

Roman Teschner

Glasfasern

3. Auflage

 Springer Vieweg

Glasfasern

Roman Teschner

Glasfasern

3. Auflage

Roman Teschner
Würzburg, Bayern, Deutschland

ISBN 978-3-662-64122-4 ISBN 978-3-662-64123-1 (eBook)
<https://doi.org/10.1007/978-3-662-64123-1>

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

© Springer-Verlag GmbH Deutschland, ein Teil von Springer Nature 2013, 2019, 2021

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von allgemein beschreibenden Bezeichnungen, Marken, Unternehmensnamen etc. in diesem Werk bedeutet nicht, dass diese frei durch jedermann benutzt werden dürfen. Die Berechtigung zur Benutzung unterliegt, auch ohne gesonderten Hinweis hierzu, den Regeln des Markenrechts. Die Rechte des jeweiligen Zeicheninhabers sind zu beachten.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen. Der Verlag bleibt im Hinblick auf geografische Zuordnungen und Gebietsbezeichnungen in veröffentlichten Karten und Institutionsadressen neutral.

Planung/Lektorat: Alexander Grün

Springer Vieweg ist ein Imprint der eingetragenen Gesellschaft Springer-Verlag GmbH, DE und ist ein Teil von Springer Nature.

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Heidelberger Platz 3, 14197 Berlin, Germany

Inhaltsverzeichnis

1	Glas- ein faszinierender Werkstoff	1
2	Die Zachariasen-Warren-Netzwerktheorie	3
	Literatur.....	7
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.....	11
	Literatur.....	11
4	Erstarrung der Schmelze und Kristallisation	13
4.1	Glaskristallisation	13
	Literatur.....	17
5	Glasviskosität	19
5.1	Berechnung der Glas-Fixpunkte aus der chemischen Zusammensetzung	23
5.2	Einfluss einiger Glasoxidkomponenten auf die Viskosität.....	23
	Literatur.....	29
6	Glasoberflächenspannung	31
6.1	Einfluss der Glaszusammensetzung, der Temperatur und der Atmosphäre auf die Oberflächenspannung der Glasschmelze.....	35
	Literatur.....	36
7	Glasdichte	39
7.1	Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung	39
7.2	Abhängigkeit von der Temperatur	40
7.3	Abhängigkeit von der Vorgeschichte	40

7.4	Berechnung der Glasdichte aus der chemischen Zusammensetzung	40
	Literatur.	41
8	Thermische Glaseigenschaften	43
8.1	Wärmedehnung	43
8.1.1	Berechnung aus der chemischen Glaszusammensetzung	44
8.2	Spezifische Wärme.	45
8.2.1	Berechnung der spezifischen Wärme aus der chemischen Zusammensetzung	45
8.3	Wärmeleitfähigkeit und Wärmestrahlung	46
8.3.1	Berechnung der Wärmeleitfähigkeit aus der chemischen Zusammensetzung	48
	Literatur.	48
9	Elektrische Glaseigenschaften	51
9.1	Elektrische Leitfähigkeit	51
9.1.1	Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung	52
9.1.2	Berechnung des spezifischen Widerstandes aus der chemischen Zusammensetzung	54
9.2	Dielektrische Eigenschaften der Gläser.	56
9.2.1	Berechnung der Permittivitätszahl aus der chemischen Zusammensetzung	57
	Literatur.	58
10	Mechanische Glaseigenschaften	59
10.1	Elastische Eigenschaften	59
10.1.1	Berechnung des E-Moduls aus der chemischen Zusammensetzung	60
10.2	Bruchmechanik	61
10.3	Festigkeit von Glas.	63
10.3.1	Berechnung der Zugfestigkeit aus der chemischen Zusammensetzung	65
	Literatur.	66
11	Optische Eigenschaften	69
11.1	Lichtbrechung	69
	Literatur.	71
12	Chemische Beständigkeit	73
12.1	Wasser- und Säurebeständigkeit	73
12.1.1	Berechnung der hydrolytischen Beständigkeit aus der Zusammensetzung	75

12.2	Laugenbeständigkeit	77
	Literatur	80
13	Einige Aspekte der Kanzerogenität von Fasern	81
	Literatur	86
14	Rohstoffe für C- und E-Glaserstellung	89
14.1	Quarzsand	90
14.2	Borax	91
14.3	Soda	92
14.4	Spodumen	92
14.5	Kalk	93
14.6	Dolomit	94
14.7	Nephelin-Syenit	94
14.8	Kaolin	95
14.9	Flussspat	96
14.10	Natriumsulfat und Natriumnitrat	96
14.11	Titandioxid	98
14.12	Zinkoxid	99
14.13	Glasscherben	99
	Literatur	101
15	Gemengeaufbereitung	103
	Literatur	106
16	Schmelzen des Gemenges	107
16.1	Läuterung von Glasschmelzen	109
16.2	Wärmebedarf für den Schmelzprozess	111
	Literatur	113
17	Elektrische Glasschmelze	115
17.1	Elektroden	117
17.2	Feuerfeste Steine	121
	Literatur	124
18	Glas- und Glasfaserproduktion	127
	Literatur	139
19	Bushings	141
	Literatur	161
20	Schlichte	163
	Literatur	179
21	Direkte Textilglasfasererzeugnisse	181
21.1	Roving	181

21.2	Vorgarne (Glasstapelfaservorgarne)	182
21.3	Hybridgarne	184
21.3.1	Commingling-Verfahren	185
21.3.2	Twintex [®] -Verfahren	189
21.3.3	Dref-Verfahren	189
21.3.4	Andere Möglichkeiten der Herstellung von Hybridgarnen.	191
	Literatur.	194
22	Direkte nichttextile Glasfasern	197
23	Glasfasernadelmatte	201
24	Vlies	203
25	Basaltfasern	207
	Literatur.	214
26	Leachprozess	217
26.1	Auslaugung der E-Glasfasern	217
26.2	Auslaugung der Alkalisilikatglasfasern	218
27	Weben von Glasfasern	223
	Literatur.	227
28	Faserverbundwerkstoffe	229
28.1	Fasern und Matrices	229
28.2	Aufbau der Faserverbundkunststoffe	231
28.3	Ausgewählte Herstellmethoden von Faserverbundkunststoffen	232
28.3.1	Prepreg-Technologie	233
28.3.2	Strangziehverfahren (Pultrusion)	233
28.3.3	SMC – Technologie	234
28.4	Einige High-Tech-Werkstoffe mit Glasfasern	234
28.5	Mechanische Eigenschaften der Faserverbundkunststoffe	236
28.6	Faserkeramik-Verbundwerkstoffe	245
28.7	Metall-Matrix-Composits (MMC)	248
	Literatur.	255
29	Übungsaufgaben	257



Glas gehört zu den ältesten Werkstoffen.

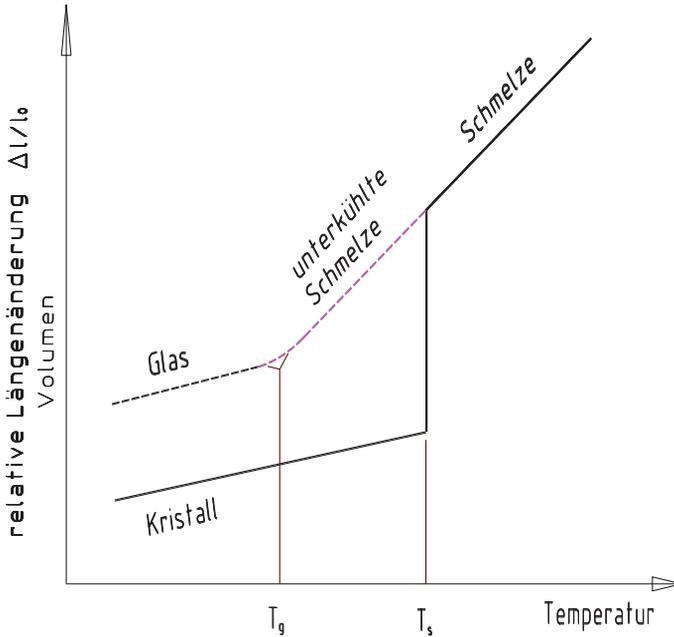
Schon bei der Entstehung der Erde kam es zur glasigen Erstarrung des schmelzflüssigen Magma. Auch bei Vulkaneruptionen können die Ergussgesteine im glasigen Zustand als Obsidiane erstarren.

Die ersten von Menschen erzeugten Gläser entstanden vor ca. 4000 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 1800 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 Transformationstemperatur stellt Glas eine eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit 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.



T_s – Schmelztemperatur einer kristallinen Substanz
 T_g – Transformationstemperatur eines Glases

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

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

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.



Die Zachariasen-Warren-Netzwerktheorie

2

Auf der Basis der Definition des Glases (als unterkühlte Flüssigkeit) wurde von Zachariasen und Warren die s. g. Netzwerkhypothese aufgebaut. Laut Zachariasen [13] und Warren [11] sind in einem Kristall die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder regelmäßig angeordnet.

In einem Glas bilden die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ein unregelmäßiges, räumliches Netzwerk.

Dasselbe betrifft das Boratglas (B_2O_3 -Glas), das ein unregelmäßiges verzweigtes Netzwerk aus $[\text{BO}_3]$ -Plandreiecken 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 Oxidgläser folgende Bedingungen:

- 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.

Mit dieser Theorie lassen sich auch folgende Phänomene erklären:

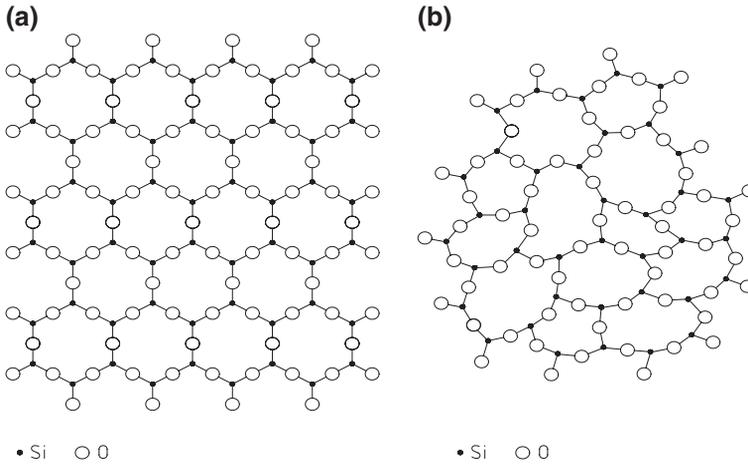


Abb. 2.1 Regelmäßiges (A) und unregelmäßiges (B) SiO_2 -Netzwerk [10]

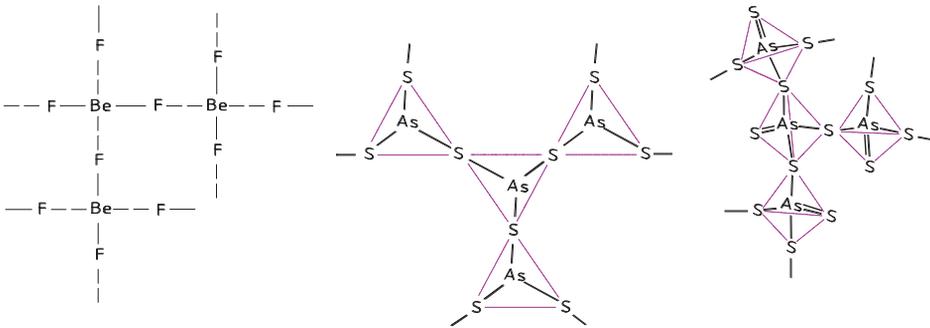


Abb. 2.2 Mögliche Verknüpfungen der Grundbauelemente in Berylliumfluorid- und Arsensulfidgläsern [10]

- 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 vierzigen 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_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:

- Netzworkebildner (SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , As_2O_3 , P_2O_5)
- Netzworkewandler (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 Netzworkebildner im Bereich 1,4 bis 2,0; die der Netzworkewandler von 0,1 bis 0,4.

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

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

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

Element	Wertigkeit Z	Ionenradius bei KZ=6 r in [pm]	Hauptkoordinationszahl KZ	Ionenabst bei Oxiden a in [pm]	F im Abst des O ⁻² -Ions Z/a ²	Funktion in der Glasstruktur
K	1	133	8	277	0,13	Netzwerk wandler $F = \frac{Z}{a^2}$ $\approx 0,1-0,4$
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	
Mg	2	78	6	210	0,45	
Zn	2	83	4	196	0,53	
Zr	4	87	4	203	0,59	
Fe	3	67	8	228	0,77	
Al	3	57	6	199	0,76	
Ti	4	64	4	188	0,85	
			6	189	0,84	
			4	177	0,96	
			6	196	1,04	
B	3	20	4	150	1,34	Netzwerk bildner $F \approx$ 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	

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

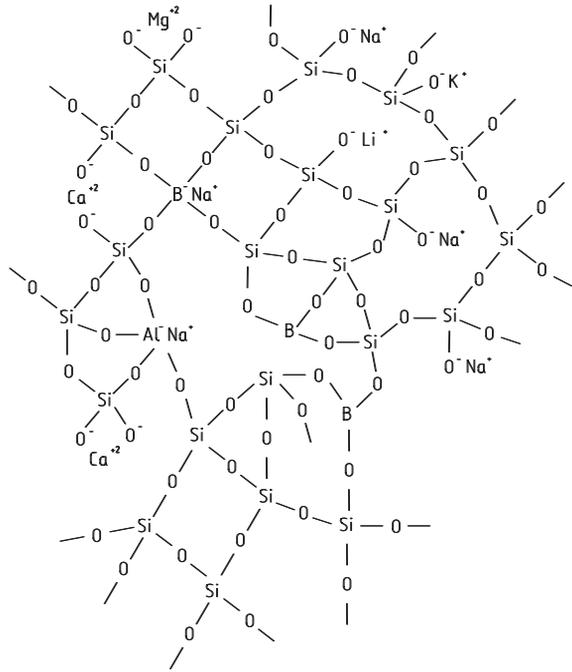
Schmelzen binärer Systeme, bei denen der Feldstärkeunterschied größer als 1,33 ist erstarren in der Regel leicht glasig.

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.

Abb. 2.3 Modell der Struktur eines C-Glases



Literatur

1. Botwinkin, O.K.: Der Aufbau des Glases. Verlag der Akad. der Wiss.UdSSR, Moskau-Leningrad (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 Kationenfeldstärken 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. Springer, Berlin (1988)
7. Uhlmann, D.R.: Polymer glasses and oxide glasses. J. Non-Cryst. Solids **42** (1980)
8. Uhlmann, D.R.: Nucleation and crystallisation in glass-forming systems. NATO ASI Series **92** (1985)
9. Uhlmann, D.R., Kreidl, N.J.: Glass: Science and Technology Bd. 1 1983, Bd. 2 1984, Bd. 3 1986, Bd. 5 1980. Academic, New York
10. Vogel, W.: Glaschemie. Springer, Berlin (1992)
11. Warren, B.E.: Summary of work on atomic arrangement in Glas. J. Am. Ceram. Soc. **24** (1941)
12. Weyl, W.A.: The Constitution of Glasses. Interscience, New York (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 dem komplizierten Mehrkomponenten-System nicht möglich. Die Auswirkung der Borsäureanomalie [1–3] bzw. des Mischkalkaliefektes [4–7] 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

- SiO_2 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.
- B_2O_3 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. Durch den Koordinationswechsel $[\text{BO}_3] \rightleftharpoons [\text{BO}_4]$ verursacht die s.g. Borsäureanomalie.

3.2 Netzwerkwandler

- 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 Ziehfähigkeit 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 vom Glas. 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 Ausdehnungskoeffizient 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 (s. Abb. 5.1). 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 Ziehfähigkeit vom Glas.

3.3 Zwischenoxide

- Al_2O_3 Verbessert die Wasser-, Säure- und Laugenbeständigkeit. Erniedrigt die Wärmeleitfähigkeit vom Glas. 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. TiO_2 – haltige Gläser zeigen eine große Schleifhärte, sind schlecht „Säurepolierbar“ und weisen eine gute Infrarotdurchlässigkeit auf. TiO_2 – erhöht die mechanische Festigkeit, die UV-Absorption und den Elastizitätsmodul des Glases. Erniedrigt leicht die Hochtemperaturviskosität vom Glas. Ist im Glas als Keimbildner wirksam (Pyroceram Gläser).
- ZrO_2 Erhöht die Viskosität der Glasschmelze und die mechanische Festigkeit des Glases. Verbessert die chemische Beständigkeit, insbesondere die Alkalibeständigkeit vom Glas (s. auch Abschn. 12.2). Reduziert den Ausdehnungskoeffizienten. Erhöht den Elastizitätsmodul und die Brechzahl.
- 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, TIuM.: 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*. Springer, Berlin (1992)
4. Jain, H., Downing, H.L., Peterson, N.L.: The mixed alkali effect in lithium-sodium borate glasses. *J. Non-Cryst. Solids.* **64** (1984)
5. Wakabayashi, H., Terai, R., Watanabe, H.: Alkali ion mobility in mixed cation glasses. *J. Ceram. Soc. Japan* **94** (1986)
6. Wu, ZuM.: Study of the mixed alkali effect on chemical durability of alkali silicate glasses. *J. 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)



Erstarrung der Schmelze und Kristallisation

4

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 dadurch 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)]

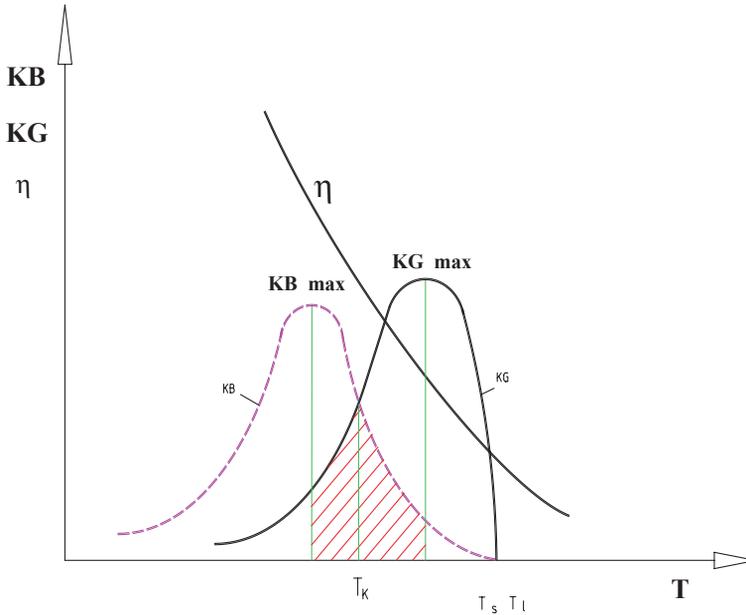


Abb. 4.1 Temperaturverlauf von Keimbildungsgeschwindigkeit (KB), Kristallisationsgeschwindigkeit (KG) und Viskosität (η)

Die Abhängigkeit der Keimbildung (KB) und des Keimwachstums (KG) als Funktion der Temperatur (Unterkühlung) ist in Abb. 4.1 dargestellt.

Die Kristallisation (Entglasung) beginnt immer mit einer Keimbildung. Man unterscheidet eine homogene und eine heterogene Keimbildung.

Die homogene Keimbildung entsteht durch thermische Schwankungen in der Glasschmelze, die zu Dichteunterschieden und zur Bildung der Vorkeime (Embryonen) führt. Die Embryonen, die sich in der Glasschmelze im Gleichgewicht befinden, können nur dann weiter wachsen, wenn die kritische Kristallingröße überschritten wird [3].

Die häufigste Form ist die heterogene Keimbildung, die durch Fremdkeime (Keimförderer) verursacht wird. Das gezielte Zufügen von Keimförderern wird bei der Herstellung der Glaskeramik der photosensitiven Gläser, der Trübgläser oder Farbgeläser (Goldrubinglas) benutzt [4]. Die ungewollte, heterogene Keimbildung kann durch Verunreinigungen hervorgerufen werden.

Zu den Keimförderern gehören z. B. TiO_2 , ZrO_2 , P_2O_5 .

In der Glastechnologie, bei der Glasfabrikation (ungewollte Kristallisation) muss darauf geachtet werden, dass der Verarbeitungstemperaturbereich außerhalb des Keimbildungsbereiches liegt.

Dietzel [5] hat vorgeschlagen den reziproken Wert der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit KG_{max} als Faktor für die Glasbildungstendenz einer Schmelze einzuführen.

Tab. 4.1 Faktoren e_i zur Berechnung der Liquidustemperatur T_l und der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit T_{KGmax} [6, 7]

Temperatur	Berechnungsfaktoren der Oxide									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
T_l	+1171	+189	-757	+897	-3473	+1504	+653	-2012	-1606	+1833
T_{KGmax}	+1003	+937	-283	-840	+2192	+1075	+592	-1308	-1129	+472

Tab. 4.2 Berechnete Liquidus(T_{IB}) – und KG_{max} – Temperaturen als auch experimentell ermittelte Liquidus(T_{IE})-und Zerfasertemperatur T_f und $\Delta T = (T_f - T_{\text{IE}})$ ausgewählter Gläser

Temperatur	Glassorte		
	JMS C-Glas	JM 902	JMS SP 111
$T_{\text{KGmax}} [^{\circ}\text{C}]$	885	790	910
$T_{\text{IB}} [^{\circ}\text{C}]$	965	805	1015
$T_{\text{IE}} [^{\circ}\text{C}]$	980	925	1105
T_f	1120	1105	1435
$\Delta T = (T_f - T_{\text{IE}})$	140	180	330

$$\text{Glasigkeit} = \frac{1}{KG_{\text{max}}}$$

In bestimmten Bereichen ändert sich die Kristallisationsgeschwindigkeit KG_{max} , die Keimbildungsgeschwindigkeit KB_{max} und damit auch die Liquidustemperatur T_1 fast linear mit der chemischen Glaszusammensetzung.

In diesen Bereichen ist es auch möglich die Liquidustemperatur T_1 und die Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit T_{KGmax} zu errechnen.

Für ein C-Glas erreicht man zufriedenstellende Übereinstimmung der experimentellen und der berechneten Werte indem man sich der Formel:

$$T_1 = \sum \frac{e_i p_i}{p_{\text{SiO}_2}} \text{ bzw. } T_{\text{KGmax}} = \sum \frac{e_i p_i}{p_{\text{SiO}_2}}$$

e_i – Berechnungsfaktoren der Oxide

p_i – Anteil der Oxide (Ma.-%) im Glas

Von Rodrigues Cuartas [6] bedient.

Die Faktoren e_i zur Berechnung der Liquidustemperatur und der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit sind in der Tab. 4.1 zusammengestellt.

Einige T_1 – und T_{KGmax} -Werte ausgewählter Gläser wurden in der Tab. 4.2 zusammengestellt.

Die Faktoren e_i zur Berechnung der Liquidustemperatur und der Temperatur der maximalen Kristallisationsgeschwindigkeit sind von der Glasart (Glaszusammensetzung) abhängig (7).

Die theoretisch errechneten T_1 – und T_{KGmax} -Werte müssen mit äußerster Vorsicht betrachtet werden, da die Linearität der Funktion nur im begrenzten Bereich gegeben ist. Um eine Entglasung im technologischen Spinnprozess zu vermeiden, ist es wichtig, dass die Faserziehtemperatur möglichst weit entfernt von der Liquidustemperatur liegt.

Es ist vorteilhaft wenn die Temperaturdifferenz (ΔT) mehr als 70 K beträgt. Eine große Differenz $\Delta T = (T_f - T_1)$ garantiert einen sicheren Spinnprozess, ohne die Gefahr einer Glaskristallisation im Feeder im Bushingsblock oder im Bushing.

Literatur

1. Brückner, R.: Charakteristische physikalische Eigenschaften der oxydischen Hauptglasbildner und ihre Beziehung zur Struktur der Gläser. *Glastechn. Ber.* **37** (1964)
2. Tammann, G.: Kristallisieren und Schmelzen. Barth, Leipzig (1903)
3. Plumat, E.R.: Surface and bulk nucleation and phase separation in some vitreous systems. *Silic. Ind.* **38** (1973)
4. Huang, Z.J.: Effekt of water on the crystalization of $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ glasses and gels. *J. Cer. Soc. Japan* **91** (1983)
5. Dietzel, A.: Glasstruktur und Glaseigenschaften. *Glastechn. Ber.* **22** (1948)
6. Rodriguez Cuartas, R.: Calculo teorico de propiedades del vidrio: viscosidad, parametros termicos y parametros de desvitrificacion. *Ceram. Vidrio* **23** (1984)
7. Scholze, H.: Glas- Natur. Springer-Verlag, Struktur und Eigenschaften. Berlin-Heidelberg-New York(1988)



Beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand einer Silikatschmelze infolge der Temperatureinwirkung bricht die Fernordnung zusammen.

Die einzelnen Baugruppen, Bauelemente wie z. B. $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder haben eine große Bewegungsfreiheit, die eine Funktion der Temperatur ist.

Je höher die Temperatur oberhalb des Softening-Points desto größer die Bewegungsmöglichkeit, umso mehr Bindungen aufgerissen werden und umso geringer die Viskosität der Silikatschmelze [15, 23].

Aus technologischer Sicht für eine Glasproduktion und Glasverarbeitung ist es unbedingt notwendig an dem Temperaturverlauf der Viskosität Bezugspunkte zu fixieren (Fixpunkte), die die Glasschmelze charakterisieren.

Die technologischen Fixpunkte beginnend mit der höchsten Viskosität sind wie folgt:

- *Unterer Kühlpunkt/Strain Point* ($\lg \eta = 14,5$; $\eta = \text{dPas}$). Wird auch als untere Entspannungstemperatur bezeichnet. Das Glas lässt sich bei dieser Temperatur nur mühsam entspannen.
- *Transformationspunkt* ($\lg \eta = 13,3$). Wird auch als Einfriertemperatur bezeichnet.
- *Oberer Kühlpunkt/Annealing Point* ($\lg \eta = 13,0$). Wird auch als obere Entspannungstemperatur bezeichnet. Das Glas lässt sich bei dieser Temperatur sehr schnell entspannen.
- *Deformationspunkt/Deformation Point* ($\lg \eta = 11,3$). Wird auch als dilatometrischer Erweichungspunkt bezeichnet. Liegt oberhalb des Transformationsbereiches.
- *Erweichungspunkt/Softening Point* ($\lg \eta = 7,6$). Wird auch als Littletontemperatur bezeichnet. Es ist die Temperatur bei der deutliche Symptome einer Glasdeformation zu verzeichnen sind.
- *Fließpunkt/Flow Point* ($\lg \eta = 5,0$). Temperatur bei der eine relativ starke Glasdeformation zu verzeichnen ist. Die Fließpunktbestimmung ist nur in den USA üblich.

- *Verarbeitungspunkt/Working Point* ($\lg \eta = 4,0$). Wird auch als Einsinktemperatur bezeichnet. Ab dieser Temperatur lässt sich das Glas gut verarbeiten. Das Glas weist gute Formgebungsfähigkeit auf.
- *Zerfaserungspunkt/Fiberising Point* ($\lg \eta = 2,8$). Optimale Zerfaserungstemperatur für den Glasspinnprozess. Bei dieser Temperatur (an der Ziehzwiesel gemessen) sind die besten Bushingslaufeigenschaften zu erwarten. Bei Hochtemperaturgläsern liegt er im Bereich $\lg \eta = 3$ bis $\lg \eta = 3,5$.

Der Temperaturverlauf einer Viskositätskurve mit den drei wichtigsten Fixpunkten und mit den drei technologisch wichtigsten Bereichen ist aus der Abb. 5.1 zu ersehen.

Für die Glasverarbeitung ist die sg. technologische „Länge“ eines Glases von wesentlicher Bedeutung.

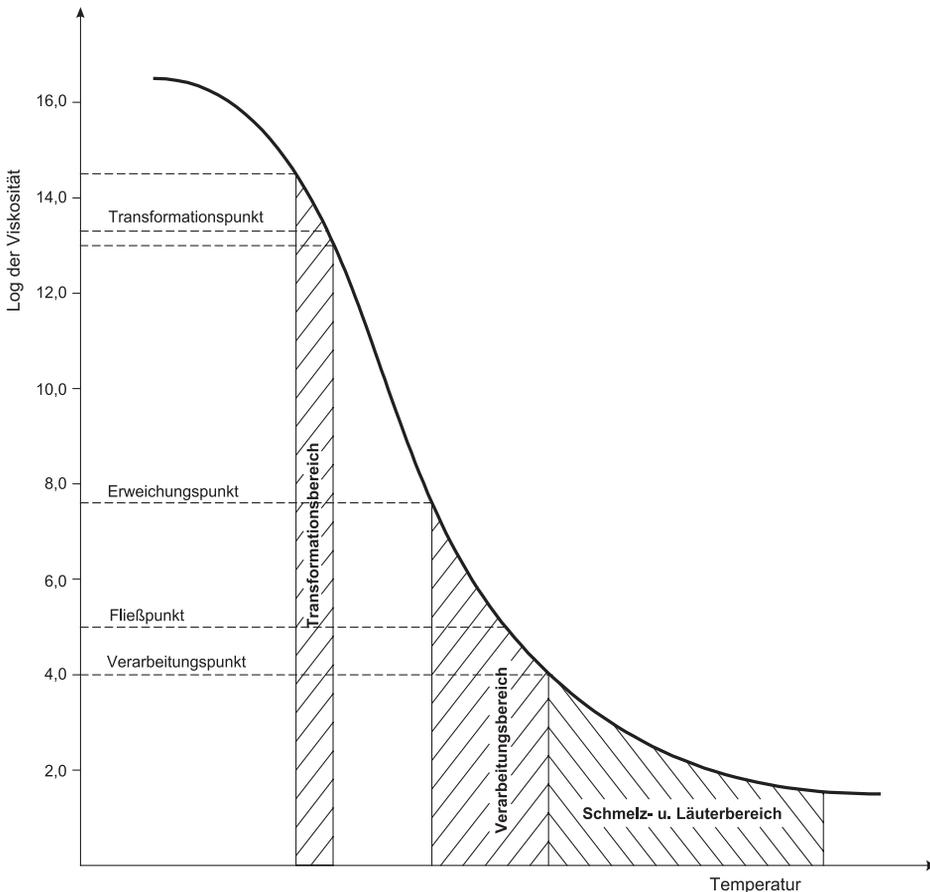


Abb. 5.1 Temperaturverlauf einer Viskositätskurve

Die technologische „Länge“ eines Glases entspricht dem Temperaturintervall im Glasverarbeitungsbereich (ΔT im Bereich $\lg \eta = 3,0$ und $\lg \eta = 7,6$; η in dPas).

Wenn bei einem C-Glas (JMS) dem $\lg \eta = 3,0$ eine Temperatur von 1090°C und dem $\lg \eta = 7,6$ eine Temperatur von 680°C entspricht, beträgt die technologische Länge des Glases $\Delta T = 410^\circ\text{C}$.

Wenn bei einem E-Glas (PPG) dem $\lg \eta = 3,0$ eine Temperatur von 1190°C und dem $\lg \eta = 7,6$ eine Temperatur von 840°C entspricht, beträgt die „Länge“ des Glases $\Delta T = 350^\circ\text{C}$. Dieses Glas ist damit „kürzer“.

„Kurze“ Gläser eignen sich besser für eine schnelle, maschinelle Verarbeitung, „lange“ Gläser dagegen für eine Verarbeitung in der die Formgebung länger dauert wie z. B. bei einer handwerklichen Verarbeitung. Bei den „langen“ Gläsern hat man mehr technologischen „Spielraum“. Über den Einfluss einiger Oxide auf die technologische „Länge“ des Glases kann folgendes gesagt werden:

Von den drei Hauptkomponenten des JMS-C Glases (SiO_2 , Na_2O , CaO) wird die „Länge“ am stärksten durch Natriumoxid erhöht. Das CaO dagegen „verkürzt“ am intensivsten das Glas. Dabei ist der SiO_2 -Gehalt ohne größerer Bedeutung.

Darüber hinaus wird beim Reduzieren des Na_2O -Gehaltes und bei gleichzeitiger Erhöhung des CaO -Anteils das Glas „kürzer“.

Bei einer Reduzierung des SiO_2 -Gehaltes und gleichzeitiger Erhöhung des Al_2O_3 -Anteils wird das Glas „kürzer“. Beim Ersetzen eines Teils von Na_2O durch B_2O_3 (was in der technologischen Praxis oft der Fall ist) wird das Glas „kürzer“. Bei einer Reduzierung des CaO -Anteils zu Gunsten des Al_2O_3 wird das Glas „länger“.

Das Ersetzen von CaO durch MgO (bis 2 Ma.-%) wird das Glas geringfügig „länger“.

Bei einem höheren MgO -Gehalt (>2 Ma.-%) wird das Glas „kürzer“.

Gläser mit einem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} > 2,125$ gehören zu „langen“ Gläsern.

Gläser mit einem Verhältnis $\text{Na}_2\text{O} : \text{CaO} < 1,5$ gehören zu „kurzen“ Gläsern.

Eine „Bauernregel“ besagt: Je höher die Temperatur einer Glasschmelze bei $\lg \eta = 3$ (η in dPas) desto „kürzer“ ist das Glas.

Der Temperaturverlauf der Viskosität lässt sich mit ausreichender Genauigkeit mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung erstellen [5, 25, 26].

Die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung stellt eine hyperbolische Beziehung zwischen dem Logarithmus von der Viskosität und der Temperatur dar:

$$\lg \eta = A + B/(T - T_0)$$

Mit den drei Konstanten A, B und T_0 und mit den bekannten Glas-Fixpunkten lässt sich der Temperaturverlauf der Viskosität errechnen und erstellen.

Für das JMS-C Glas gelten dann folgende Gleichungen:

$$13,3 = A + B(545 - T_0)$$

$$7,6 = A + B(680 - T_0) \quad 545^\circ, 680^\circ, 930^\circ - \text{Fixpunkte des JMS C - Glases}$$

$$4,0 = A + B/(930 - T_0)$$