

TiO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> (in Mol-%) wurden sowohl Kristallisations- als auch Festigkeitsuntersuchungen durchgeführt. Hierbei stand die Umwandlung zwischen der Hoch- zur Tief-Quarzmischkristallphase im Vordergrund, da mit dieser Umwandlung eine Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten verbunden ist, der verantwortlich für eine Festigkeitssteigerung ist. Dafür wurden die hergestellten Gläser unterschiedlichen Temperaturbehandlungen unterzogen. Im Anschluss daran wurden die Proben mittels Röntgendiffraktometrie, Rietveld-Verfeinerung, Dilatometrie und 4-Punkt-Biegeanordnung untersucht.

Als Kristallphasen treten in diesem System Hoch- bzw. Tief-Quarzmischkristall, ZrO<sub>2</sub>/ZrTiO<sub>4</sub> und Spinell auf. Bei einer Kristallisationstemperatur von

950 °C tritt der Hoch-Quarzmischkristall als Kristallphase auf. Mit Erhöhung der Kristallisationstemperatur und Kristallisationszeit ist in den Röntgendiffraktogrammen eine Verschiebung der Signale zu größeren 2θ-Werten zu erkennen. Diese Änderung ist mit einer kontinuierlichen Verschiebung des Verhältnisses von Hoch- zu Tief-Quarzmischkristall in Richtung des Tief-Quarzmischkristalls verbunden. Dabei wird MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in den Quarzmischkristallen abgereichert und Spinell gebildet. In diesem Zusammenhang ändern sich die Gitterparameter der Quarzmischkristallphase. Die Kristalle der ZrO<sub>2</sub>/ZrTiO<sub>4</sub>-Phase wachsen bis auf eine Größe von ca. 17 nm an.

Aus Dilatometriemessungen konnte ein starker Anstieg des thermischen Ausdehn-

nungskoeffizienten bei Temperaturen >1000 °C festgestellt werden. Die Umwandlungstemperatur der Quarzmischkristallphase, die für reinen Quarz bei 573 °C liegt, ist aufgrund des Einbaus von MgO und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Richtung niedrigerer Temperaturen verschoben.

Bei Erhöhung der Kristallisationszeit bis zu 120 h bei 950 °C steigt die Transformationstemperatur von 811 °C bis auf 968 °C an. Mit Erhöhung der Transformationstemperatur ist eine Viskositäts-erhöhung der Restglasphase verbunden, wobei die Kristallwachstumsgeschwindigkeit abnimmt.

Aus 4-Punkt-Biegebruchmessungen konnten Festigkeiten der Glaskeramiken von bis zu 400 MPa ermittelt werden.

■ D2101015

\*\*\*

## Fachausschuss II: Glasschmelztechnologie

Vorsitzender: Dr. A. Kasper, Herzogenrath; stellvertretender Vorsitzender: Dr. G. Wachter, Mainz; Berichterstatterin: Dr. J. Schüppstuhl, Offenbach

Eine Frühjahrssitzung des Fachausschusses II fand nicht statt, da zahlreiche Vorträge der 83. Glastechnischen Tagung in Amberg die Thematik des Fachausschusses abdeckten.

Sitzung am 6. Oktober 2009 in Würzburg mit folgenden Vorträgen:

### BMBF-Projekt: EinForm-Glas; Stand des Teilprojektes: „Eine neue Technologie zur Aufbereitung von Glasgemenge“

Referent: H. Eirich, Hardheim

Zu dem geförderten BMBF-Verbundprojekt Einstufiger Formgebungsprozess für Hohlglaserzeugnisse (EinFormGlas) haben sich Heye International, TU Freiberg, Saint-Gobain Oberland, STG, Waltec, Otto und Eirich als Kooperationspartner zusammengeschlossen. Das Projekt, betreut vom PTKA, hat die Einführung einer neuen Technologie in der Formgebung als Ziel. Diese neue Technologie ermöglicht es der Behälterglasindustrie, deutlich gewichtsreduzierte Gläser mit verbesserten Festigkeiten bei erheblicher Ressourceneinsparung von Rohstoffen und Energie am Markt einzuführen.

In einem einstufigen Formgebungsprozess soll ein mechanisch sehr widerstandsfähiges dünnes Glas hergestellt werden. Dieser Prozess ist grundsätzlich auch nur an dünnem Glas vorstellbar. Der physikalische Hintergrund ist in den Wärmetransportprozessen zu sehen. Im Allgemeinen ist der Wärmetransport von der Schmelze in das Formgebungs-

material um bis zu einer Zehnerpotenz höher als der Wärmetransport zurück in das Glas. Hierin ist die Ursache für die bisherige formentechnisch und maschinenbaulich aufwendige zweistufige Formgebung (mittels Vorform und Fertigform) zu sehen, da eine Rückwärmerung der Glasoberfläche notwendig wird. Dünnes Glas ist allerdings nur denkbar, wenn die innere und äußere Festigkeit auf ein erkennbar höheres und sicheres Niveau angehoben wird.

Die Teilprojekte der Kooperationspartner vernetzen sich unter ganzheitlicher Betrachtung und Optimierung der Glasproduktion vom Rohstoff bis zum Produkt. Dabei werden die Teilbereiche auch als eigenständige Bausteine die zukünftige Fertigung erheblich wirtschaftlicher gestalten. Die Firma Eirich hat hierbei den Fokus auf Rohstoffaufbereitung gelegt. Dieser Bereich wird heute in den Betrachtungen einer nachhaltigen Verbesserung der Produktion häufig nicht mit einbezogen. Dabei dürfen ursächliche Fehler im ersten Bereich der Produktionskette nicht erst nachfolgend symptomatisch bekämpft werden. Der Mischer selbst besitzt eine Schlüsselfunktion, wobei die Rohstoffe, der Gemengetransport und die Rauschmelze ebenso mit in die Untersuchungen einbezogen werden.

Als ideal wird ein Gemenge betrachtet, das bei geringen Rohstoff- bzw. Rohstoffaufbereitungskosten eine homogene, staubarme und entmischungsfreie Makrostruktur besitzt, die problemlos vorwärmbar ist. Des Weiteren soll die Mikrostruktur eine räumlich optimierte Verteilung entsprechend den schmelztechnischen Bedürfnissen aufzeigen.

Aus Sicht der kostengünstigen Erstinvestition werden in der Glasindustrie häufig Ringtrommischer eingesetzt. Dieser Mischertyp wurde durch die Firma Eirich innerhalb der letzten hundert Jahre derart weiterentwickelt, dass deren heutige Gerätegeneration die geeignete Basis für entsprechende Prozessoptimierung darstellt. So berichtet die Firma Philips in einem Fachartikel, dass bei gleicher Produktqualität nur durch den alleinigen Austausch eines Ringtrommischer durch einen Eirich-Mischer mit deutlich höherer Gemengehomogenität die spezifische Schmelzleistung um ca. 25% angehoben werden konnte. Durch die konstanten Wärmeverluste der Ofenwandungen führte die Maßnahme zu einer Reduzierung der Gesamtenergie von über 6%.

In einer Fallstudie zusammen mit der TU Freiberg wurde in einem laufenden Produktionsprozess festgestellt, dass sich ein Behälterglasgemenge mit ca. 3,5% Feuchte während des Gemenge-

transportes derart entmischt, dass sich die Restquarzlösezeit um ca. 12% verlängert. Diese Entmischung tritt bereits nach der ersten Bandübergabestelle auf. Durch die im Projekt erarbeitete gezielte Strukturierung, für die sich idealerweise die kostengünstigere technische Soda einsetzen lässt, werden solche Effekte ausgeschlossen. Dabei kann der heute üblicherweise eingesetzte Sand unverändert ohne zusätzliche Aufmahlung eingesetzt werden. Des Weiteren kann die Wasserzugabe zur Gemengestrukturierung von bisher 12–15% Wasser auf unter 10% reduziert und ohne Zugabe von Bindemittel eine gute Grünfestigkeit erreicht werden.

Auf der glastec 2010 in Düsseldorf wird das Projekt vorgestellt werden.

Unter [www.produktionsforschung.de/](http://www.produktionsforschung.de/) verbundprojekte in der Kategorie Ur- und Umformen sowie [www.einformglas.de](http://www.einformglas.de) stehen weitere Informationen zur Verfügung.

■ D2101016

### Oxy-Fuel – Zukunft oder Sackgasse?

Referenten: M. Lindig, R. Sims, Lohr/M.

In den USA werden ca. 30% aller Glasschmelzwannen als Oxy-Fuel-Wannen betrieben, während in Europa die Zahl eher bei ca. 10% liegt. Haben wir in Europa etwas übersehen?

Seit 12 Jahren baut die Firma Sorg Oxy-Fuel-Wannen und hat Anlagen, die 10 bis 400 Tonnen Glas pro Tag für die unterschiedlichsten Gläser wie C- und E-Glas, TFT-Glas und Kalk-Natron-Glas produzieren. Aus den bisher gesammelten Erfahrungen kann über die Vorteile, aber auch über die Grenzen, von Oxy-Fuel-Anlagen berichtet werden, sowohl im technischen als auch im ökologischen und ökonomischen Sinne.

■ D2101017

### Laser induzierte Atomemissionsspektroskopie zur Untersuchung von Glas- und Feuerfestmaterialien (Bericht über das IGF/AiF-Forschungsvorhaben Nr. 227 ZN\*)

Referenten: P. Boehm, B. Fleischmann, Offenbach/M.

Laser induzierte Breakdown Spektroskopie (LIBS) ist eine durch Laser induzierte Untersuchungsmethode, welche auf die Grundlagen der Spektroskopie zurückgreift. Die Entwicklung der Spektroskopie wird an einigen Beispielen

gezeigt. In einem kurzen Überblick wird die Analyseverfahren für unterschiedliche Anwendungsbereiche aufgezeigt. Mobile LIBS-Geräte für den Einsatz vor Ort zur Analyse von Gesteinen für die Geologie, wie aber auch besonders handliche Geräte für den Einsatz in der Forschung an Kulturgütern oder besonders robuste Ausführungen für den Einsatz in der Raumfahrttechnik werden als Beispiele genannt.

Bei dieser Analyseverfahren handelt es sich um Atomemissionsspektroskopie, bei der mittels Laserimpuls auf dem zu untersuchenden Objekt ein Plasma erzeugt wird. Die dabei entstehende Anregung bzw. Ionisierung erlaubt, die während der Rekombination abgegebene elementarspezifische Atomemission zu detektieren und zur qualitativen bzw. quantitativen Analyse heranzuziehen.

Vorteil dieser Methode ist, dass nur ein optischer Zugang zur Probe benötigt wird, da durch den Laserbeschuss die für die Entstehung eines Plasmas benötigte Energie aufgebracht werden kann und damit in einem Schritt die zu untersuchende Substanz abgetragen und angeregt wird. Damit entfällt auch eine zum Teil aufwendige Probenvorbereitung bzw. es können Messungen an schwer zugänglichen Orten, wie z.B. im laufenden Schmelzbetrieb, durchgeführt werden. In diesem Forschungsvorhaben sollen Untersuchungen zu Korrosionsprozessen von Feuerfestmaterialien bei der Glasherstellung gemacht werden.

Die in diesem Forschungsvorhaben verwendeten Geräte wurden näher erläutert. Die Vorteile des Analyseprinzips wurden aufgezeigt und durchgeführte Analysen mit anderen Untersuchungsmethoden verglichen. Auswertungsvorgehensweisen sowie dabei vorhandene Probleme wie Matrixeffekte wurden neben ersten Ergebnissen dargestellt.

■ D2101018

### Spezifikationen und Charakterisierung von Feuerfestmaterialien für Glasschmelzöfen

Referent: M. Dunkl, Meerbusch

Für die Feuerfestzustellung von Glasschmelzöfen für Standardgläser liegt bei den Glasherstellern, Ofenbauern und Feuerfestproduzenten eine große Erfahrung vor.

Feuerfestmaterialien, die sich bewährt haben, werden in den entsprechenden Ofenbereichen wieder installiert. In kritischen Bereichen (z.B. mit starker Korrosion, Ursache für Glasfehler) werden teilweise andere weiterentwickelte Feuerfestmaterialien eingesetzt.

Eine komplett neue Situation liegt vor, wenn die Auswahl für die Feuerfestzustellung von Schmelzwannen für neu entwickelte Gläser notwendig ist und nur eine begrenzte oder keine Erfahrung vorliegt. Um die wichtigsten Anforderungen an die Feuerfestmaterialien, d.h. hinreichend lange Laufzeit des Glasschmelzofens und gute Glasqualität, zu erfüllen, ist eine zweckentsprechende Auswahl für den jeweiligen Einsatzbereich notwendig. Die wichtigsten Anforderungen und Auswahlkriterien für Feuerfestmaterialien, in den verschiedenen Teilbereichen eines Glasschmelzofens, werden diskutiert.

Zur Vermeidung von Problemen während der Ofenreise müssen die Feuerfestmaterialien charakterisiert werden, unter Berücksichtigung aller praxisrelevanten Parameter, durch anwendungsbezogene Untersuchungen und Tests, sowie durch die wichtigsten Eigenschaften. Dies sind sowohl die chemischen, physikalischen, mineralogischen Eigenschaften als auch die Heiß- und Gefüge-Eigenschaften.

Anhand der charakterisierten Feuerfestmaterialien sollten Spezifikationen mit den Lieferanten sowie Qualitätskontrollen mit Prüfbescheinigungen vereinbart werden. Eingangskontrollen sollten durchgeführt werden durch Untersuchung von Stichproben.

■ D2101019

### STELLA GNL – der Silikastein – ohne Kalk. Erste industrielle Erfahrungen

Referenten: B. Schmalenbach, R. Bei, Wiesbaden; K. Santowski, Leoben (Österreich)

Der Silikastein wird im Gewölbe von Glasschmelzwannen und im Bereich der Wände und Gewölbe der Regeneratoren eingesetzt. Der Einsatz des Steins bei der Anwendung wird limitiert einerseits durch das Erreichen seiner Grenztemperatur von ca. 1620 °C, andererseits durch den Angriff von Alkalien. Dieser Angriff erfolgt primär auf die Bindephase der Steine, die neben den Verunreinigungen des Rohstoffs (Alkalien, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) aus dem Kalk besteht, der dem Rohstoff zur Erzielung einer ausreichenden Grünfestigkeit zugesetzt wird. Eine Verbesserung des Korrosionswiderstandes gegen den Angriff von Alkalien ist zu erwarten, wenn der Anteil an Kalk reduziert oder sogar eliminiert wird. Stella GNL wird erzeugt aus hochreinen Rohstoffen auf Basis von amorphem Quarzglas oder Quarzglas. Während des Brandes kristallisiert ein Teil zu Cristobalit. Der Stein besteht zu ca. 70% aus kristallinen Phasen, zu ca. 30% aus amorpher Phase, die während des Temperaturvorgangs kristallisiert.