

TU Bergakademie Freiberg
Institut Keramik, Glas- und Baustofftechnik
Lehrstuhl Glas und Emailtechnik

Verbesserung der Technischen Eigenschaften von Glasfasern

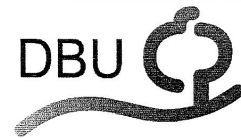
Abschlussbericht,
gefördert unter dem AZ: 25729 - 24/2 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Von

Prof. Dr. Heiko Hessenkemper, Dipl.-Ing. Sven Wiltzsch &
Dipl.-Ing. Heide Landfermann-Hessenkemper

Freiberg, März 2010

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	25729	Referat	24/2	Fördersumme	76.700
----	--------------	---------	-------------	-------------	---------------

Antragstitel „Verbesserung der technischen Eigenschaften von Glasfasern“

Stichworte

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
1 Jahr	1.04.2008	1.04.2009	1

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	TU Bergakademie Freiberg Institut Keramik-, Glas- und Baustofftechnik Lehrstuhl Glas und Emailtechnik Leipziger Str. 28 09596 Freiberg	Tel 03731 39-3133 Fax 03731 39-2451
		Projektleitung Prof. Dr.-Ing. Heiko Hessenkemper
		Bearbeiter Heide Landfermann-Hessenkemper

Kooperationspartner

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Mit Hilfe eines Oberflächenveredelungsverfahrens für Glas wurden Untersuchungen an einer halbindustriellen Faserziehmaschine durchgeführt. Unter den dynamischen, halbindustriellen Bedingungen mit kurzen Reaktionszeiten im Faserziehprozess in Dresden konnten vereinzelt die Verbesserungen der Eigenschaften (Festigkeit und höhere Korrosionsbeständigkeit) bestätigt werden, allerdings war die Gesamtsituation so instabil, dass reproduzierbare Versuche nicht möglich waren.

Es schien daher nötig, einen Schritt zurück zu gehen zu einer Monofaseranlage mit einer Ausrüstung, die stabile reproduzierbare Bedingungen zum Studium des Prozesses und der Optimierung der verfahrenstechnischen Parameter auch beim Einsatz unterschiedlicher Glaszusammensetzungen erlaubt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Für die wissenschaftliche Untersuchung des Faserziehprozesses bei Verwendung des genannten Oberflächenveredelungsverfahrens müssen folgende Arbeitsschritte durchgeführt werden.

- 1.) Es muss ein Ofen gebaut werden lassen, der einen Überdruck von einem bar, Temperaturen bis 1400°C und gleichzeitig ein Oberflächenbehandlungsverfahren mit $AlCl_3$ zulässt.
- 2.) Der Laborofen muss für verschiedene Glassorten getestet werden. Die zu untersuchenden Gläser sind E-Glas, C-Glas, AR-Glas und Alkali-Erdalkalisilikatglas.
- 3.) Bei jedem dieser Gläser muss in Abhängigkeit von Temperatur, Konzentration des $AlCl_3$ und der umgebenden Atmosphäre mit der für die chemische Beständigkeit und Festigkeit optimale Betriebspunkt gefunden werden.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Verzeichnis von Bildern und Tabellen	2
1 Zusammenfassung	3
2 Einleitung	4
3 Untersuchungen zur technischen Verbesserung von Glasfasern	5
3.1 Bau einer Monofaserziehanlage	5
3.2 Charakteristik der untersuchten Gläser	6
3.2.1 Chemische Zusammensetzung	6
3.2.2 Viskositäts –Temperaturverlauf	7
3.3 Fasereigenschaften	8
3.3.1 Bestimmung der Durchmesser	8
3.3.2 Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit	9
3.3.3 Bestimmung der Zugfestigkeit	9
3.4 Oberflächenbehandlung von Faserglas	10
3.4.1 Parameter an der Monofaserziehanlage	10
3.4.2 Behandlung mit $AlCl_3$ an der Ziehzwiebel	13
3.4.2.1 Zugfestigkeit	13
3.4.2.2 Hydrolytische Beständigkeit	17
3.4.3 Behandlung mit $AlCl_3$ im Rohrofen	21
3.4.4 Behandlung mit Al-haltigen Lösungen und Emulsionen	22
3.5 Fasern aus Reststoffschmelzen	25
3.6 Online-Messung des Faserdurchmessers	27
4 Fazit	29
5 Literaturverzeichnis	32

Verzeichnis von Bildern und Tabellen

	Seite
Bild 1: Aufbau der Monofaserziehyanlage	5
Bild 2: Viskositäts-Temperatur-Kurven der untersuchten Gläser	8
Bild 3: Temperatur-Messstellen an der Faserziehyanlage	10
Bild 4: Relation Ziehgeschwindigkeit – Faserdurchmesser zweier Gläser	11
Bild 5: Faserdicke: industrielle- und Monofaser-Charge	11
Bild 6: Zugfestigkeit und Faserdurchmesser bei Steigerung der Ziehgeschwindigkeit	12
Bild 7: Wirkung der Düsentemperatur und der Behandlung auf den Faserdurchmesser	13
Bild 8: Mittelwerte der Zugfestigkeit von E-Glas nach Behandlung mit AlCl_3	14
Bild 9: E-Modul von E-Glasfasern ohne und mit AlCl_3 -Behandlung bei Steigerung der Ziehgeschwindigkeit	15
Bild 10: Faserzugfestigkeit nach Bewetterung im Klimaschrank	16
Bild 11: Zugfestigkeitswerte von Kalknatronsilikatglas-Fasern bei AlCl_3 Behandlung	17
Bild 12: Hydrolytische Beständigkeit und Eluatanalyse von Kalknatronsilikatglas	18
Bild 13: Hydrolytische Beständigkeit und Eluatanalyse von E-Glas	19
Bild 14: Hydrolytische Beständigkeit und Eluatanalyse von Wasserglas	20
Bild 15: Temperaturverteilung im Rundofen zur Nacherhitzung der Faser	21
Bild 16: Zugfestigkeit von Kalknatronsilikatglas-Fasern bei nachträglicher Erwärmung	22
Bild 17: Auftrag von flüssigen Aluminium-Trägern und Nacherhitzung	23
Bild 18: Hydrolytische Beständigkeit von Kalknatronsilikatglas-Fasern nach Behandlung mit AlCl_3	24
Bild 19: Oberflächen mit Al-Stearat behandelte Glasfasern	25
Bild 20: Temperaturverlauf bei einem Ziehversuch mit Reststoffglas	26
Bild 21: Fasern aus Reststoffgläsern mit eingeschlossenen Kristallen	27
Bild 22: Schema der Online-Faserdickenmessung	28
Bild 23: Faserdickenmessgerät mittels Laser	28
Bild 24: Vergleich der Messmethoden zur Faserdickenbestimmung	29
Bild 25: Glasfasern in Porenbeton	31
Tabelle 1 : Chemische Analyse der untersuchten Gläser	7

1 Zusammenfassung

Die Untersuchungen zur Verbesserung der technischen Eigenschaften von Glasfasern hatten zum Ziel, ein erprobtes Oberflächenveredelungsverfahren mit Aluminiumtrichlorid aus der Dampfphase auf den Faserziehprozess zu übertragen, um vorrangig chemische und mechanische Eigenschaften zu steigern. Damit sollten sich weitere Einsatzmöglichkeiten eröffnen oder aber bei ähnlicher Qualität Herstellungskosten gesenkt werden können. Die Umweltrelevanz besteht darin, dass teure Rohstoffe eingespart werden, Schmelztemperaturen gesenkt und damit Energieverbrauch sowie Verschleiß im Wannen- und Düsenbereich vermindert werden können. Bei einem potentiellen Ersatz von wesentlich aufwändiger zu erzeugenden Kohlefasern, die in hochwertigen faserverstärkten Kunststoffen Verwendung finden, ließen sich enorme Kostenreduzierungen realisieren.

Mit den Maßnahmen zur Oberflächenvergütung wurden insbesondere deutliche Verbesserungen der hydrolytischen Beständigkeit erzielt, die im Falle eines Kalknatronsilikatglases bis auf 500 % Verbesserung stabilisiert werden konnte, d.h. eine Verringerung der ursprünglichen Ionenlässigkeit durch Wasserangriff auf ein Fünftel. Die Faserzugfestigkeiten stiegen unter günstigen Bedingungen um etwa 70 %, wobei noch die Fasern mit der höchsten Ausgangsfestigkeit (E-Glas) die größte Steigerung aufwiesen. Eine Vielzahl von Umgebungsbedingungen (Temperatur, Atmosphäre, Strömungsverhältnisse) nimmt Einfluss auf die Entstehung der Faser und ihre Oberfläche durch Auswirkungen auf Grenzflächenspannungen oder Oberflächenviskositäten.

Ziehversuche von hochaluminiumhaltigen, aber kostengünstigen Fasern aus Reststoffgläsern konnten noch nicht abgeschlossen werden, da das Heizelement des Schmelzofens nach zweimaliger Nutzung knapp über 1500 °C einen Defekt aufwies. Weitere Untersuchungen sind für die nahe Zukunft geplant. Gelingt es, hier durch weitere Temperaturerhöhung die an der Glasoberfläche der Fasern noch vorhandenen Kristalle zu eliminieren, könnte eine Möglichkeit zur Erreichung einer weiteren interessanten technologischen Option eröffnet werden: Die Herstellung von preiswerten Alumosilikatglasfasern aus industriellen Reststoffen mit optimierten mechanischen und chemischen Eigenschaften auch ohne eine Oberflächenveredelung.

Das Vorhaben wurde von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt unter dem Aktenzeichen 25729 – 24/2 ab dem 01.04.2008 für 12 Monate gefördert; nach einer Bewilligung zu kostenneutraler Verlängerung endete das Vorhaben am 31.12.2009.

2 Einleitung

Glasfasern als Verstärkungselemente erschließen Kunststoffen weitere enorme Anwendungsfelder, die die Herstellung immer größerer Leichtbauteile erlaubt. Als Haupteinsatzgebiete für diese Verbundwerkstoffe sind Fahrzeugbau, Bau- und Konstruktionswesen, Elektro- und Medizintechnik, sowie Windenergie zu nennen. Je nach Beanspruchung werden unterschiedliche Glastypeen in Form von Geweben, regellosen Kurz- oder Langfasern verwendet, die im Verbund mit der passenden Kunststoffmatrix dem Werkstoff gute mechanische Eigenschaften, Korrosionsbeständigkeit und elektrische Isolationswirkung verleihen können. Im Vergleich zu Kohlefasern, die bei hohen Festigkeits- und Steifigkeitsanforderungen von Vorteil sind, ist die Herstellung von Glasfasern bedeutend kostengünstiger im Hinblick auf die Ausgangsstoffe und Herstellungsschritte, sowie Temperaturen.

Ebenfalls ist die Anwendung von Glasfasern zur Verstärkung von Beton oder Porenbeton aus zu hohen Kosten und mangelnder chemischer Beständigkeit der Glasfasern über periphere Anwendungen bis heute noch nicht hinausgekommen. Hier Lösungen anzubieten würde ebenso wie im Bereich der Windenergie bei der Bereitstellung kostengünstiger, eigenschaftsoptimierter Fasern riesige neue Märkte mit einer enormen Umweltrelevanz erschließen.

Die für Bewehrungsfasern interessanten Eigenschaften, wie Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit, sind bei Glasfasern zum überwiegenden Teil von der Oberflächengüte bestimmt, da hier die Beanspruchung angreift und das Versagen des Materials ausgelöst wird. Am Institut für Keramik, Glas- und Baustofftechnik der TU Bergakademie Freiberg wurde ein Verfahren zur Veredelung der Oberflächen patentiert [1], das speziell in die Massenglasindustrie Eingang gefunden hat. Es lässt sich online in den Herstellungsprozess integrieren bei nur geringen zusätzlichen Betriebskosten. Dabei wird die heiße Glasoberfläche unmittelbar nach der Formgebung mit einer AlCl_3 -Atmosphäre in Kontakt gebracht, was im oberflächennahen Bereich von 50 bis 100 nm Veränderungen bewirkt, die die chemische Beständigkeit bis zu einer Zehnerpotenz erhöhen und die mechanischen Festigkeiten um 50 % steigern können.

Erste Versuche, diese Technologie auch auf den Herstellungsprozess von Glasfasern zu übertragen, sind am Institut für Polymerforschung in Dresden (IPF) an einer 200 Düsenziehanlage durchgeführt worden [2]. Die dortige Situation unter halbindustriellen Bedingungen ließ jedoch keine Anpassungen zu und war insgesamt zu instabil, so dass nur vereinzelte deutliche Verbesserungen der Fasern erreicht wurden. Dies gab den Anlass zu diesem Projekt, den Faserziehprozess mit AlCl_3 -Behandlung an einer Monofaseranlage im Labor zu studieren, was eine getrennte Variation sämtlicher verfahrenstechnischer Parameter sowie die Untersuchung unterschiedlicher Glassysteme erlaubt.

3 Untersuchungen zur technischen Verbesserung von Glasfasern

3.1 Bau einer Monofaserziehmaschine

Die Anlage zum Ziehen einer Monofaser aus unterschiedlichen Glassorten sollte folgende Bedingungen erfüllen:

- Vertikale Anordnung eines elektrisch beheizten Rohrofens
- Maximaltemperatur 1500 °C
- Regelung zur individuellen Wahl der Heizgeschwindigkeit und Temperaturkonstanz bei Betriebstemperatur
- Schmelztiegel aus PtRh10 mit zentraler Ziehdüse im Boden
- Vorrichtung zur Bedampfung der Glasfaser mit AlCl_3 -Dampf
- Stufenlos regelbare Ziehmaschine

Bild 1 zeigt die Anordnung der Monofaser-Ziehmaschine im anfänglichen Stadium der Untersuchungen. Sie wurde später mehrfach verändert, was an entsprechender Stelle näher erläutert wird.

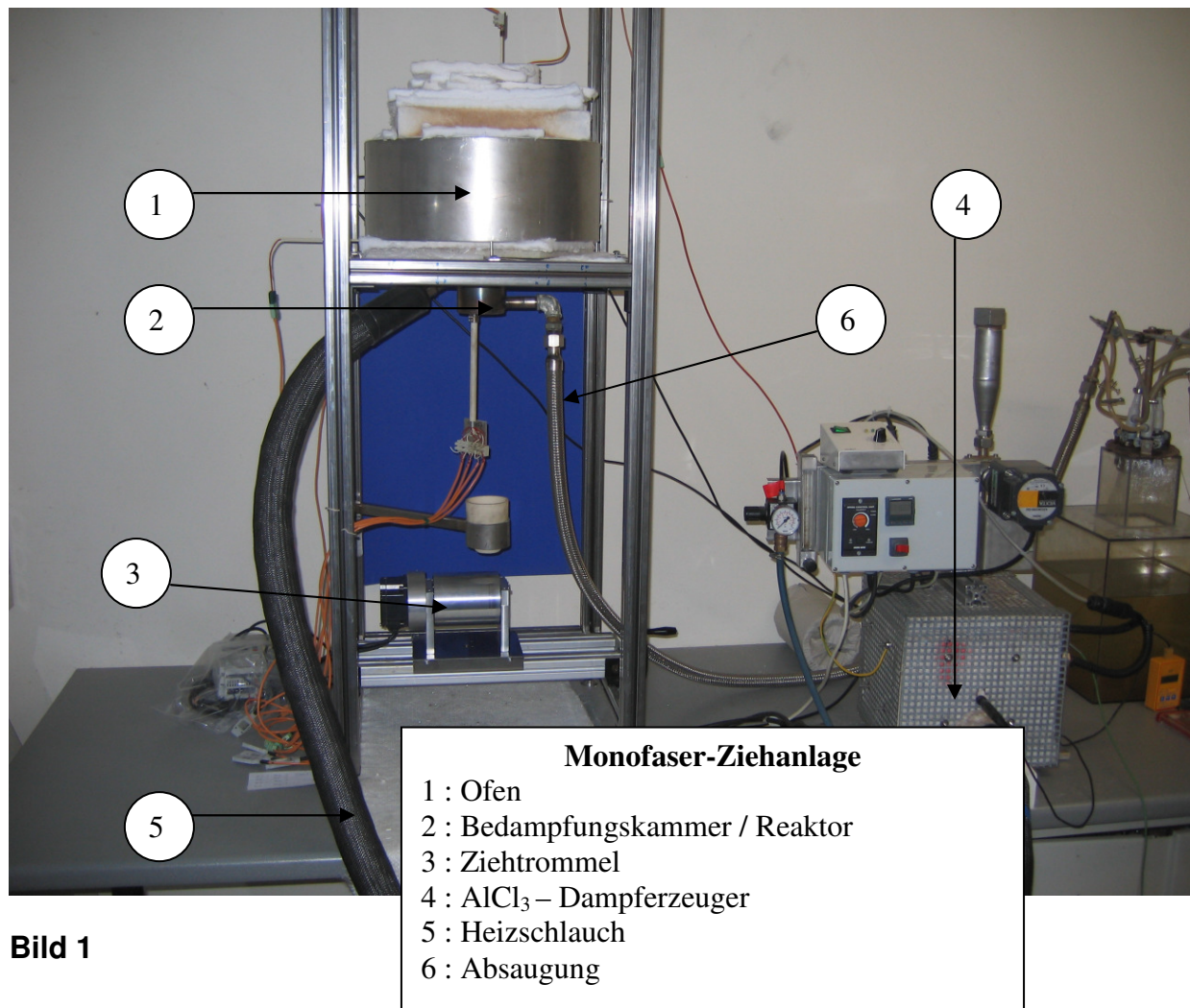


Bild 1

Der Schmelzofen besteht aus einem MoSi_2 Rohrheizmodul mit einem Heizraum-Innendurchmesser von 150 mm und einer Höhe von 165 mm. Er steht auf einer Cordierit-Platte, die mit einer Bohrung von 10 mm für die Ziehdüse versehen ist. Die Wärmeisolation nach außen geschieht durch Fasermatten. Die Glasschmelze

befindet sich in einem PtRh10 Tiegel mit einem Durchmesser von 55 mm und einer Höhe von 120 mm; die Ziehdüse weist einen Innendurchmesser von 1,77 mm und eine Länge von 3,2 mm auf. Der Ofen ist auf einem Gestell in ca. 1,80 m Höhe so positioniert, dass das Geschehen an der Düse leicht beobachtet werden kann.

Die Messung und Rückkopplung auf die Steuerung der Ofentemperatur übernimmt ein PtRh10 –Thermoelement nahe der Heizwendel; je ein- weiteres Thermoelement ist nahe am Tiegel und an der Düse installiert.

Die Ziehmaschine ist in einem Abstand von ca. 70 cm unter der Düse angeordnet. Sie besteht aus einer Wickeltrommel aus Aluminium mit einer Länge von 120 mm und einem Außendurchmesser von 100 mm sowie einem stufenlos regelbaren Motor. Es lassen sich Umdrehungsgeschwindigkeiten von 15 bis 4000 min^{-1} , entsprechend 4,7 bis 1256 m/min, realisieren. Der Glasfaden wird mit einem Klebestreifen an der Trommel fixiert, diese bei Bedarf von Hand per Gewindestange mit Kurbel horizontal verschoben, um ein Aufwachsen der Fasern an einer Stelle und damit Abweichung der Ziehgeschwindigkeit zu vermeiden oder um unterschiedliche Chargen gegeneinander abzugrenzen.

Zur weiteren Untersuchung werden die Faserbündel auf der Trommel durchtrennt und somit Fasern einer Länge von ca. 31cm Länge gewonnen. Die Tests sollen sich möglichst umgehend anschließen, um eine mechanische Beschädigung oder Korrosion durch lange Lagerung zu vermeiden.

Die Bedampfung der Fasern während des Ziehprozesses erfolgt in einer zylindrischen Kammer aus Edelstahl von 80 mm Durchmesser und 100 mm Länge, die mittels Bajonettverschluss dicht unter der Bodenplatte des Ofens angebracht ist. Die Kammer verfügt im oberen Teil über eine in Richtung Ziehdüse weisende Eintrittsöffnung für Behandlungsgase, auf der Gegenseite weiter unten über einen Austritt zur Absaugung des Gases mittels Wasserstrahlpumpe.

Zur Erzeugung einer aluminiumhaltigen Atmosphäre für die Modifizierung der Glasfaseroberfläche wurde auf einen Reaktor zurückgegriffen, der im Institut vorhanden ist und schon für unterschiedlichste Behandlungsaufgaben Verwendung gefunden hat. In diesem Aggregat wird Aluminiumtrichlorid in fester Form bei Temperaturen um 400 °C verdampft (Sublimationstemperatur von AlCl_3 : 183 °C) und mittels Gebläse über ein heißes Trägergas durch einen Heizschlauch zum Einsatzort transportiert. Die Dosierung des körnigen AlCl_3 in den Reaktorraum übernimmt eine geschwindigkeitsgesteuerte Walze, der Gasstrom ist über einen Durchflussmesser regelbar.

3.2 Charakteristik der untersuchten Gläser

3.2.1 Chemische Zusammensetzung

Zur Untersuchung der Oberflächenbehandlung während des Glasfaserziehprozesses mit Aluminiumtrichlorid wurde zunächst auf fertig erschmolzene Gläser unterschiedlichen Typs zurückgegriffen, die uns zu Testzwecken aus der Industrie zur Verfügung gestellt wurden. Übliches Faserglas ist E-Glas ($E = \text{Electric}$), das am häufigsten verwendete Material für faserverstärkte Kunststoffe. Es zeichnet sich durch einen geringen Alkaligehalt aus, weist gute Festigkeitswerte und gute elektrische Eigenschaften bei relativ geringen Kosten auf. Das verwendete E-Glas [3]

(s. Tabelle 1) bestand aus kugelförmigen Pellets mit einem Durchmesser von etwa 20 mm.

Als extrem alkalireiches Material wurde im zweiten Schritt Wasserglas zu Fasern gezogen. Hier wurde eine stärkere Reaktion der Oberfläche mit der aluminiumhaltigen Atmosphäre erwartet. Das Wasserglas in fester Form unregelmäßiger Bruchstücke von mehreren cm Größe stammte von der Firma PQ Potters Europe in Wurzen [4]. Es wurde vor dem eigentlichen Einsatz noch einmal im Laborofen geschmolzen, um möglichst Blasenfreiheit zu erreichen.

Des Weiteren wurden die Zieheigenschaften und Möglichkeiten der Oberflächenveredelung eines gängigen Kalknatronsilikatglases untersucht. Hierzu wurden Floatglas-Abschnitte (chemische Analyse s. Tabelle 1) verwendet.

Eine weitere Besonderheit stellte das sogenannte „Schwarzglas“ dar, ein Produkt erschmolzen aus industriellen Reststoffen mit extrem hohem Al_2O_3 - und geringem Alkaligehalt. Derartige Gläser erfordern sehr hohe Schmelztemperaturen, zeigen einen steilen Viskositäts-Temperaturverlauf und neigen zu Kristallisation. Eine umfangreiche Untersuchung dieser Gläser und ihre Verarbeitung zu Walzglasprodukten findet sich in [5].

Die chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Gläser wurden am Institut über nasschemischen Aufschluss und ICP-Analyse (Emissionsspektroskopie mittels *inductively coupled plasma*) ermittelt; sie sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Chemische Analyse der untersuchten Gläser

Chem. Analyse Gew. %	E-Glas	Wasserglas	Floatglas	Schwarzglas
SiO_2	53,09	65,28	72,25	60,19
Na_2O	0,48	33,23	13,94	4,14
MgO	3,87		3,45	3,42
Al_2O_3	15,05	0,15	0,82	10,92
K_2O	0,11		0,38	0,47
CaO	17,7		8,79	15,58
TiO_2	0,04		0,03	0,57
Fe_2O_3	0,09		0,067	3,04
B_2O_3	9,55		0,015	
Cr_2O_3				0,36
ZnO				0,04
BaO				0,09
MnO				1,14

3.2.2 Viskositäts –Temperaturverlauf

Die Viskositätskurven der Gläser wurden nach DIN ISO 7884 erstellt. Es wurden die Fixpunkte „Transformationstemperatur“ $\log \eta : 12,3$ Pas, „Littleton-Temperatur“ $\log \eta : 6,6$ Pas und „Verarbeitungstemperatur“ $\log \eta : 3$ Pas bestimmt und in Bild 2 die Verläufe gegenübergestellt. Es handelt sich um Gläser mit sehr unterschiedlicher Charakteristik, von denen großtechnisch als Fasermaterial nur E-Glas Bedeutung hat.

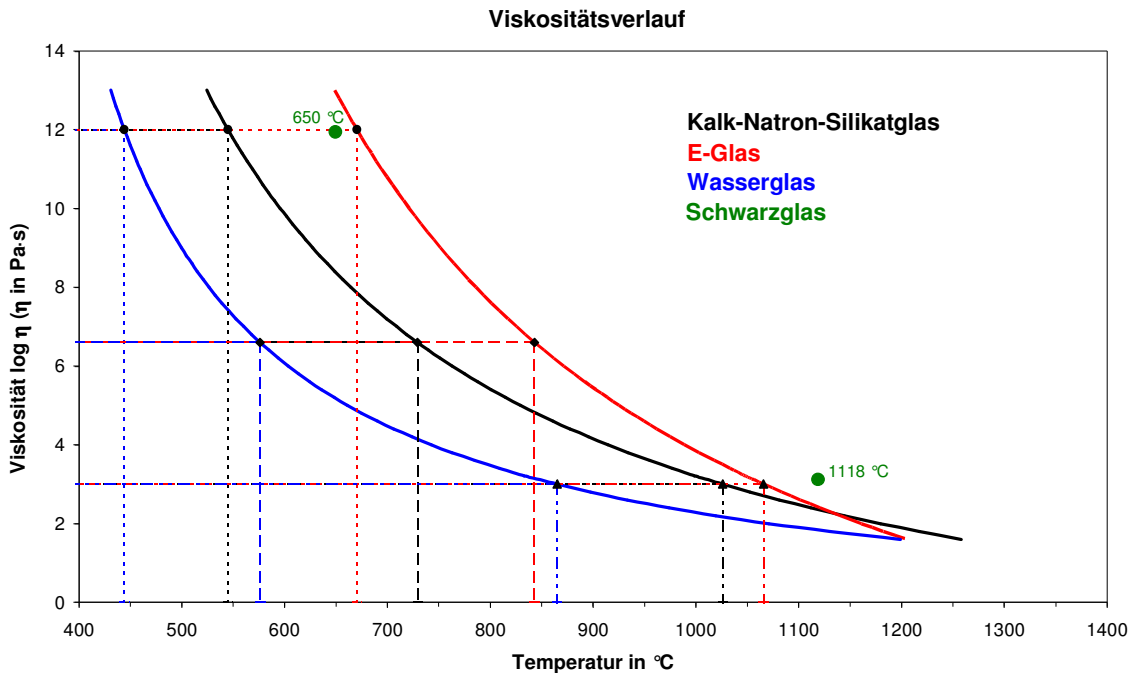


Bild 2: Viskositäts – Temperatur – Kurven der untersuchten Gläser

3.3 Fasereigenschaften

Die erhaltenen Glasfasern und deren Eigenschaften sind abhängig von der Glasart und den herrschenden Ziehbedingungen. Grundlegende Arbeiten hierzu wurden von Brückner et. al durchgeführt [6,7,8].

Die hier zu untersuchende chemische Beständigkeit und die Festigkeit der Glasfasern werden vorrangig von den Eigenschaften der Oberfläche beeinflusst. Weiterhin hat der Faserdurchmesser einen deutlichen Einfluss auf die Festigkeit. Es gilt dabei, dass geringe Faserdurchmesser aufgrund der kleineren Fehler der Oberfläche eine höhere Festigkeit aufweisen. Aus produktionstechnischen Gründen können jedoch nicht endlos dünne Fäden hergestellt werden. Komplexe Einflüsse wie Grenzflächenspannung und Wärmeübertragungsmechanismen spiegeln sich ebenfalls in den resultierenden Glaseigenschaften wieder, so dass Vorhersagen zu Faserfestigkeiten oder dem tatsächlichen Faserdurchmesser nicht möglich sind.

3.3.1 Bestimmung der Durchmesser

Der individuelle Faserdurchmesser wird für alle folgenden Eigenschaftsuntersuchungen benötigt. So wurde als schnellste Methode die mikroskopische Bestimmung im Durchlicht gewählt. Hierzu wurden pro Charge 5 Fäden auf einen Objektträger gebracht und jeweils an zwei Stellen bei einer 40-fachen Vergrößerung vermessen. Die Messung erfolgte über ein zuvor kalibriertes Bild-Auswertungsprogramm mit einer Genauigkeit im unteren μm -Bereich.

Als Fehlermöglichkeit sind hier die subjektive Scharfstellung des Objekts und die gewählte Messstrecke zu sehen, so dass es sinnvoll erschien, die Präparation und Messung möglichst derselben Person zu übertragen. Da jedoch vorrangig die relative

Veränderung der Fasern zum Ausgangszustand infolge der Behandlung betrachtet werden sollte, ist hiermit eine ausreichende Genauigkeit gegeben.

3.3.2 Bestimmung der hydrolytischen Beständigkeit

Bei der Modifizierung der Fasern über eine aluminiumreiche Atmosphäre handelt es sich um eine reine Oberflächeneigenschaft, was bedingt, dass nur die unbeschädigte Oberfläche zur Prüfung gelangt. Da lediglich für die Charakterisierung von Flachgläsern eine Norm existiert, wurde am Institut eine einfache Prüfmethode angewendet, die sich eignet, relative Veränderungen verglichen mit dem unbehandelten Ausgangszustand zu bestimmen.

Die zu prüfende Oberfläche wird in einem Wärmeschrank bei einer Temperatur von 90 °C, meist über 48 Stunden, einem Angriff von deionisiertem Wasser ausgesetzt. Als Maß für die Wasserbeständigkeit gilt die Schnellbestimmung der elektrischen Leitfähigkeit des Eluats mittels Leitfähigkeitsmesssonde. Eine anschließende chemische Analyse mittels ICP gibt Aufschluss über die Mengenanteile der aus der Oberfläche gelösten Ionen.

Zur Bewertung des Faserglases wurde bei allen Tests das Verhältnis Glasoberfläche / Wasservolumen konstant gehalten. Die Zeiten zur Auslaugung wurden der Widerstandsfähigkeit der Glassorte angepasst und sind in den entsprechenden Diagrammen aufgeführt.

3.3.3 Bestimmung der Zugfestigkeit

Die Zugfestigkeit wurde an Einzelfasern in einer am Institut vorhandenen Universal-Prüfmaschine TIRATEST Typ TT2420 [9] bestimmt. Mit einem Kraftaufnehmer bis 10 N erfolgte der Test in Anlehnung an DIN EN ISO 5079 unter folgenden Bedingungen :

- Verformungsgeschwindigkeit : 5 mm/min
- Ausgangslänge : 20 mm

Pro Charge wurden 25 bis 50 Einzelproben geprüft. Zur Erleichterung der Einspannung im Gerät wurden die Fasern auf einen vorbereiteten Papierstreifen mit Aussparungen für o. g. Prüflängen geklebt. Der jeweilige Faser-Überstand wurde zur Dickenmessung verwendet und ging somit spezifisch in die Berechnung der Zugfestigkeit ein.

Das Prüfprotokoll enthielt neben der ermittelten Bruchkraft (N) und der berechneten Höchstzugspannung (N/mm²) ein Kraft / Weg Diagramm, das zur Beurteilung des Ergebnisses dient. So gibt der Kurvenverlauf Aufschluss, ob tatsächlich eine lineare Kraftaufnahme mit Sprödbbruch vorliegt oder beispielsweise Probleme in der Faserbefestigung den Wert verfälschen.

3.4 Oberflächenbehandlung von Faserglas

3.4.1 Parameter an der Monofaserziehmaschine

Die als Beispiel aufgezeigten Temperaturwerte in Bild 3 beschreiben die Momentaufnahme aus einem Versuchsprotokoll während des Faserziehens. Bei konstanter Reglertemperatur stellt sich eine um etwa 100 K niedrigere Temperatur am Schmelztiegel ein. Bei mehrstündigen Versuchen steigt diese strahlungsbedingt langsam weiter an. Die Düsentemperatur ist um weitere ca. 150 K niedriger, da der Glasaustritt am unteren Ofenende in den freien Raum ragt.

In der Behandlungskammer wurden weitere Thermoelemente installiert, um die Verweildauer des Fadens bei gewünschter Behandlungstemperatur abschätzen zu können. Die Messstellen sind hier vertikal in einem Abstand von jeweils ca. 15 mm angeordnet. Es wird ersichtlich, dass schon wenige mm unterhalb der Düse (Messpunkt 1) die Umgebungstemperatur des Fadens bereits unterhalb der gewünschten Behandlungstemperatur (Bereich der Transformationstemperatur des Glases) liegt. Um die Temperatur in der Behandlungskammer anzuheben, wurde versuchsweise die Kammer von außen mit einem oder zwei Gasbrennern erhitzt, was eine Steigerung auf etwa 610 °C (Messpunkt 1) brachte. Somit konnte die Verweildauer des Fadens im heißen Bereich geringfügig gesteigert werden. Es ist zu bedenken, dass beispielsweise bei einer Umdrehungszahl der Ziehtrommel von 500 min⁻¹ die Verweildauer eines Fadensegments in der Kammer 0,04 sec beträgt.

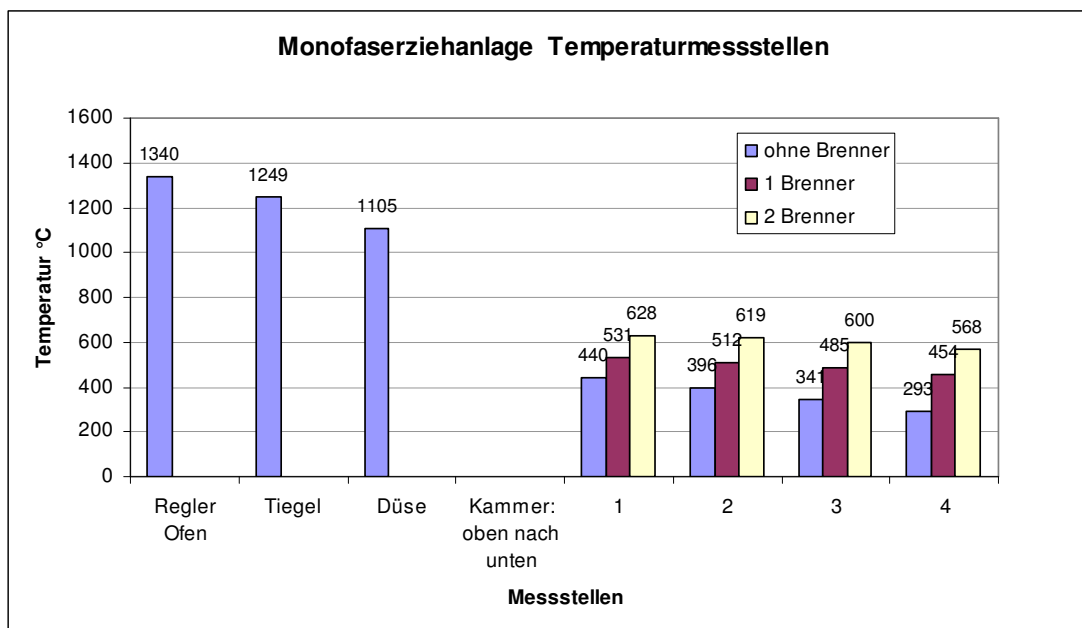


Bild 3: Temperatur-Messstellen an der Faserziehmaschine

Die Bandbreite der in der Anlage erzeugten Faserdurchmesser ist am Beispiel zweier Glassorten in Bild 4 dargestellt. Während der ursprüngliche Ziehmotor die Umdrehungsgeschwindigkeiten 100 bis 4000 min⁻¹ abdeckt, wurde für spätere Versuche eine Untersetzung von 1:5 installiert, die Geschwindigkeiten bis minimal 15 min⁻¹ erlaubt. Die möglichen Faserdurchmesser bewegen sich damit in einem Bereich zwischen 7 und 70 µm.

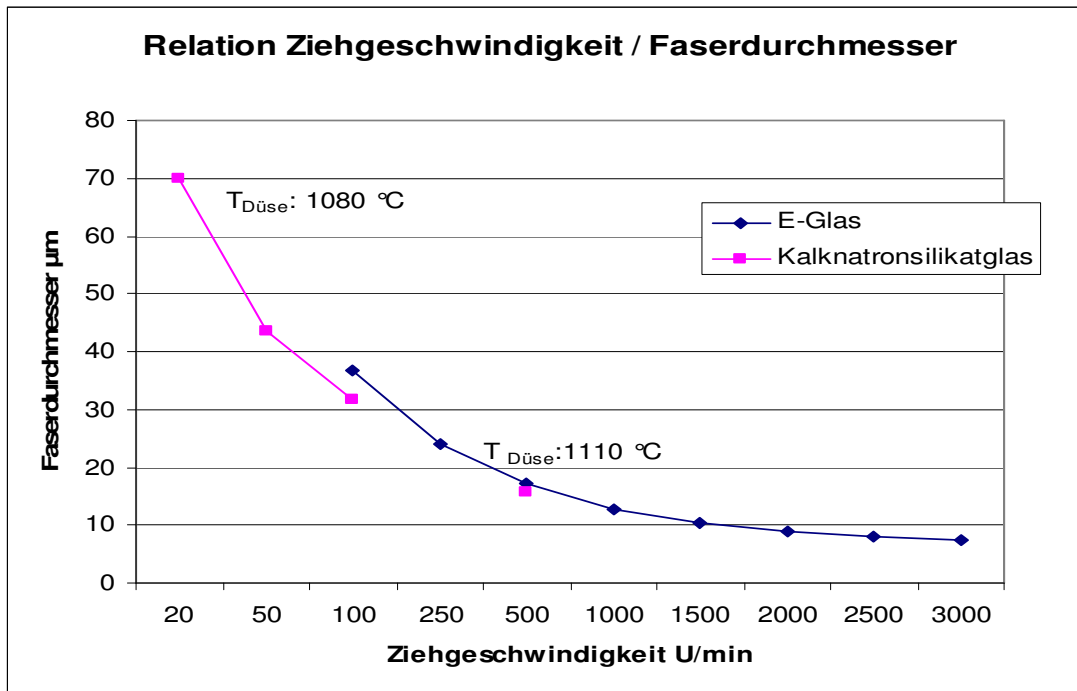


Bild 4: Relation Ziehgeschwindigkeit - Faserdurchmesser am Beispiel zweier Gläser

Die Stabilität der Ziehbedingungen und der resultierenden Fäden lässt sich an einem Vergleich der Durchmesser einer Monofasercharge mit einer industriell hergestellten Charge aus einer Mehrdüsenwanne belegen, Bild 5. Die Reproduzierbarkeit der Faserdurchmesser ist den industriellen Werten überlegen, wobei bei unserer Anlage zusätzlich gezielte Variationen einstellbar sind.

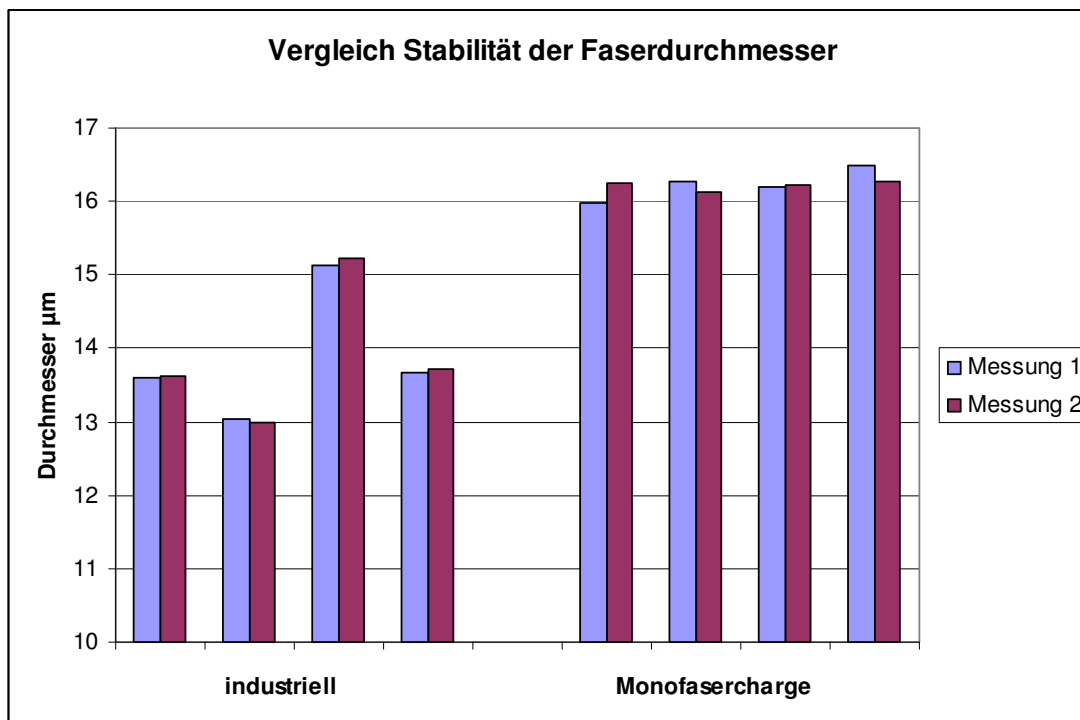


Bild 5: Vergleich Faserdicke einer industriellen Charge und einer Charge der Monofaserziehanlage

Ferner ist mit steigender Ziehgeschwindigkeit und abnehmendem Faserdurchmesser eine Zunahme der Festigkeit zu beobachten. Diese erklärt sich aus der mit dem Umfang abnehmenden Oberfläche pro Versuchslänge und damit der Anzahl der möglichen Fehlstellen als Bruchauslöser.

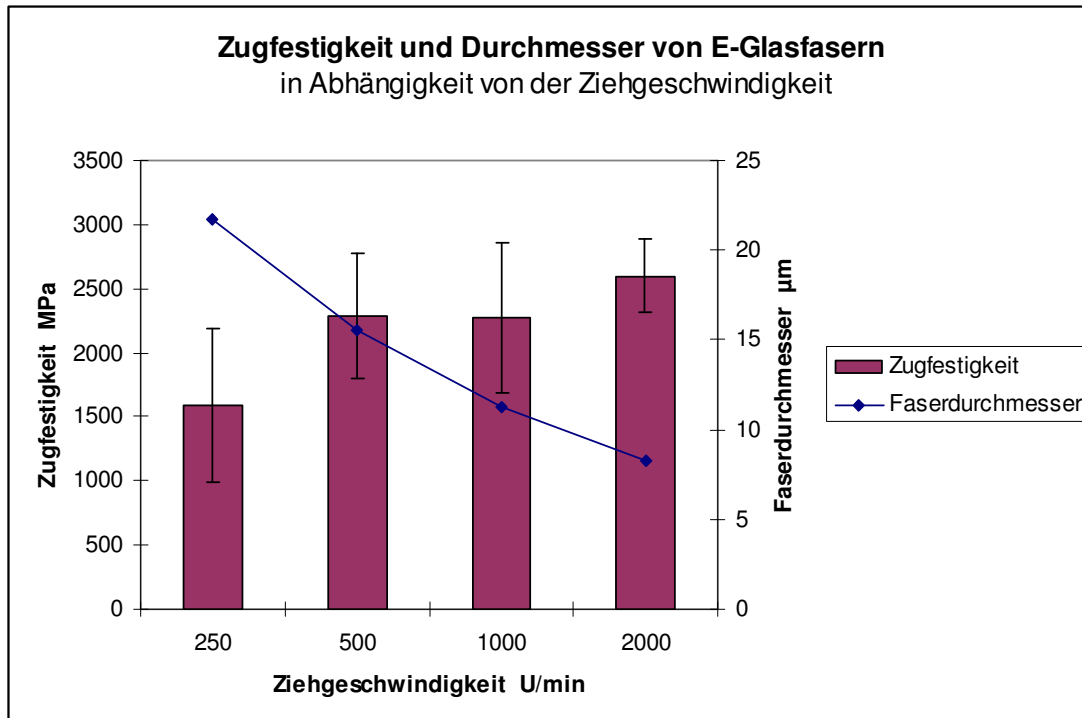


Bild 6: Zugfestigkeit und Faserdurchmesser bei Steigerung der Ziehgeschwindigkeit

Neben den apparativen nehmen auch die Versuchsbedingungen bei der Behandlung wie Trägergas, Temperatur, Konzentration an AlCl_3 oder Strömungsverhältnisse durch Konvektion oder infolge der Gas-Absaugung Einfluss auf den Faserdurchmesser. Hier wirken Veränderungen der Viskosität und der Oberflächenspannung auf die Festigkeit bzw. den Massestrom in der Ziehanlage ein. Eine eindeutige Gesetzmäßigkeit konnte jedoch auf Grund der Komplexität der Einflussgrößen nicht herausgearbeitet werden.

Bild 7 verdeutlicht die Zunahme des Faserdurchmessers durch erhöhten Massefluss infolge der Temperaturerhöhung und Viskositätserniedrigung an der Düse. Bei diesem Beispiel war zu beobachten, dass durch die geänderte Atmosphäre mit AlCl_3 sich größere Fadendurchmesser ausbildeten.

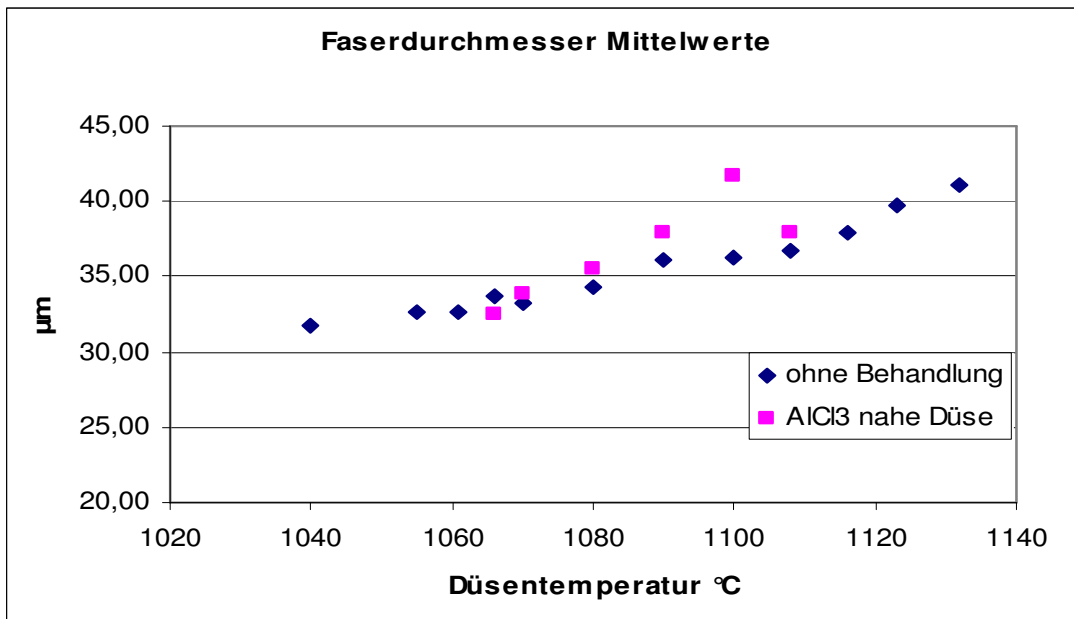


Bild 7: Wirkung der Düsentemperatur und der Behandlung auf den Faserdurchmesser, Ziehgeschwindigkeit 100 U/min

Bei gleicher Ziehgeschwindigkeit kann die Begasung auf verschiedene Parameter Einfluss nehmen:

Temperatursituation bei dem Formgebungsprozess

Oberflächenspannung

Veränderung der Oberflächennahen Viskosität

Welcher Parameter welchen quantitativen Einfluss hat bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten.

3.4.2 Behandlung mit AlCl₃ an der Ziehzwiebel

3.4.2.1 Zugfestigkeit

Die Erfahrungen zur Online-Behandlung von Glasoberflächen aus Industrierversuchen für Behälter- oder Floatglas konnten hier nur bedingt einfließen, da die Verformung in Sekundenbruchteilen abgeschlossen und die übliche Behandlungstemperatur unterschritten ist. Der AlCl₃-Dampf wurde in Richtung Ziehzwiebel geblasen und der sich bildende Glasfaden auf einer Strecke von 100 mm durch die Gasatmosphäre gezogen. Die Konzentration des AlCl₃ sollte wegen der sehr kleinen Oberfläche möglichst gering sein; sie wurde mit den zwei niedrigsten Stufen (1AC, 2AC) an der Dosierwalze im Reaktor eingestellt. Auch der Trägergasstrom „G“ (meist Stickstoff) wurde so weit wie möglich reduziert. Durch Zuschaltung der Absaugung konnte die Gasatmosphäre weiter verdünnt werden (G1, G2). Die Kammertemperatur wurde manuell durch zwei Gasbrenner erhöht (B1, B2). Bild 6 zeigt an ersten Versuchen mit **E-Glas** die Wirkung auf die Faser-Zugfestigkeit.

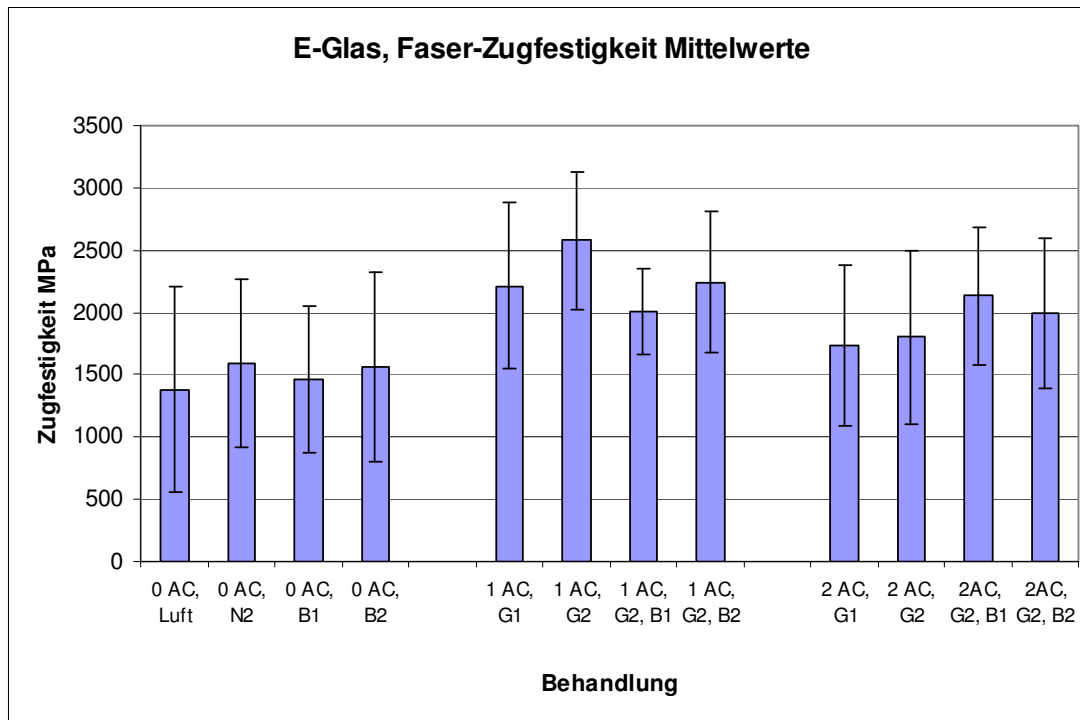


Bild 8: Mittelwerte der Zugfestigkeit von E-Glasfasern nach Behandlung mit AlCl_3 (AC: AlCl_3 ; 0 AC: kein AlCl_3 Zusatz, N2: Stickstoff; G: Gaskonzentration/ Absaugung; B: Brenner)

Es ist festzustellen, dass durch die Oberflächenbehandlung eine Festigkeitssteigerung erreicht werden kann. Die Werte weisen sehr große Standardabweichungen auf, die sich aber tendenziell durch die Behandlung verringern. Zu bemerken ist, dass hier ungeschlichtete Fasern untersucht wurden, die normalerweise so nicht zum Einsatz kommen. Mögliche Einflussfaktoren, die hier sehr schnell zu Beschädigungen und Festigkeitseinbußen führen können, sind das Handling bei der Gewinnung der Fasern von der Wickeltrommel, die Aufbewahrung und Lagerung sowie die Präparation der Fäden für die Zugfestigkeitsmessung.

Ebenfalls bestätigt sich hier die schon an anderen Glasprodukten festgestellte Tendenz, dass geringe Konzentrationen an AlCl_3 stärker zur Festigkeitssteigerung beitragen als höhere. Eine weitere Senkung war mit der vorhandenen Anlage nicht möglich.

Die Berechnung des E-Moduls der getesteten Fasern zeigte keine Wirkung der Oberflächenmodifikation, Bild 7. Einen spürbaren Einfluss hat in diesem Fall die Ziehgeschwindigkeit, die bei sehr hohen Werten einen deutlichen Abfall des E-Moduls bewirkt. Die Erklärung dieser Beobachtung ist darin zu sehen, dass gerichtete Strukturen bei hoher Ziehgeschwindigkeit eingefroren werden, die zu einer Verringerung des E-Moduls führen. Für die industrielle Praxis bedeutet dies, dass der Ziehprozess zur Produktion eines gleichen Faserdurchmessers bei niedrigeren Viskositäten oder höheren Temperaturen durchgeführt werden sollte, wobei eine Minimierung der Grenzflächenspannung durch eine gezielte Atmosphärenbeeinflussung hilfreich ist. Hierbei sind Veränderungen des E-Moduls bis zu 10 % möglich.

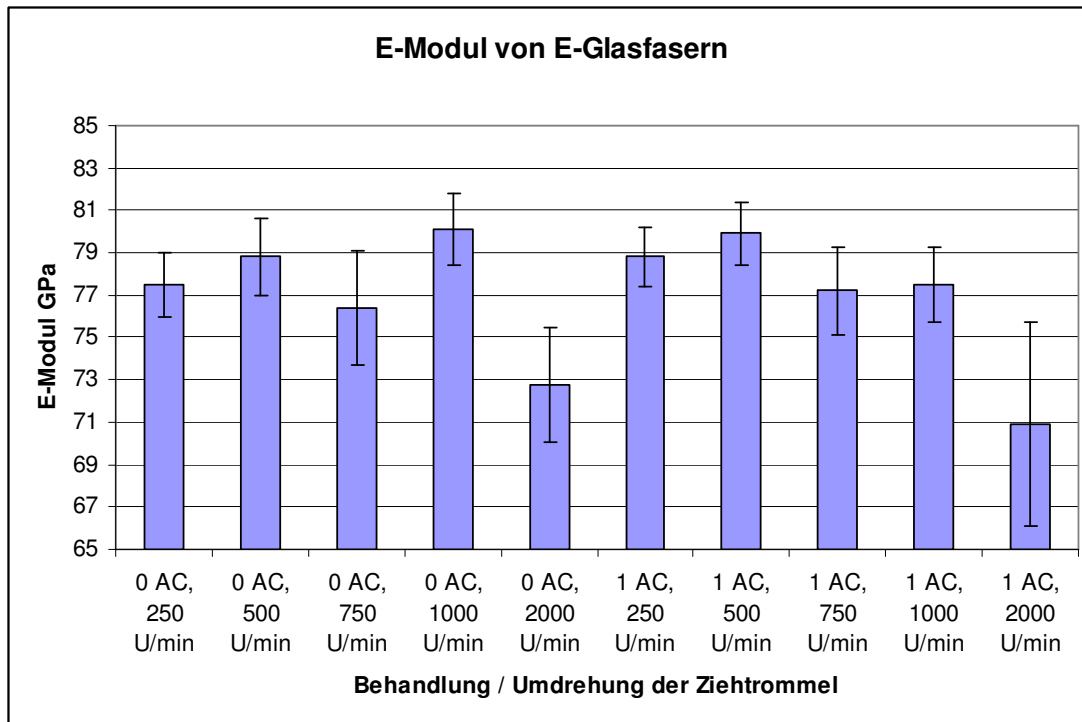


Bild 9: E-Modul von E-Glasfasern ohne und mit AlCl_3 -Behandlung bei Steigerung der Ziehgeschwindigkeit

Die Langzeitstabilität der Oberflächenvergütung wurde über eine Bewetterung der Fasern im Klimaschrank beurteilt. Die Proben waren 3 Tage bei 60 °C einer Feuchte von 85 % ausgesetzt und wurden anschließend dem Zugversuch unterzogen, Bild 10. Während eine unbehandelte Faser deutlich an Festigkeit verliert, bleibt nach einer Behandlung unter günstigen Bedingungen das Festigkeitsniveau erhalten. Auch hier ist zu konstatieren, dass eine zu hoch gewählte Konzentration an AlCl_3 den positiven Effekt wieder zunichte machen kann.

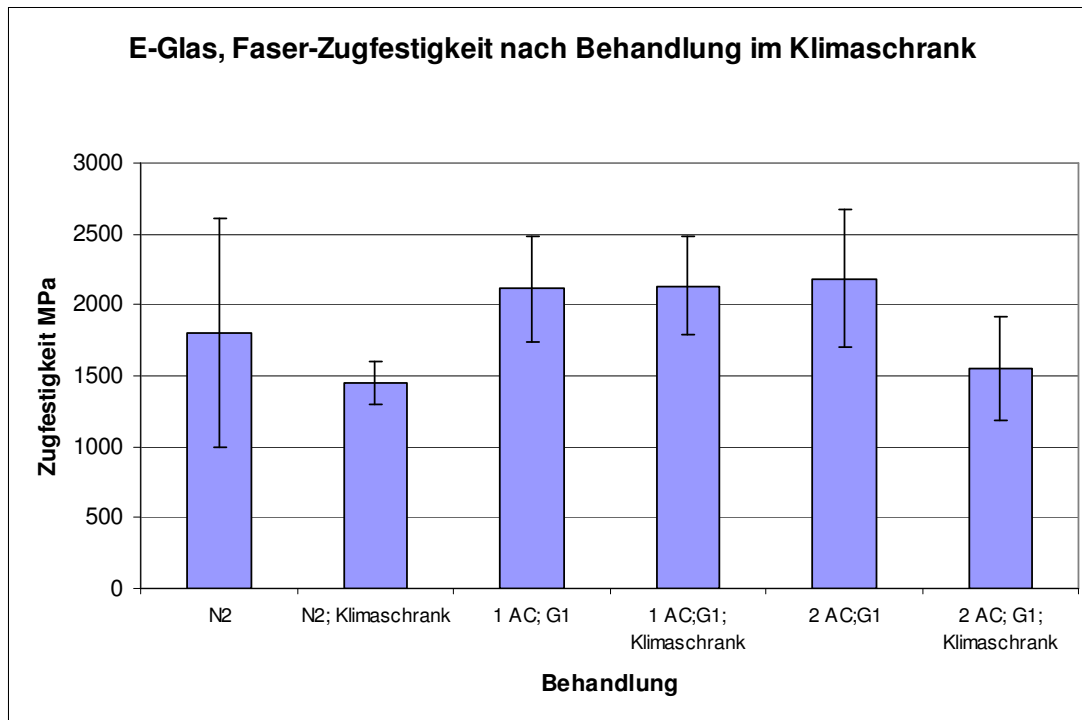


Bild 10: Faserzugfestigkeit nach Bewetterung im Klimaschrank

Bei der Übertragung der beschriebenen Oberflächenmodifikation von Faserglas durch AlCl_3 auf Glassysteme mit höherem Alkalianteil konnte bei **Alkali-Erdalkali-Silikatglas** die Tendenz der Festigkeitszunahme bestätigt werden. Eine erwartete deutliche Steigerung des Effektes durch mögliche stärkere Entalkalisierungsneigung und Inkorporation von Al stellte sich jedoch nicht ein. Während bei E-Glas eine Zugfestigkeitssteigerung um 85 % beobachtet werden konnte, betrug diese bei Alkali-Erdalkali-Silikatglas um 53 % auf einem insgesamt niedrigeren Niveau, das teilweise auch aus einer geringer gewählten Ziehgeschwindigkeit resultierte, Bild 11. Die Annahme, durch langsames Ziehen und damit einer höheren Verweildauer in der Gasatmosphäre die Wirkung deutlicher herausarbeiten zu können, hat sich nicht bestätigen lassen.

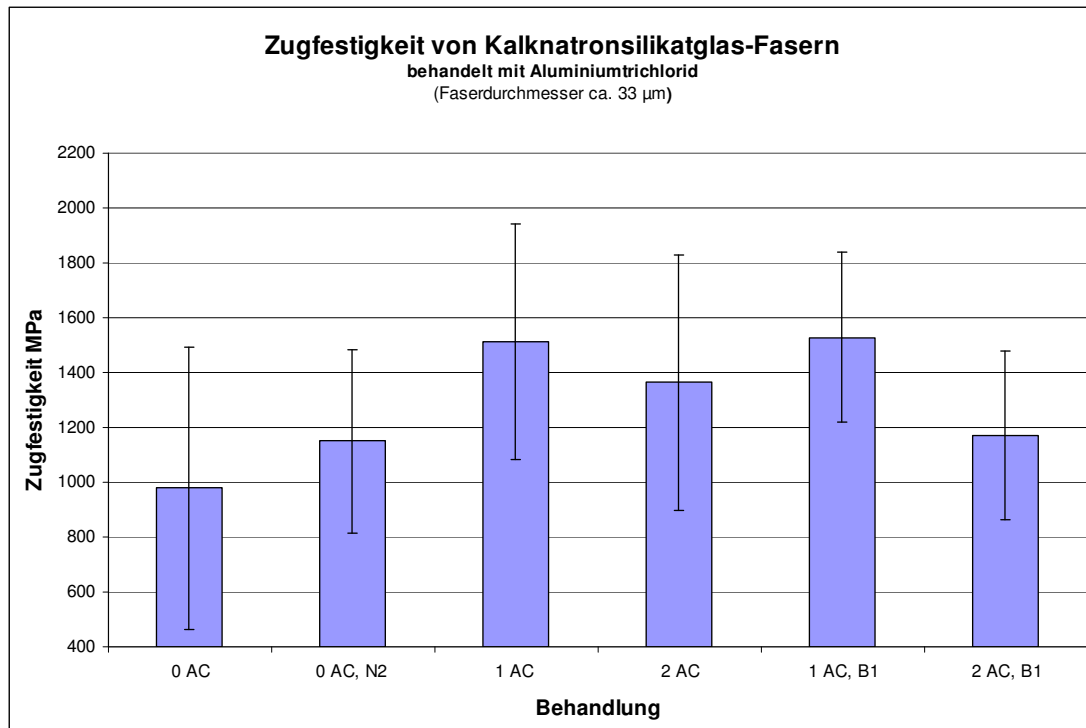


Bild 11: Zugfestigkeitswerte von Kalknatronsilikatglas-Fasern bei AlCl_3 -Behandlung

Wesentlich größere Schwierigkeiten stellten sich bei der Oberflächenbehandlung von **Wasserglas** ein. Der eigentliche Ziehprozess war bei Düsentemperaturen zwischen 750 und 900 °C problemlos möglich. Durch Variation der Ziehgeschwindigkeiten zwischen 60 und 2000 U/min wurden Faserdurchmesser zwischen 22 und 7 µm gewonnen. Sobald jedoch AlCl_3 in höherer Konzentration in die Kammer einströmte, kam es zum Faserabriss. Schon heißes Trägergas allein oder geringe Mengen AlCl_3 riefen deutliche Durchmesserschwankungen hervor.

Wie erwähnt, war es auf Grund der baulichen Vorgaben des AlCl_3 -Reaktors nicht möglich, die Konzentration des Behandlungsgases noch weiter zu reduzieren. So wurde versucht, manuell geringe Mengen körnigen Materials über einer Flamme zu erhitzen und den Dampf dann dem heißen Gasstrom zuzugeben. Auf gleiche Weise wurden die Fasern versuchsweise auch mit Ammoniumsulfat bedampft, einer Methode zur Entalkalisierung der Glasoberfläche. In beiden Fällen ließ sich eine leichte Steigerung der Zugfestigkeit feststellen; auf eine Darstellung der Werte wird aus Gründen der unzureichenden Reproduzierbarkeit verzichtet.

3.4.2.2 Hydrolytische Beständigkeit

Bei allen untersuchten Glassorten war durch die Oberflächenbehandlung mit AlCl_3 eine deutliche Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit festzustellen, wobei sich hier im Gegensatz zur Zugfestigkeit eine Überdosierung nicht negativ bemerkbar machte. Die Veränderung der Oberfläche wird besonders daran deutlich, dass im Eluat neben den leicht beweglichen Ionen auch der Aluminium- wie auch der Siliziumgehalt erkennbar sinkt, was eine Stabilisierung des gesamten Netzwerks dokumentiert. Ein sehr deutliches Beispiel stellt das Kalknatronsilikatglas dar, Bild 12. Die Behandlung von E-Glas zeigt auch eine Verbesserung in der hydrolytischen

Beständigkeit, obwohl es sich hier schon um eine Glassorte mit niedrigem Alkaligehalt und hoher Ausgangsstabilität handelt, Bild 13. Die Werte der Eluatleitfähigkeiten liegen beim Ausgangsmaterial daher etwa um die Hälfte niedriger als bei Kalknatronsilikatglas, der Behandlungserfolg ist allerdings geringer als bei dem alkalireicheren Glas.

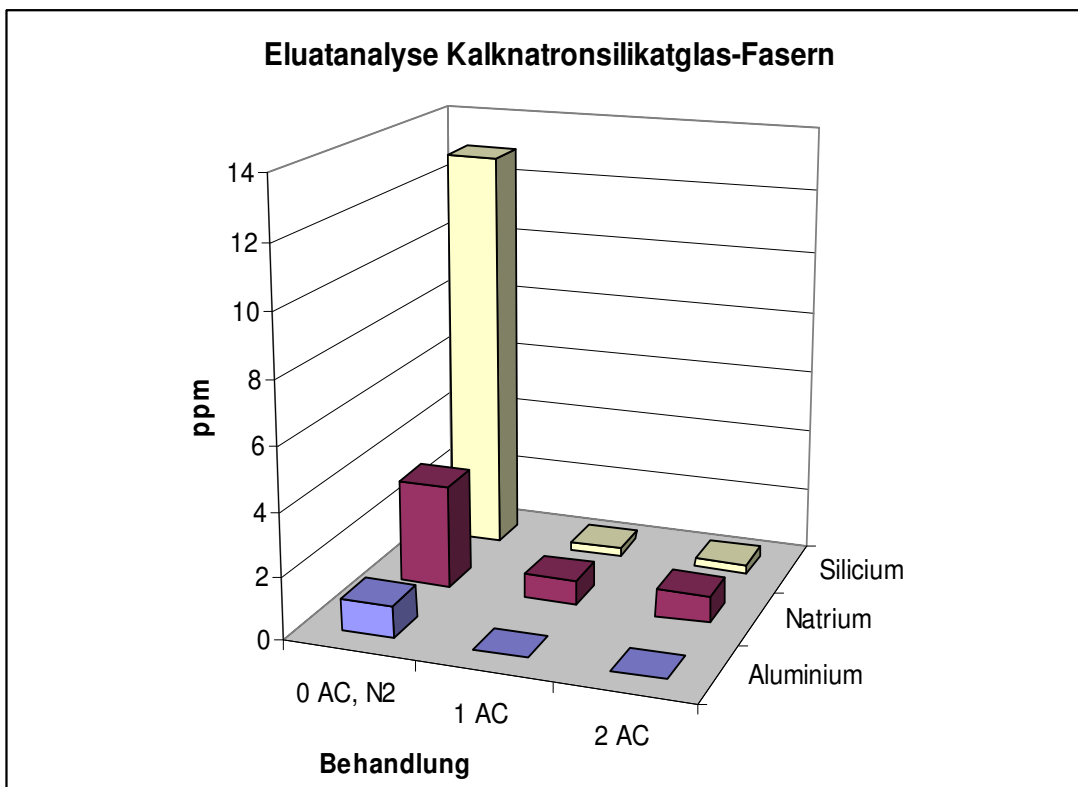
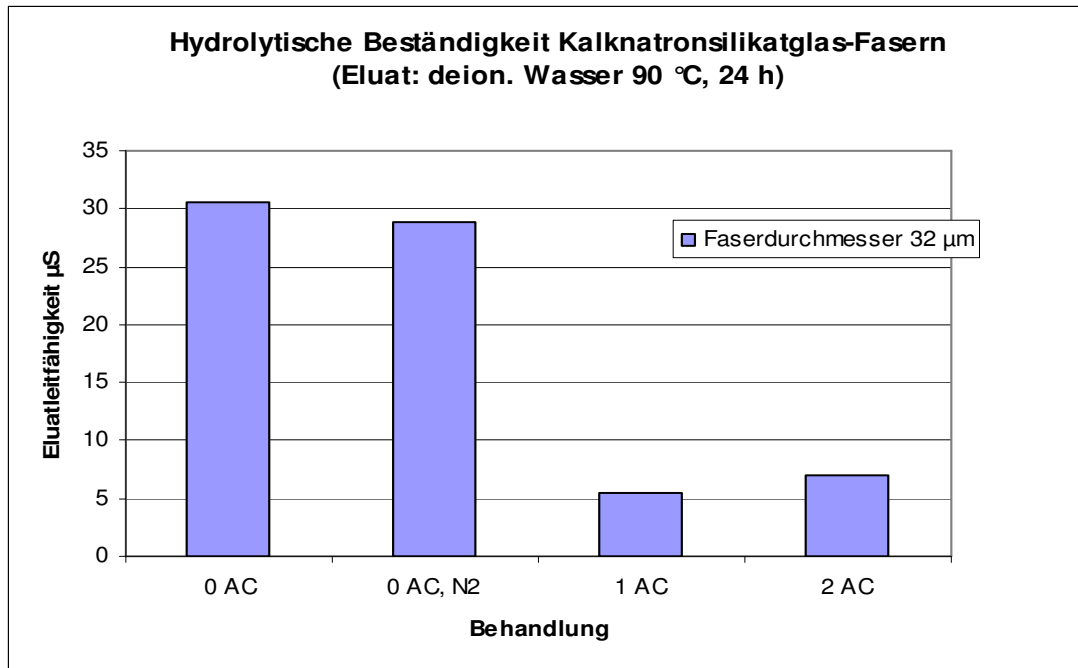


Bild 12: Hydrolytische Beständigkeit und Eluatanalyse von Kalknatronsilikatglas

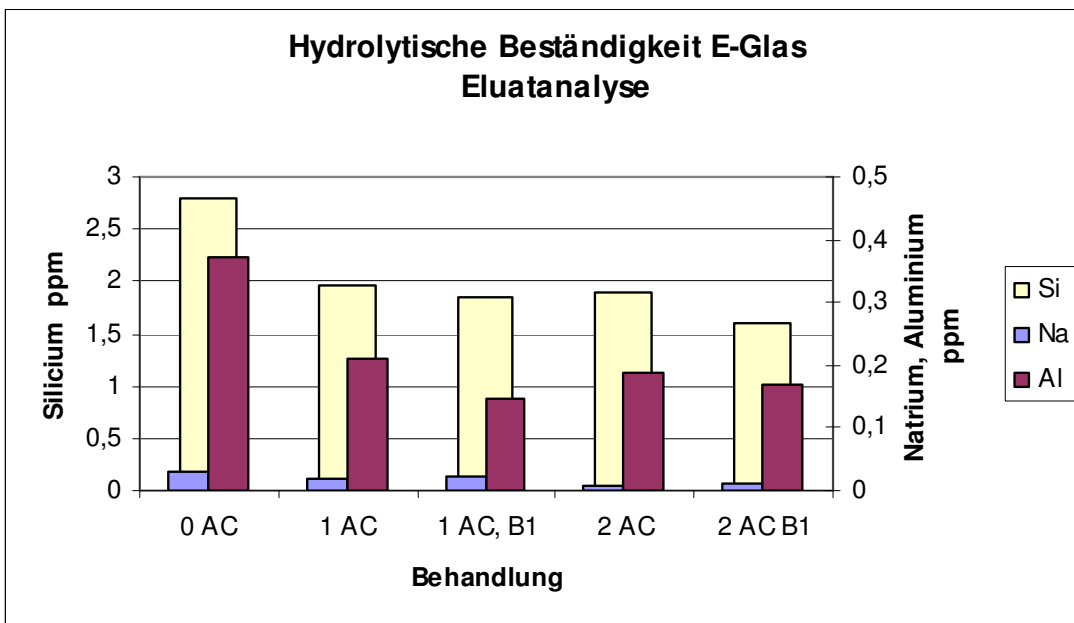
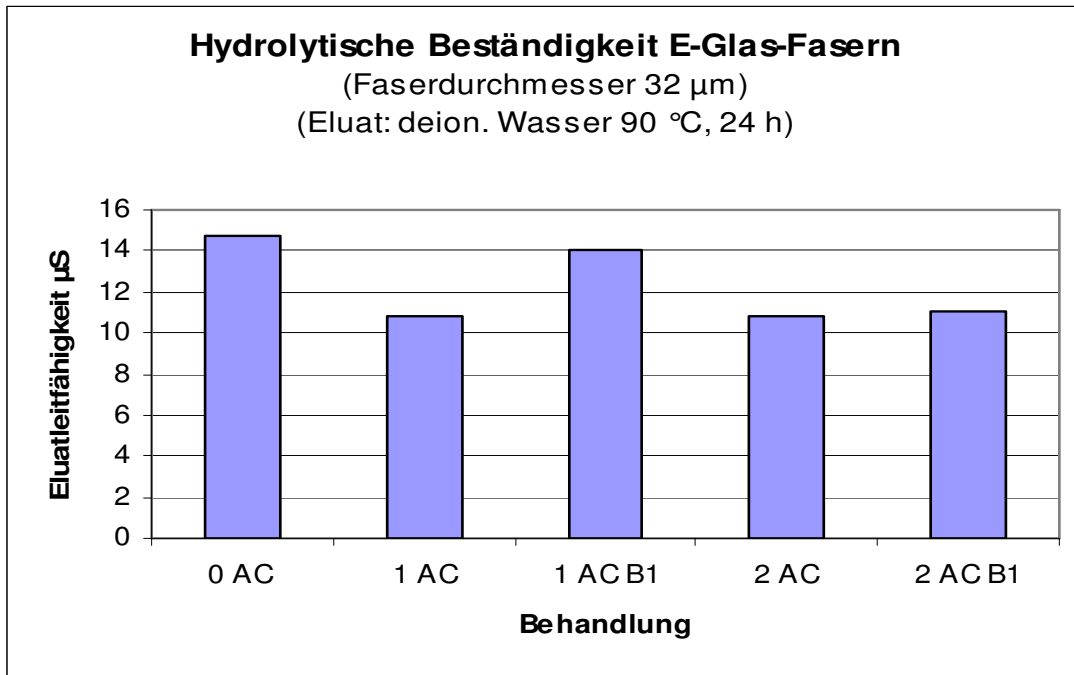


Bild 13: Hydrolytische Beständigkeit und Eluatanalyse von E-Glasfasern

Eine Besonderheit stellt Wasserglas dar auf Grund des sehr instabilen Netzwerkes. Die Fasern konnten nur 10 Minuten in kaltem Wasser gelagert werden, da sonst die gelösten Ionen den Messbereich der Leitfähigkeitssonde überstiegen hätten. Doch auch hier wurde durch die Behandlung mit AlCl_3 eine Verbesserung erreicht, Bild 14. Aus Gründen der schwierigen Ziehbarkeit bei Veränderung der Umgebungsatmosphäre wurden die Versuche mit Wasserglas jedoch bald wieder eingestellt.

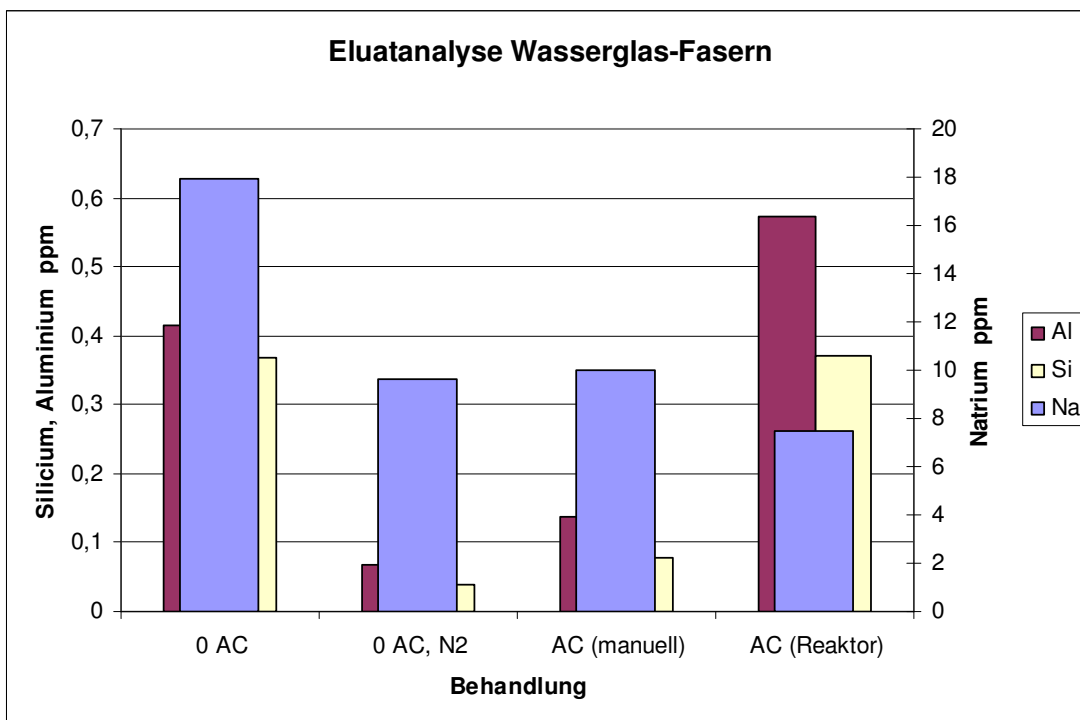
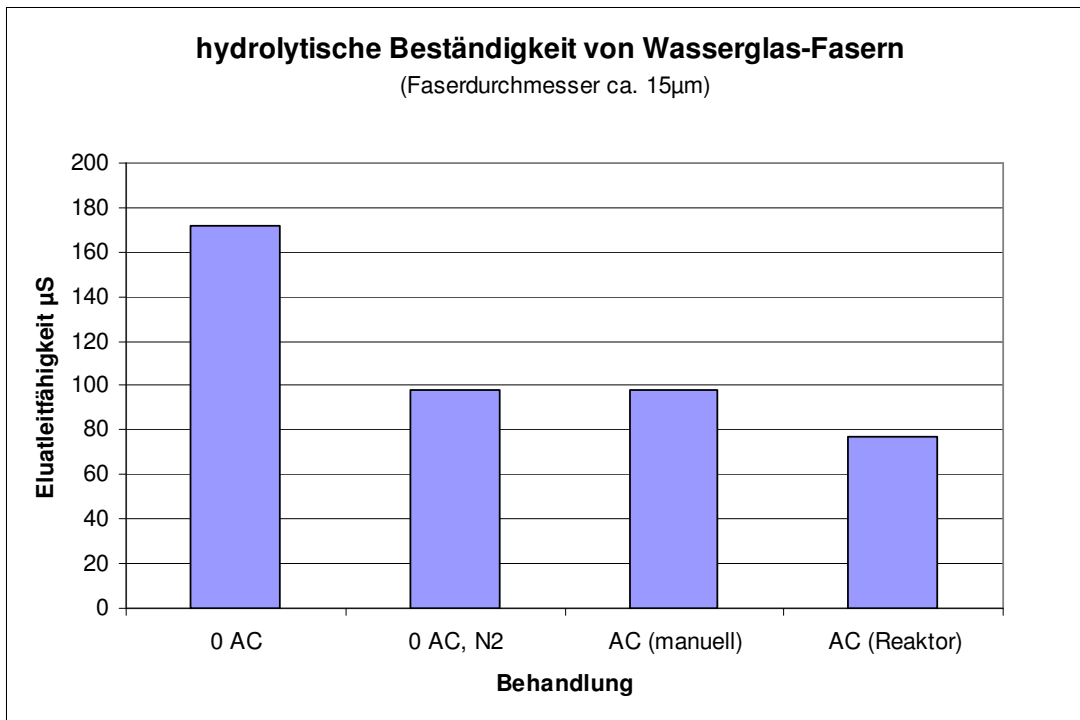


Bild 14: Hydrolytische Beständigkeit und Eluatanalyse von Wasserglas-Fasern

Die Zusammenfassung der Ergebnisse zur chemischen Beständigkeit aller Fasern legen schon hier nahe, dass neue Anwendungsgebiete für eine Glasfaserverstärkung z.B. im Beton oder Porenbeton denkbar werden.

3.4.3 Behandlung mit AlCl_3 im Rohrofen

Die beobachteten Instabilitäten beim Faserziehen in Aluminiumtrichlorid-Atmosphäre die sich speziell bei alkalireichen Gläsern in nicht reproduzierbaren Durchmesser- und großen Festigkeitsschwankungen äußerten, führten in der Folge zu Untersuchungen, bei denen die Oberflächenmodifikation in einem abgekoppelten Behandlungsschritt erfolgen sollte. Schon bei Industrierversuchen in der Röhrenglasherstellung war festgestellt worden, dass das optimale Temperaturfenster schwer einzuhalten war und eine Behandlung in der niedrigviskosen Verformungsphase zu starker Welligkeit des gesamten Produkts und somit zu Ausschuss führte. Bei Laborversuchen unter Wiedererwärmung der Röhren dagegen konnten durchaus erhebliche Verbesserungen der mechanischen und chemischen Eigenschaften erzielt werden [10]. Der Faserziehmaschine wurde daher anstelle der Behandlungskammer ca. 200 mm unterhalb der Ziehdüse ein vertikal angeordneter Rundofen zugefügt, der den fertigen Faden auf Behandlungstemperatur, oberhalb T_g , erwärmen sollte. Der AlCl_3 -Dampf wurde über den Heizschlauch von unten in den Ofen eingeführt. Soweit möglich wurde die Fadeneintrittsöffnung mit einem Stopfen verkleinert, um Kaminwirkung und Temperaturabfall zu minimieren. Einen ähnlichen Aufbau zeigt Bild 17, welches in Kapitel 3.4.4 erläutert wird.

Das Temperaturprofil des verwendeten Nachheizofens in Bild 15 zeigt, dass für Behandlungstemperaturen oberhalb $550\text{ }^\circ\text{C}$ Regeltemperaturen von mindestens $700\text{ }^\circ\text{C}$ erforderlich sind, wenn eine möglichst lange wirksame Strecke durchlaufen werden soll. Um die Verweilzeit in der Nacherhitzung weiter zu erhöhen wurde der Ziehmotor mit einer Untersetzung ausgestattet, die minimale Umdrehungsgeschwindigkeiten bis 20 min^{-1} erlaubte. Dabei stieg die Reaktionsdauer im Rohrofen auf maximal $1,7\text{ sec}$, die Faserdurchmesser bei Kalknatronsilikatglas betragen dann ca. $70\text{ }\mu\text{m}$.

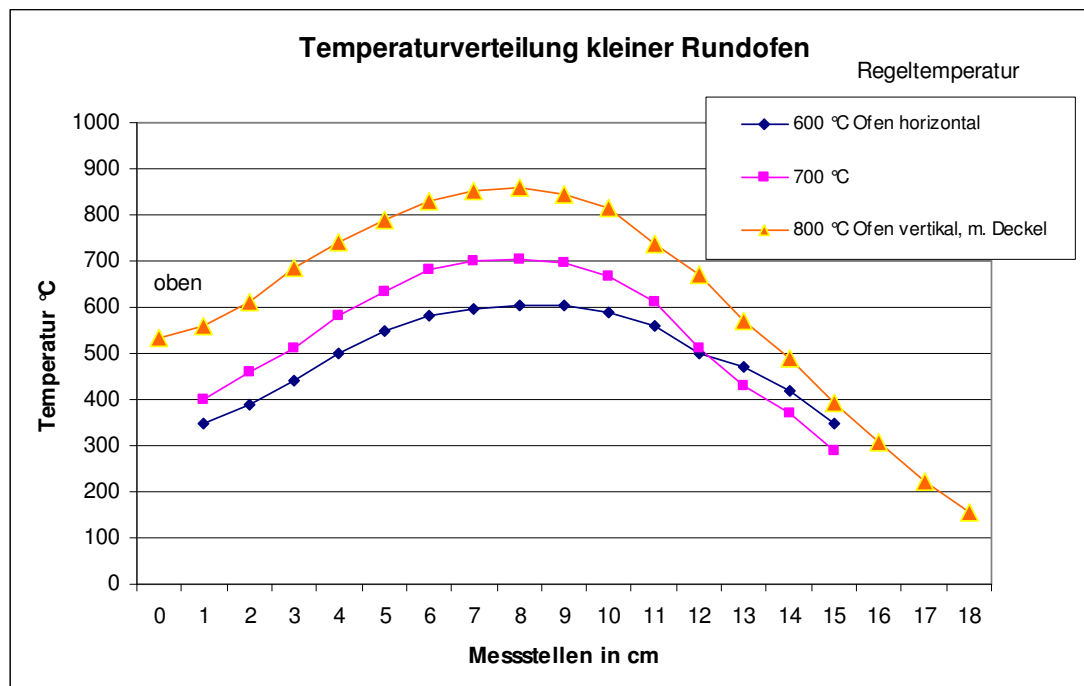


Bild 15: Temperaturverteilung im Rundofen zur Nacherhitzung der Faser

Entgegen den Erwartungen konnte mit dieser nachträglichen Behandlung eine deutliche Verbesserung der Fasern nicht erzielt werden. Die Wiedererwärmung der Oberfläche allein hätte zu Ausheilung von Fehlstellen führen können, zeigte bis zu einer Obergrenze von 850 °C jedoch nur eine leichte Festigkeitssteigerung bei weiterhin recht hoher Standardabweichung (Bild 16)

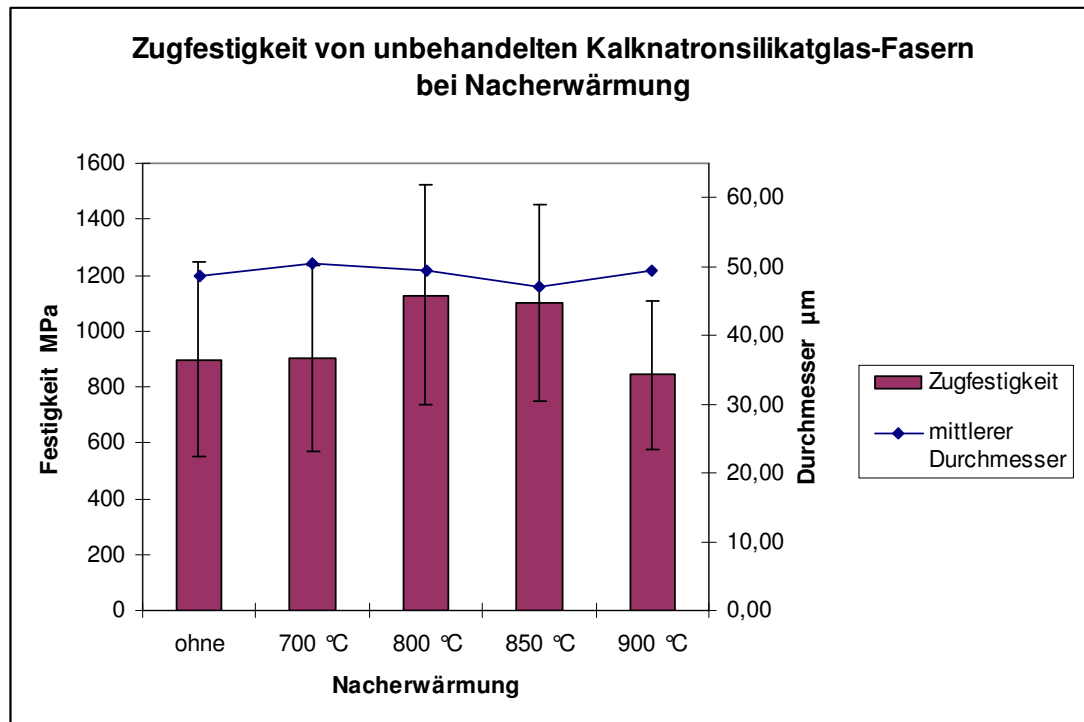


Bild 16: Zugfestigkeit von Kalknatronsilikatglas-Fasern bei nachträglicher Erwärmung

Verschiedene weitere Behandlungsparameter wurden untersucht, die allerdings zu keinem einheitlichen Bild führten. So brachten weder der Austausch von Stickstoff gegen synthetische Luft als (oxidierendes) Trägergas noch unterschiedliche Konzentrationen an $AlCl_3$ wesentliche, reproduzierbare Erfolge; es entstand vielmehr der Eindruck, dass jegliche Nachbehandlung des Fadens eine Störung der Oberfläche hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften darstellt. Die hydrolytische Beständigkeit dagegen erfährt in jedem Fall eine erhebliche Verbesserung, wie schon bei anderen Glassorten festzustellen war, so dass eine Stabilisierung der Faser Oberfläche durch Kontakt mit Al-haltigen Material im heißen Zustand bewiesen ist. Die Ursachen der Festigkeitseinbußen sind noch zu klären.

3.4.4 Behandlung mit Al-haltigen Lösungen und Emulsionen

Probleme bei der Dosierung und Beibehaltung einer konstanten Konzentration des gasförmigen $AlCl_3$ führten zu der Überlegung, den Glasfaden in Kontakt mit Aluminiumträgern in flüssiger Form zu bringen und dann wiederum der Nachheizung zur möglichen Reaktion mit der Oberfläche zuzuführen. Basis bildeten hierbei Erfahrungen am Institut mit einer Lösung aus Aluminiumtrichlorid in Methanol und einer neuen, sehr vielversprechenden Methode mit einer Al-haltigen Emulsion in Öl. Beide Varianten wurden bereits erfolgreich in Industrieversuchen bei der Herstellung

von Behälterglas getestet. Die AlCl_3 -haltige Lösung wird dabei in den heißen Behälter eingedüst oder gespritzt, wo das Lösungsmittel schlagartig verdampft und Aluminiumionen freisetzt. Im anderen Fall geschieht der Kontakt zur Glasoberfläche über ein Formenschmiermittel, das mit Aluminium angereichert ist [11]. Aluminiumseifen der Fettsäuren (Aluminiumstearat) lassen sich sehr gut in Öl emulgieren und zu einer pastösen Masse anrühren, die einem in der Glasindustrie üblicherweise verwendeten Formenschmiermittel nahekommt und gleichzeitig den Vorteil der Aluminiumanreicherung bietet.

Die Aufbringung der mit Aluminium angereicherten Flüssigkeiten erfolgte ähnlich dem Schlichte Auftrag bei Glasfasern. Innerhalb des Ziehprozesses wurde der Faden an einer langsam rotierenden Rolle entlang geführt, die zuvor die entsprechende Flüssigkeit aus einem Bad aufgenommen hatte. Es musste zudem ein Abstreifer installiert werden, der den Auftrag an Schmiermittel möglichst gering halten sollte. Der Faden wurde dann wiederum durch den Rohrofen geführt, um die Reaktion mit der Glasoberfläche zu erreichen und die Lösungs- und Dispergiermittel zu verbrennen. Bild 17 zeigt den Versuchsaufbau.

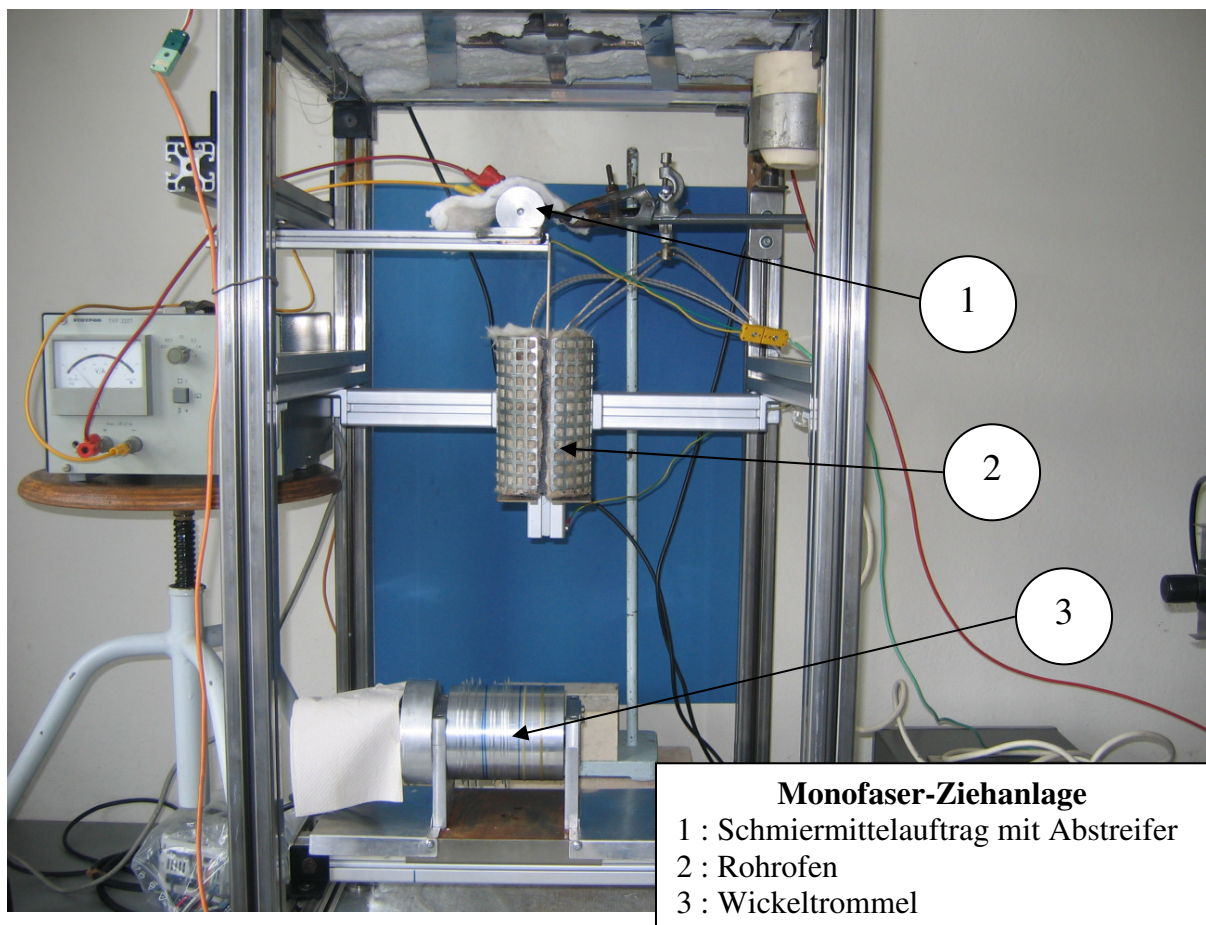


Bild 17: Auftrag von flüssigen Aluminium-Trägern und Nacherhitzung

Einen Behandlungserfolg zeigt auch hier wieder die Untersuchung der hydrolytischen Beständigkeit (Bild 18). Die Eluatleitfähigkeit als Maß für die vom Wasser aus der Glasoberfläche gelösten Ionen kann durch den Al-Kontakt auf 25 % des Ausgangswertes der unbehandelten Faser sinken, während Öl alleine keine Wirkung hat. Die partielle Verbesserung durch reinen Temperaturdurchlauf kann in einer umstrukturierten Oberfläche mit veränderten Grenzflächenenergien gesehen werden.

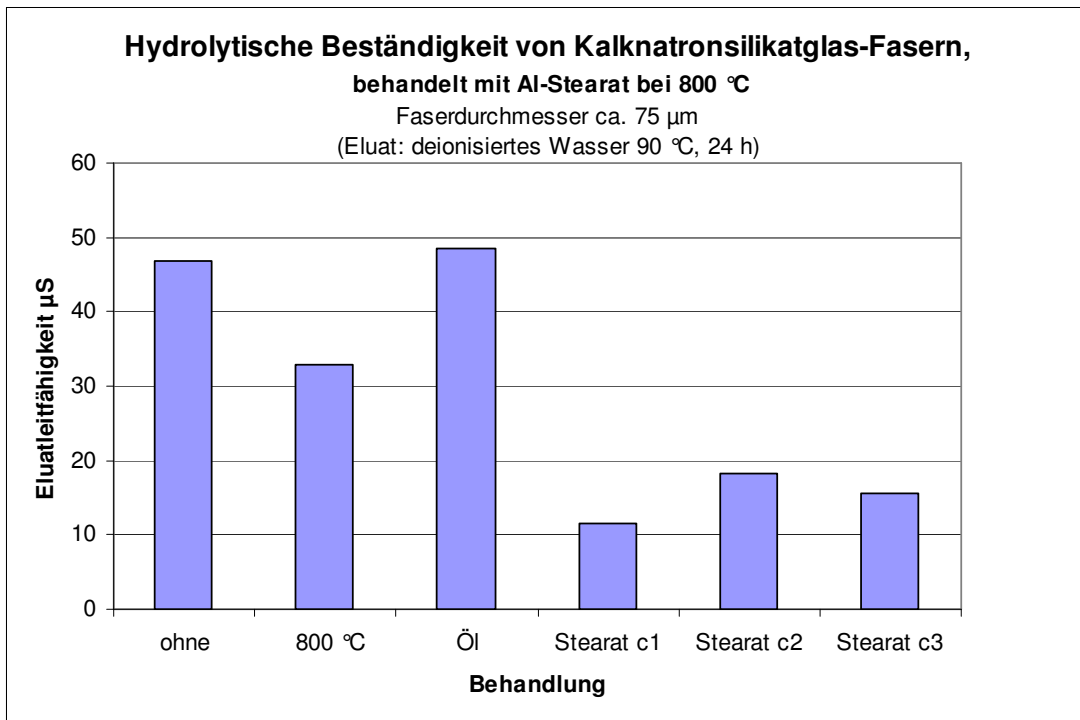


Bild 18: Hydrolytische Beständigkeit von Kalknatronsilikatglas-Fasern nach Behandlung mit Aluminiumstearat

Die Zugfestigkeitsuntersuchungen der so gewonnenen Fasern ergaben wiederum keine Verbesserung. Eine Steigerung der Temperatur im Rohrofen senkte stattdessen das Festigkeitsniveau deutlich. Ursache kann somit nicht die ungenügende Nacherwärmung sein, wie zunächst vermutet. Beobachtungen bei den Versuchen deuteten das komplexe Zusammenspiel von Dosierung des Stearat-Öl-Gemisches, Ausbrand des Öls und Reaktionsdauer an. So äußerten sich beispielsweise Instabilitäten in einer lokalen Überhitzung mit Faserabriss oder auch Verdickungen. Verkockte Reste des Trägermaterials schädigen die Faseroberfläche ebenso, wie Aufnahmen im Mikroskop zeigen. (Bild19)

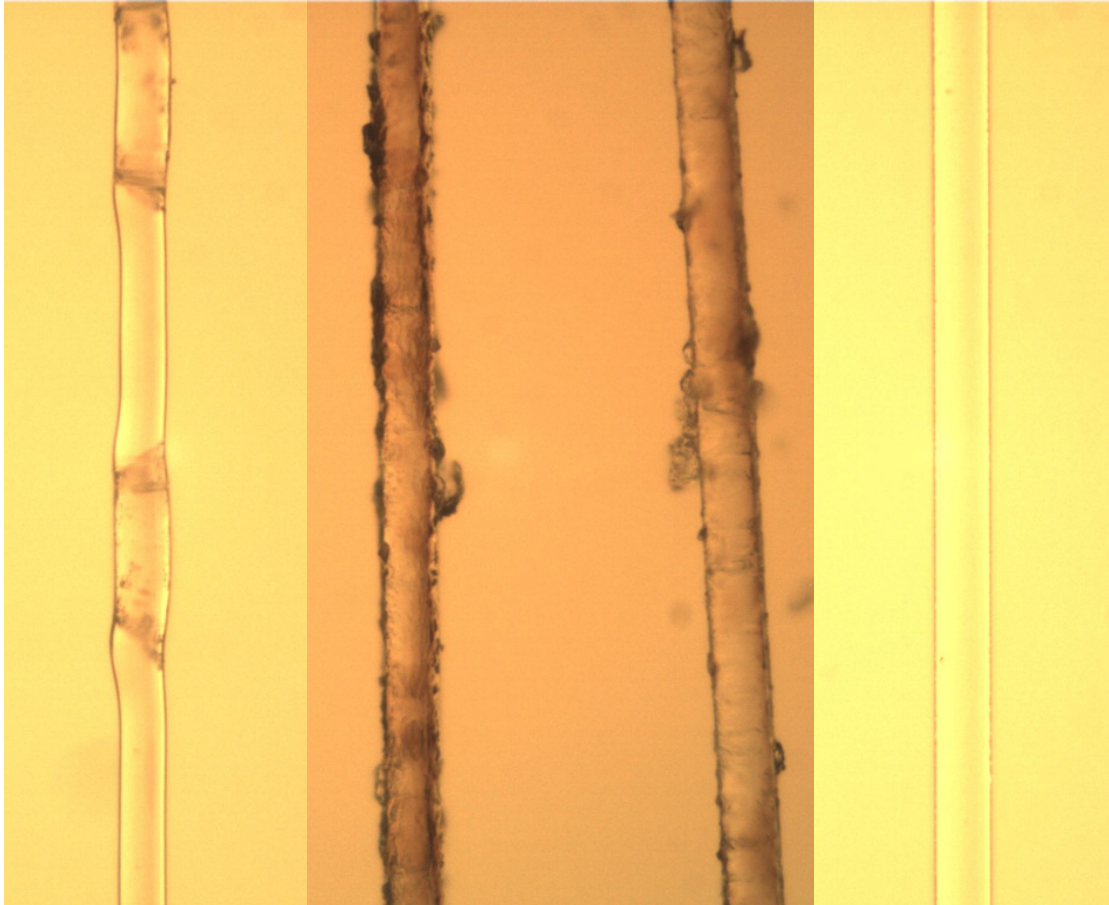


Bild 19: Fehlerhafte und optimale (re.) Oberflächen mit Al-Stearat behandelte Glasfasern

3.5 Fasern aus Reststoffschmelzen

Als Fazit der bisherigen Untersuchungen muss konstatiert werden, dass eine nachträgliche Manipulation an der Faseroberfläche mit verfahrenstechnischen Problemen verbunden ist, besonders im Hinblick auf das Ziel zur Steigerung der Zugfestigkeit durch eine Veredelung mit Aluminiumzusatz. Eine Alternative, die Verwendung von Gläsern mit bereits hohen Aluminiumgehalten in der chemischen Zusammensetzung, sollte vermieden werden, da diese in der Regel mit dem Einsatz teurer Rohstoffe und einem hohen Energieeinsatz bei der Schmelze verbunden ist. Eine Ausnahme bilden Gläser aus Reststoffschmelzen, die daher in abschließenden Versuchen zu Fasern versponnen werden und untersucht werden sollten. In einem umfangreichen Forschungsprojekt [5] waren diese Gläser am Institut analysiert worden und konnten schließlich in eine Fertigung von Walzglas-Produkten einfließen. Sie zeichnen sich durch folgende Besonderheiten aus:

hohe Aluminium- und Calciumoxidgehalte bei niedrigem Alkalianteil, sowie beträchtlichen Gehalt an Fe_2O_3 und MnO . Sie erfordern daher eine sehr hohe Schmelz- und Verarbeitungstemperatur, neigen zu starker Kristallisation und weisen eine braune bis schwarze Färbung auf. Zum Faserziehen wurden Scherben eines vorhandenen Walzproduktes verwendet (s. Tabelle 1: „Schwarzglas“).

Die Viskositätskurve konnte nicht komplett ermittelt werden, da die hohe Kristallisationsneigung sowohl die Messung des Einsinkpunktes erschwert, als auch die Messung der Fadenverlängerung (Littleton: $\log \eta$ 6,6 Pas) unmöglich macht.

Skizziert man die ermittelten Werte für das Schwarzglas im Viskositäts-Diagramm (Bild 2) wird deutlich, dass im vorliegenden Fall der Viskositätsverlauf sich nicht wesentlich von E-Glas unterscheidet. Auch scheint das Glas nicht extrem kurz zu sein, so dass von einem komfortablen Verarbeitungsbereich ausgegangen werden kann. Als Einschränkung ist die Kristallisationsneigung zu betrachten; somit sollte die Schmelztemperatur deutlich über der Liquidustemperatur (berechnet aus der Zusammensetzung: T_L 1214 °C) liegen.

Da sich zwischen der Regeltemperatur des Ofens und den daraus resultierenden Temperaturen am Platintiegel und der Düse eine erhebliche Differenz ergibt, wurde an der Bodenplatte noch einmal die Isolation verstärkt und für die Ziehversuche Reglertemperaturen um 1500 °C gewählt. Bild 20 zeigt an Hand eines Versuchsprotokolls, dass sich vergleichsweise geringe Veränderungen der Regeltemperatur direkt in einer um ca. 80 °C niedrigeren Tiegeltemperatur widerspiegeln, die dann zur Düse hin um weitere 200 °C fällt.

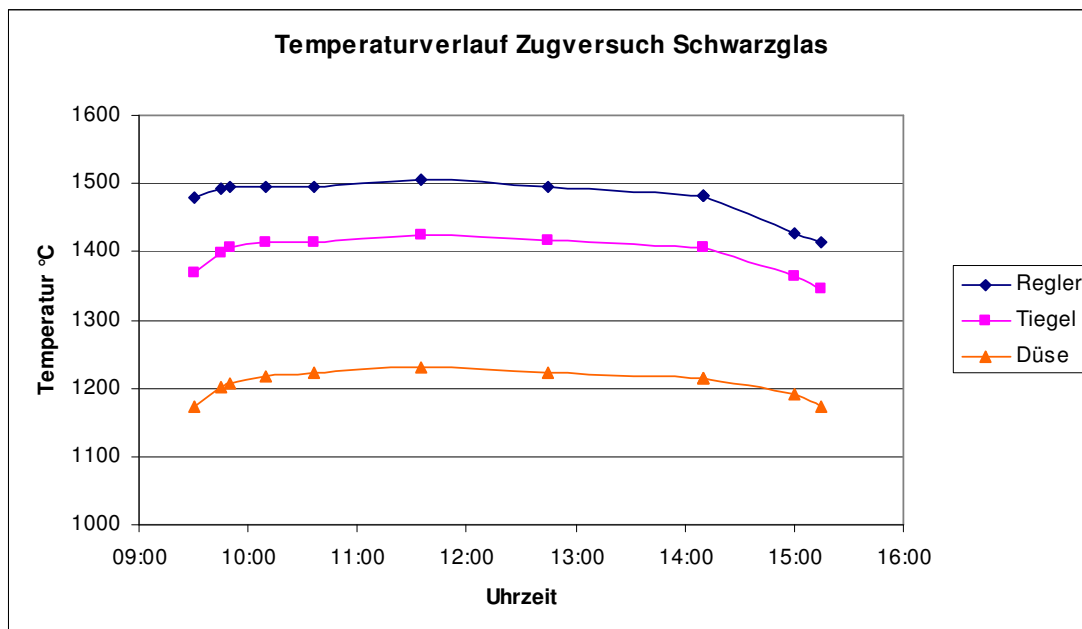


Bild 20: Temperaturverlauf bei einem Zugversuch mit Reststoffglas

Zunächst ist festzustellen, dass ein Faserziehen aus dem verwendeten Reststoffglas möglich ist. Bei Ziehgeschwindigkeiten von 100 bis 500 U/min wurden Durchmesser zwischen 50 und 20 µm erhalten. Die Fasern sind jedoch unter diesen Bedingungen noch nicht frei von Kristalliten, Bild 21, was sich damit auch in sehr niedrigen mittleren Zugfestigkeitswerten zwischen 600 und 800 MPa äußert. Die Werte der Eluatleitfähigkeit nach einer 24-stündigen Auslaugung in deionisiertem, 90 °C heißem Wasser bewegen sich um 20 µS/cm. Verglichen mit den zuvor untersuchten Glassystemen liegen sie damit zwischen unbehandeltem E-Glas und Kalk-Natron-Silikatglas.

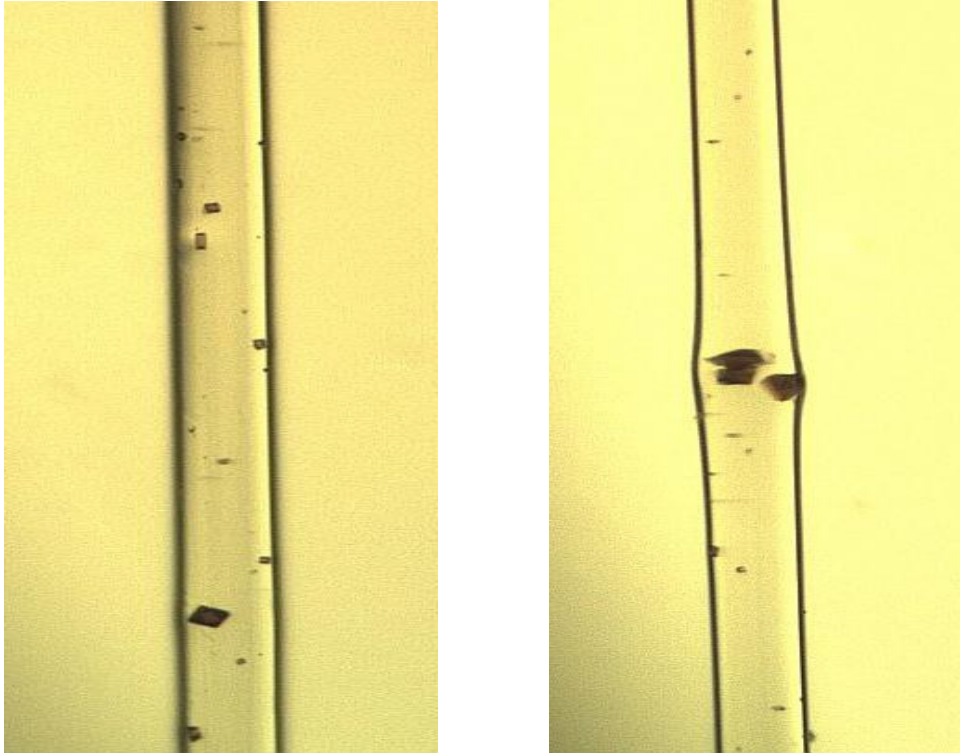


Bild 21: Fasern aus Reststoffgläsern mit eingeschlossenen Kristallen

Die Experimente müssen dahingehend komplettiert werden, dass durch eine weitere Temperatursteigerung die noch vorhandenen Kristalle wieder aufgelöst werden, um einwandfreie Fasern mit besseren mechanischen Eigenschaften zu erhalten.

3.6 Online-Messung des Faserdurchmessers

Die Stabilisierung des Ziehprozesses ist ein wichtiges Kriterium bei der Herstellung von Glasfasern zur Erzeugung von Produkten mit hochwertigen, reproduzierbaren Eigenschaften. Dabei kommt unter anderem der Konstanzhaltung des Faserdurchmessers besondere Bedeutung zu, der die Basis für alle relevanten Merkmale darstellt. Insbesondere bei schwankenden chemischen Zusammensetzungen, wie sie bei der Verwendung von mineralischen Reststoffen nicht auszuschließen sind, wie auch bei thermischen Inhomogenitäten, sind nicht tolerierbare Faserdickenschwankungen bis zum Faserabriss die Folge. Die Idee bestand nun darin, durch eine Online Dickenmessung mit einer Rückkopplung auf die Ziehgeschwindigkeit diese Schwankungen in der Auswirkung auf die Faserdicke zu stabilisieren.

Im Rahmen des vorliegenden Projektes wurde ein Gerät als Online-Messverfahren entwickelt [12], das während des Ziehprozesses den Faserdurchmesser ermittelt und über die rückgekoppelte Steuerung der Ziehmaschine in der Lage ist, Abweichungen auszugleichen. Bei den Versuchen zur Oberflächenveredelung hatte sich gezeigt, dass bereits eine Veränderung der Umgebungsatmosphäre sich deutlich in einer Abtrift des Durchmessers bemerkbar macht.

Die Messung erfolgt berührungslos auf optischem Wege und lehnt sich an ein in [8] beschriebenes Verfahren zur Faserabrissdetektion an. Auf die frisch gezogene Faser wird ein Laser gerichtet, das entstehende Beugungsbild liefert ein periodisches

Intensitätsprofil, welches bei geeigneter Auswertung eine Rückrechnung auf den Faserdurchmesser erlaubt. Als Strahlquelle wurde ein HeNe – Laser und für die Registrierung des Intensitätsprofils ein Zeilensensor mit eigenem Controller gewählt. Bild 22 zeigt schematisch die Anordnung einer derartigen Faserdickenregelung; Bild 23 ermöglicht einen Einblick in den Sensor. Mit den äußeren Abmessungen von 335x135x90 mm ist das Gerät leicht in den Fadenverlauf integrierbar, bei industriellen Faserbündeln müsste zur Messung eine Faser ausgelenkt werden. An der Monofaserziehanlage musste das Messgerät gegen die vom Ofen emittierte Wärmestrahlung abgeschirmt werden; die Positionierung des Fadens im Laserstrahl erfolgte über die Verschiebung des gesamten Gerätes auf einem feinregulierbaren Kreuztisch.

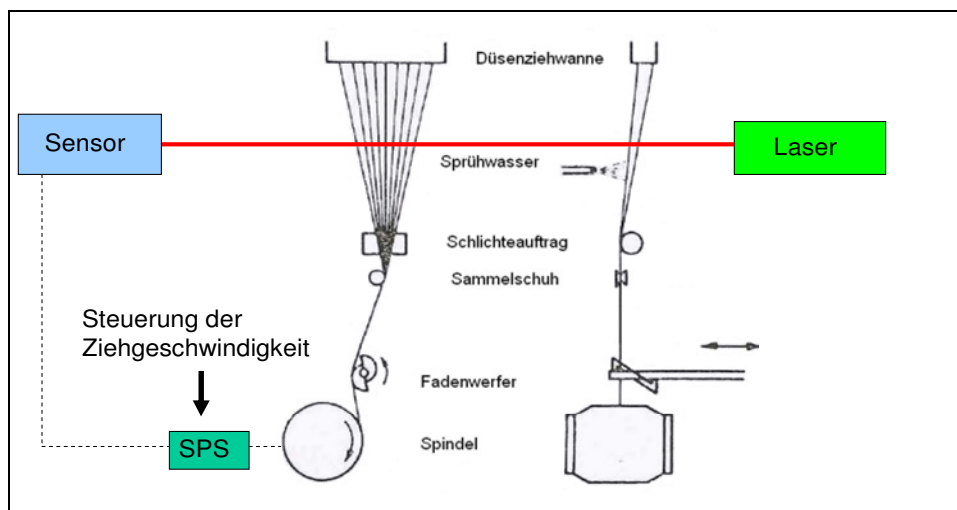


Bild 22: Schema der Online-Faserdickenmessung

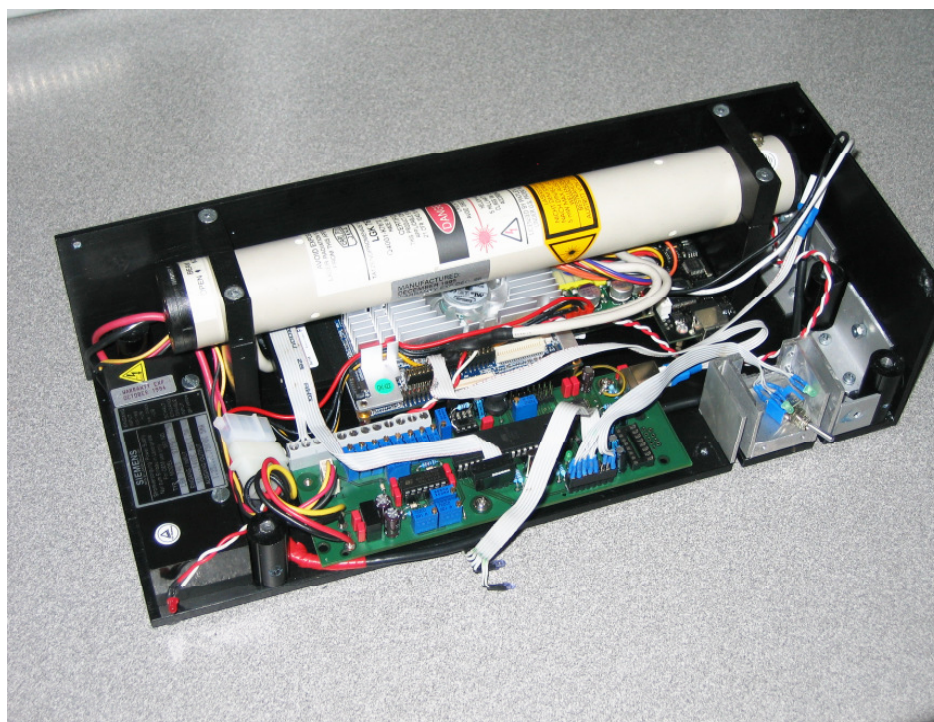


Bild 23: Faserdickenmessgerät mittels Laser

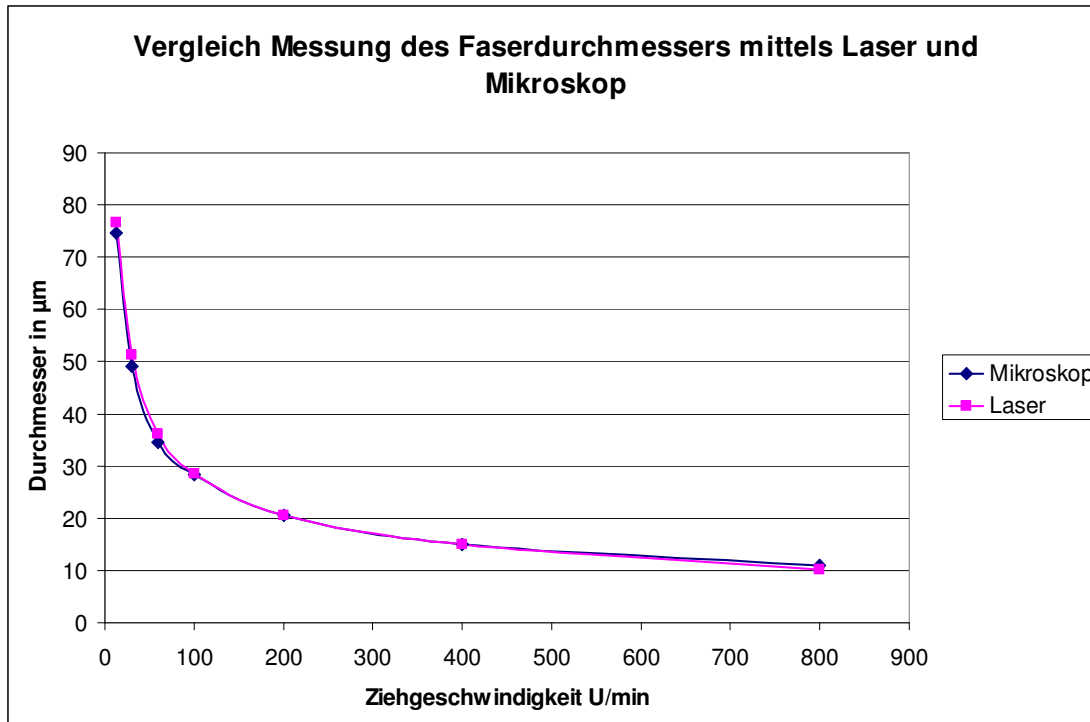


Bild 24: Vergleich der Messmethoden zur Faserdickenbestimmung

Die Überprüfung der Faserdurchmesser, bestimmt mittels Laser oder über die nachfolgende Aufnahme im Mikroskop, zeigt eine sehr gute Übereinstimmung, Bild 24.

4 Fazit

Das Vorhaben hatte zum Ziel, durch den Aufbau einer Monofaser-Ziehanlage für Glasfasern mit der Möglichkeit der Online-Oberflächenbehandlung die Einflussparameter zu studieren und durch geeignete Maßnahmen die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Fasern zu verbessern.

Es konnte gezeigt werden, dass auch Gläser mit außergewöhnlichen Zusammensetzungen und Verarbeitungseigenschaften, wie Wasserglas oder Gläser aus Reststoffen, sich zu Endlosfasern verspinnen lassen. Die Veredelung der Glasoberfläche mit Aluminium-haltigen Verbindungen ist sowohl im noch heißen Zustand an der Ziehzwiebel über eine Dampfphase möglich, als auch an der gerade erkalteten Faser durch flüssige oder dampfförmige Verbindungen und eine nachträgliche Erwärmung auf Reaktionstemperatur. Die Behandlungserfolge wurden über die Wasserbeständigkeit der Fasern und ihre Zugfestigkeit bewertet.

In jedem Fall konnte eine deutliche Verbesserung der hydrolytischen Beständigkeit erreicht werden, was einen Ersatz chemisch hochwertiger Gläser (E-Glas) durch billigeres Kalknatronsilikatglas mit entsprechender Nachbehandlung in Aussicht stellt. Neben Einsparmöglichkeiten bei den Rohstoffen ergeben sich Vorteile durch eine Senkung der Schmelztemperatur.

Darüber hinaus sind erweiterte Einsatzmöglichkeiten der veredelten Gläser zu erkennen. Interessant erscheinen auch die Möglichkeiten, in den vorhandenen Produktionen durch verfahrenstechnische Erkenntnisse (Grenzflächenspannung,

Ziehgeschwindigkeit - E Modul, Online Dickenmessung) die Qualitäten und damit Einsatzgebiete der Glasfasern zu vergrößern.

Kritischer zu bewerten ist die Oberflächenbehandlung hinsichtlich der erwarteten Festigkeitssteigerung. Bei E-Glas konnte die stärkste Zunahme der Zugfestigkeit festgestellt werden, während andere Glassorten eher geringe Verbesserungen aufwiesen. Es ist anzunehmen, dass hier noch großes Verbesserungspotential im Prozess vorhanden ist. Zum einen müsste die Dosierung der Aluminiumträger verbessert werden. Bei Zugabe von AlCl_3 über die Dampfphase sollte an einer gleichmäßigen Feststoffaufgabe und Verminderung der Dosis gearbeitet werden, was ein neues Konzept der Dampferzeugung bedingt. Eine Vergrößerung des Reaktionsraumes und Möglichkeiten zu seiner Beheizung könnten hier ebenfalls helfen. Bei Einsatz im industriellen Maßstab käme noch der Absaugung und Abscheidung des chlorhaltigen Gases Bedeutung zu.

Eine nachträgliche Behandlung der Faser mit einem zähflüssigen Medium und einem Abstreifer zur Mengengrenzung scheint problematisch hinsichtlich der Verletzungsgefahr der Oberfläche. Eine besondere Schwierigkeit stellt dabei die Verbrennung des Emulgators (Öl) dar, die bei unvollständiger Reaktion Rückstände auf der Oberfläche belässt oder zu lokaler Entzündung mit Überhitzung und Faserabriss führen kann. Hier sind weitere Versuche mit einer Nacherhitzung über eine wesentlich längere Strecke geplant.

Aus den bisher erarbeiteten Ergebnissen lassen sich somit folgende Perspektiven gegenüber dem bisherigen Stand der Technik ableiten:

Durch eine Stabilisierung und Optimierung der Produktionsbedingungen (Online Faserdickenmessung mit Rückkopplung auf die Ziehmaschine, Beeinflussung der Atmosphäre im Ziehprozess) sind Eigenschaftsoptimierungen innerhalb der bisherigen Produktion möglich, wobei gleichzeitig Produktivitätssteigerungen (Minimierung der Faserabrissproblematik) resultieren.

Die erreichten Eigenschaftsverbesserungen lassen es möglich erscheinen, bisher verwendete teure Glaszusammensetzungen durch preiswertere Gläser mit modifizierten Oberflächen zu ersetzen bei gleichen oder sogar verbesserten Eigenschaften. Die Eigenschaftsoptimierung der Fasern hinsichtlich einer Festigkeitssteigerung kann z. B. dazu führen, die Vergrößerung der Rotorflügel von Windkraftanlagen zu realisieren. Damit ergeben sich deutliche Kostensenkungen für die Windenergie, was einen beschleunigten Durchbruch dieser regenerativen Energieerzeugung zur Folge haben wird.

Schließlich können offenbar solche Eigenschaften erzeugt werden, die völlig neue Anwendungen ermöglichen mit erheblichen ökologischen und ökonomischen Konsequenzen. So wird derzeit am Institut ein Forschungsprojekt zum Einsatz von Glasfasern in Porenbeton vorbereitet, was weitere Informationen zu den erforderlichen chemischen Eigenschaften erwarten lässt. Bei ersten Versuchen wurden in der Monofaseranlage hergestellte Glasfasern in eine Porenbeton-Treibversuchsmischung eingebettet und bei 191 °C und 10 bar für 8 Stunden im Autoklaven ausgehärtet. Mikroskopische Untersuchungen ergaben, dass unbehandelte Kalknatronsilikatglasfasern sich bei der Dampfhärtung des Porenbeton vollständig auflösen. Mit AlCl_3 oberflächenbehandelte Fasern dagegen blieben im gleichen Verfahren unversehrt, was die außerordentliche chemische Resistenz der veredelten Fasern einmal mehr unter Beweis stellt. Bild 25 zeigt hierzu Aufnahmen

aus dem Rasterelektronenmikroskop. Damit eröffnet sich ein enormes Potenzial, den im Baustoffbereich auf Grund seines niedrigen spezifischen Gewichts vielseitig verwendeten Werkstoffs mit Glasfasern zu bewehren und damit seine Festigkeit deutlich zu steigern.

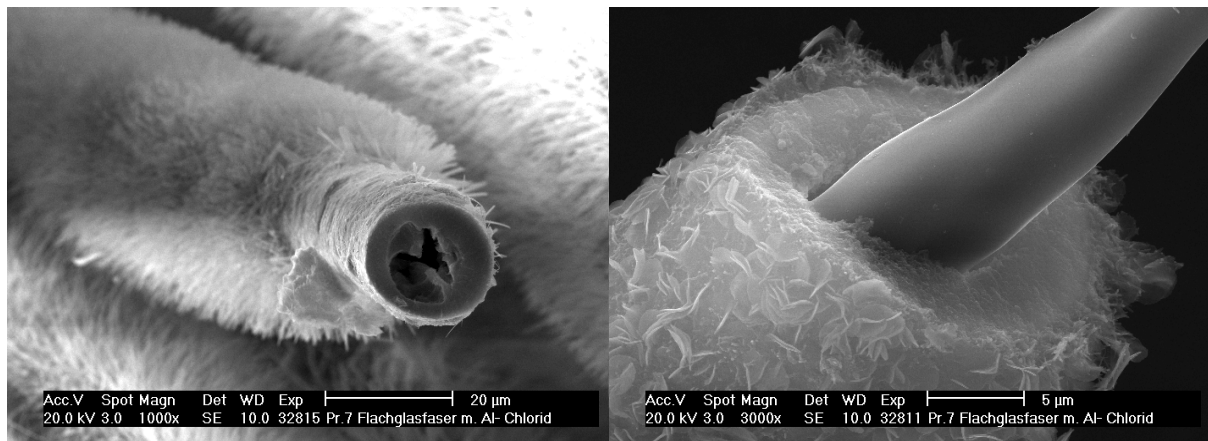
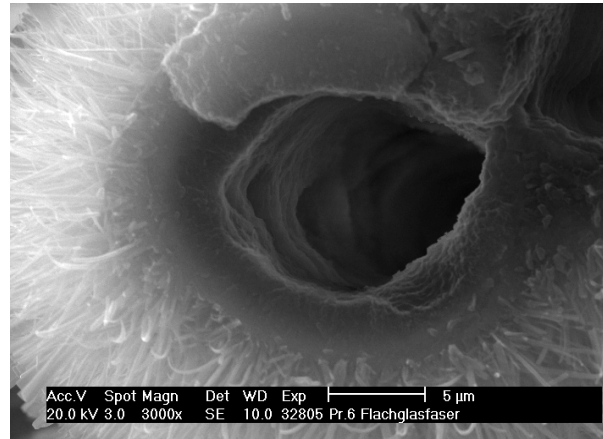


Bild 25 : Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Glasfasern in Porenbeton; oben: unbehandeltes Glas; unten: oberflächenbehandeltes Glas

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in Form eines Posters auf der 83. Glastechnischen Tagung in Amberg im Mai 2009 [13] vorgestellt. Eine weitere Präsentation ist zur 84. Glastechnischen Tagung und 10th ESG Conference, 30.05. – 02.06.2010, in Magdeburg vorgesehen, sowie zur internationalen Fachmesse glasstec 28.09. – 01.10.2010 in Düsseldorf.

Literaturverzeichnis:

- [1] PCT / EP 2004 / 04642 Alkalihaltige Gläser mit modifizierten Glasoberflächen und Verfahren zu ihrer Herstellung
- [2] Hessenkemper, H.: Highly resistant fibre glass (HR-glass), SAB-Forschungsvorhaben, Projektnummer 10880/1685, 09/2005 – 12/2007
- [3] Johns Manville Sales GmbH, Werner-Schuller-Strasse 1, 97877 Wertheim
- [4] PQ Potters GmbH, Am Wachtelberg 8a, 04808 Wurzen
- [5] Höhne, D. et al.: Herstellung von Glaserzeugnissen aus industriellen Reststoffen. Freiburger Forschungshefte (Herausgegeben vom Rektor der TU Bergakademie Freiberg) A889 Silikattechnik. Freiberg 2005.
- [6] Stehle, M., Brückner, R.: Massenstrom, Ziehgeschwindigkeitsverteilung beim Glasfaserziehvorgang. Glastechn. Ber. 50 (1979) Nr.12, S. 307 – 318
- [7] Pähler, G., Brückner, R.: Festigkeit von Glasfasern als Funktion der Herstellungsparameter. Glastechn. Ber. 54 (1981) Nr.3, S. 52 – 64
- [8] Brückner, R, Pähler, G., Stockhorst, H.: Heißbruchmechanismen im Grenzbereich des Glasfaserziehvorganges. Glastechn. Ber. 54 (1981) Nr.3, S. 65 – 73
- [9] Tira GmbH, Eisfelder Straße 23/25, 96528 Schalkau
- [10] Hessenkemper, H., Nadolny, A.: Untersuchungen zur Übertragbarkeit einer Technologie für die Oberflächenmodifikation von Gläsern auf den Prozess der Röhrglas-Herstellung. BMBF Forschungsvorhaben 03I0314B, 01.01.2005 – 30.06.2006
- [11] Patentanmeldung 10 2009 031 267.6: Schmiermittel für heiße Glasprozesse und Verwendung des Schmiermittels zur Oberflächenveredelung von Glas.
- [12] Berg, Sania: Entwicklung eines Online Faserdicken Messgerätes. TU Bergakademie Freiberg, Institut Keramik, Glas- und Baustofftechnik, Lehrstuhl Glas und Emailtechnik. Personal Communications
- [13] Hessenkemper, H. et. al.: Grundlagenuntersuchungen zur Oberflächenbehandlung von Glasfasern an einer Monofaseranlage. Posterbeitrag zur 83. Glastechnischen Tagung der Deutschen Glastechnischen Gesellschaft e.V., Amberg 18. – 20. Mai 2009