

Roman Teschner

Glasfasern



Glasfasern

Roman Teschner

Glasfasern

Roman Teschner
Würzburg
Deutschland

ISBN 978-3-642-38328-1

ISBN 978-3-642-38329-8 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-38329-8

Springer Heidelberg Dordrecht London New York

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2013

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in den Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier

Springer Vieweg ist eine Marke von Springer DE.

Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media

www.springer-vieweg.de

*Herrn Heinz Schmidt als Dank für langjährige
Zusammenarbeit auf dem Gebiet
Glasentwicklung-Glasproduktion Autor*

Inhaltsverzeichnis

1 Glas- ein faszinierender Werkstoff	1
2 Die Zachariasen-Warren-Netzwerktheorie	3
Literatur	8
3 Wirkung von Netzwerkbildnern, Netzwerkwandlern und Zwischenoxiden in der Glasschmelze und im Glas	9
3.1 Netzwerkbildner	9
3.2 Netzwerkwandler	10
3.3 Zwischenoxide	10
Literatur	11
4 Erstarrung der Schmelze und Kristallisation	13
4.1 Glaskristallisation	13
Literatur	16
5 Glasviskosität	17
5.1 Berechnung der Glas-Fixpunkte aus der chemischen Zusammensetzung ..	20
5.2 Einfluss einiger Glasoxidkomponenten auf die Viskosität	23
Literatur	25
6 Glasoberflächenspannung	27
6.1 Einfluss der Glaszusammensetzung, der Temperatur und der Atmosphäre auf die Oberflächenspannung der Glasschmelze	29
Literatur	32
7 Glasdichte	33
7.1 Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung	33
7.2 Abhängigkeit von der Temperatur	34
7.3 Abhängigkeit von der Vorgeschichte	34
7.4 Berechnung der Glasdichte aus der chemischen Zusammensetzung	34
Literatur	35

8 Thermische Glaseigenschaften	37
8.1 Wärmedehnung	37
8.1.1 Berechnung aus der chemischen Glaszusammensetzung	38
8.2 Spezifische Wärme	39
8.2.1 Berechnung der spezifischen Wärme aus der chemischen Zusammensetzung	39
8.3 Wärmeleitfähigkeit und Wärmestrahlung	40
8.3.1 Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus der chemischen Zusammensetzung	41
Literatur	42
9 Elektrische Glaseigenschaften	45
9.1 Elektrische Leitfähigkeit	45
9.1.1 Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung	46
9.1.2 Berechnung des spezifischen Widerstandes aus der chemischen Zusammensetzung	47
9.2 Dielektrische Eigenschaften der Gläser	49
9.2.1 Berechnung der Permittivitätszahl aus der chemischen Zusammensetzung	50
Literatur	51
10 Mechanische Glaseigenschaften	53
10.1 Elastische Eigenschaften	53
10.1.1 Berechnung des E-Moduls aus der chemischen Zusammensetzung	54
10.2 Bruchmechanik	55
10.3 Festigkeit von Glas	57
10.3.1 Berechnung der Zugfestigkeit aus der chemischen Zusammensetzung	59
Literatur	60
11 Optische Eigenschaften	61
11.1 Lichtbrechung	61
Literatur	63
12 Chemische Beständigkeit	65
12.1 Wasser- und Säurebeständigkeit	65
12.1.1 Berechnung der hydrolytischen Beständigkeit aus der Zusammensetzung	67
12.2 Laugenbeständigkeit	68
Literatur	71
13 Einige Aspekte der Kanzerogenität von Fasern	73
Literatur	78

14 Rohstoffe für C- und E-Glaserstellung	81
14.1 Quarzsand	82
14.2 Borax	82
14.3 Soda	84
14.4 Spodumen	84
14.5 Kalk	85
14.6 Dolomit	86
14.7 Nephelin-Syenit	86
14.8 Kaolin	87
14.9 Flussspat	87
14.10 Natriumsulfat und Natriumnitrat	88
14.11 Glasscherben	89
Literatur	91
15 Gemengeaufbereitung	93
16 Schmelzen des Gemenges	95
Literatur	97
17 Elektrische Glasschmelze	99
17.1 Elektroden	101
17.2 Feuerfeste Steine	104
Literatur	106
18 Glasproduktion	109
Literatur	115
19 Bushings	117
Literatur	133
20 Schlichte	135
Literatur	147
21 Direkte Textilglasfasererzeugnisse	149
21.1 Roving	149
21.2 Vorgarne (Glasstapelfaservorgarne)	150
21.3 Hybridgarne	151
21.3.1 Commingling-Verfahren	151
21.3.2 Twintex [®] -Verfahren	154
21.3.3 Dref-Verfahren	155
21.3.4 Andere Möglichkeiten der Herstellung von Hybridgarnen	157
Literatur	160
22 Direkte nichttextile Glasfasern	163

23 Glasfasernadelmatte	167
24 Vlies	171
25 Basaltfasern	177
Literatur	182
26 Leachprozess	185
26.1 Auslaugung der E-Glasfasern	185
26.2 Auslaugung der Alkalisilikatglasfasern	186
27 Weben von Glasfasern	189
Literatur	193
28 Faserverbundwerkstoffe	195
28.1 Fasern und Matrices	195
28.2 Aufbau der Faserverbundkunststoffe	197
28.3 Ausgewählte Herstellmethoden von Faserverbundkunststoffen	199
28.3.1 Prepreg-Technologie	199
28.3.2 Strangziehverfahren (Pultrusion)	199
28.3.3 SMC – Technologie	200
28.4 Einige High-Tech-Werkstoffe mit Glasfasern	200
28.5 Mechanische Eigenschaften der Faserverbundkunststoffe	201
Literatur	212

Glas gehört zu den ältesten Werkstoffen.

Schon bei der Entstehung der Erde kam es zur glasigen Erstarrung des schmelzflüssigen Magma. Auch bei Vulkaneruptionen können die Ergussgesteine im glasigen Zustand als Obsidian erstarren.

Die ersten von Menschen erzeugten Gläser entstanden vor ca. 4.000 Jahren, aber schon vorher wurde das natürliche Glas (Obsidian) zur Herstellung von Werkzeugen verwendet.

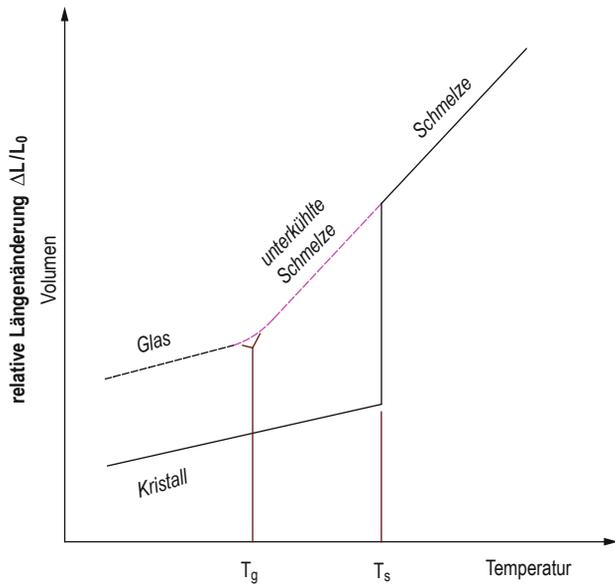
Die ersten künstlichen Gläser dienten den Ägyptern, den Assyrern und den Chinesen als Schmuckgegenstände (z. B. Glasperlen). Danach wurde das Glas vorwiegend zur Herstellung von Gefäßen verwendet.

Die entscheidende Wende in der Glastechnologie kam im Jahre 1.800, als es zum ersten Mal gelang, größere homogene Glasscheiben herzustellen. Die ersten Textilglasfasern wurden 1830 gezogen und verwebt, wobei eine Art von Spinndüsen erstmals 1842 zum Einsatz kam. Die rasante Entwicklung in der Glasherstellung führte schließlich zum Einsatz des Glases in der Optik, im Bauwesen, in der Lasertechnik, in der Raumfahrttechnik, in der Optoelektronik, in der Faserziehtechnologie und in anderen Bereichen. Glas besitzt im Gegenteil zu Metallen die faszinierende Eigenschaft, beim Abkühlen ohne Kristallisation zu erstarren und hat keine definierte Schmelztemperatur. Unterhalb der Transformations-temperatur stellt Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit und zugleich einen Sonderzustand der Materie dar.

Die Änderung des Glasvolumens und der relativen Länge eines Glaskörpers in Abhängigkeit von einer kontinuierlich ansteigenden Temperatur ist aus der Abb. 1.1 zu ersehen. Zum Vergleich wurde auf dem Abb. 1.1 der Verlauf der Änderung des Volumens und der relativen Länge eines kristallinen Systems dargestellt.

Die durchgezogene Linie auf der Abb. 1.1 entspricht thermodynamischen Gleichgewichtszuständen. Der Bereich der unterkühlten Schmelze stellt ein thermodynamisch metastabiles Gleichgewicht dar.

Abb. 1.1 Änderung der relativen Länge und des Glasvolumens in Funktion der Temperatur



T_s – Schmelztemperatur einer kristallinen Substanz
 T_g – Transformationstemperatur eines Glases

Unter der Transformationstemperatur (T_g) verläuft die Kurve parallel zu der eines Kristalls, wo schon keine Gleichgewichtszustände mehr herrschen.

Unter der Transformationstemperatur ist aus der unterkühlten Flüssigkeit ein Festkörper mit einer hohen Entropie geworden.

Der Übergang von der flüssigen Schmelze zu einem glasigen Festkörper erfolgt bei einer einheitlichen Viskosität, die $10^{13,3}$ dPas beträgt.

Die Transformationstemperatur ist ein wichtiger Fix-Punkt eines beliebigen Glases.

Auf der Basis der Definition des Glases (als unterkühlte Flüssigkeit) wurde von Zachariasen und Warren die sog. Netzwerkhypothese aufgebaut. Laut Zachariasen [13] und Warren [11] sind in einem Kristall die (SiO_4) -Tetraeder regelmäßig angeordnet.

In einem Glas bilden die (SiO_4) -Tetraeder ein unregelmäßiges, räumliches Netzwerk.

Das betrifft auch das Boratglas (B_2O_3 -Glas), das ein unregelmäßiges verzweigtes Netzwerk aus (BO_3) -Plandriecken bildet.

Die Ausbildung eines regelmäßigen und eines unregelmäßigen Netzwerkes ist aus der Abb. 2.1 zu ersehen.

Nach der Netzwerktheorie von Zachariasen und Warren gelten für die Bildung räumlicher Netzwerke von Oxidgläsern folgende Bedingungen:

T_s Schmelztemperatur einer kristallinen Substanz

T_g Transformationstemperatur eines Glases

- Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein.
- Ein Anion (O^{2-} , F^-) darf an nicht mehr als zwei Zentralatomen (Kationen) eines Polyeders gebunden sein.
- Die Anion-Polyeder (Sauerstoff- Polyeder) dürfen gemeinsame Ecken, nicht gemeinsame Kanten oder Flächen haben.
- Mindestens 3 Ecken eines Polyeders müssen über Brückenanionen mit anderen Polyedern verknüpft sein.

Mögliche Beispiele einer dreidimensionalen Verknüpfung der Grundbauelemente in Berylliumfluorid- und Arsensulfidgläser sind aus der Abb. 2.2 [10] zu ersehen.

Die Zachariasen-Warren-Theorie erklärt das enorme Ansteigen der Viskosität der Glasschmelze beim Abkühlen.

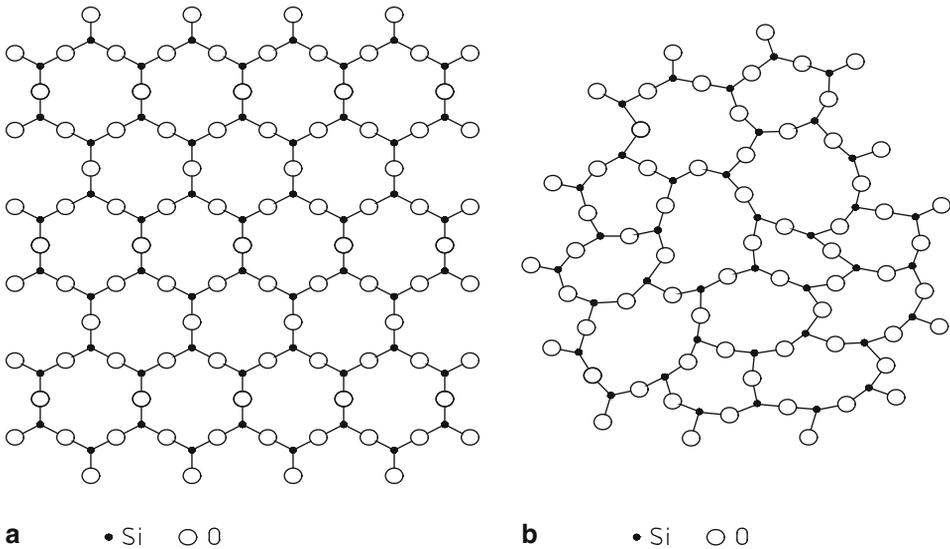


Abb. 2.1 Regelmäßiges (A) und unregelmäßiges (B) SiO_2 -Netzwerk [10]

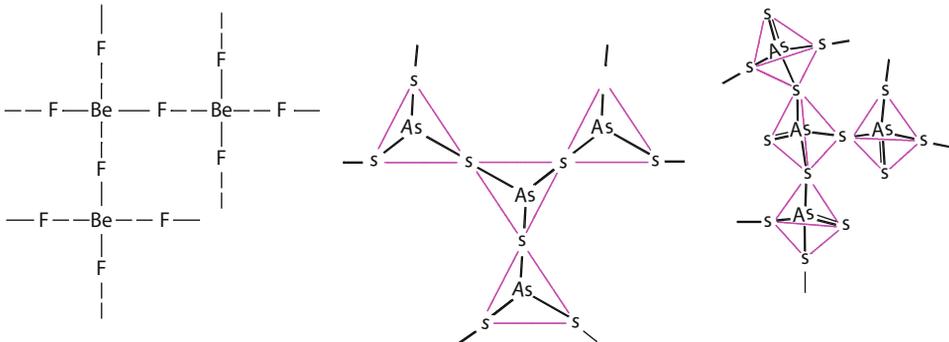


Abb. 2.2 Mögliche Verknüpfungen der Grundbauelemente in Berylliumfluorid und Arsensulfidgläsern [10]

Mit dieser Theorie lassen sich auch folgende Phänomene erklären:

- Abnahme der Viskosität der Glasschmelze bei steigendem Anteil von Netzwerkwandlern (Alkali- und Erdalkalioxide).
- Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Glases in Funktion der Anteile an Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern.
- Änderung der Glas-Fix-Punkte in Abhängigkeit von Anteilen an Netzwerkbildnern und Netzwerkwandlern.
- Änderung der Glaseigenschaften in Abhängigkeit von der Glaszusammensetzung.

Die Zachariasen-Warrensche-Netzwerktheorie hat in der Glasforschung einen rasanten Fortschritt gebracht. Es wurden zwar Gläser (PbO-SiO_2) entwickelt, deren Eigenschaften und ihre Änderungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung sich mit der Zachariasen-Warren-Theorie nicht erklären lassen, trotzdem bleibt sie eine der zentralen Struktur- und Arbeitshypothesen.

Sie wurde in den vierziger Jahren mit der Feldstärketheorie von Dietzel [3, 4] hervorragend ergänzt. Dietzel hat das Coulombsche Gesetz (Anziehen und Abstoßen elektrischer Ladungen) zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Kationen und Anionen im Glas angewandt. Die Formel

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon} \times \frac{Z_k \cdot Z_a}{(r_k + r_a)} e^2$$

oder ihre vereinfachte Form

$$K = \frac{1}{4\pi\epsilon} \times \frac{Z_k \cdot Z_a}{a^2}$$

Z_k Wertigkeit des Kations

Z_a Wertigkeit des Anions

e Elementarladung

r_k Radius des Kations

r_a Radius des Anions

a $r_k + r_a$

ϵ Permittivitätszahl (Dielektrizitätskonstante)

gibt uns ein Bild über die zwischen den Kationen und den Anionen herrschenden Kräfte (die Größe K). Für die von einem einzelnen Ion ausgehende Kraftwirkung führte Dietzel den Begriff der Feldstärke ein:

$$F = \frac{Z_k}{a^2}.$$

Die Ordnung der Kationen nach ihrer Feldstärke ist aus der Tab. 2.1 zu ersehen.

Zachariasen, Warren und Dietzel teilen die am Glasaufbau beteiligten Oxide in drei Gruppen:

- Netzbildner (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5)
- Netzwandler (Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO , ZnO)
- Zwischenoxide (Mn_2O_3 , ZrO_2 , BeO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2)

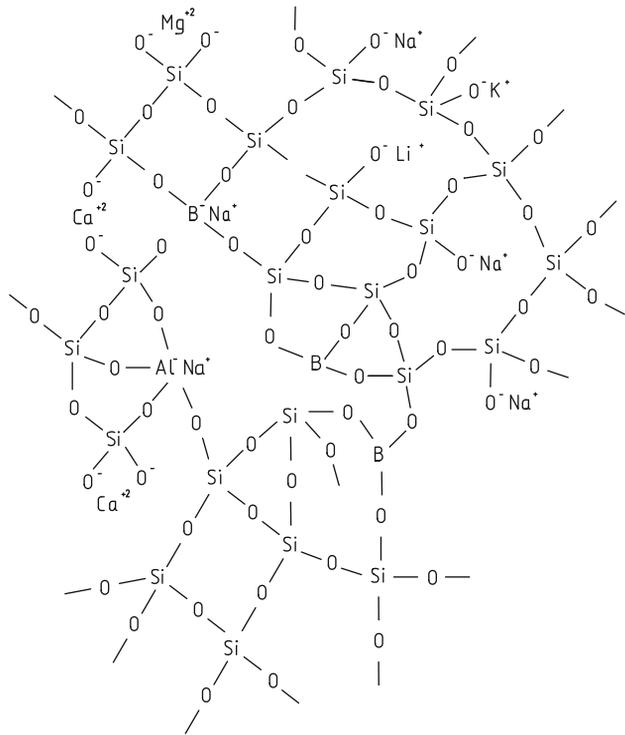
Wie das aus der Tab. 2.1 hervorgeht, liegt die Feldstärke „ F “ der Netzbildner im Bereich 1,4 bis 2,0; die der Netzwandler von 0,1 bis 0,4.

Die Feldstärke der amphoteren Oxide (Zwischenoxide) beträgt 0,5–1,0 und liegt zwischen der Feldstärke der Netzbildner und der Netzwandler.

Tab. 2.1 Ordnung der Kationen nach ihrer Feldstärke F [4, 6]

Element	Wertigkeit Z	Lonenradius bei $KZ = 6 r$ in (pm)	Hauptko- ordinationszahl KZ	Lonenabst.bei Oxiden a in (pm)	F im Abst. des O^{2-} -Ions Z/a^2	Funktion in der Glas-struktur
K	1	133	8	277	0,13	Netzwerkwandler $F = \frac{Z}{a^2} \approx 0,1 - 0,4$
Na	1	98	6	230	0,19	
Li	1	78	6	210	0,23	
Ba	2	143	8	286	0,24	
Pb	2	132	8	274	0,27	
Sr	2	127	8	269	0,28	
Ca	2	106	8	248	0,33	
Mn	2	91	6	223	0,40	
Fe	2	83	6	215	0,43	
Mn	2	83	4	203	0,49	Zwischenoxide $F = \frac{Z}{a^2} \approx 0,5 - 1,0$
Mg	2	78	6	210	0,45	
				196	0,53	
Zn	2	83	4	203	0,59	
Zr	4	87	8	228	0,77	
Fe	3	67	6	199	0,76	
				188	0,85	
Al	3	57	6	189	0,84	
				177	0,96	
Ti	4	64	6	196	1,04	
B	3	20	4	150	1,34	Netzwerkbildner F $\approx 1,4-2,0$
Ge	4	44	4	166	1,45	
Si	4	39	4	160	1,57	
P	5	34	4	155	2,1	

Abb. 2.3 Modell der Struktur eines C-Glases



Nach Dietzel treten stabile Verbindungen auf, wenn der Feldstärkeunterschied ΔF zwischen zwei Kationen eines binären Systems größer als 0,3 wird.

Je größer der Feldstärkeunterschied, desto höher die Tendenz zur Glasbildung, desto niedriger die Neigung zur Kristallisation bzw. zur Phasentrennung.

Schmelzen binärer Systeme, bei denen der Feldstärkeunterschied größer als 1,33 ist, erstarren in der Regel leicht glasig.

Weitere Theorien der Glasbildung und der Glasstruktur sind:

- Die Kristalltheorie von Lebedew [1, 5]
- Die kinetische Theorie von Uhlmann [7, 8, 9]
- Die Quantentheorie der Glasstruktur von Weyl [2, 12] u. a.

Ein zweidimensionales Modell der Struktur eines chemisch beständigen C-Glases ist aus der Abb. 2.3 zu ersehen.

Literatur

1. Botwinkin, O.K.: Der Aufbau des Glases. Moskau-Leningrad: Verlag der Akad. der Wiss.UdSSR (1955).
2. Botwinkin, O.K.: Der glasartige Zustand. Verlag der Akad. der Wiss.UdSSR. Moskau-Leningrad (1960).
3. Dietzel, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. Glastechn. Ber. 22 (1948).
4. Dietzel, A.: Die Kationefeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten von Silikaten. Z. Elektrochem. 48 (1942).
5. Lebedev, A.A.: Über Polymorphismus und das Kühlen von Glas. Staatl. Opt. Inst. Leningrad (1921).
6. Scholze, H.: Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag (1988).
7. Uhlmann, D.R.: Polymer glasses and oxide glasses. Jour. Non-Cryst. Solids 42 (1980).
8. Uhlmann, D.R.: Nucleation and crystallisation in glass-forming systems. NATO ASI Series Volume 92 (1985)
9. Uhlmann, D.R.; Kreidl, N.J. : Glass: Science and Technology Vol. 1; 1983, Vol. 2; 1984, Vol. 3; 1986, Vol. 5; 1980. New York, London: Academic Press.
10. Vogel, W.: Glaschemie. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag (1992).
11. Warren, B.E.: Summary of work on atomic arrangement in Glas. Jour. Am. Ceram. Soc. 24 (1941).
12. Weyl, W.A.: The constitution of glasses. New York-London: Interscience (1962).
13. Zachariasen, W.H.: Die Struktur der Gläser. Glastechn. Ber. 11 (1933).

Wirkung von Netzwerkbildnern, Netzwerkwandlern und Zwischenoxiden in der Glasschmelze und im Glas

3

Die chemische Zusammensetzung eines Glases hat einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften der Glasschmelze und auf die Eigenschaften der daraus hergestellten Produkte wie z. B. Glasfasern.

Eine präzise Vorausberechnung der zu erwartenden Glaseigenschaften ist wegen des komplizierten Mehrkomponenten-Systems nicht möglich. Die Auswirkung der Borsäureanomalie [1, 2, 3] bzw. des Mischkalkaliefektes [4, 5, 6, 7] lassen sich mathematisch nicht genau erfassen. In diesem Kapitel wird im Allgemeinen der Einfluss ausgewählter Netzwerkbildner, Netzwerkwandler und der Zwischenoxide auf die Glaseigenschaften kurz erörtert.

3.1 Netzwerkbildner

SiO₂ Erhöht stark die Viskosität (Fixpunkte) der Glasschmelze. Verbessert die Wasser- und Säurebeständigkeit des Glases. Erhöht die Zugfestigkeit vom Glas. Erniedrigt die Dichte, die Brechzahl, die Wärmeausdehnung und die UV-Absorption vom Glas. Reduziert die Permittivitätszahl (Dielektrizitätskonstante) des Glases.

B₂O₃ Erniedrigt im Hochtemperaturbereich die Viskosität der Glasschmelze. Verringert die Oberflächenspannung der Glasschmelze. Verbessert die Wasser-, Säure- und Laugenbeständigkeit des Glases. Verringert die Dichte und die Permittivitätszahl vom Glas. Erniedrigt gravierend den linearen Ausdehnungskoeffizient und verbessert damit die Temperaturwechselbeständigkeit der Glasprodukte. Den Koordinationswechsel $[\text{BO}_3] \rightleftharpoons [\text{BO}_4]$ verursacht die sog. Borsäureanomalie.

3.2 Netzworkewandler

- CaO Erhöht stark die Glasfestigkeit (Zug-, Biegefestigkeit). Erhöht die Oberflächenspannung der Glasschmelze und die Glasdichte. Vergrößert die Neigung der Gläser zur Kristallisation. Beeinflusst positiv die chemische Beständigkeit des Glases.
- MgO Erhöht sehr stark die Oberflächenspannung und verbessert hervorragend die Ziehbarkeit der Glasschmelze. Drängt die Kristallisation zurück. Erhöht stark die Härte des Glases. Verringert entscheidend die Wärmedehnung und verbessert damit die Temperaturwechselbeständigkeit des Glases. Verbessert die Wasser- und Säurebeständigkeit des Glases. Erleichtert die Entspannung (Kühlung) des Glases.
- BaO Erhöht sehr stark die Glasdichte. Verbessert das Einschmelz- und Läuterverhalten. Verleiht dem Glas eine sehr gute Geschmeidigkeit und Glanz. Vergrößert gravierend die Lichtbrechung und verbessert die Klangfähigkeit der Glasprodukte. Verschlechtert die chemische Beständigkeit des Glases.
- ZnO Erhöht die Oberflächenspannung der Glasschmelze und die technologische Länge des Glases, beeinflusst positiv die Einschmelzbarkeit des Gemenges, erniedrigt im Hochtemperaturbereich die Viskosität der Schmelze, erhöht merklich die Oberflächenhärte und die Lichtbrechung, verringert die Wärmedehnung und verbessert die Wärmeleitfähigkeit, verbessert die Wasser- und Säurebeständigkeit der Gläser, verschlechtert die Laugenbeständigkeit des Glases.
- Na₂O Verbessert die Einschmelzbarkeit des Gemenges und die Läutereigenschaften der Glasschmelze. Erniedrigt sehr stark die Glasviskosität. Vergrößert stark den Ausdehnungskoeffizienten und beeinträchtigt damit die Temperaturwechselbeständigkeit der Glasprodukte. Beeinflusst negativ die chemische Beständigkeit als auch die Zug- und Biegefestigkeit des Glases. Verursacht eine starke Korrosion des Oberofens in flammenbeheizten Anlagen.
- K₂O Wirkt sich positiv auf die Einschmelzbarkeit des Gemenges aus. Erweitert den Verarbeitungsbereich der Glasschmelze. Verschlechtert die chemische Beständigkeit des Glases. Erniedrigt sehr stark die Oberflächenspannung der Glasschmelze und die Zugfestigkeit der Glasprodukte. Verleiht dem Glas hohen Glanz und Geschmeidigkeit.
- Li₂O Setzt die Viskosität der Glasschmelze stark herab. Verbessert das Einschmelz- und Läuterverhalten. Senkt intensiv die Wärmeausdehnung des Glases. Erhöht die Oberflächenhärte. Verbessert die Säure- und Laugenbeständigkeit des Glases. Erhöht die Oberflächenspannung der Glasschmelze. Verbessert die Ziehbarkeit des Glases.

3.3 Zwischenoxide

- Al₂O₃ Verbessert die Wasser-, Säure- und Laugenbeständigkeit. Erniedrigt die Wärmeleitfähigkeit des Glases. Senkt die Neigung der Gläser zur Kristallisation. Erhöht die Oberflächenspannung der Glasschmelze. Verbessert die elektrische Leitfähigkeit

der Borosilikatgläser. Erhöht die Glasviskosität (Glasfixpunkte) und erweitert den Verarbeitungstemperaturbereich. Verringert die Korrosion der feuerfesten Steine im Schmelzofen.

TiO_2 Mit seiner Feldstärke von 1,04 liegt er dicht an der Grenze der Glasbildner. Erhöht sehr stark die Brechzahl und die chemische Glasbeständigkeit. Reduziert den Ausdehnungskoeffizienten. Erhöht die UV-Absorption und das Elastizitätsmodul des Glases. Erniedrigt leicht die Hochtemperaturviskosität des Glases. Ist im Glas als Keimbildner wirksam.

Fe_2O_3 Wird meistens als Verunreinigung der Glasrohstoffe ins Glas eingeführt. Kann aber auch beabsichtigt ins Glas eingeführt werden. Verleiht dem Glas einen Farbstich. In Abhängigkeit vom Verhältnis $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$, vom SO_3 -Gehalt und von den Schmelzbedingungen ändert sich die Farbe und die Farbenintensität. Die farblosen Gläser, die durch Eisenoxide verunreinigt wurden, können chemisch oder physikalisch entfärbt werden.

Literatur

1. Coenen, M.: Dichtemessungen an Boratgläsern. *Glastechn. Ber.* 35 (1962).
2. Pesina, T.I. u. M.: Strength and structure of glasses in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system. *Sov. J. Glass Phys. Chem.* 7 (1981).
3. Vogel, W.: *Glaschemie*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer-Verlag (1992).
4. Jain, H.; Downing, H.L.; Peterson, N.L.: The mixed alkali effect in lithium-sodium borate glasses. *Journ. Non-Cryst. Solids.* 64 (1984).
5. Wagner, J.C.; Berry, G.B.; Hill, R.J.: Animal experiments with MMM(V)F. Effect of inhalation and intrapleural inoculation in rats. In *Biological effect of man-made mineral fibres*. WHO/IARC. Vol. 2. Copenhagen (1984).
6. Wu, Z. u. M.: Study of the mixed alkali effect on chemical durability of alkali silicate glasses. *Journ. Non-Cryst. Solids.* 84 (1986).
7. Yastrebova, L.S.; Antonova, N.I.: Nature of the two alkali effect in silicate glass. *Inorg. Mat.* 3 (1967).

Wie schon erwähnt, besitzen Gläser keinen festen Schmelzpunkt. Die glasig-amorphe Erstarrung einer flüssigen Schmelze (Übergang nicht in einen kristallinen, sondern in einen glasigen Festkörper) stellt einen Sonderfall des Erstarrungsverhaltens dar. Die meisten Salze schmelzen und kristallisieren beim Abkühlen bei derselben Temperatur.

Eine flüssige Schmelze erstarrt nur dann glasig, wenn die Beweglichkeit der Bausteine so eingeschränkt wird, dass sie beim Abkühlen nicht wieder an ihre alten Plätze zurückkehren können und das Kristallgitter damit zerstört wird.

Bei den Silikatglasschmelzen (erschmolzenes Gemenge) passiert das, weil die Viskosität der Schmelze beim Abkühlen durch die Bildung dreidimensional verknüpfter Netzwerke aus Silikatbaugruppen sehr stark ansteigt [1].

Die glasig-amorphe Erstarrung ist hauptsächlich von der Abkühlgeschwindigkeit abhängig. Je schneller und intensiver die Abkühlung, desto leichter kann der glasige Zustand „eingefroren“ werden.

Die in der Glastechnologie meistens unerwünschte Kristallisation bezeichnet man als Entglasung. Durch die Modifikation des Gemenges und der Glaszusammensetzung kann die eventuelle Kristallisation vermieden werden.

4.1 Glaskristallisation

Nach Tammann [2] wird die glasige oder kristalline Erstarrung einer Schmelze durch zwei Hauptfaktoren bestimmt:

1. Keimbildung – (Anzahl der sich in einer Volumeneinheit während einer bestimmten Zeit bildenden Kristallisationszentren)
2. Keimwachstum – (Kristallisationsgeschwindigkeit der Keime ($\mu\text{m}/\text{min}$; cm/s))