden hergestellt und charakterisiert, dabei ist K-Glas ein mit einer transparenten leitfähigen Schicht (fluordotiertes Zinnoxid,  $\text{SnO}_2:\text{F}$ , FTO) beschichtetes Glas. Die Ceroxid-Titanoxidschichten ( $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$ ) wurden auch mit der 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. +/- 2,5 V, 2 min) ihre Transmission reversibel von ca. 70 % im entfärbten Zustand auf ca. 36 % im gefärbten Zustand ( $\Delta OD = 0,29$  bei Wellenlänge 550 nm). Die Langzeitstabilität wurde bis 40000 Schaltzyklen untersucht, dabei nahm die Transmissionsänderung ab ca. 10000 Zyklen etwas ab, was auf die langsamere Einfärbkinetik mit zunehmender Zyklenzahl zurückzuführen ist. Die Farbe der gefärbten EC-Fenster ist bei Einsatz von braun färbenden  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - und  $\text{Nb}_2\text{O}_5:\text{Li}$  Schichten grau-

braun, was auf die schwache Gelb-Färbung der  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$  Ionenspeicherschicht zurückzuführen ist.

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

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

Alternative Materialien zu herkömmlichen transparenten, elektrisch leitfähigen Oxiden (transparent conducting oxides, TCOs) sind aufgrund ihrer Verwendung z.B. in Flat-Panel-Displays 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 vorzugsweise im Phasenraum bekannter TCOs stattfindet. Dünne Schichten in den Systemen Zn-Sn-O ( $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ), Zn-Ga-O ( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ ), Zn-In-O ( $\text{Zn}_x\text{In}_2\text{O}_{x+3}$ ) und Ga-Sb-O ( $\text{GaSbO}_4$ ) werden durch Schleuderbeschichtung auf Glas aufgebracht, während die Schichtausbildung durch anschließendes Ausheizen an Luft bzw. in reduzierender Atmosphäre erfolgt.

Während bei Schichten von  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  und  $\text{GaSbO}_4$  keine messbare elektrische Leitfähigkeit erhalten werden konnte, zeigten röntgenamorphe Schichten der Stöchiometrie  $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$  spezifische Widerstände im Bereich von 2 bis  $7 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ . Im Falle von  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$  konnten einphasige, polykristalline Schichten mit einem spezifischen Widerstand von  $4 \times 10^{-1} \Omega\text{cm}$  bei einer Dicke von 50 nm erhalten werden. Hall-Messungen zeigen, dass sowohl Ladungsträgermobilität als auch -konzentration stark von der Kristallinität des Schichtmaterials abhängen. Hinsichtlich der morphologischen und optischen Eigenschaften konnten Rauigkeiten unter 1 nm und eine Transmission im Sichtbaren von bis zu 88% erreicht werden.

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

Otto-Schott-Institut der Universität Jena

Prof. Dr. C. RÜSSEL

Glasoberflächen lassen sich mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens funktionalisieren, indem eine dünne Schicht aufgebracht wird, die bestimmte, erwünschte Eigenschaften aufweist. Diese vorgestellten Arbeiten betreffen fotochrome Schichten, die bei Bestrahlung mit (kurzwelligem) sichtbarem Licht eindunkeln und nach Ende der Bestrahlung auch bei Raumtemperatur vollständig wieder aufhellen. Diese Schichten enthalten nanoskalige lichtempfindliche Kristalle, in unserem Falle in geeigneter Weise chemisch fehlgeordnete Kupfer(I)-halogenide (-chlorid und/oder -bromid), die sich wegen ihrer Absorptionseigenschaften besonders für derartige Schichtmaterialien eignen.

Aufbauend auf den Arbeiten zu kompakten fotochromen Gläsern konnten derartige Schichten hergestellt werden, die im Zustand vor der Eindunkelung eine Transmission von 85% aufweisen, durch die Bestrahlung auf eine Transmission von 40% eindunkeln und nach 10 bis 20 Minuten um etwa die Hälfte wieder aufhellen. Eine vollständige Aufhellung wird in einigen Stunden erreicht. Das größte Problem bei der Herstellung derartiger Materialien ist die Steuerung der Bildung und des Wachstums der fotoaktiven Kristalle, die nach Möglichkeit nicht größer als 50 nm werden sollen. Ein zweiter Schwerpunkt ist die Optimierung der chemischen Fehlordnung dieser Kristalle, da über sie das Eindunkel- und Aufhellverhalten gesteuert wird. Die aktuellen Arbeiten konzentrieren sich dabei auf den (teilweisen) Ersatz der bisher verwendeten  $\text{Cd}^{2+}$ -Zusätze und die Anpassung der fotochromen Eigenschaften an verschiedene Anwendungszwecke.

## Herstellung von Mikrostrukturen aus Kieselglas über elektrophoretische Abscheidung aus wässrigen Suspensionen

Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, Universität des Saarlandes

Prof. Dr. R. CLASEN

Im Rahmen der Mikrosystemtechnik und der stetigen Verkleinerung von Bauteilen spielt die Herstellung von Mikrostrukturen eine immer größere Rolle. Als Anwendung wird an integrierte optische Schaltkreise oder, als Beispiel für sehr feine, geordnete Strukturen, an photonische Kristalle gedacht. Die zurzeit gängigen Herstellungsverfahren sind sehr komplex, zeit- und kostenintensiv, so dass neue, innovative und zugleich einfach zu realisierende Verfahren notwendig sind. Ein viel versprechendes Verfahren ist die

elektrophoretische Abscheidung (EPD) von SiO<sub>2</sub>-Nanoteilchen aus wässrigen Suspensionen. Die Membranmethode ist eine Verfahrensvariante, bei der die Abscheidung an einer Membran erfolgt, die sich zwischen zwei Elektroden befindet. Da es möglich ist Membranen aus Polymeren wie z.B. Polymethylmethacrylat (PMMA) oder Polyethersulfon (PES) mit speziell auf das Problem zugeschnittenen Topographien herzustellen, eignet sich die Membran-EPD besonders zur Herstellung von Mikrostrukturen.

Die Herstellung der strukturierten Membranen erfolgt über die Lösung des PES in Dimethylformamid (DMF). Die viskose Lösung wird in Formen gegossen, um abschließend, durch Zugabe von destilliertem Wasser, einem Lösemittelaustausch unterzogen zu werden, wobei eine poröse, ionendurchlässige Membran entsteht. Der Vorteil des PES gegenüber Membranen aus PMMA ist die glatte Oberfläche, die eine sehr genaue Abbildung der Struktur erlaubt. Allerdings hat dieser Gießprozess Grenzen, so dass bei Strukturen, die entweder kleiner als 50 µm sind, oder aber sehr hohe Aspektverhältnisse aufweisen, auf andere Verfahren zurückgegriffen werden muss. Ein geeignetes Alternativerfahren für PES ist die Laserstrukturierung, bei der periodische Punktmuster oder feine Linien eingebracht werden. Dabei liegt die Verfahrensgrenze bei einem Linien- bzw. Punktabstand von etwa 3 µm.

Im Rahmen bereits getätigter Arbeiten wurde gezeigt, dass bei Verwendung von Pulvermischungen aus Excelica SE15 (Ø 15 µm) und Degussa Aerosil® OX50 (Ø 40 nm) Gründichten von bis zu 75 % bei gleichzeitig hohem Feststoffanteil von 80 % erzielt werden können. Daraus ergibt sich eine signifikante Reduktion des Sinterschrumpfs, so dass eine endformnahe Herstellung möglich ist. Da die Grobfraction dieser Pulvermischungen jedoch die volle Ausnutzung des Miniaturisierungspotentials der Laserstrukturierung verhindert, werden bei der Herstellung zweidimensionaler photonischer Kristalle Mischungen aus Aerosil® OX50 und Aerosil® A380 (Ø 7 nm) verwendet, wobei der auftretende hohe Trocken- und Sinterschrumpf zu einer weiteren Herunterskalierung der Geometrie genutzt werden kann. Die Optimierung dieser Mischung und die Auswahl geeigneter Modellstrukturen ist Gegenstand aktueller Forschung.

## Verbesserung der optischen Eigenschaften gesputterter selektiver Solarabsorberschichten mittels Oberflächenstrukturierung

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

Spektral selektive Beschichtungen auf Glas sind Grundbestandteil von Absorberröhren für Solarkollektoren für Hochtemperaturanwendungen in Solarkraftwerken oder für Niedertemperaturanwendungen, wie die Warmwasserbereitung in privaten Haushalten. Der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Effizienz einer besonderen Art selektiver Solarabsorber, bestehend aus zwei optimierten Cermetschichten und einer IR-Reflexionsschicht auf einem Glassubstrat, wurde experimentell untersucht.

Der Effekt der Substrattemperatur auf die RF-Abscheidung von Metall (Cu), Keramik ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Cermet ( $\text{Cu-Al}_2\text{O}_3$ ) wurde ermittelt. Dazu wurden die Mikrostruktur und die optischen Eigenschaften mittels REM, AFM und spektrometrisch untersucht. Unterschiedliche Substrattemperaturen bei der Herstellung verändern dabei die optischen Eigenschaften der Schichten wesentlich. So steigt beispielsweise die Absorption im solaren Bereich des Spektrums bei einer Erhöhung der Substrattemperatur von 150 °C auf 225 °C von 91 % auf 99 % an, während die Emissivität im Infraroten gleichzeitig nur marginal zunimmt.

Dieser die Selektivität der Absorberschichten verbessernde Effekt wird durch Änderungen in der Mikrostruktur und der Korngrößen der Schichten verursacht. Durch Mehrfachreflexion zwischen den natürlichen Unregelmäßigkeiten der Schichtoberfläche kommt es zu einer erhöhten Absorption. Dieser Effekt ist besonders ausgeprägt, wenn die verantwortlichen Strukturgrößen im Bereich der entsprechenden Lichtwellenlänge liegen. Die REM und AFM Untersuchungen zeigen, dass die Oberflächenstrukturen der bei niedrigen Temperaturen hergestellten Proben im Bereich um ca. 160 nm liegen. Bei den bei hoher Temperatur hergestellten Proben liegen sie auf Grund des verstärkten Kornwachstums um ca. 650 nm, und damit in einem Bereich, in dem die zusätzliche Absorption zu einer entscheidenden Qualitätsverbesserung der Solarabsorber führt.

Um diese Strukturgrößen gezielter einstellen zu können, als es über die Substrattemperatur möglich ist, wurden alternativ geeignete periodische Oberflächenstrukturen mit Hilfe der Laserinterferenzstrukturierung eingebracht. Die ersten Ergebnisse zeigen eine Verbesserung der Absorption der reinen Cu-Grundsicht um ca. 15 %. Die Auswirkungen auf das Gesamtschichtsystem werden zurzeit untersucht.

## Schwingungsspektroskopische Untersuchungen zur thermischen Ausdehnung von ultra-low-expansion-Gläsern

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

Die meisten Materialien besitzen einen positiven thermischen Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , d.h. sie dehnen sich bei Erwärmung aus. Eine Reihe von Werkstoffen zeichnet sich jedoch dadurch aus, dass ihre thermische Ausdehnung durch Mechanismen, die der „normalen“ positiven Ausdehnung entgegen wirken, extrem klein oder sogar negativ ist. Diese außergewöhnliche Eigenschaft macht sie beispielsweise besonders interessant als Konstruktionswerkstoffe für Anwendungen, bei denen hohe Anforderungen an die Konstanz der räumlichen Abmessungen eines Werkstücks gestellt werden, wie etwa für große Teleskopspiegel oder für Röntgenspiegel und im Bereich der Nanolithografie. Eine wichtige Stellung in diesem Bereich nehmen dotierte Kieselgläser ein, wie zum Beispiel das mit  $\text{TiO}_2$  versetzte ULE™-Glas von Corning, die auf pulvertechnologischem Wege mit Hilfe von Tränkverfahren einfach hergestellt werden können.

Das Ziel der Arbeiten ist es, das Ausdehnungsverhalten von verschiedenen, auf pulvertechnologischem Wege hergestellten, dotierten Kieselgläsern mit extrem geringem, schwer messbarem thermischem Ausdehnungskoeffizienten direkt mit der thermischen Bewegung ihrer Strukturbausteine zu korrelieren, die sich in relativ leicht aufzunehmenden Schwingungsspektren widerspiegelt. Dazu werden die jeweiligen Mode-Grüneisenparameter, also das Frequenzverhalten bei Temperaturänderung, der auftretenden Schwingungsmoden untersucht. Aus dem Gesamt-Grüneisenparameter, der sich aus den Beiträgen positiver und negativer Mode-Grüneisenparameter ergibt, wird dann mittels der Grüneisenbeziehung der thermische Ausdehnungskoeffizient bestimmt. Hauptaugenmerk liegt dabei nicht auf der exakten Berechnung der thermischen Ausdehnung insgesamt, sondern auf der Bestimmung des Einflusses verschiedener Dotierkomponenten, vor allem direkt auf die einzelnen Moden. Dadurch könnten zum Beispiel gezielt Materialkombinationen abgeleitet werden, bei denen sich positive Einflüsse auf das Ausdehnungsverhalten geeignet ergänzen, oder bei denen der negative Einfluss von Komponenten, die andererseits prozesstechnische Eigenschaften wie Entmischungsneigung oder nötige Sinter Temperatur verbessern, gezielt kompensiert werden kann. Diese Kombinationen können zu einfacher und kostengünstiger herstellbaren Materialien im technisch hochinteressanten Bereich der Werkstoffe mit geringer thermischer Ausdehnung führen.



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

Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM), Berlin

Dr. rer. nat. W. A. SCHILLER

Die Arbeiten zur Herstellung von Korund enthaltenden Aluminiumoxidschichten auf metallischen und nichtmetallischen Substraten unter Anwendung des Sol-Suspensions-Verfahrens wurden unter der Leitung von *M. Nofz* im Rahmen eines DFG-Projektes fortgesetzt. Gemische aus Böhmit- oder Alumosolen mit stabilisierten Korundsuspensionen dienten der Herstellung von Schichten auf Silikatglas, Korund und Nickellegierungen mittels Tauchen (Dip Coating) oder Aufschleudern (Spin Coating).

Nach Wärmebehandlungen bis 520 °C bildeten sich Schichten, welche aus  $\gamma$ - oder amorphem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Precursor: Sol-Komponente) und Korund (mit der Suspension zugeführt) bestehen. Zur Erzeugung von Korundsichten sind Temperaturen von 1100 °C – 1200 °C erforderlich; bei oxidationsempfindlichen Substratmaterialien erfolgten die Wärmebehandlungen oberhalb von 500 °C in einer Stickstoffatmosphäre. Die nach einmaliger Beschichtung resultierenden Dicken der Korundsichten können bis 5  $\mu$ m betragen und durch Mehrfachbeschichtung erhöht werden (M. Dreßler und R. Sojref).

TEM-Untersuchungen (Präparation von Lamellen aus der Schicht mittels der Focussed Ion Beam – Methode) und REM-Aufnahmen (Querschliffe) belegen eine gute Schichtanbindung an die verschiedenen Substrate und z.T. die Ausbildung von Zwischenschichten.

### Entwicklung von photokatalytisch aktiven, selbstorganisierenden Schichten auf transparenten Substraten

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

Prof. Dr. H. SCHMIDT

TiO<sub>2</sub> zeigt bei Bestrahlung mit UV-Licht photokatalytische Aktivität. Es werden Ladungsträgerpaare (Exzitonen) gebildet, die ein Oxidationspotential von 3,2 eV aufweisen. Wandern diese Ladungsträger an die Oberfläche, so werden Radikale gebildet, welche organische Substanzen in ihrer Umgebung angreifen und abbauen können. Dies führt allerdings auch zu einer Zerstörung von organischen Substraten. Auf Glassubstraten hingegen wirken Na-Ionen aus dem Glas als Katalysatorengegift. Daher sind

im Allgemeinen aufwendige Mehrschichtsysteme notwendig, um selbstreinigende oder Antibeschlagschichten zu erhalten.

Ein neuer Weg um diese Problematik zu vereinfachen, sind selbstorganisierende Schichtsysteme. Dazu wurden photokatalytisch aktive TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel mit einer Oberflächenmodifizierung durch fluororganische Komponenten versehen. Diese Partikel wurden in organisch-anorganische Hybrid-Beschichtungs-Systeme eingebracht und ergaben homogene Sole. Der Auftrag erfolgte mittels Tauch-, Schleuder- oder Sprühtechniken. Während der Trocknungsphase verändert sich durch die Verdunstung der Lösemittel die Polarität der Schicht, was zu einer Dekompatibilisierung der Partikel führt. Diese reichert sich selbsttätig an der Grenzfläche Schicht-Luft an (Nachweis über SIMS, EDX, TEM).

Die Schichten wurden bei Temperaturen ab 100 °C ausgehärtet, was die Beschichtung von Kunststoffen wie PC oder PMMA ermöglichte. Auf temperaturstabilen Substraten wie Glas oder Edelstahl wurden die Schichten bei Temperaturen bis 450 °C getempert.

Die Schichten sind im Bereich von 1 und 3 µm dick und wiesen sehr gute Haftungseigenschaften auf (Gitterschnitt 0, Tapetest 0), wobei Kunststoffsubstrate geeignet vorbehandelt werden mussten (Primerung oder Beflammung mit silanhaltigen Agentien oder Plasmabehandlung). Die so erhaltenen Schichten sind wegen der fluororganischen Gruppen an der Oberfläche hydrophob (Kontaktwinkel gegen Wasser um 100°). Während einer Erstaktivierung durch natürliches oder künstliches UV-Licht werden die Seitenketten abgebaut, wodurch sich die superhydrophilen Eigenschaften einer photokatalytisch aktiven Schicht mit Kontaktwinkeln gegen Wasser von kleiner 10° ausbilden. Diese Schichten sind hochtransparent (Transmission 400-800 nm um 95 %) und weisen selbstreinigende Eigenschaften auf (bei Außenbewitterung über 18 Monate wurden eingetragene Schmutzpartikel vom Regenwasser abgewaschen).

### Entwicklung elektrochromer Profilglasmodule

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

Profilglasmodule bestehen aus U-Profilen aus Kalknatronsilicatglas, die bis zu mehreren Metern lang und typischerweise ca. 30-50 cm breit sind, bei einer Wandstärke von einigen mm. Ihr Vorteil ist, dass sie auch in großen Längen selbsttragend sind. In letzter Zeit werden sie zunehmend auch in Fassaden moderner Wohn- und Bürogebäude in

sehr großen Flächen eingesetzt, zusätzlich zu ihrer Verwendung in Sport- und Werkhallen. Es sind bereits Profilgläser am Markt verfügbar, die auf der Innenseite mit einer transparent leitfähigen Oxidschicht (FTO) zur Wärmedämmung versehen sind.

Profilgläser bieten sich besonders für den Einbau einer elektrochromen Verschattung an, da wegen der geringen, konstanten Breite der einzelnen Elemente relativ kurze Schaltzeiten auch bei großen Flächen realisiert werden können. Da der Aufbau eines elektrochromen Profilglasmoduls immer doppelseitig angelegt werden kann, werden hohe Transmissionshübe mit geringem Aufwand möglich. Wie bereits erwähnt, haben Profilgläser eine sehr hohe mechanische Festigkeit, und machen es damit sehr viel leichter, Sicherheitsanforderungen für elektrochrome Fassadenverglasungen zu erfüllen, als dies mit elektrochromen Isolierglasscheiben möglich wäre.

Die Herstellung der elektrochromen Profilglasmodule erfolgte auf nasschemischem Wege über das Sol-Gel-Verfahren. Dazu wurden 62 cm lange und 16,1 cm breite Profilgläser gereinigt und im Tauchverfahren auf der Innenseite mit einer  $\text{CeO}_3\text{-TiO}_2$ -Schicht als Ionenspeicherelektrode beschichtet. Als färbende Elektrode wurde eine für die Innenseite passend zugeschnittene K-Glasscheibe ebenfalls einseitig über das Tauchverfahren mit einer  $\text{WO}_3$ -Schicht belegt. Nach thermischer Verdichtung beider Schichten wurde das elektrochrome Sandwich kontaktiert, montiert und mit  $\text{Li}^+$ -leitendem Nanokompositelektrolyt befüllt, der abschließend bei  $105\text{ °C}$  für 12 h ausgehärtet wurde. Fünf solcher Elemente wurden in einem Profilrahmen zu einem elektrochromen Profilglasmodul zusammengestellt. Ein Schaltgerät mit Strombegrenzung ermöglichte die Ansteuerung der Profilglaselemente einzeln oder im Verbund. Es wurden für solche Sandwiches Transmissionshübe von 33 % bei Schaltzeiten (80 % des gesamten Transmissionshubes) von 173 s für das Färben und 136 s für das Entfärben gemessen. Untersuchungen zur Langzeitbeständigkeit der Konstruktion bei Außenbewitterung sind noch nicht abgeschlossen. Die Autoren bedanken sich bei der Fa. Pilkington, Schmelz für die gewährte Unterstützung.

#### Zur Entwicklung von Lichtmanagementfolien für Displays

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

Bei modernen LCD-Displays beträgt die Lichtausbeute – bedingt durch Reflexions- und Absorptionsverluste an den verschiedenen funktionellen Folien im Inneren des Displays – nur etwa 5%. Zur Verbesserung der Helligkeit sucht man daher nach so genannten

Lichtmanagementfolien. Darunter versteht man Folien, deren Lichtstreuverhalten winkelabhängig ist. Sie eignen sich außerdem zur Kontrolle des Betrachtungswinkels eines Displays und für die Kontrasterhöhung von Projektionsleinwänden. Es wurde eine Beschichtung für PET-Folie entwickelt, die aus einem löslichen Polymer mit Weichmacher und verschiedenen Additiven besteht und in die Silane und hochbrechende Nanopartikel eingelagert sind, deren Oberfläche mit acrylatgruppenhaltigen Liganden modifiziert ist. Durch lokale UV-Belichtung über eine spezielle Maske, wurden die C=C-Bindungen dieser Liganden polymerisiert und so entsteht in dem belichteten Gebiet eine Konzentrationsenke für diese Doppelbindungen. Dies führt dazu, dass Nanopartikel mit noch nicht polymerisierten Liganden in das belichtete Gebiet diffundieren. Nach abschließender, ganzflächiger UV-Belichtung wird der so erhaltene Konzentrationsgradient der hochbrechenden Nanopartikel fixiert. Auf diesem Prinzip der lichtinduzierten Diffusion von Nanopartikeln wurde die Entwicklung der Produktion eines Diffusors als unendliche Folie (roll-to-roll-process) abgeschlossen.

#### Zur Entwicklung nasschemischer $MgF_2$ -Schichten für die Entspiegelung von Glas

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

Es wurden  $MgF_2$ -Schichten als Einfachentspiegelungen auf Glas durch eine nasschemische Methode als mögliche Alternative zum Aufdampfverfahren hergestellt. Zur Sol-synthese wurde der Ansatz von Fujihara als Ausgangspunkt für erste, systematische Untersuchungen gewählt. Das  $MgF_2$ -Sol wurde durch Umsetzen von Magnesiummethanolat mit Trifluoressigsäure hergestellt. Zusätzlich wurde ein  $SiO_2$ -Sol aus einem Epoxysilan (3-Glycidglyoxypropyltrimethoxysilan, GPTS) mittels saurer Katalyse (HCl) synthetisiert und am Rotationsverdampfer eingeeengt. Beide Sole wurden in unterschiedlichen Verhältnissen gemischt. Damit wurden gereinigte Glasobjektträger über das Tauchverfahren beschichtet. Nach Trocknung bei 90 °C wurden die Schichten bei unterschiedlichen Temperaturen zwischen 300 und 550 °C verdichtet. Dabei wurden klare und rissfreie Beschichtungen erhalten.

Es zeigte sich, dass die Brechzahl der reinen  $MgF_2$ -Schicht mit wachsender Verdichtungstemperatur ansteigt und bei 400 °C ein Maximum von etwa 1,33 erreicht. Bei höheren Temperaturen sinkt sie auf Werte von ca. 1,14 ab. In keinem Fall wird aber der für  $MgF_2$  zu erwartende Wert von 1,38 erreicht, was auf einen nanoporösen Charakter der Beschichtungen hinweist. Nach Verdichtung bei 400 °C bzw. 450 °C erhält man

Transmissionskurven, die im Maximum bei ca. 99,6 % Transmission liegen. Für die SiO<sub>2</sub>-haltigen Schichten lagen die Transmissionskurven entsprechend etwas niedriger.

Die SiO<sub>2</sub>-freien MgF<sub>2</sub>-Schicht zeigen eine körnige Struktur im nm-Bereich, was die Annahme einer nanoporösen Schichtstruktur stützt. Weiterhin zeigte sich, dass die Schichthomogenität durch die SiO<sub>2</sub>-Zugabe über GPTS deutlich gestört wird. Die Röntgendiffraktogramme zeigen mit steigender Verdichtungstemperatur immer deutlicher werdende kristalline Peaks, die sich, jedoch nur zum größten Teil, MgF<sub>2</sub> zuordnen lassen. Die Ausbildung dieser Peaks wird mit wachsendem SiO<sub>2</sub>-Gehalt unterdrückt, was jedoch noch weiter untersucht werden muss.

Die Beschichtungen zeigen sehr gute Haftung im Gitterschnitt-Tape-Test (GT/TT:0). Beim Reiben mit einem fusselreien Tuch (TX<sup>TM</sup>2009, Beia Wipe, Fa. Texwipe USA) bleiben sie unversehrt. Gegenüber Stahlwolle sind sie jedoch noch nicht stabil und beim Kochtest in VE-Wasser ist bereits nach 5 Minuten ein deutlicher Transmissionsverlust zu beobachten. Künftige Untersuchungen zielen deshalb darauf hin, andere MgF<sub>2</sub>-Kompositsysteme zu erforschen, denn aufgrund ihrer optischen Eigenschaften verheißen diese ein interessantes Anwendungspotential.

#### Mikrohärte- und Strukturuntersuchungen an glasartigen Beschichtungen (NaSi)

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

Glasartige, sol-gel-basierte Beschichtungen können als Anlaufschutz für Edelstahloberflächen und für Korrosionsschutzanwendungen verwendet werden. Durch die spezifische Zusammensetzung der Prekursorsole lassen sich trotz hoher Verdichtungstemperaturen von bis zu 560°C hohe Flexibilitäten erreichen, sodass vermutet werden kann, dass Eigenschaftsgradienten zu der Kombination aus hoher Kratzfestigkeit bei hoher Flexibilität führt. Mikrohärtemessungen und morphologische Untersuchungen sollten die Ursachen für diese ungewöhnliche Kombination von Eigenschaften ermitteln.

Ein MTEOS/TEOS basiertes glasartiges Beschichtungssystem wurde dazu auf Si-Wafern appliziert und Universalhärte sowie der Anteil von plastischer Verformungsenergie der Eindrücke in Abhängigkeit von Eindringtiefe und den Verdichtungsparametern (Atmosphäre, Temperatur, Aufheizrate) untersucht und mit Werten für Fensterglas verglichen.

Es zeigte sich, dass die bei  $T \geq 500^\circ\text{C}$  hergestellten Beschichtungen im Gegensatz zu Kalk-Natronglas (Fensterglas) direkt nach der Herstellung in Schichttiefen bis  $0,5 \mu\text{m}$  eine höhere Universalhärte aufweisen als in tieferen Schichtbereichen. Der Effekt ist bei partieller Verdichtung unter Stickstoff stärker, als bei Verdichtung an Luft. Bei Floatglas konnte dieser Gradient nicht festgestellt werden. Durch längere Einwirkung bei hoher Luftfeuchtigkeit verringert sich die Härte und der elastische Anteil der Verformungsenergie und es kommt zu einem Abfall der Härte und Zunahme des plastischen im oberen Schichtbereich. Diese Ergebnisse lassen sich durch partielle Oxidation in den Beschichtungen vorhandener Methylgruppen und anschließende Verdichtung erklären, so dass hohe Flexibilität ein Produkt der Methylgruppen, hohe Kratzfestigkeit ein Produkt erhöhter Oberflächenhärte durch eine veränderte Struktur aufgrund fehlender Methylgruppen ist.

#### Durchschlagsfestigkeit siebgedruckter, glasartiger Beschichtungen auf Edelstahl (mit HTW, Prof. Schultes)

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

Glasartige Beschichtungen haben sich als Anlaufschutz für Edelstahloberflächen bewährt und können auch für Korrosionsschutzanwendungen verwendet werden. Für die Entwicklung von neuartigen einschweißbaren Kraftsensoren werden temperaturbeständige, strukturierbare Isolationsschichten benötigt, welche sich mit einfachen und kostengünstigen Methoden applizieren lassen.

In Zusammenarbeit mit der Hochschule für Technik und Wirtschaft in Saarbrücken (HTW) wurde die Eignung von Beschichtungssystemen für glasartige Isolationsschichten, welche über Siebdruck appliziert wurden, überprüft. Bisher wurden diese Sole ausschließlich mit Sprühverfahren oder Dip-Coating appliziert, eine Erweiterung der möglichen Applikationsverfahren erscheint vielversprechend.

Ein MTEOS/TEOS basiertes, auf die spezifischen Anforderungen des Siebdruckverfahrens angepasstes Sol wurde mittels einer kommerziellen Siebdruckmaschine auf polierte Edelstahlproben appliziert und thermisch bei  $450^\circ\text{C}$  verdichtet. Anschließend wurde die Durchschlagsspannung dieser Beschichtungen in Abhängigkeit von angelegter Spannung (Koppelmedium  $0,9 \text{ Gew.}\% \text{ NaCl}$ -Lösung,  $10 - 500 \text{ V}$ ), Schichtdicke und Applikationsbedingungen untersucht. Bei Prüfspannungen von  $10 \text{ V}$  und  $100 \text{ V}$  wurden an glasartigen Schichten bis zu  $10^9 \text{ Ohm}$  bei Schichtdicken von ca  $4 \mu\text{m}$  ge-

messen. Bei 500 V konnten keine Widerstände bestimmt werden, da es immer zu Durchschlägen kam. Eine Erhöhung der Schichtdicke durch Mehrfachbedruckung auf  $> 4 \mu\text{m}$  führte zu einer Akkumulation der Fehlerstellen in den Beschichtungen, so dass diese Methode nicht zur Erhöhung der Durchschlagsfestigkeit genutzt werden konnte. Die Durchschlagsfestigkeit wird generell stark durch die Zahl der Fehlerstellen, die durch Verunreinigungen im Sieb und im Sol entstehen, beeinflusst. Dieser Parameter lässt sich durch Optimierung des Beschichtungsprozesses verbessern, so dass sich ein interessantes Potenzial für diese Anwendung glasartiger Schichten feststellen und  $10^9$  Ohm Widerstand bei 100 V erreichbar erscheinen lässt.

## **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 Glimmer-Glaskeramik 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

Mullit, 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 1-2 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.

### 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. 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, die das Ziehen von Phosphatglasfasern erlaubt, aufgebaut. In weiteren Schritten sollen biologisch resorbierbare Gläser in biologisch abbaubare Polymere eingebettet werden. Die Zusammensetzungen sollen hierbei so gewählt werden, dass die faserverstärkten Polymermatrixkomposite vergleichbare Auflösungsraten für beide Komponenten, d.h. Polymer und Glasfaser, haben.

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.



## 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:

- $\text{CaF}_2$  und  $\text{BaF}_2$  aus Gläsern im System  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  (+  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaO}$  oder  $\text{BaF}_2$ ) im Rahmen grundlegender Untersuchungen kristallisiert. Die mittleren Kristallitgrößen bewegen sich im nm-Bereich.
- $(\text{Pb}, \text{Cd})\text{F}_2$ , 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  $\text{Na}_2\text{O} / \text{CaO} / \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{In}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$  kristallisiert. Neben den Temperbedingungen 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. Durch zusätzliches Einführen von  $\text{SnO}_2$  in das Glas kann eine Dotierung der ausgeschiedenen  $\text{In}_2\text{O}_3$ -Kristalle mit  $\text{SnO}_2$  erreicht werden. Diese hergestellten Pulver sind für das sichtbare Licht weitgehend transparent, reflektieren aber im nahen Infrarotbereich.

- $\text{SnO}_2$  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 von fotostrukturiertem Glas durch partielle Kristallisation

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

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 622 (Nanopositionier- und Nanomessmaschinen - NPM) sind die Erforschung, theoretische Interpretation und Modifizierung von fotostrukturierten Glasbauteilen als Konstruktionskomponenten für NPM geplant. Ein Einsatz dieser mikromechanischen Bauteile als Konstruktionskomponenten ist bereits jetzt durch deren hohe Biegebruchfestigkeit von ca. 340 MPa gerechtfertigt. Das Ziel der durchgeführten Arbeit bestand in der weiteren Optimierung und Verbesserung des mechanischen Werkstoffverhaltens von fotostrukturiertem Glas durch partielle Kristallisation.

Die Modifizierung von bereits fotostrukturierten Glaselementen durch Kristallisation erfolgte zum einen durch die Nutzung verschiedener Temperregimes und zum anderen durch die Variierung der Belichtungsenergiedichte. Durch die Ermittlung von Biegebruchspannung, E-Modul, und Härte erfolgte die Beschreibung der mechanischen Eigenschaften dieser Konstruktionskomponenten aus Glas im Ausgangszustand und nach der Modifizierung. Eine einstufige Temperung nach der Mikrostrukturierung verschlechtert die Biegebruchfestigkeit gegenüber der von Glasbauteilen im Originalzustand. Eine Ursache dafür sind die ungleichmäßig in die Glasmatrix eingelagerten,

relativ großen (ca. 1  $\mu\text{m}$ ) dendritischen LMS-Kristalle. Deutlich höhere Biegebruchfestigkeiten von  $541 \pm 38$  und  $572 \pm 50$  MPa entstanden bei Belichtung mit großer Energiedichte (180 und 360 J/cm<sup>2</sup>) und Temperung von 6 bis 12 Stunden bei Keimbildungstemperatur (500 °C). Die Proben enthalten sphärolitische Kristalle und vereinzelte Entmischungen. Eine Erhöhung der Temperzeit auf 48 Stunden bei 500 °C führt wieder zu einem dendritischen, verzahnten Kristallgefüge, das aber dann die Festigkeit (435 MPa) verschlechtert. Die höchsten E-Moduli erreichten die Proben, die mit hoher Energiedichte belichtet und nach einem mehrstufigen Temperregime getempert wurden. Anhand von REM-Bildern wird dieser Zustand als feinkristallines (Kristallgröße < 500 nm), gut verzahntes Gefüge charakterisiert. Die gefundenen Zusammenhänge zwischen Belichtungsenergiedichte und Keimbildungs- und Kristallwachstumsbedingungen ermöglichen es, zielgerichtet unterschiedliche Kristallgefüge zu erzeugen und deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften zu erläutern.

## **A.7 Verbundwerkstoffe/Werkstoffverbunde**

### Bewertung der Eignung von Ultraschallschweißtechniken zum Fügen von Glasfaser-Geweben, -Gelegen und Glasfaser-Verbundwerkstoffen (Schwerpunktprogramm 1123 der DFG)

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

Für den industriellen Einsatz werden Glasfaserverbundwerkstoffe mit Metallkomponenten verklebt oder mittels kraft- und formschlüssiger Fügeverfahren verbunden. Diese Techniken haben jedoch den Nachteil, dass die Krafteinleitung zumeist über die Matrix erfolgt oder die Fasern für Niet- oder Schraubenverbindungen verformt bzw. zerstört werden müssen.

Am Lehrstuhl für Werkstoffkunde wurde die Metall-Ultraschallschweißtechnik derart weiterentwickelt, dass auch GFK/Metall-Verbunde ultraschallgeschweißt werden können. Die metallischen Werkstoffe können in einfacher Weise auf konsolidierte Glasfaserverbundwerkstoffe aufgeschweißt werden. Dabei wird während des Fügevorgangs die polymere Matrix aus der Schweißzone verdrängt, der metallische Werkstoff formt sich an die Glasfasern an und es kommt zur intermolekularen Verbindungsbildung. In Zugscherversuchen werden Zugscherfestigkeiten von bis zu 32 MPa erreicht.

Deutlich schwieriger ist das Verschweißen von metallischen Werkstoffen mit reinen Glasfasertextilien. Zur Realisierung dieser Verbindung wurde eine Einspannung entwickelt, die die Glasfasertextilien während des Schweißprozesses unter Zugspannung setzt, um Brüche der Fasern durch Biegebeanspruchung zu vermeiden. Als metallische Komponente hat sich Reinaluminium als besonders ultraschallschweißgeeignet erwiesen. Reinaluminium ist chemisch sehr reaktiv und formt sich aufgrund seiner hohen Duktilität leicht an die spröden Glasfasern an. Zur Erreichung hoher Verbindungsfestigkeiten wird ein mit Reinaluminium walzplattiertes Standard-Karosserieblech des Typs DC01 verwendet. Die bisher erzielten Zugkräfte im Zugscherversuch liegen für eine Schweißwerkzeugkoppelfläche von 100 mm<sup>2</sup> bei bis zu 70 N. Ziel dieser Verbindungstechnik ist eine gezielte Vorfizierung von metallischen Verbindungselementen. Durch eine anschließende Imprägnierung der Textilien beispielsweise mit duroplastischen Harzen werden die Metallelemente im GFK-Verbund mit eingeschlossen. Das ansonsten übliche aufwändigere Aufnähen von Halteelementen kann wirtschaftlich substituiert werden.

Um auch tiefliegende Glasfasern in den Schweißprozess einzubinden, wird in aktuellen Versuchsreihen vor dem Schweißprozess Aluminiumpulver in das Glasfasertextil eingebracht. Das Aluminiumpulver verbindet sich durch die Schweißenergieeinbringung mit einer Vielzahl von Glasfasern und erhöht auf diese Weise die Stabilität des Schweißbereichs. Die Festigkeiten konnten durch die Verwendung des Aluminiumpulvers um bis zu 40 % gesteigert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die 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 sowie Herstellungstemperatur und verwendeter Pressdruck auf das tribologische Verhalten (Reibwert, Verschleiß) stehen dabei im Focus. Die Probenrohlinge werden mit unterschiedlichen Zusammensetzungen im GHI hergestellt und mithilfe einer uniaxialen Heißpresse bei Temperaturen von 700 bis

1200 °C und Maximaldrücken von 10 MPa verdichtet. Die Probengröße kann bis zu 150 mm x 150 mm betragen. Runde Geometrien mit Kern sind ebenfalls möglich. Mithilfe der während des Herstellungsprozesses aufgezeichneten Daten können ebenfalls Aussagen über das viskose Verhalten der verwendeten Gläser gemacht werden. Die Proben werden auf einem Schwungmassensimulationstribometer 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.

Nach Abschluss 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 weiterentwickelt und ganz im Sinn der Zielsetzung der Verbandsforschung – weiter genutzt. Für eine umfassende Charakterisierung des Gemengeschmelzprozesses ist die Verknüpfungen zwischen lokalen und weiträumigen Vorgängen von größter Bedeutung. In Ergänzung zu Messungen im 200-g-Versuch wurde im Institut ein Ofen entwickelt und gebaut für eine 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 Temperaturleitfähigkeitsonde) sind über die gesamte Höhe des Gemengeteppichs positioniert und erfassen online das Aufschmelzverhalten des Gemenges. Als neue Option wurde ein Strahlenflussmeter erfolgreich erprobt. Dabei wurde der zeitliche Verlauf der Wärmestrahlungsdichte in aufschmelzende Gemenge von der Einlage bis zum Stadium der Rauschmelze verfolgt.

## Untersuchung der Klimabeständigkeit von Glasklebung im Fassaden- und Fensterbau

TU Kaiserslautern, Arbeitsgruppe Werkstoff- und Oberflächentechnik (AWOK), Fachgebiet Fügetechnik  
Prof. Dr.-Ing. P. L. GEISS

Das Ziel des durchgeführten Projektes war die Untersuchung der Klimabeständigkeit von Glasklebung. Zur Vorbehandlung der Glasoberflächen wurde nach der Dampferfettung eine zeitlich variierende Behandlung mit Atmosphärenplasma (4s, 8s, 16s, 32s und 64s) angewendet. Die Klimabeständigkeit der Klebverbunde wurde am Beispiel eines Haftklebstoffs; zweier 1-Komponenten-Polyurethan-Klebstoffe (A und B) sowie einem 2-Komponenten-Polysulfid-Klebdichtstoff untersucht. Zur Klimasimulation wurden folgenden Alterungsverfahren gewählt: Immersionstest mit 0,1% Tensid bei 40°C, Einlagerung in einer 5%-igen Natriumchloridlösung bei 40°C sowie künstliche Bewitterung im Xenotest bei einer Strahlungsstärke von 60 W/m<sup>2</sup>. Zusätzlich zu den Zug-scherfestigkeits-Untersuchungen wurden die Auswirkungen der verschiedenen Vorbehandlungsverfahren auf die Glasoberfläche mittels verschiedenen Oberflächenanalyseverfahren untersucht.

Anhand der durchgeführten Oberflächenenergiemessungen war eine Aktivierung der Glasoberfläche (bessere Benetzungsfähigkeit) infolge der Plasmabehandlung erkennbar. Ebenso konnten durch XPS-Untersuchungen Veränderungen in der Oberflächenzusammensetzung (höhere Stickstoff- und Sauerstoffkonzentrationen) bestätigt werden. Insbesondere bei dem 1-Komponenten-Polyurethan-Klebstoff B war nach einer Alterung im Immersionstest eine Verbesserung der Zug-scherfestigkeit infolge einer Plasmavorbehandlung erkennbar. Bei diesem Klebstoff änderte sich das Bruchverhalten bei den unterschiedlich vorbehandelten Proben deutlich. Während bei den dampferfetteten Referenzproben ausschließlich makroskopisch adhäsives Versagen auftrat, kam es mit zunehmender Plasmavorbehandlungsdauer zu einer Verlagerung des Bruches in die Klebschicht. Bei den in Natriumchloridlösung gealterten Proben des Klebstoffs B war ebenfalls eine Abhängigkeit von der Oberflächenvorbehandlung erkennbar. Jedoch wiesen die plasmabehandelten Proben nach diesem Alterungsverfahren eine geringere Zug-scherfestigkeit als die dampferfetteten Referenzproben auf. Bei dem 1-Komponenten-Polyurethan-Klebstoff A sowie dem 2-Komponenten-Polysulfid-Dichtstoff waren aufgrund des kohäsiven Bruchverhaltens keine Zug-scherfestigkeitsunterschiede in Bezug auf die verschiedenen Oberflächenvorbehandlungen erkennbar. Bei dem Haftklebeband waren nach der Alterung im Immersionstest deutliche Festigkeitsverluste bei den mit Plasma vorbehandelten Proben, im Vergleich zu den dampferfett-

teten Referenzproben erkennbar, während im ungealterten Zustand keine Abhängigkeit der Festigkeiten bezüglich der Oberflächenvorbehandlung feststellbar war.

## **A.8      Sonstiges**

### 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 Anforderungen an das Glaslot waren 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 Zusammensetzungen der Gläser wurden anhand der konstitutionellen Komponenten berechnet. Gläser aus dem System  $\text{BaO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (B-C-A-S) haben einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als Gläser aus dem System  $\text{MgO-CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Im Vordergrund der Untersuchungen standen die sehr komplexen chemischen Wechselwirkungen zwischen Glaslot und Stahl.

### Oberflächen / Beschichtungen

In Ergänzung zu dem Fügen der Hochtemperatur-Brennstoffzelle haben wir unser Arbeitsgebiet um Beschichtungen erheblich ausgebaut. 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.

## Hohle Gießkerne aus Glas

FG Glas- und Keramiktechnologie, TU Ilmenau

Prof. Dr. Dr. D. HÜLSENBERG

Das Vorhaben „Hohle Gießkerne aus Glas“ ist eine Teilaufgabe des InnoRegio-Verbundprojektes „Säurelösliche Hohlglaskerne für den Aluminiumguss“ und wird vom BMBF gefördert mit der Laufzeit vom 01.06.2004 bis 31.08.2005.

Die zuvor im InnoRegio-Verbundprojekt „Entwicklung einer Schmelzkerntechnologie TP 2: Lösliche Gießkerne aus Glas“ gelaufenen Arbeiten zeigen, dass der Einsatz von Glaskernen im Kunststoffspritzguss prinzipiell möglich ist und eine Alternative zu den bisher verwendeten Kernmaterialien darstellt. Dabei kamen kompakte Glaskerne aus einem löslichen Natriumboratglas zum Einsatz, die auf Grund ihrer kleinen Abmessungen eine vertretbare Auslösezeit hatten.

Für den Aluminiumguss kommen bisher Kerne aus Sand zum Einsatz, wobei es vereinzelt zu Problemen beim restlosen Entfernen des Sandes aus dem fertigen Gussteil kommt. Für den Aluminiumdruckguss zur Fertigung hinterschnittener Konturen stehen noch keine Kernmaterialien zur Verfügung, ebenso für die Herstellung filigraner Bauteile im Küvettenfeingussverfahren.

Erste Tests mit Glaskernen ergaben, dass für den Aluminiumguss meist größerer Bauteile kompakte Glaskerne aus einem Bariumsilicoboratglas zwar verwendbar sind, aber auf Grund der großen Glasmasse zu lange Auslösezeiten auftreten.

Daraus ergab sich als Zielstellung des neuen Projektes die Entwicklung *hohler*, schnell löslicher Glaskerne, die rückstandslos aus den Al-Bauteilen entfernt werden können und eine Reaktion zwischen Kernmaterial und gegossenen Aluminiumbauteilen ausschließen.

Das Bariumsilicoboratglas ist patentiert. Die Glaszusammensetzung wird dahingehend optimiert, dass es zur Herstellung hohler Kerne geeignet ist und keine Verschlechterung der Temperaturstabilität und der Säurelöslichkeit eintritt. Außerdem findet eine Technologieforschung zur Herstellung von hohlen Glaskernen statt, die auch das Gießen komplizierter und filigraner Aluminiumbauteile mit hinterschnittenen Konturen im Kernbereich erlauben.



## Glasspezifische Arbeiten an der TU Bergakademie Freiberg

Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik, TU Bergakademie Freiberg  
Prof. Dr. H. Hessenkemper

Am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg wurden im vergangenen Jahr verschiedene Forschungsprojekte durchgeführt, wobei zwei Themengebiete schwerpunktmäßig bearbeitet wurden.

Zum einem wurde im Jahr 2004 ein Projekt zum Abschluss gebracht, dass die Herstellung hochwertiger Baustoffe aus der Verglasung mineralischer Feststoffe zum Inhalt hatte. Hierbei wurden im halbindustriellen Maßstab die unterschiedlichen Probleme eines solchen Prozesses bearbeitet und gelöst. So z.B. die Probleme der Schwankungen in der Zusammensetzung der mineralischen Reststoffe, der Identifizierung geeigneter Zusammensetzungsbereiche der Schmelztechnik unter Berücksichtigung der besonderen Aspekte der Wärmetransportprozesse, der Korrosionsproblematik und die Formgebungsaspekte, wobei ein Walzprozess zur Anwendung kam. Große Aufmerksamkeit wurde der Veredelung der entsprechenden Projekte gewidmet. Zusammengefasst kann festgestellt werden, dass ein sehr kostengünstiges Herstellungsverfahren im Vergleich zu vorhandenen Baumaterialien entwickelt wurde, was einen Verdrängungswettbewerb im Baustoffbereich aus der Verglasung der mineralischen Reststoffe mit günstigeren und qualitativ überlegenen Produkten ermöglicht.

Ein zweiter wesentlicher Schwerpunkt der Arbeiten des Institutes war in der Thematik zu sehen, die auf den Glastechnischen Jahrestagungen in Nürnberg und Leipzig vorgetragene neue Methode der Oberflächenveredelung soweit zu entwickeln, dass technologische Umsetzungen in der Produktion vorbereitet werden können. Die so vorbereiteten Gläser zeigten eine erhebliche Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit der mechanischen Eigenschaften, Veränderung in den optischen Eigenschaften und thermische Stabilität dieser Eigenschaften. Es wurden verschiedene Randbedingungen dieser Prozesse untersucht und Anwendungen im Bereich der Floatglasindustrie, der Behälterglasindustrie, der Röhrenglasindustrie und der Faserglasindustrie sowie im Wirtschaftsglasbereich, im Emailbereich und für Glasuren keramischer Produkte untersucht. Diese Entwicklungen wurden bisher in den verschiedenen Bereichen unterschiedlich weit getrieben, wobei einzelne Bereiche die Schwelle der technologischen Anwendbarkeit erreicht haben.

Darüber hinaus waren weitere Projekte in Zusammenarbeit mit der AiF und der Industrie in Bearbeitung: Zum einen die Frage der Festigkeitserhöhung von Gläsern im Be-

hälterglasbereich, zum anderen die Optimierung der Schmelztechnologie, wobei hier ein Schwerpunkt auf der Identifizierung und Kontrolle des Schaumteppichs bei der Glasherstellung im Wannbereich im Vordergrund standen.

Ergänzt wurden diese Arbeiten durch diverse direkte Industriekooperationen.

### Fügen von Gläsern und Glaskeramiken für optische und messtechnische Anwendungen

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

Am Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung GmbH in Jena werden verschiedene Fügeverfahren wie das Diffusionsschweißen, Hart- und Weichlöten, Kleben, Laserschweißen und die klassischen Schweißverfahren mit dem Ziel angewendet, stoffschlüssige und spannungsarme Verbunde mit verschiedensten Werkstoffen herzustellen. Die Werkstoffpalette umfasst optische und technische Gläser (Kieselglas, IR – Materialien, Borosilikatglas, BK 7), Glaskeramiken mit niedriger thermischer Dehnung (CERAN, ZERODUR), Kristalle (Saphir,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ), Keramiken für Hochtemperaturanwendungen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , SiC) sowie Metalle (Stähle – unlegiert und legiert, Edelmetalle, Mg - und Ti – Legierungen sowie NE – Metalle).

Die Wahl des Fügeverfahrens richtet sich nach dem Anwendungsfall der Werkstoffverbunde. Von Bedeutung sind hierbei die angestrebten Eigenschaftsprofile, wie Temperaturbelastbarkeit, chemische Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien, Klimabeständigkeit, mechanische Festigkeit oder Vakuumdichtheit. Für die Entwicklung eines Laseroszillographen wurde unter Berücksichtigung des späteren Einsatzes der Lasergrundplatten diese samt Aufbauten aus Werkstoffen mit geringer thermischer Dehnung unter Einbeziehung der Klebtechnik als Fügetechnik konzipiert. Als Werkstoffe wurden nach einer gezielte Recherche, basierend auf dem gegebenen Anforderungsprofil (Ausdehnung, Ebenheit, Festigkeit etc.) und unter Einbeziehung von ökonomischen und fertigungstechnischen Prinzipien, folgende Werkstoffpaarungen gewählt:

- ROBAX – Platte mit ZERODUR – Aufbauten (2 ROBAX – Platten geklebt)
- ROBAX – Platte mit INVAR – Aufbauten (2 ROBAX – Platten geklebt)
- ZERODUR – Platte mit ZERODUR – Aufbauten

Unter Einbeziehung der Erfahrungswerte aus vorherigen Klebstudien wurde ein anorganisch, organisches Klebstoffsystem ausgewählt. Dieses Klebstoffsystem wurde an den oben genannten Werkstoffgruppierungen auf seine Eignung untersucht. Die Fes-

tigkeiten der Klebeverbindungen liegen im Bereich von 5 -15 MPa. Da es sich hier um großflächige Verbindungen mit geringer Scherbelastung handelt, reichen die Festigkeiten für den beschriebenen Anwendungsfall aus. Anschließende Klimabelastungen der geklebten Muster ergaben, dass die ZERODUR-Platte nur geringe Ebenheitsabweichungen aufwies. Die ROBAX-Platten zeigten deutlich höhere Abweichungen, hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass wegen der Steifigkeitserhöhung zwei Platten großflächig verklebt werden mussten. Nach mehreren Temperaturwechseln konnten die Abweichungen der ROBAX-Platten in der Ebenheit auf ein Minimum reduziert werden.

Beim Fügen von IR – Prismen führen die im sichtbaren Bereich des Spektrums in der Optik bekannten und umfangreich eingesetzten Klebstoffe (Kitte) im Infrarotbereich zu einer negativen Beeinflussung der Durchlässigkeit. Hier bietet sich das Diffusionsschweißen als alternatives Verfahren an. Im Speziellen wurden die Chalkogenidgläser IG 3 und IG 5 betrachtet. Diese Gläser verfügen über eine hohe Transmission im nahen und mittleren Infrarotbereich. Für den Einsatz als Linsen- und Fenstermaterial in den Bereichen 3 ... 5  $\mu\text{m}$  und 8 ... 12  $\mu\text{m}$  ist dieses Material geeignet. Auf Grund des unterschiedlichen Dispersionsverhaltens kann durch eine Kombination dieser Materialien untereinander oder mit anderen infrarotoptischen Werkstoffen eine Farbkorrektur und eine Korrektur der geometrischen Aberration optischer Systeme im Infrarotgebiet erreicht werden. Ausgehend von den thermisch – physikalischen Eigenschaften der Chalkogenidgläser IG 3 und IG 5 wurde der Diffusionsschweißprozess im Bereich der Transformationstemperatur ( $T_g$ ) durchgeführt. Die Druckbeauflegung wurde entsprechend den geometrischen Besonderheiten angepasst. Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen bestätigen, dass mit Hilfe des Diffusionsschweißens ein kompakter Werkstoffverbund erzielt worden ist. Betrachtet man die optischen Eigenschaften, wie z. B. die Transmission, so konnten im Spektralbereich zwischen 3 – 5  $\mu\text{m}$  keine Streu- bzw. Reflexionsverluste festgestellt werden.

Die Forschungsschwerpunkte liegen insbesondere in der Erschließung neuer Anwendungsfelder für innovative Werkstoffe, Verfahrenstechnik und der Optimierung von Fügeprozessen. Darüber hinaus bieten wir Dienstleistungen oder Machbarkeitsstudien an, um neue bzw. verbesserte Produkte zur Erhöhung der Marktakzeptanz unserer Partner anbieten zu können.