

**Rohstoffabhängige Untersuchungen
an aufschmelzenden Gemengen
für Natrium-(Boro)-Alumosilicat-Gläser**

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des Doktorgrades
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

Anja Christmann

aus Kaiserslautern

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

04.06.2018

Vorsitzende der Promotionskommision: Prof. Dr. Ursula Fittschen
Hauptberichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Joachim Deubener
Mitberichterstatter: Prof. Dr. Reinhardt Conradt

„In 20 Jahren wirst Du Dich mehr ärgern über die Dinge, die Du nicht getan hast, als über die, die Du getan hast. Also wirf die Leinen und segle fort aus Deinem sicheren Hafen. Fange den Wind in Deinen Segeln. Forsch. Träume. Entdecke.“ (Mark Twain)

- YOLO -

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der rohstoffabhängigen Reaktionskinetik, um schnell aufschmelzende Glas-Gemenge identifizieren zu können. Untersucht wurden verschiedene Modellgläser des Natrium-Boro-Alumosilicat-Systems (NABS), die sowohl hinsichtlich des Al_2O_3 -Gehalts und der Al_2O_3 -Rohstoffe als auch unter Berücksichtigung unterschiedlicher Boroxidrohstoffe variiert wurden. Eine Kombination aus Thermoanalyse, in-situ Hochtemperatur-Röntgenbeugung, Heitischmikroskopie und Abbruchbränden ermöglichte eine eingehende Charakterisierung der beim Einschmelzen dieser Glasgemenge ablaufenden physikalischen und chemischen Reaktionen. Für stetig aufgeheizte Glasgemenge zeigten sich zu Beginn des Aufschmelzprozesses vom Al_2O_3 -Gehalt unabhängige Na_2O - SiO_2 -Reaktionen und eine Ausbildung von intermediären Phasen. Als letzte verbliebene kristalline Phase wurde stets Korund festgestellt. In Bezug auf den Umwandlungsgrad zwischen Gemenge und Glas wurden zwei kinetischen Mechanismen unterschieden: Die primären Reaktionen, die ca. 90-95-% des Gemenges umsetzen, laufen relativ schnell ab, dagegen benötigen die sekundären Reaktionen (Restkornlösung von intermediären Kristallen) trotz höherer Temperaturen deutlich länger. Werden Gemenge in einen heißen Ofen eingelegt, tritt eine abweichende Ausbildung von Intermediaten und mit Carnegieit, eine andere persistente kristalline Phase auf. Da Carnegieit (1562 °C) im Vergleich zu Korund (2072 °C) eine deutlich niedrigere Schmelztemperatur aufweist, was mit einer schnelleren Restkornlösung in der Silicatschmelze einher ging, führten hohe Heizraten verknüpft mit hohen Temperaturgradienten zu einem schnelleren Einschmelzprozess. Mit der Variation des Al_2O_3 -Rohstoffes veränderten sich die Art und Anteile intermediär gebildeter Phasen und damit die Einschmelzzeit. Bei vermehrter Ausbildung von Carnegieit war diese um bis zu 20 % kürzer als im Falle eines höheren Cristobalitanteils. Bei Zusatz von Boroxid erhöhte sich die Einschmelzzeit signifikant, je nach Rohstoffart um bis 62,5 %. Die Kinetik der Reaktionen wurde in erster Näherung mit der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Methode beschrieben. Unter Annahme einer ersten Reaktionsordnung und regulären Wachstumsbegrenzung konnten zwei Bereiche mit unterschiedlichen kinetischen Koeffizienten bestimmt werden, die unterschiedlichen Lösungsmechanismen zugeschrieben wurden. Durch zielgerichtete Rohstoffauswahl konnten ihre Anteile soweit verändert werden, um eine möglichst kurze Gesamtaufschmelzzeit zu erreichen. In Vierstoffsystem (Na_2O - B_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2) wurde dies durch Kombination von Korund als Al_2O_3 -Rohstoff sowie Borsäure als B_2O_3 -Rohstoff erreicht.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	1
2. Theorie - Stand der Technik	5
2.1. Glasherstellung	5
2.2. Einschmelzen von Glasgemengen	7
2.2.1. Charakterisierung einschmelzender Glasgemenge	8
2.2.2. Das Einschmelzverhalten beeinflussende Parameter	16
2.2.3. Bestimmung der Reaktionskinetik	21
3. Material und Methoden	25
3.1. Modellsysteme	26
3.2. Rohstoffe und Gemengeherstellung	29
3.3. Analysemethoden	29
3.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie	29
3.3.2. Festkörper - Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-MAS)	35
3.4. Laborversuche	37
3.4.1. Thermoanalysen	37
3.4.2. In-situ Röntgenpulverdiffraktometrie (HT-XRD)	37
3.4.3. Benetzungsverhalten	39
3.4.4. Abbruchversuche	40
3.5. Thermochemische Berechnungen	43
3.6. Reaktionskinetik an Hand der JMAK-Methode	44
3.6.1. Bestimmung des instantanen JMAK-Koeffizienten (iaK)	45
4. Ergebnisse	47
4.1. Rohstoffcharakterisierung	47
4.2. Rampenversuche in Abhängigkeit des Al ₂ O ₃ -Gehaltes	53
4.2.1. Thermoanalysen mit simultaner DTA / TG / EGA	53
4.2.2. In-situ XRD - Messungen (HT-XRD)	58
4.2.3. Tiegel-Abbruchversuche	64
4.2.4. Thermochemische Berechnungen mit FACT Sage	70

4.3.	Rampenversuche in Abhängigkeit des Al ₂ O ₃ -Rohstoffes	71
4.3.1.	DTA-TG-MS-Messungen	71
4.3.2.	Benetzungsverhalten	75
4.4.	Heißeinlage	81
4.4.1.	Variation des Al ₂ O ₃ -Gehaltes	82
4.4.2.	Variation des Al ₂ O ₃ -Rohstoffes	88
4.4.3.	Variation des B ₂ O ₃ -Gehaltes und der Rohstoffe	94
5.	Diskussion	99
5.1.	Rohstoffeigenschaften	99
5.2.	Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit des Al ₂ O ₃ -Gehaltes	101
5.2.1.	Einfluss der Probenmenge auf das Einschmelzverhalten	103
5.2.2.	Reaktionskinetik bei einer Heizrate von 5 K/min	106
5.2.3.	Rampen- vs. Heißeinlage-Versuche bei 1600 °C: Abweichungen beim Einschmelzverhalten	112
5.3.	Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von Al ₂ O ₃ und B ₂ O ₃ -Rohstoffen	114
5.3.1.	Einfluss des Al ₂ O ₃ -Rohstoffes	114
5.3.2.	Einfluss des B ₂ O ₃ -Rohstoffes	116
5.3.3.	Einschmelzkinetik in Abhängigkeit der Rohstoffe	118
6.	Schlussbetrachtung	123
	Literaturverzeichnis	127
A.	Anhang	141
A.1.	Graphiken	141
A.2.	Tabellen	144
A.3.	Abkürzungsverzeichnis	146
A.4.	Symbolverzeichnis	147

1. Einleitung und Motivation

Hochtemperaturprozesse, wie die Glasherstellung sind sehr energieintensiv. So benötigt der Industriezweig „Glasgewerbe, Keramik und Verarbeitung von Steinen“ eine Gesamtprozesswärme von 98,3 TWh pro Jahr, was einem Anteil von 19,3 % des gesamten industriellen Wärmebedarfs entspricht [1]. Das stetige Steigen der Energiepreise in den letzten Jahren und eine zu erwartende weitere Preiserhöhung im Zuge der Energiewende, stellt für die Glasindustrie daher eine große Herausforderung dar. Aus diesem Grund gab es bereits in der Vergangenheit in Industrie und Forschung große Bestrebungen, Energie einzusparen. Verschiedene Ansätze wie beispielsweise die Optimierung des Wannen- und Brennerdesigns [2], ein effizienterer Läuterungsprozess [3, 4, 5], sowie eine Optimierung des Einschmelzprozesses [6, 7, 8, 9, 10], wurden bereits eingehend untersucht. Für den letztgenannten Ansatz soll diese Arbeit einen weiteren Erkenntnisgewinn liefern, indem das thermo-chemische Verhalten von Natrium-(Boro)Alumosilicatglas-Gemengen während des Einschmelzprozesses aufgeklärt wird.

Dem Einschmelzprozess von Glasgemengen selbst kommt insofern eine besondere Stellung zu, da hier in der Regel bereits rund 70-80 % der Energie, welche für den gesamten industriellen Glasherstellungsprozess erforderlich ist, benötigt wird [11, 12]. Darüber hinaus beeinflusst der Einschmelzprozess direkt die Glasqualität, indem er die initialen Blasenbedingungen, die sogenannte Startblasenzahl bestimmt [13]. Diese wiederum ist verantwortlich für das Ergebnis der Läuterung und damit die finale Glasqualität (vergl. Abbildung 1.1).



Abbildung 1.1.: Einfluss des Einschmelzprozesses auf die Glasqualität

Sollte es während des primären Einschmelzprozesses fälschlicherweise nicht zu einer

vollständigen Erschmelzung der ursprünglich festen Gemengebestandteile kommen, beeinflusst dies den weiteren Herstellungsprozess in negativem Maße, weil bei den verspäteten Lösungsprozessen, der als Relikte verbliebenen sauren Komponenten ($\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$), stets Blasen frei gesetzt werden. Findet dieser letzte Lösungsprozess dann z.B. erst im höher temperierten Läuterbereich einer Glaswanne statt, so sind die gasförmigen Läutermittel zu diesem Zeitpunkt bereits weitgehend aus der Schmelze entwichen und können ihre blasenentfernende Wirkung nicht mehr entfalten. Als unmittelbare Folge finden sich Blasen im Glas, welche sich negativ auf die Glasqualität auswirken. Daher ist die Kontrolle der beim Einschmelzprozesses ablaufenden thermochemischen Reaktionen von größter Wichtigkeit.

Das Einschmelzverhalten wird, abgesehen von den Parametern des Produktionsprozesses, von der Glaszusammensetzung und der Rohstoffauswahl beeinflusst. Diese Faktoren beeinflussen direkt die während des Einschmelzprozesses ablaufenden Reaktionen, wie Gasfreisetzung, Festkörperreaktionen sowie Flüssig/Fest-Reaktionen. Insbesondere das Einschmelzen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wie es das schnelle Hochheizen des Glasgemenges in einer Glaswanne darstellt, ist sowohl in wissenschaftlicher als auch in technologischer Hinsicht deshalb Gegenstand eines vermehrten Interesses. Untersuchungen mit geringen Heizraten (5-40 K/min) zur Bestimmung thermodynamischer Kennwerte, Einschmelzreaktionen in Abhängigkeit der Temperatur und Viskositäten im Laufe eines Aufheizprozesses sind in Wissenschaft und Industrie bereits fester Bestandteil der Forschung. Allerdings sind Berichte über die Übertragbarkeit dieser Ergebnisse auf einen industriellen Herstellungsmaßstab, die auch die ablaufenden Einschmelzreaktionen zeigen bis dato in der Unterzahl [14, 15, 8, 16]. Bei diesen Studien wird das Gemenge in den kontinuierlichen Schmelzprozess eingebracht (Gemenge wird auf flüssige Schmelze aufgebracht). Dies führt abweichend zu den Rampenversuchen im Labormaßstab, zur Mitbetrachtung von Wärme- und Strahlungsleitfähigkeit im Gemenge und dem Korngrößeneinfluss. Zudem wurde in der Vergangenheit der Forschungsfokus auf Massengläser wie beispielsweise verschiedene Kalk-Natron-Gläser gelegt und den technischen Spezialgläsern wurde keine große Bedeutung zuteil.

Hochfeste (boro)-alumosilicatische Spezialgläser zur Anwendung als *Cover and touch*-Gläser sind seit Beginn der Einführung von Smartphones, im Fokus der industriellen Massenproduktion. Im Zentrum der Untersuchung dieser Arbeit steht daher ein ternäres/quaternäres Modellglas-System, welches von einem hochfesten kommerziellen, Multikomponenten- Aluminosilicatglas abgeleitet wurde. Das Ziel dieser Arbeit ist die Beschreibung und Quantifizierung der während des Einschmelzvorganges ablaufenden Prozesse, sowie der zur vollständigen Umsetzung des Gemenges benö-

tigten Reaktionszeit und der Ableitung der damit verbundene Reaktionskinetik. Dies liefert Erkenntnisse, die im industriellen Maßstab dazu beitragen können, Alumosilicate effizienter zu erschmelzen und die durch Relikte verursachte Blasenbildung im Läuterbereich der Glaswanne zu verhindern.

Der Glasherstellungserfolg ist primär von der Qualität der Rauhschmelze (ungeläuterte Schmelze) abhängig, die möglichst frei von Gemengerelikten ist und eine geringe Startblasenzahl aufweist. Die Startblasenzahl wird direkt von der Kinetik des aufschmelzenden Gemenges beeinflusst. Je schneller alle Komponenten vollständig gelöst sind, desto niedriger ist diese. Daher sollen hier insbesondere die bei der Bildung der Rauhschmelze ablaufenden Mechanismen und Reaktionen charakterisiert werden. Dies geschieht in drei Schritten:

- Beschreibung der grundlegenden mechanistischen Reaktionspfade in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Gehaltes durch Rampenversuche mit einer Heizrate von 5 K/min: Mit niedrigerem Al_2O_3 -Gehalt wird laut Schairer und Bowen [17] eine geringere Einschmelztemperatur des Glassystems erreicht, was sich positiv in der Verringerung der Einschmelzzeit niederschlagen sollte. Darüber hinaus sollten durch verschiedene Einwaagemengen zudem die Einflüsse der Probenmenge auf das Einschmelzverhalten untersucht werden.
- In einem darauffolgenden Versuchsaufbau, welcher der kommerziellen Glasherstellung bei konstanter Ofentemperatur nachempfundenen ist, sollte bei einer Heißeinlage bei 1600 °C Ofentemperatur durch Variation der Al_2O_3 - und B_2O_3 -Rohstoffe eine Verringerung der Einschmelzzeit erkennbar sein. Diese Ergebnisse liefern somit Rückschlüsse auf die bestmögliche Rohstoffwahl bei der Gemengezusammenstellung für (Boro)-Alumosilicatgläser.
- Im nächsten Schritt soll geprüft werden, ob das Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Modell, welches per Definition lediglich zur Beschreibung von Umwandlungen erster Ordnung geeignet ist, auch zur Beschreibung von Einschmelzreaktionen sowohl bei den Versuchen bzgl. Heißeinlage als auch bei Rampenversuchen angewendet werden kann. Bisher fand dieser Ansatz lediglich Anwendung in der Beschreibung von Kristallisationsvorgängen aus der Schmelze heraus.

2. Theorie - Stand der Technik

2.1. Glasherstellung

Die Glasherstellung erfolgt bereits seit mehreren tausenden von Jahren [18]. Die moderne Glasindustrie mit ihrer Massenproduktion nahm Anfang des 20. Jahrhunderts mit diversen Neuerungen (Ziehglasherstellung nach Fourcault, Libbey-Owens-Verfahren zur Durchsatzsteigerung des Glasblasens) ihren Anfang [19].

Der heutige Glasherstellungsprozess lässt sich in sechs Schritte untergliedern (Abbildung 2.1). Am Beginn steht die Rohstoffauswahl, bei der es auf die Rohstoffchemie, die Morphologie und die Verunreinigungen (Art und Gehalt) der eingesetzten Materialien ankommt. Anschließend werden die Rohstoffe mittels Einwaage und



Abbildung 2.1.: Prozessschritte der Glasherstellung: Rohstoffauswahl, Aufbereitung, Einschmelzen, Läuterung, Formgebung und Kühlung

Mischung zu einem Gemenge aufbereitet. Das Einschmelzen des Gemenges, mit Gasfreisetzung, Festkörper-, Lösungs- und Schmelzreaktionen stellt den zentralen Teil der

Glasherstellung dar. Die darauf folgende Läuterung sorgt für die Homogenisierung des flüssigen Glases und die Blasenentfernung aus dem Glas. Anschließend erfolgt die Formgebung durch Gießen, Floaten, Ziehen, Walzen, Pressen oder weiteren Verfahren. Anschließend erfolgt der Kühlprozess. Der Glasherstellungsprozess wird mit Veredelung und Vergütung und Qualitätskontrolle abgeschlossen.

Beim industriellen Glasschmelzprozess in einer Glaswanne wird das Gemenge auf die flüssige Schmelze aufgebracht und bildet dort einen auf der flüssigen Phase aufschwimmenden Gemegeteppich (1) (Abbildung 2.2). Infolge der Temperatureinwirkung kommt es zum Ablauf von Festkörper- und Lösungsreaktionen an dessen Ende das Glas flüssig ist (2). Ausgehend von Temperaturunterschieden infolge der Flammenführung der Gasbrenner und der Abschattung durch den Gemegeteppich, die wiederum durch Elektroden und Blasdüsen verstärkt werden, bilden sich Strömungswalzen, was den Auflösungsprozess des Rohstoffgemisches beschleunigt. Dadurch sinken die schwer löslichen Gemegeb Bestandteile ab (3) und werden in der Schmelze gelöst. Darauf folgt der Läutervorgang, währenddessen die beim Aufschmelzen entstandenen Blasen, durch die Freisetzung der Läutermittel an die Oberfläche aufsteigen und somit aus der Schmelze entweichen (4). In Bereich 5 erfolgt die Homogenisierung.

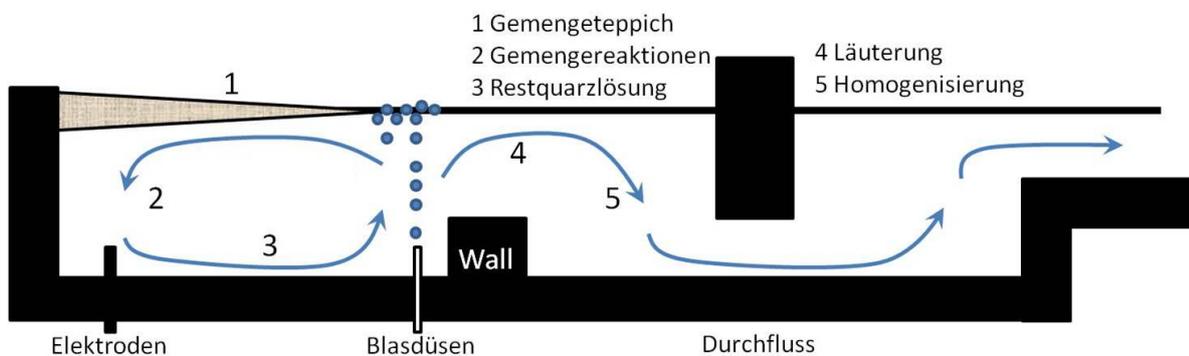


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des industriellen Glasschmelzprozesses in einer Glaswanne (adaptiert nach [20])

2.2. Einschmelzen von Glasgemengen

Das Überführen eines Gemenges zu einer schmelzflüssigen Phase ist ein komplexer thermochemischer Prozess. Er besteht aus mehreren Schritten, die grob in Gasfreisetzung, Festkörperreaktionen, Bildung von Eutektika und der sukzessiven Zunahme von flüssigen Phasen bis zur vollständigen Auflösung der Gemengebestandteile, gegliedert werden können. Bei einer kontinuierlichen Aufheizung kommt es bei Temperaturen um 100 °C zu Dehydratationen von chemisch oder physikalisch gebundenem Wasser. Dies ist beispielsweise bei der als Na₂O-Träger eingesetzten Soda der Fall, die als Monohydrat Na₂CO₃·H₂O bei 105 °C Wasser abgibt. Im Bereich um 440 °C kommt es zur Verbrennung von möglichen organischen Bestandteilen des Gemenges. Anschließend werden erste Bestandteile, wie beispielsweise Karbonate (Na₂CO₃, CaCO₃) zersetzt, wodurch CO₂ frei wird. In dessen Folge bilden sich aus den Karbonaten und den ebenfalls im Gemenge enthaltenen Silicaten binäre und ternäre Phasen. Diese gehören zu den intermediären Phasen (auch Intermediaten), welche sich im Laufe der Temperaturbehandlung aus den Gemengebestandteilen bilden. Bei weiterer Erhöhung der Temperatur kommt es zur Ausbildung von ersten flüssigen Phasen durch lokale Eutektika. Die Bildung der flüssigen Phasen schreitet mit dem weiteren Anstieg der Temperatur immer weiter fort, bis auch die schwerlöslichen Bestandteile (mit einem hohen Schmelzpunkt) des Gemenges vollständig gelöst sind. Dieser letzte Schritt wird auch Restkornlösung genannt. Das Verständnis der eben genannten Reaktionen spielt eine essentielle Rolle zur Verbesserung der Erschmelzung eines Gemenges, wenngleich betont werden muss, dass all diese Reaktionen zeitgleich, jedoch räumlich getrennt voneinander statt finden. Je nach Reaktionsart können verschiedene Untersuchungsmethoden zur Aufklärung der ablaufenden Prozesse eingesetzt werden (Abbildung 2.3).

2.2.1. Charakterisierung einschmelzender Glasgemenge

Die simultane Thermoanalysen (STA) in Kombination mit der Emissionsgasanalyse (EGA) dienen der Aufklärung von Gasfreisetzungs- und Festkörperreaktionen, dem Auftreten von Umwandlungsenthalpien und Gewichtsverlusten sowie die Bildung flüssiger Phasen. Leitfähigkeitsmessungen werden zur Aufklärung des gesamten Spektrums der Einschmelzreaktionen, jedoch mit Fokus auf die Erstschnelzbildung, eingesetzt. Mit der Röntgenbeugung (XRD) werden kristalline Phasen detektiert, die Rückschlüsse auf Festkörperreaktionen, die Bildung flüssiger Phasen und die Restkornlösung liefern. Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie klärt die Nahordnung der untersuchten Elemente auf. Die Erhitzungsmikroskopie misst die thermochemischen Verhalten und kann somit zur Aufklärung von Festkörperreaktionen bis zur Restkornlösung beitragen. Mit den Batch-free-time-Untersuchungen lässt sich die Zeit bestimmen, welche zur Restkornlösung notwendig ist.

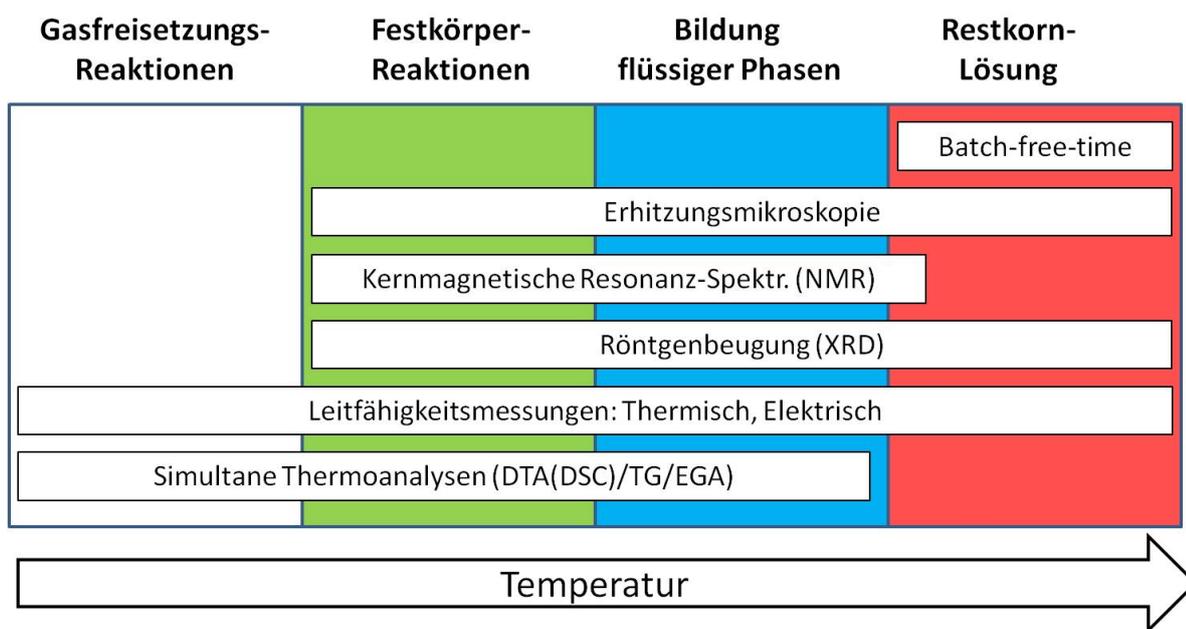


Abbildung 2.3.: Während der Gemengeschnelze ablaufende Reaktionen und deren Charakterisierungsmöglichkeiten

Simultane Thermoanalysen und Emissionsgasanalyse

Mit der simultanen Thermoanalyse (STA), bestehend aus Differenzthermoanalyse (DTA), Thermogravimetrie (TG) und Emissionsgasanalyse (EGA), können bei der Gemengeschnelze kalorimetrische und massenändernde Vorgänge simultan detektiert werden. Damit werden die während des Aufheizprozesses ablaufenden thermochemischen Umwandlungsreaktionen durch die Temperaturdifferenz (zwischen

Probe und Referenzmaterial) und den Massenverlusten der Probe charakterisiert. So treten bei Phasenübergängen (Entgasungen, Kristallisation, Schmelzen) endotherme (Wärme wird verbraucht) oder exotherme (Wärme wird erzeugt) Peaks auf. Bei Entgasungen geht dies mit einer Massenänderung einher. Die EGA erfasst dabei das frei werdende von den Gemengebestandteilen abgespaltene Gas via Massenspektrometrie. Anhand der detektierten Massenzahl ermöglicht dies eine Zuordnung der freigesetzten Gase mit endothermen Reaktionen.

Die DTA erfasst die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz. Diese Methode nahm ihren Ursprung bei der Erfassung sogenannter Temperaturkurven. Turner [21] zitierte zu diesem Sachverhalt im Jahr 1930 bereits 81 Quellen. Der damalige Stand der Technik setzte sich aus den Kenntnissen über die Schmelzpunkte einzelner Gemengebestandteile, sowie deren Wechselwirkungen untereinander zusammen. Besonderes Augenmerk lag dabei auf den Wechselwirkungen zwischen Quarz und den Alkalikarbonaten, sowie den Alkalisulfaten. Tammann und Oelsen [22] zeigten ebenfalls 1930 mit der Anwendung von sogenannten Erhitzungskurven, eine Weiterentwicklung der Temperaturkurven. Diese Methode hatte im Gegensatz zu den vorangegangenen Untersuchungsmethoden (Versuchsaufbauten und Vorgehensweise wurden nur rudimentär erläutert, die Temperaturen wurden meist nur extrapoliert) den Vorteil einer in-situ-Aufzeichnung der Temperatur, wodurch keine Abschätzungen der Reaktionstemperaturen mehr erfolgen mussten. Weiterhin wurden in dieser Versuchsreihe Glaszusammensetzung, Korngrößen und die Aufheizraten berücksichtigt, sowie zusätzlich Kalk als Reaktionsprodukt eingebracht. Mit der Kombination von DTA und TG, etablierten Wilburn und Thomasson [23] Ende der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts die STA. Damit wurden zusätzlich die massenänderten Vorgänge von einschmelzenden Gemengen in die Betrachtungen mit einbezogen. Sie findet auch heute noch Anwendung in der Untersuchung von Einschmelzreaktionen [24, 25, 26, 27]. Diese Methode wurde 1977 von Bader um eine simultane massenspektrometrische Analyse der frei werdenden Gase während des Aufschmelzprozesses erweitert [28]. Gasfreisetzungen in Form der CO₂-Mengen wurden zwar schon ab 1952 von Kröger im Zuge von Studien über Reaktionsgeschwindigkeiten in aufschmelzenden Gemengen untersucht, allerdings ohne Temperaturbezug [29, 30]. Auf Grund der geringen zur Untersuchung verwendeten Probenmengen (< 500 mg), ist eine homogene Verteilung der Gemengebestandteile erforderlich. Dies kann durch eine feine Aufmahlung entweder des gesamten Gemenges oder der einzelnen Rohstoffe erreicht werden. Aus diesem Grund ist es mit der Thermoanalyse nicht möglich korngrößenbedingten Unterschiede festzustellen, da durch das Aufmahlen eine homogene Kornverteilung erreicht wurde.

So können mit der simultanen Thermoanalyse die in Tabelle 2.1 aufgeführten Reaktionen detektiert werden. Die Restkornlösung ist jedoch mit der simultanen Thermoanalyse nur bedingt bestimmbar, da es in Folge der Blasenausbildung zu einem starken Rauschen kommt, was die Interpretation der Peaks erschwert.

Reaktion	exotherm	endotherm	Ordnung
Dehydration		x	1
Chemisorption	x		1
Schmelzen		x	1
Kristallisation	x		1
Struktureller Phasenübergang		x	2

Tabelle 2.1.: Mit der simultanen Thermoanalyse detektierbare Reaktionsarten [31]

Die Differenzkalorimetrie (DSC) stellt eine Weiterentwicklung der DTA dar. Mit der DSC können im Gegensatz zur DTA auch die Umwandlungsenthalpien bestimmt werden. Kim und Matyáš [32] zeigten 2002, dass die daraus erhaltenen Daten, mit denen aus dem thermochemisches Rechenmodell von Madivate [33] vergleichbar sind. Alle beschriebenen Reaktionen können mit der DTA nur qualitativ beschrieben werden. Zur quantitativen Bestimmung von Phasenumwandlungsparametern ist eine DSC erforderlich.

Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen an aufschmelzenden Gemengen werden in thermische und elektrische Leitfähigkeitsmessungen unterteilt. Beide Methoden ermöglichen eine Bestimmung der Erstschmelztemperatur. Weiterhin ist die Charakterisierung von Gasfreisetzungs- und Festkörperreaktionen sowie die Bildung flüssiger Phasen und der Restkornlösung möglich. All diese Reaktionen verursachen Zustandsänderungen, welche durch Leitfähigkeitsmessungen erfasst werden können. Diese finden seit den 50er Jahren des letzten Jahrhunderts Anwendung zur Charakterisierung einschmelzender Gemenge. Kröger [29, 30] zeigte in Veröffentlichungen von 1952 und 1953 mit Hilfe von elektrischen Leitfähigkeitsmessungen an Alkalioxyd-CaO-SiO₂-CO₂-Systemen einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit oberhalb des Sodaschmelzpunkt durch eine Erhöhung des Verhältnisses von Quarz zu Soda. Dubois und Conradt [34] kombinierten beide Methoden, mit Probenmengen bis 200 g, um bei Flint- und Gelbgläsern eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit durch Scherbenzugabe zu zeigen. Die Flintgläser wiesen im Vergleich zu den Braungläsern schon bei einem niedrigeren Scherbenanteil deutlichere Erhöhungen in der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit auf, was mit einer schnelleren Schmelzbildung einher geht. Kham

[35] zeigte ebenfalls durch die Kombination von thermischer und elektrischer Leitfähigkeit die Bildung von Gasfreisetzungs- und Festkörperreaktionen sowie Schaumbildung und Rauschmelze in Abhängigkeit der Temperatur an unterschiedlichen Gemengen. Pokorny et. al [36] setzen diese Methode 2013 ein, um bei konstanter Heizrate den Wärmefluss in die Gemengedecke eines Glases zur Atommüllverglasung, zu charakterisieren. Sie fanden heraus, dass die Wärmeleitfähigkeit ab 680 °C einer linearen Temperaturfunktion folgt. Diese Werte wurden mit einer Modellrechnung für Atommüllglas bis zu einer Temperatur unterhalb 700 °C bestätigt. Somit stellen die thermischen und elektrischen Leitfähigkeitsmessungen eine Methode dar, um das gesamte Spektrum der während des Einschmelzprozesses ablaufenden Reaktionen zu charakterisieren.

Röntgendiffraktometrie

Röntgendiffraktometrie (XRD) erlaubt die qualitative und quantitative Charakterisierung kristalliner Phasen. Der Einschmelzprozess führt durch Temperatureinwirkung zu Festkörperreaktionen in dessen Folge sich intermediäre, kristalline Phasen bilden. Im weiteren Verlauf nehmen die kristallinen Phasen durch die Ausbildung flüssiger und somit amorpher Phasen ab, bis nach Abschluss der Restkornlösung keine kristallinen Phasen mehr detektierbar sind. Es wird bei der Röntgenbeugung zwischen ex-situ und in-situ Untersuchungen unterschieden. Die ex-situ-Untersuchungen sind seit Anfang der 60er Jahre des letzten Jahrhunderts Stand der Technik. Zu diesem Zweck werden Abbruchversuche (um den Zustand der Probe bei einer definierten Temperatur zu erhalten) durchgeführt. Anschließend werden die Proben zerkleinert, gemahlen und analysiert. Diese Untersuchungsmethode findet Anwendung in der Charakterisierung zum Einschmelzverhalten von Glasgemengen. So veröffentlichten Harrington et al. [37] 1962 eine Arbeit über alkalikarbonatische SiO_2 -Gemenge. Dabei verwendeten sie zur Aufklärung der Reaktionskinetik isotherme gravimetrische Analysen und untersuchten die Reaktionsprodukte chemisch und röntgenographisch. Sie postulierten die Bildung von Natriummetasilicat aus Soda und SiO_2 und einen schnelleren Reaktionsverlauf zwischen Soda und Kieselglas im Vergleich zu Soda und Quarz. Kautz und Stromberg [38] setzten 1969 einen Gradientenofen mit Temperaturbereichen zwischen 400 - 800 °C und 800 - 1200 °C zur Untersuchung einschmelzender Glasgemenge aus Quarz, Soda, Kalk bzw. Dolomit ein. Die neugebildeten Phasen ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)$, $\text{Na}_4\text{CaSi}_3\text{O}_9$ und Na_2SiO_3) wurden ebenfalls per röntgenographischer Analyse bestimmt. Dabei wurden nicht deutbare Linien im Röntgendiffraktogramm gefunden. Im Vergleich mit Resultaten aus der Untersuchung von Gemengeteppichen zweier Glaswannen, waren die Ergebnisse nicht konform. Im Gemengeteppich konnten weder Doppelkarbonat und Natriummetasilicat noch keine nicht zuordenbare Phase festgestellt werden. Ab 2010 wurden von der Arbeitsgruppe Hrma [39, 40] mehrere Veröffentlichungen getätigt, bei der zur Aufklärung der Restkornlösung des Quarzes die quantitative Bestimmung des amorphen Anteils via internem Standard angewendet wurde. Hierzu wurde die abgeschreckte Glasprobe mit 5 Gew% CaF_2 als interner Standard versetzt und analysiert. Anschließend wurden die Phasenanteile per Rietveld-Analyse bestimmt. Durch den abweichenden Wert zwischen definierter in der Messprobe enthaltenem Standard und quantitativer Phasenbestimmung, ergeben sich der amorphe Anteil und damit der aufgeschmolzene Anteil der Probe. Ausgehend davon wurde eine verzögerte Quarzlösung mit ansteigender Quarzkorngröße gezeigt. In-situ XRD-Untersuchungen an einschmelzenden Glasgemengen

wurden 2004 in drei Veröffentlichungen von Dolan und Misture [41, 42, 43] vorgestellt. Im ersten Teil [41] wurden die einzelnen Gemengekomponenten sowie binäre Mischungen untersucht und die Ausbildung der intermediären Phasen beschrieben. Die Untersuchung an Quarz zeigte die Umwandlung von α - zu β -Quarz zwischen 500 und 700 °C. Die Umwandlung zu Tridymit bei 867 °C ist nicht zu sehen, wird aber auch nicht erwartet, da laut Stevens, Hand und Sharp [44, 45, 46] die Anwesenheit von Verunreinigungen Voraussetzung für diese Umwandlungsreaktion ist. Cristobalit wurde nicht festgestellt, da die Untersuchungen nur bis 1300 °C durchgeführt wurden und sich Cristobalit im Einphasensystem von SiO₂ erst ab 1470 °C bildet. Die Untersuchung des Rohstoffes Korund zeigte wie erwartet keinerlei Umwandlungsreaktion in Folge der Temperatureinwirkung bis 1300 °C. Die Soda wies als Ausgangsphasen den monoklinen Natrit und den orthorhombischen Thermonatrit auf. Zwischen 450 °C und 500 °C wandelte sich dieser in die hexagonale Hochtemperaturphase des Natrimkarbonates Gregoryite um. Die schmelzflüssige Phase wurde zwischen 850 und 900 °C detektiert. Die Untersuchung der binären Mischung aus je 50 Gew% Quarz und Borsäure (Sassolit) bestätigte den geringen Schmelzpunkt von 170 °C der Borsäure. Ab 600 °C nahmen die Intensitäten der Quarzreflexe sukzessive ab, bei 1300 °C dem letzten Messpunkt waren jedoch noch niedrige Reflexe des Quarzes vorhanden. Intermediäre Phasen bildeten sich bei dieser Mischung keine. In einer weiteren Untersuchung wurde Borax (Na₂B₄O₅(OH)₄ × 8H₂O) betrachtet, zum einen der reine Rohstoff und weiterhin in einer 60/40 Gew%-Mischung mit Quarz. Der Rohstoff zeigte diverse Entwässerungsreaktionen bei ca. 135 °C zu einem amorphen Produkt, was sich bei 550 °C in triklines Na₂B₄O₇ umwandelte. Ab 750 °C waren alle Produkte geschmolzen. Die Untersuchung der Mischung mit Quarz zeigte eine beginnende Quarzlösung ab 800 °C. Analog zu dem Versuch mit Borsäure und Quarz wurden auch in diesem Fall keine intermediären Phasen erfasst.

Im Laufe der Untersuchungsreihe wurde ein großer Einfluss des Probenträgermaterials (Al₂O₃) auf die ablaufenden Reaktionen festgestellt, da das Trägermaterial teilweise mit den zu untersuchenden Rohstoffen reagierte.

Im zweiten Part der Untersuchungsreihe von Dolan und Misture [42] wurden unterschiedlichen Glaszusammensetzungen und den Scherbeneinfluss eruiert. Die Untersuchung von verschiedenen Quarz-Sodagemengen (80/20, 66/33, 60/40 Gew%) zeigte die intermediären Phasen Na₂SiO₅ und Na₂SiO₃, welche in allen drei Gemengen bis max. 950 °C stabil waren. Eine Schmelze bildete sich ab 780 °C, das Gemenge war ab 1200 °C vollständig gelöst mit Cristobalit und Quarz als letzte kristalline Phasen. Ein bei 800 °C durchgeführter isothermer Versuch mit dem 66/33 Gew%-Gemenge zeigte die sofortige Bildung von Na₂Si₂O₅ im Vergleich zu der langsameren

Ausbildung von Na_2SiO_3 . Die Untersuchungen bzgl. Scherbenzugabe zeigten keinen Einfluss auf die Art, jedoch auf die Menge der gebildeten intermediären Phasen.

Der dritte Teil der Veröffentlichungsreihe von Dolan und Misture [43] evaluierte kalziumhaltige Borosilicatgemenge mit und ohne Scherbenzusatz. Die Reaktion aus Quarz, CaCO_3 und Korund (66/17/17 Gew%) bildete CaSiO_3 und Ca_2SiO_4 ab 900 °C, wobei die Reflexe von Ca_2SiO_4 deutlich größer waren als die von CaSiO_3 . Es wurde entgegen den Erwartungen kein Anorthit (Kalziumfeldspat) festgestellt. Durch die Zugabe von 25 Gew% Borax zu dem Gemenge wurde jedoch eine Anorthitbildung ab 1150 °C erreicht. Dies bedeutet, dass der Einsatz von borhaltigen Rohstoffen die Reaktionen mit Al_2O_3 -Beteiligung begünstigt.

Mit Röntgenbeugung werden somit qualitativ und quantitativ Festkörperreaktionen, Fest-Flüssig-Reaktion und die Restkornlösung charakterisiert (letztere durch den Zusatz eines internen Standards zur Quantifizierung des amorphen und somit aufgeschmolzenen Anteils). Weiterhin sollte ein Probenträgermaterial eingesetzt werden, welches keine Elemente enthält die auch in der zu untersuchenden Probe enthalten sind, um etwaige Reaktionen zwischen dem Trägermaterial und der Probe zu vermeiden.

Kernmagnetische Resonanzspektroskopie an Festkörpern (NMR-MAS)

Die Reaktionen einschmelzender Gemenge wurden erstmals 2005 von Jones et. al [47] via ^{23}Na in-situ NMR-MAS-Spektroskopie charakterisiert. An einem Quarz-Soda-System wurde gezeigt, dass unabhängig von der Stöchiometrie, Natriummetasilicat als erste intermediäre Phase durch Korngrenzendiffusion gebildet wird. In weiteren Studien der gleichen Arbeitsgruppe wurden von Jones et. al [48] ex-situ ^{23}Na , ^{29}Si , ^{13}C NMR – Untersuchungen an bei Temperaturen zwischen 700 °C und 1300 °C abgeschreckten Gemengeproben durchgeführt. Ausgehend von Peaklage- und Breite wurden durch Zuordnung der Q^n -Spezies die intermediären Phasen Natriummetasilicat (Q^2)- und Disilicat (Q^3), sowie die auftretenden schmelzflüssigen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur identifiziert. Somit können via NMR-MAS-Spektroskopie Festkörper-Reaktionen, die Ausbildung flüssiger Phasen, sowie die beginnende Restkornlösung charakterisiert werden.

Batch-free time-Versuche

Ein Vorläufer der modernen Batch-free-time-Versuchen (BFT) wurde bereits 1940 von Preston und Turner [49] vorgestellt. Sie ermittelten an Hand von Temperaturkurven einen positiven Einfluss von kleineren Korngrößen auf die Einschmelzgeschwindig-

keit.

Bei den modernen BFT-Versuchen wird die Zeit ermittelt, in der ein Gemenge vollständig aufgeschmolzen ist [50]. Zu diesem Zweck wird das Gemenge auf eine Scherbenschmelze gleicher Zusammensetzung gegeben und das Experiment nach einer definierten Zeit abgebrochen. Im Anschluss werden die Proben mikroskopisch untersucht, um festzustellen, ob das Gemenge vollständig aufgeschmolzen ist. Ausgehend von unterschiedlichen Zeiten und Temperaturen kann somit der Einfluss unterschiedlicher Gemengeparameter und Glaszusammensetzungen auf das Einschmelzverhalten gezeigt werden. Meechoowas et. al [9] zeigten mit dieser Methode, dass ein Austausch von CaCO_3 gegen CaSiO_3 in einem industriellen Containerglas-Gemenge zu einem niedrigeren Energiebedarf beim Einschmelzprozess führte.

Erhitzungsmikroskopie

Die Erhitzungsmikroskopie untergliedert sich in zwei Methoden. Mit dem Seitenansichtsmikroskop werden die geometrischen Veränderungen einer in zylindrischen- oder in Würfelform gepressten Probe erfasst. Diese charakteristischen Punkte (Deformations-, Minimal-, Halbkugel- und Fließpunkt), auch Fixpunkte genannt, können einer Viskosität zugeordnet werden. Grygarova [51] zeigte mit dieser Methode den Einfluss des Scherbengehaltes und der thermischen Vorbehandlung auf die Fixpunkte. Mit zunehmendem Scherbengehalt sank die jeweilige Fixpunkttemperatur. Eine längere thermische Vorbehandlungszeit sowie eine höhere Temperatur bedingten ebenfalls geringe Fixpunkttemperaturen.

Mit dem sogenannten Heitzischmikroskop wird das Benetzungsverhalten der einzelnen Rohstoffkomponenten untersucht. Diese erhitzungsmikroskopische Methode zur Beobachtung von Einschmelzreaktionen etablierte sich Ende der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts [52, 53, 54]. Dabei wurde ein hoher Einfluss des Rohstoffes auf die Ausbildung einer Erstsichelze gezeigt. Diese ist abhängig vom Benetzungsverhalten der Flussmittel (z.B. Soda, Kalk). Sind die schwer schmelzenden Bestandteile nicht genügend durch die Flussmittel benetzt, verzögert sich deren Auflösung oder sie findet nicht überhaupt statt.

Großversuche

Die Übertragbarkeit von Versuchen im Labormaßstab (bis 200 g) (wie im voran gegangenen Kapitel beschrieben) auf ein größeres Schmelzaggregat oder gar eine industriell genutzte Glaswanne stellt eine große Herausforderung dar [8, 16]. Sowohl in einem größeren Schmelzaggregat als auch bei Laborversuchen beeinflussen nicht nur die

Gleichgewichtsreaktionen sondern auch die Kinetik das Einschmelzverhalten. Im Vergleich zu den Laborversuche im Maßstab bis 200 g ist bei größerskaligen Versuchen auch die Einbeziehung der Granulometrie und der thermischen Gradienten möglich. Dies lösten Faber, Beerkens und de Waal [55] indem sie mit einen 40 l Hafenofen den Einfluss verschiedener Gemengeparameter auf die Erwärmung der Einlage untersuchten. Dabei wurden die Gemengedeckenhöhe, der Scherben- und Wasseranteil sowie die Pelletierung evaluiert und unter Anwendung eines Wärmeeindringmodells verifiziert. Die Ergebnisse zeigten eine Erhöhung der Diffusionsrate bei einer reinen Scherbengemengedecke um 50 % im Vergleich zu einem Rohstoffgemisch. Die Pelletierung beeinflusste den Wärmetransport im Gemenge nur in geringem Maße und der Wasserzusatz verzögerte den Aufheizprozess. Weiterhin wurde eine stärkere Aufheizung bei ansteigenden Temperaturen das verbliebene Gemenge nicht durch den Oberofen, sondern durch die Glasschmelze selbst festgestellt. Conradt et al. [8] führten 1994 mit einer Kombination aus Temperatur- und elektrischer Leitfähigkeitsmessung im 10 kg-Maßstab eine neue Methode ein, die die Abläufe im Einschmelzbereich einer Glaswanne genauer nachstellten. Dabei wurden Thermoelemente in unterschiedlichen Höhen angebracht, um die vertikale Temperaturverteilung in einem Gemengehaufen zu monitoren. Damit konnte über einen sprunghaften Anstieg der Leitfähigkeit festgestellt werden, zu welchem Zeitpunkt eine Erstschnmelze in einem Gemengehaufen auftritt. Die Erstschnmelzbildung folgte dabei keinem konstanten Temperaturverlauf von der Außenseite des Gemengehaufens nach innen. Dadurch konnte die Theorie einer im gesamten Gemengehaufen einheitlichen Schmelztemperatur nicht bestätigt werden.

2.2.2. Das Einschmelzverhalten beeinflussende Parameter

Das Einschmelzverhalten beschreibt das Verhalten des Gemenges werden des Lösungsprozesses von Gemenge zu einer vollständig umgesetzten Schmelze. Es hängt von der Glaszusammensetzung, der Gemengeart (Rohstoffart, Korngröße, Wassergehalt, Vorbereitung: Vorwärmung, Pelletierung, usw.) und den Prozessparameter (Art der Wärmeübertragung, Flammenführung, Atmosphäre, usw.) ab.

Glaszusammensetzung

Je nach Glaszusammensetzung ändert sich die Auflösungszeit des Gesamtgemenges, die durch die Zugabe von schwer löslichen Komponenten wie bsp. SiO_2 , Al_2O_3 ansteigt. Durch die Zugabe von Netzwerkwandlern kann die Aufschmelztemperatur und Zeit signifikant verringert werden.

Gemengeart

Die Zusammensetzung des Gemenges ist bei festgelegter Glaszusammensetzung ein zentraler Bestandteil zur Beeinflussung des Einschmelzverhaltens. Bereits die Art der eingebrachten Rohstoffe hat einen großen Einfluss, da eine abweichende Chemie (Oxid, Karbonat, usw.), Kristallographie, Wassergehalt, Korngröße, Kornmorphologie sowie die spezifische Oberfläche eines Rohstoffes das Einschmelzverhalten entscheidend positiv oder negativ verändern können.

Die Korngröße der Rohstoffe hat durch die physikalischen Unterschiede (kleine und große Oberfläche) einen signifikanten Einfluss auf das Einschmelzverhalten. Potts et al. [56] zeigten 1944, dass die Einschmelzrate durch eine homogen verteilte Korngröße der Rohstoffe stärker erhöht werden kann, als wenn lediglich die mittlere Korngröße reduziert wurde. Dies ist durch eine Gemengeseparierung begründet, was jedoch durch Scherbenzusatz verhindert werden kann. Cable [57] wies 1960 ein schnelleres Einschmelzverhalten von feineren Sandkörnern nach, was jedoch zu einem herabgesetzten Läuterungsverhalten der Glasschmelze führte. In einer Arbeit von Boffé und Letocart [58] wurde der Korngrößeneinfluss an geringen Gemengemassen (bis 3 g) untersucht: Sowohl die Korngröße als auch die spezifische Oberfläche des eingesetzten Sandes bedingten eine deutliche Reduzierung der Einschmelzzeit. Dahingegen bewirkten Kalkstein und Dolomit keine Unterschiede in den Aufschmelzzeiten des Gemenges. Sheckler und Dinger [59] zeigten 1990 mit DTA-Messungen, einen Einfluss der Korngrößenverteilung: Bei Gemengen mit feinkörnigem Sand bildeten sich ab 790 °C Sinterhalse, ab 805 °C war ein amorpher Anteil nachweisbar und ab 820 °C traten Gasblasen auf. Die Gemenge mit grobkörnigem Sand zeigten weder eine Ausbildung von Sinterhälsen, noch Gasblasen im Untersuchungsbereich bis 865 °C. Die CO₂-Abscheidung war durch die Variation der Sandkorngrößen nicht betroffen. Durch Röntgenbeugung konnte ebenfalls eine Erhöhung der Zersetzungstemperatur mit der Korngröße und eine Variation der intermediären Phasen sowie der Anteil des amorphen Anteils (dieser beschreibt den Anteil an nicht kristallinen Phasen) nachgewiesen werden.

Al₂O₃ als Rohstoff

Der Rohstoff Aluminiumoxid Al₂O₃ spielt in dieser Arbeit eine zentrale Rolle. 1961 berichtete Kröger und Campana-Ros [60] erstmals über die Umsetzung aluminiumhaltiger Gemengebestandteile. Dabei wurde anhand von einem sodahaltigem Gemenge die Tonerde- mit der Quarzsetzung verglichen und eine höhere Reaktivität von Quarz unterhalb 840 °C und von Tonerde oberhalb dieser Temperatur festgestellt. Ein

Zusatz von Kalkstein führte zu einer weiteren Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit. Dabei wurde jedoch nicht auf die Wechselwirkungen zwischen Quarz und Al_2O_3 eingegangen. Referate von Löffler und Prinz aus dem Jahre 1967 handelten von dem Einfluss von Al_2O_3 -haltigen Stoffen auf die Glasschmelzen. Löffler [61] untersuchte die Wechselwirkung zwischen Nephelin- bzw. Feldspatglas auf Normalglas und stellte eine bessere Homogenisierbarkeit des nephelinhaltigen Glases im Vergleich zu dem feldspathaltigen Glas fest. Im Bericht von Prinz [62] wurde der Einsatz von $\text{Al}(\text{OH})_3$ als Rohstoff diskutiert und ein günstiges Einschmelzverhalten postuliert.

Bauermeister et al. [63] beleuchteten 1977 das Auflösungsverhalten von $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Feldspat, Nephelin-Syenit und Calumite in binären/ternären silicatischen Schmelzen. Als Motivation dieser Untersuchungsreihe wurden zum ersten Mal in diesem Zusammenhang steigende Energie- und Rohstoffpreise sowie höhere Qualitätsanforderungen an das Glas genannt. Die Autoren fanden heraus, dass bei niedrigen Al_2O_3 -Gehalten in Massengläsern ein Einsatz von den natürlichen Rohstoffen (Feldspat, Nephelin-Syenit, Calumite) von Vorteil ist. Im Gegensatz dazu begünstigt die Benutzung von synthetischen Rohstoffen ($\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) bei technischen und Spezialgläsern mit höherem Al_2O_3 -Gehalt (bis zu 6 Gew%) das Einschmelzverhalten. Frolow und Frischat [64] veröffentlichten 1993 ebenfalls eine Arbeit über den Einfluss aluminiumhaltiger Rohstoffe auf ein Flintglas. Dabei wurde der 1,5 %ige Al_2O_3 -Anteil mit den verschiedenen Trägern $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Nephelin-Syenit, Calumit und Ecomelt getestet. Sie stellten eine suboptimalere Lösung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ einhergehend mit dem höchsten Blasenanteil beim Einschmelzen fest. Im Gegensatz dazu zeigten sich $\text{Al}(\text{OH})_3$ sowie Calumit reaktiver. Das beste Lösungsverhalten wies das Gemenge mit Ecomelt als Al_2O_3 -Träger auf.

In Rahmen von Untersuchungen zur Atommüllverglasung wurde von Pierce et al. [27] 2012 auch der Rohstoffeinfluss von Al_2O_3 -Trägern untersucht. Sie zeigten den Vorteil in der Verwendung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ und AlOOH anstatt von Korund, in einem 18-komponentigen Glas mit 24 Gew% Al_2O_3 . Grund hierfür war das unterschiedliche Lösungsverhalten. So lösten sich die beiden wasserhaltigen Rohstoffe $\text{Al}(\text{OH})_3$ und AlOOH bereits unterhalb 500 °C, wohingegen der Korund bis 900 °C nachweisbar war. Durch die geringe Al_2O_3 -Konzentration war die Viskosität der bereits flüssigen Phase erniedrigt, woraufhin sich die offenen Poren des einschmelzenden Gemenge ab 660 °C schlossen. Dadurch konnten die Gase nur noch schwierig unter Schaumbildung entweichen, was den Einschmelzprozess zusätzlich verzögerte. In einem Bericht von Li [6] aus dem Jahre 2014 ging es um den Einfluss von Al_2O_3 und SiO_2 -Trägern für die Herstellung von E-Glasfasern. Er kam zu dem Schluss, dass eine bis 25 %ige Energieersparnis in Bezug auf die Primärglasherstellung möglich ist, wenn anstatt

Sand, Kaolinit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8 | \text{Si}_4\text{O}_{10}]$) und Pyrophyllit ($\text{Al}_4[(\text{OH})_8 | \text{Si}_4\text{O}_{10}]$) eingesetzt wird. Ursächlich hierfür war eine Substitution von Sand hin zu einem Rohstoff in dem das SiO_2 gebunden vorliegt, woraus ein niedrigerer Schmelzpunkt resultierte.

Wassergehalt

Der Einfluss des Wassergehaltes auf das Einschmelzverhalten wurde insbesondere im Hinblick auf Alkali-- SiO_2 -Glassysteme bereits eingehend untersucht. Dafür wurden hauptsächlich elektrische Leitfähigkeitsmessungen eingesetzt. Martinsen und McGee [65] haben in Abhängigkeit des ansteigenden OH-Gehaltes eine Verringerung der elektrische Leitfähigkeit festgestellt. Weitere Autoren widerlegten diese Ergebnisse. So wurde über eine mit OH-Gehalt ansteigende Leitfähigkeit in Bleisilicatgläsern berichtet [66]. Darüberhinaus wurde von Cordaro et al. [67] eine Korrelation zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und dem Diffusionskoeffizienten von Natrium nachgewiesen. Li und Tomozawa [68] erweiterten das Spektrum um die Messung der Glasübergangstemperatur T_g und Viskositätsmessungen in Abhängigkeit des Wassergehaltes. Sie fanden eine leichte T_g -Erniedrigung mit der Erhöhung des Wassergehaltes heraus, wohingegen bei der Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen keine signifikante Unterschiede festgestellt werden konnten. Deubener et. al. zeigten 2003 und 2008 [69, 70] einen deutlichen Einfluss des Wassergehaltes auf die Glasübergangstemperatur T_g und die Viskosität, welche mit ansteigendem Gehalt deutlich verringert wurde. Als Grund hierfür fungierten vermutlich die OH-Ionen als eine Art Netzwerkandler. Ein weiterer Aspekt stellen die Unterschiede zwischen feuchtem und trockenem Gemenge dar. Im Gegensatz zu den feuchten Gemenge behalten die trockenen Gemenge in der Arbeit von Grimm [71] bis zu einer Temperatur von 700 °C ihre Rieselfähigkeit. Im Vergleich zu den feuchten Gemengen, die bereits bei Temperaturen unterhalb 500 °C zusammenbacken, hat dies in der Praxis den Vorteil, dass die trockenen Gemenge auch bis 500 °C vorgewärmt werden können ohne Probleme bei der Gemengeförderung zu verursachen.

Scherben

Der Zusatz von Scherben beeinflusst ebenfalls das Einschmelzverhalten, da Scherben die für kristallin vorliegende Rohstoffe erforderlich Schmelzenthalpie nicht benötigen. So zeigte Conradt [72], dass sich bei Scherbenzugabe bereits unterhalb der Sotaschmelztemperatur eine flüssige Phase bildete. Dadurch ergibt sich ein niedrigerer Energiebedarf zur Lösung des Gemenges.

Prozessparameter

Die Art der Wärmeübertragung spielt eine große Rolle, da diese den Reaktionsverlauf beeinflusst. So kommt es bei geringeren Wärmeübertragung, die bsp. zu einer Heizrate 5 K/min zu anderen Reaktionen als bei Versuchen, bei der die Wärmeübertragung höher ist und das Gemenge dadurch Heizraten von über 100 K/min ausgesetzt ist. Ist dies der Fall, werden einige als thermodynamisch stabil geltende Phasen, nicht oder nur in geringerem Umfang gebildet. Die Anwendung unterschiedlicher Heizraten bei der thermischen Analyse von Glasgemengen im mg-Bereich via DTA, DSC, TG ist bereits eine etablierte Methode zur Charakterisierung thermochemischer Reaktionen [73]. Pokorny et al. [73] kombinierte allerdings im Zusammenhang mit dem Einschmelzen radioaktiven Abfälle, die Heizrate mit einem größeren Probenvolumen. Dabei bezogen Hrma und Pokorny [74, 75] ab 2009 unterschiedliche Heizraten bei Einschmelzuntersuchungen, allerdings in Bezug auf das Schäumungsverhalten in ihre Betrachtungen mit ein. Bei diesen Heizraten handelte es sich allerdings um vergleichsweise geringe 5 - 25 K/min.

In weiteren Untersuchungen, im Hinblick auf die Temperaturverteilung in sogenannten „cold-cap“ Glaswannen (rein elektrisch betrieben [76]), bei der die gesamte flüssige Schmelze mit einer Gemengeschicht bedeckt ist, wurde die Temperaturverteilung in der Gemengedecke (400 - 1200 °C) gemessen und die in den Proben enthaltenen Phasen anschließend röntgenographisch quantifiziert [77, 78].

Der Temperaturverlauf in Abhängigkeit der Eindringtiefe in die Gemengedecke wurde mit

$$T = 383 + 153 \frac{d^{2,97}}{10} \quad (2.1)$$

angefittet, wobei d der Distanz zwischen Gemengedeckenoberfläche und dem Messpunkt entspricht. Dieses Modell konnte jedoch nur auf die in dieser Versuchsreihe eingesetzte Glaszusammensetzung („HLW=high level waste glass“ zur Demobilisierung von Cäsium-137, Strontium-90 und Technetium-99.5) angewendet werden. Weiterhin wurde auf den Umstand der starken lokalen Beeinflussung des Temperaturprofils durch kinetische Effekte hingewiesen. Diese führten zum einen zur Lösung der einzelnen Komponenten und weiterhin zur Bildung intermediärer Phasen. In diesem Zusammenhang wurde von Heizraten um die 35 K/min im unteren Bereich des Gemengeteppiches berichtet. Der amorphe Anteil weist bei 600 °C einen geringeren Wert als bei 400 °C auf, was möglicherweise auf die bereits erwähnten, intermediär gebildeten Phasen zurückzuführen ist. Die Versuche mit Al₂O₃-haltigen Gemengen wurden bei niedrigen Aufheizraten < 100 °C durchgeführt.

Weiterhin beeinflusst die Auflagehöhe des Gemenges auf der Schmelze im direkten

Maße die Wärmeleitfähigkeit, da eine größere Masse eine längere Zeit benötigt, bis die Wärme vollständig verteilt ist.

Daher bedingt eine höhere Wärmeübertragung auf das Gemenge eine schnellere Ausbildung einer flüssigen Phase, die die Gemengekörner benetzt was das Einschmelzen beschleunigen kann. Aus diesem Grund ist die Charakterisierung dieser Reaktionen zum Verständnis und der Verbesserung des Einschmelzverhaltens im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit unabdingbar.

2.2.3. Bestimmung der Reaktionskinetik

Die Reaktionskinetik kann mit einer Vielzahl von Verfahren bestimmt werden. Im Folgenden soll nun auf einzelne Modelle, die bereits im Zusammenhang mit der Glascharakterisierung in der Literatur erwähnt wurden, eingegangen werden.

Aktivierungsenergie über Kissinger-Methode

Die Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergie anhand von DTA-Untersuchungen bei unterschiedlichen Heizraten, wurde von Kissinger [79, 80] Ende der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts eingeführt. Durch die unterschiedlichen Heizraten (β [K/min]) kommt es folglich zu einer Verschiebung der Reaktionstemperaturen (T_R [K]) der Peaks. Ausgehend von der Gleichung

$$\frac{E_A}{R} = - \frac{d \left(\ln \frac{\beta}{T_R^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_R} \right)} \quad (2.2)$$

wird $\ln \frac{\beta}{T_R^2}$ über $\frac{1}{T_R}$ aufgetragen. Die Steigung dieser Gerade multipliziert mit der Gaskonstante ergibt die Aktivierungsenergie. Die sogenannte Kissinger-Methode ist aus der Literatur bekannt, um die kinetischen Eigenschaften von Gläsern und Glasgemengen unter Temperatureinwirkung zu untersuchen [81, 82].

Diese wurde 2012 um die Methode der Kurvenanpassung mit den kleinsten Quadraten der n-ten Ordnung erweitert, um die Kinetik der Gasfreisetzungsreaktionen während des Einschmelzens von Glasgemengen zu bestimmen [73, 83]. Die Anpassung geht von einer zeitabhängigen (t) Lösung der Fraktion x , bei der Temperatur T aus.

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (2.3)$$

Der Vorfaktor A , die Aktivierungsenergie E und die Gaskonstante R in Form von

$B=E/R$ gehen ebenfalls in die Berechnung ein. Dabei wird von einer einfachen Kinetik der Gemengereaktionen, die unabhängig voneinander ablaufen, ausgegangen und die kinetischen Reaktionen n-ter Ordnung sollen den gemessenen Daten entsprechen.

Kinetik von Bildungs- und Lösungsreaktionen von Intermediaten

Eine mathematische Beschreibung bzgl. Bildung und Lösung der intermediären Phase Spinell während des Einschmelzens wurde 2002 von Alton et al. [84] veröffentlicht. Er wendete das Hixson–Crowell-Modell im Gegensatz zu vorherigen Arbeiten, wie beispielsweise von Hirma 1986 [85], sowohl für die Bildung als auch die Lösung von Intermediaten, im speziellen für den Spinell an. Dieses Modell gilt jedoch nur für ein Zweikomponentensystem und ist nur für Glaszusammensetzungen ähnlich denen zur Atommüllverglasungen und nur bei hohen Temperaturen, wenn sich bereits eine Glasphase gebildet hat, anwendbar [75].

3. Material und Methoden

Ausgehend von den Erkenntnissen des Literaturstudiums zur Charakterisierung der Reaktionskinetik von einschmelzenden Glasgemengen wurde nach Festlegung der Glaszusammensetzung und Rohstoffauswahl folgendes Vorgehen definiert:

- I. Charakterisierung der Rohstoffe und des Gemenges in Bezug auf Kristallographie via XRD (Phasenanteile, Kristallinität, Kristallitgrößen). Zudem wurden die morphologische Eigenschaften und die Nahordnung Al_2O_3 -Träger bestimmt. Dies diente dem Aufzeigen von Unterschieden in den Al_2O_3 -Trägern, die vermutlich zu abweichenden Phänomenen im Einschmelzverhalten der Gemenge führten. Die Literaturstudie zeigte zwar einen signifikanten Einfluss der Al_2O_3 -Rohstoffe auf das Einschmelzverhalten, eine Erklärung ausgehend der unterschiedlichen Charakteristika der Al_2O_3 -Rohstoffe wie beispielsweise Kristallinität, Kristallitgröße, Wassergehalt oder Morphologie wurde meist nicht angegeben [60, 27, 61, 62].
- II. Den Beginn zur Untersuchung der Gemengereaktionen bei unterschiedlichen Al_2O_3 -Anteilen stellten in-situ Methoden (DTA/TG/EGA und HT-XRD) mit einer konstanten Heizrate dar. Im Folgenden wurde der Unterschied zwischen in-situ Methoden, thermochemischen Berechnungen und Tiegel-Abbruchversuchen sowohl bei einer konstanten Heizrate als auch bei isothermen Bedingungen aufgezeigt. Ziel dieses Vorgehens waren die glasbildenden Reaktionen und die Umwandlungskinetik in Abhängigkeit von Al_2O_3 -Gehalt, Probenmenge und Heizrate im Detail aufzuzeigen. In der Literatur finden sich häufige Berichte, die zwar eine Methodenkombination zur umfassenden Aufklärung von Gemengereaktionen darstellen, jedoch zum einen nur einen Teilaspekt abbilden, einen anderen Schwerpunkt setzen und zum Zweiten nicht bezüglich des hier behandelten Natrium-Alumosilicatglas-System durchgeführt wurden.
- III. Anschließend wurde der Al_2O_3 - und B_2O_3 -Rohstoffeinfluss in Bezug auf die thermochemischen Reaktionen und Umwandlungskinetik eruiert. Dafür kamen ebenfalls sowohl Versuche bei konstanter Heizrate als auch bei isothermen Bedingungen zur Anwendung.

IV. Im letzten Schritt sollten die unterschiedlichen kinetischen Abläufe an Hand eines Einschmelzmodells welches mit Hilfe der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Methode (JMAK) gebildet wurde, miteinander verglichen werden.

3.1. Modellsysteme

Das Glassystem aus $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ wurde in der Literatur bereits eingehend hinsichtlich seiner Glasbildungseigenschaften untersucht (Abbildung 3.1). Dabei zeigte sich ein Glasbildungsbereich, welcher Richtung SiO_2 stark eingegrenzt ist. Bei der Auswertung der Untersuchungen wurde zwischen einer vollständigen Glasbildung ohne Kristallisierung (+), einer Glasbildung mit partiellen Kristallisationen (\blacktriangle) und einer vollständigen Kristallisation trotz Abschreckung (Kreis) unterschieden (siehe Abbildung 3.1). Die Modellsysteme sind mit \blacksquare gekennzeichnet. In Vorversuchen wurde die Glasbildungseigenschaft dieser ebenfalls untersucht, wobei alle Systeme ein von Kristallisationen freies Glas gebildet haben. Auffallend dabei war, dass das Al_2O_3 -reichste System (AS 16) mit sehr hohen Spannungen belastet war.

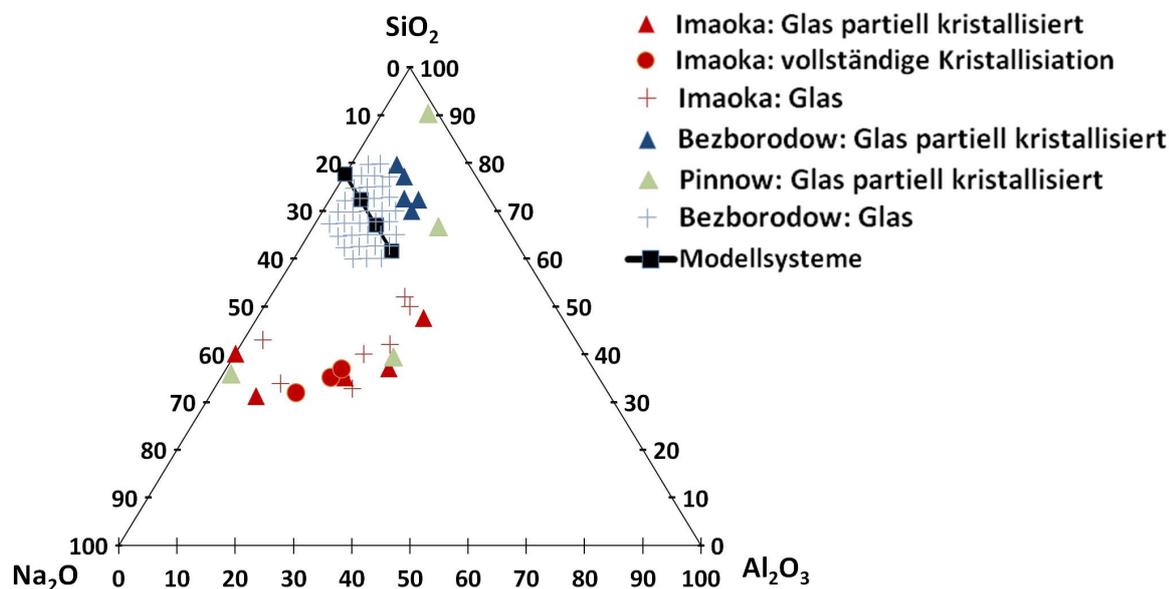


Abbildung 3.1.: Glasstabilitätsbereiche [mol%] aus den Veröffentlichungen von Imaoka et al. [86], Bezborodov et al. [87] und Pinnow et al. [88]

Ausgehend von dem gezeigten Glasbildungsbereich und der Zusammensetzung eines chemisch vorspannbaren, hochfesten Alumosilicatglas wurden die in dieser Arbeit betrachteten Modellsysteme abgeleitet. Dabei handelte es sich bei den

in dieser Arbeit untersuchten Glaszusammensetzungen um albitische bzw. nephelin/carnegieitische Zusammensetzungen (Abbildung 3.2). Der Albit ist der Feldspatgruppe und der Nephelin sowie seine Hochtemperaturphase der Carnegieit sind den Feldspatoiden zuzuordnen [89]. Die Feldspatoiden sind durch einen geringeren SiO_2 -Gehalt gekennzeichnet. Die Modellsysteme AS 5 (Abbildung 3.2 grün) und AS 10 (Abbildung 3.2 schwarz) liegen im albitischen Bereich. Das Al_2O_3 -reichste Modellsystem AS 16 (Abbildung 3.2 blau) liegt im Nephelinbereich.

Das System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ wurde unter Gleichgewichtsbedingungen bereits 1956 von Schairer und Bowen [17] eingehend charakterisiert. Sie wiesen die thermodynamisch stabilen Phasen Albit, Nephelin, Carnegieit (Hochtemperaturmodifikation von Nephelin (ab $1254\text{ }^\circ\text{C}$), $T_S = 1562\text{ }^\circ\text{C}$), Mullit, Diaoyudaoit (β -Alumina) und die Natriumsilicate $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ nach [90, 91]. Im Zusammenhang mit diesen Phasen sind eine Vielzahl von Eutektika möglich, bei der sich unterhalb des für die jeweilige Phase angegebenen Schmelzpunktes flüssige Phase bilden (Tabelle 3.1). Die Reaktionen unter Al_2O_3 -Beteiligung beginnen ab $767\text{ }^\circ\text{C}$ mit der Reaktion von Feldspat mit Natriumdisilicat $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ zu einem Eutektikum.

Reaktionspartner	Eutektische Temperatur/Schmelzpunkt
Albit ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$767\text{ }^\circ\text{C}$
Nephelin ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) + $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$788\text{ }^\circ\text{C}$
Nephelin ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) + Na_2SiO_3	$900\text{ }^\circ\text{C}$
Tief-Quarz + Albit	$1062\text{ }^\circ\text{C}$
Nephelin + Albit	$1068\text{ }^\circ\text{C}$
Albit + Korund	$1118\text{ }^\circ\text{C}$
Diaoyudaoit ($\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$) \rightarrow liq	$1400\text{ }^\circ\text{C}$
Carnegieit + Korund	$1475\text{ }^\circ\text{C}$
Carnegieit + NaAlO_2	$1526\text{ }^\circ\text{C}$
Cristobalit + Korund	$1585\text{ }^\circ\text{C}$
Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) \rightarrow liq	$1725\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 3.1.: Eutektische Temperaturen und Schmelzpunkte von Einzelkomponenten im System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ nach Schairer und Bowen [17]

Im Rahmen der Untersuchungen wurden Zwei-, Drei und Vierkomponentensysteme betrachtet (Abbildung 3.3 links).

Bei den Zwei- ($\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$) und Dreikomponentensystemen ($\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$) wurde mit einem konstanten Na_2O -Anteil gearbeitet und lediglich das Al_2O_3 zu SiO_2 - Verhältnis variiert. Das 4K-System leitete sich aus dem 3K-10mol Al_2O_3 - System (AS 10) ab, wobei der 5 mol%-ige Boroxidanteil vom Na_2O subtrahiert wurde. Daraus ergaben sich die in Abbildung 3.3 links gezeigten Zusammensetzungen. Die Nomenklatur der Systeme steht für Alumosilicat (AS) und dem Molanteil an Al_2O_3

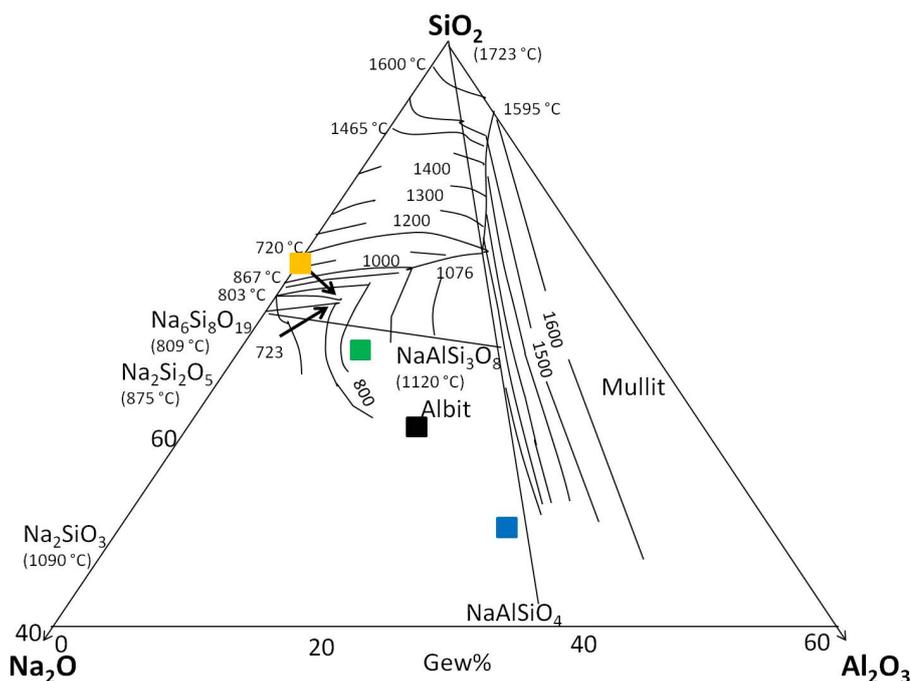


Abbildung 3.2.: Phasendiagramm des Dreistoffsystems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-SiO}_2$ (adaptiert nach [92]) mit den in dieser Arbeit behandelten Glaszusammensetzungen und den in diesem Zusammensetzungsbereich stabilen Phasen und Eutektika (Angaben in Gew %): AS 0 in orange, AS 5 in grün, AS 10 in schwarz, AS 16 in blau

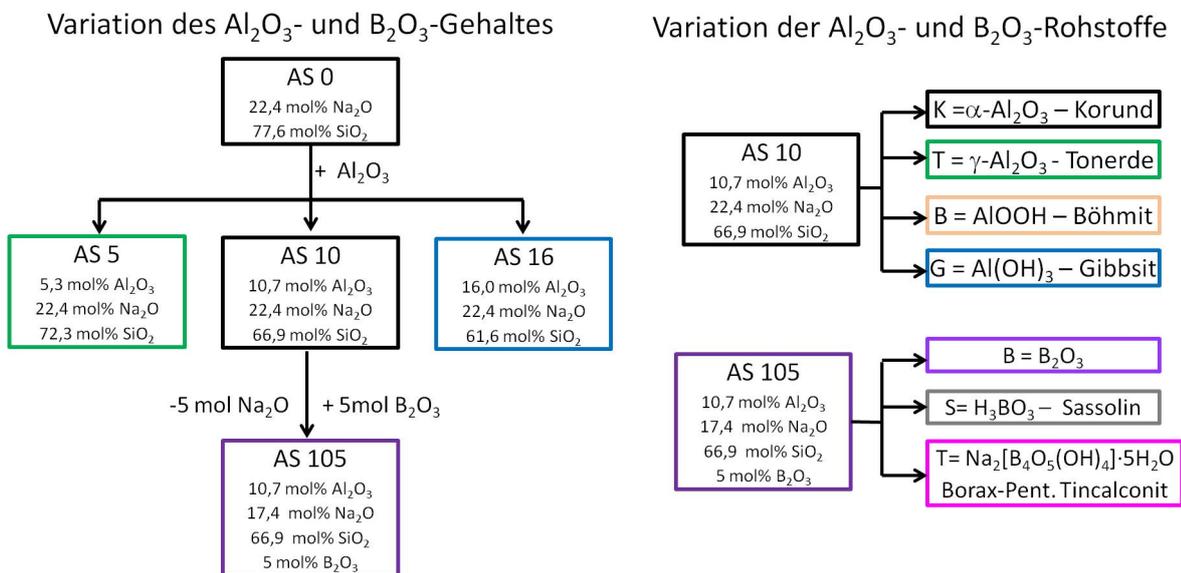


Abbildung 3.3.: Übersicht über die in dieser Arbeit behandelten Modellsysteme: Variation der Glaszusammensetzung (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$ -Rohstoffvariationen (rechts)

(AS 5, AS 10, AS 16) und B_2O_3 (AS 105).

Ausgehend von den 10 mol Al_2O_3 -haltigen Systemen AS 10 und AS 105 wurden weiterhin die Al_2O_3 - bzw. die B_2O_3 -Rohstoffe variiert. Daraus ergaben sich die Systeme AS 10-Korund, AS 10-Tonerde, AS 10-Böhmit, AS 10-Gibbsit, AS 105- B_2O_3 , AS 105-Sassolin und AS 105-Tincalconit (siehe Abbildung 3.3 rechts).

3.2. Rohstoffe und Gemengeherstellung

Als Rohstoffe wurden zur Charakterisierung des Einschmelzverhaltens SiO_2 -Mehl, Soda (Na_2CO_3), verschiedene Al_2O_3 -Träger (α - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 , γ - $AlOOH$, γ - $Al(OH)_3$) und B_2O_3 -Träger (B_2O_3 , H_3BO_3 , $Na_2B_4O_7 \cdot 5 H_2O$) eingesetzt. Sämtliche Rohstoffe wurden von der SCHOTT AG zur Verfügung gestellt und weisen einen niedrigen Eisen-gehalt zum Erschmelzen von Spezialgläsern auf. Das SiO_2 -Mehl stellt einen nachbehandelten Sand dar, die restlichen Rohstoffe wurden synthetisch hergestellt.

Zur Gemengeherstellung wurden die Rohstoffe eingewogen und in einem Kunststoffbehälter zusammengefügt. Das Gemenge wurde 15 min in einem Mischer homogenisiert. Für die Rampenversuche wurde für jeden einzelnen Versuch eine Mischung hergestellt. Bei den isothermen Versuchen kam eine Mischung für jede Versuchsreihe zur Anwendung.

3.3. Analysemethoden

3.3.1. Röntgenpulverdiffraktometrie

Der Kristallphasengehalt und der amorphe Anteil der temperaturbehandelten Glasgemengeproben wurde qualitativ und quantitativ durch Röntgenpulverbeugung (XRD) bestimmt. Hierzu wurde das pulverförmige Probenmaterial zwei Minuten in einer Wolframcarbidgehmühle gemahlen. Anschließend erfolgten die Messungen mit einem Röntgendiffraktometer (Panalytical X'Pert Pro Diffractometer, Almelo, Niederlande) mit einer Bragg-Brentano-Geometrie unter Anwendung von nickelgefilterter Cu - $k\alpha$ -Strahlung (45 kV 40 mA). Die Signalerfassung erfolgte mit einem PIXel RTMS Detektor. Die Diffraktogramme wurden von $5,0016$ zu $79,9956^\circ 2\theta$ mit einer Schrittweite von $0,003^\circ 2\theta$ und einer Zählzeit von 49,47 Sekunden aufgenommen. Die Gesamtmesszeit betrug 80 Minuten. In Abbildung 3.4 sind beispielhaft an dem System AS 10 T (Tonerde) die Diffraktogramme bei unterschiedliche Temperaturbehandlungszeiten (Zahl hinter T steht für die Zeit in Minuten) aufgeführt. Das unbehandelte Gemenge wird von T0 dargestellt und zeigt Reflexe von Tief-Quarz, Natrit

(Soda), Tonerde und Korund. Im Laufe der Temperaturbehandlung kam es sowohl zu sukzessiven Aufschmelzreaktionen als auch zur Bildung von intermediären Phasen, wodurch Reflexe abnahmen bzw. neue Reflexe im Diffraktogramm sichtbar wurden. So trat Natriummetasilicat und Tief-Cristobalit ab einer Minute auf. Tief-Carnegieit und Diaoyudaoit zeigten ab drei Minuten deutliche Reflexe im Diffraktogramm. Zu diesem Zeitpunkt war bereits eine deutliche Verringerung der Tief-Quarz und Natritreflexe zu verzeichnen. Im Folgenden nahmen die Reflexe weiter ab, bis das Diffraktogramm bei T9 keine Reflexe mehr aufwies, was für eine vollständige Lösung aller kristallinen Bestandteile spricht. Die Zuordnung der Phasen erfolgte durch die in Tabelle 3.2 dargestellten Strukturdaten. Im Falle der in-situ-Untersuchung entsprechen die detektierten Phasen der aufgetretenen Phasen. Die abgeschreckten Glasproben, zeigten jedoch stets die „Tief-Variationen“ der detektierten Phasen, da diese bei Raumtemperatur untersucht wurden und sich gegebenenfalls aus der „Hoch-Phase“ wieder zurück zu den bei Raumtemperatur stabilen Phasen gewandelt haben. Im Folgenden werden daher die gemessenen Phasen dargestellt.

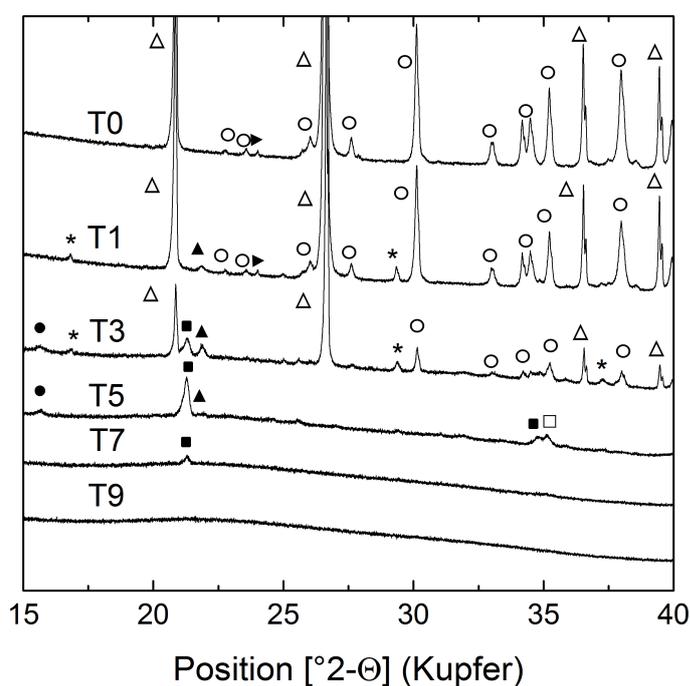


Abbildung 3.4.: Diffraktogramm des Systems AS 10 T: Tief-Quarz Δ , Natrit \circ , Korund \square , Tonerde \blacktriangleright , Natriummetasilicat $*$, Tief-Carnegieit \blacksquare , Tief-Cristobalit \blacktriangle , Diaoyudaoit \bullet

Rietveldverfeinerung

Die gemessenen Röntgendiffraktogramme der Pulverproben bei Raumtemperatur sowie bei der in-situ Röntgenpulverbeugung, wurden mit dem Rietveldverfahren quantifiziert. Dieses Verfahren wurde von H. M. Rietveld ursprünglich zur Auswertung von Neutronenbeugungsdaten von Kristallpulvern entwickelt [93, 94]. Im Gegensatz zur Einkristallbeugung, bei der Reflexintensitäten als Messwerte dienen, verwendete Rietveld die Zählraten der einzelnen Messpunkte des vollständigen Röntgendiffraktogrammes. Diese Messpunkte werden mit analytischen Funktionen beschrieben, wobei eine Anpassung der Funktionsparameter im Laufe des Verfeinerungsprozesses mit Hilfe der „least-squares“ - Methode (S) (Methode der kleinsten Quadrate) sukzessive erfolgt [95]:

$$S = \sum_i w_i |y_{io} - y_{ic}|^2 \quad (3.1)$$

Dabei entsprechen y_{io} der gemessenen Intensität am Ort i , y_{ic} der berechneten Intensität am Ort i und w_i dem Wichtungsfaktor. Die berechnete Intensität y_{ic} ergibt sich aus dem Skalierungsfaktor s , dem Bragg-Reflex k_B , der Flächenhäufigkeit m_k , des Lorentz-Polarisations-Faktors L_k , dem Strukturfaktor F_k , der Profildfunktion des Reflexes k ($G\Delta 2\theta_{ik}$) und der Untergrundintensität y_{ib} :

$$y_{ic} = s \sum_{k_b} m_k L_k |F_k|^2 G \cdot (2\theta_i - 2\theta_k) + y_{ib} \quad (3.2)$$

Die Untergrundintensität wiederum wird wie folgt aus B_m , der die Untergrundvariablen darstellt, bestimmt:

$$y_{ib} = \sum_{m=-1}^n B_m \cdot (2\theta)^m \quad (3.3)$$

Als Funktionsparameter, welche den Verlauf des Diffraktogrammes bestimmen, werden die Gitterkonstanten (bestimmen die Reflexlagen), die Profilvariablen (beschreiben die Reflexform-, Breite- und Flankenform) und die Atomparameter verwendet. Daher wird für jede zu verfeinernde Phase ein Strukturmodell benötigt. Dies kann entweder selbst angelegt oder aus einer vorhandene Datenbank hinzugefügt werden. 1977 wurde dieses Verfahren von Malmros und Thomas auf die Röntgenpulverdiffraktometrie übertragen [96].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das dem Programm X'Pert High Score Plus von PanAlytical verwendet. Die dafür verwendeten Strukturdaten sind in Tabelle 3.2 aufgeführt.

3. Material und Methoden

Phase	Chemie	Datenbank, Code	Referenz
Tief-Quarz	SiO ₂	ICSD, 89276	Kihara [97]
Hoch-Quarz	SiO ₂	ICDD, 110-0020	Wright et al. [98]
Natrite	Na ₂ CO ₃	ICSD, 60311	van Alst et al. [99]
Korund	Al ₂ O ₃	ICSD, 73725	Maslen [100]
Tonerde	Al ₂ O ₃	ICSD, 66559	Zhou et al. [101]
Böhmit	AlOOH	ICDD, 901-2253	Bokhimi et al. [102]
Gibbsit	Al(OH) ₃	ICDD, 900-8238	Saalfeld et al. [103]
Thermonatrit	Na ₂ CO ₃ · H ₂ O	ICDD, 901-1154	Wu et al. [104]
Natriummetasilicat	Na ₂ SiO ₃	ICSD, 15388	McDonald et al. [105]
Tief-Carnegieit	NaAlSiO ₄	ICDD, 210-0989	Withers et al. [106]
Tief-Cristobalit	SiO ₂	ICSD, 47221	Pluth et al. [107]
Diaoyudaoit	Na ₂ Al ₂₂ O ₃₄	ICSD, 60636	Yamaguchi et al. [108]
Boroxid	B ₂ O ₃	ICDD 96-201-0771	Freyhardt et al. [109]
Sassolin	H ₃ BO ₃	ICSD, 24711	Zachariasen [110]
Tincalconit	Na ₂ B ₄ O ₇ · 5 H ₂ O	ICDD 96-900-2676	Luck et al. [111]

Tabelle 3.2.: Verwendete Strukturen zur Rietveldverfeinerung, sortiert nach den Rohstoffphasen, der Chemie, der Datenbank und der Veröffentlichung auf die der Datenbankeintrag basiert.

Zu Beginn der Rietveldverfeinerung wurde der Skalenfaktor aller identifizierten Phasen freigegeben und der Untergrund so lange angepasst, bis der berechnete der gemessenen Kurve entsprach. Bei einem unbehandelten Gemenge mit einem niedrigen amorphen Anteil war die Untergrundkorrektur inklusive der Koeffizienten eins bis vier ausreichend. Mit steigendem amorphen Anteil war eine Anpassung der Koeffizienten fünf und sechs erforderlich. Die Koeffizienten bestimmen die Ordnungen des in Formel 3.3 angegebenen Parameter B_m . Anschließend wurden folgende Verfeinerungen für jede einzelne Phase, beginnend mit der mit dem größten Anteil nacheinander durchgeführt, wobei der Skalenfaktor und die Untergrundkorrektur weiter freigegeben blieben:

- Gitterkonstanten
- Profilvariablen: Reflexform 1-2
- Profilvariablen: W (bei Bedarf V)

Die Reflexform wird durch die Variablen H_{GK} und H_{LK} definiert.

Die Profilvariablen V und W beschreiben die Halbwertsbreiten (FWHM) der Reflexe nach:

$$FWHM = (U \cdot \tan^2\theta + V \cdot \tan\theta + W)^{1/2} \quad (3.4)$$

Sobald alle Phasen einzeln verfeinert wurden, wurde der Nullpunkt korrigiert (bei Freigabe aller bisher verfeinerten Parametern).

Bestimmung des amorphen Anteils und Umwandlungsgrades

Zusätzlich zur quantitativen Phasenbestimmung wurde der amorphe Anteil in den Proben mit einem internen Standard bestimmt. Dieser Standard erfüllt spezifische Eigenschaften, um eine geringe Fehlerabweichung zu erhalten. Dabei dient als Grundlage, dass die als Standard verwendete Phase nicht in der Probe enthalten ist und die Reflexe des Standards nicht die in der Probe enthaltenen Reflexe überlagern. Daher ist es von Vorteil einen Standard zu verwenden, der eine hohe Symmetrie und somit wenige Reflexe aufweist, um eine Reflexüberlagerung der sich bildenden Phasen zu vermeiden. Weiterhin sollte sich die Röntgendichte des verwendeten Standards nicht zu sehr von der Röntgendichte des vermessenen Probenmaterials unterscheiden, um den Messfehler durch eine Abweichung in der Röntgenabsorption möglichst gering zu halten. Zudem ist eine gleichbleibende Qualität in ausreichenden Mengen wichtig. In der Literatur wurden bereits viele Standardmaterialien- und Mengen diskutiert. Hrma et al. [40] benutzte zur Quantifizierung der Quarzauflösung beim Einschmelzen von „nuclear waste glass“ 5 Gew% CaF_2 als kubischer Fluorit. Weitere Autoren verwendeten 10 Gew% Zinkit (ZnO) [112], Rutil (TiO_2) [113] und Lithiumfluorid [114] als Standardmaterialien. Zinkit zeigt auf Grund seiner hexagonalen Struktur viele Reflexe und erschwert somit die Anpassung. Rutil eignet sich auf Grund der hohen Röntgendichte nicht, bei Lithiumfluorid handelt es sich um eine giftige Komponente. Daher wurden diese Materialien nicht weiter verfolgt. Im Gegensatz dazu zeigt der Fluorit mit seiner kubischen Struktur, seiner passenden Röntgendichte und seiner guten Verfügbarkeit nur als positiv zu erachtende Eigenschaften und wurde daher als Standardmaterial verwendet. Um den passenden Massenanteil zu eruiieren wurden Voruntersuchungen mit verschiedenen Massenanteilen an Glas- und Standardmaterial durchgeführt. Dafür wurde ein Gemenge mit unterschiedlichen Glas- (50 Gew%, 80 Gew%, 90 Gew%, 95 Gew%) und Standardmaterialanteilen (5 Gew%, 20 Gew% und 50 Gew%) versetzt und röntgenographisch untersucht (3.5). Auf Grund der geringsten Abweichung im Mittel über alle Glasanteile, wurde für die nachfolgende Bestimmung des amorphen Anteils 20 Gew% Fluorit eingesetzt. Zum Einsatz kam CaF_2 (MERCK > 97,0 %, CAS: 7789-75-5) mit einem bekannten amorphen Anteil von 11,8 Gew%. Das Probenmaterial wurde mit einer Genauigkeit von 0,0005 g eingewogen.

Aus der Messung und Quantifizierung, der mit dem Standard versetzten Probe

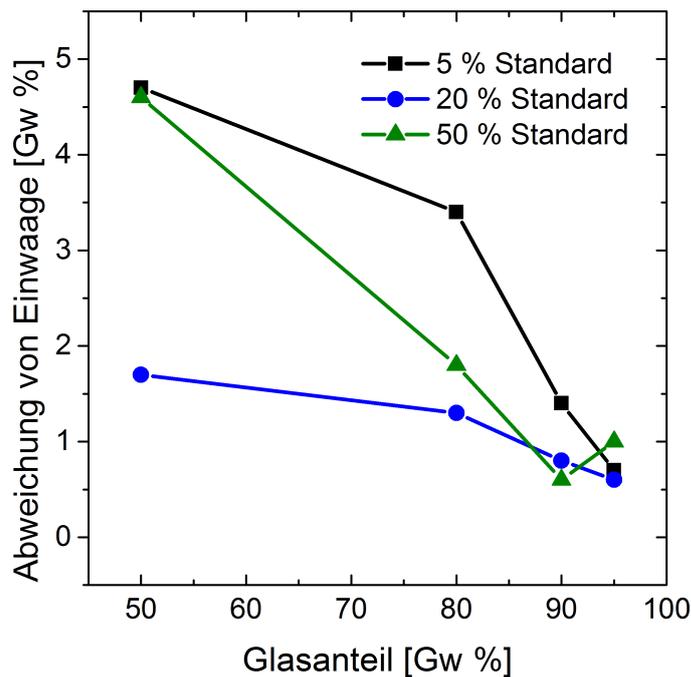


Abbildung 3.5.: Abweichungen zwischen der eingewogenen und die per XRD gemessenen Menge des amorphen Anteils (in Gew%) in Abhängigkeit der verwendeten Standardmenge zur Bestimmung des amorphen Anteils

ergibt sich der Massenanteil des Standards R_S . Dieser Wert wird dem eingewogenen kristallinen Massenanteil des Standards W_S gegenübergestellt. Daraus ergibt sich der amorphe Anteil ω [115]:

$$\omega = \frac{1 - \frac{W_S}{R_S}}{1 - W_S} \quad (3.5)$$

Da das unbehandelte Gemenge bereits einen gewissen amorphen Anteil aufweist, wurde in dieser Arbeit ausschließlich der Umwandlungsgrad U in Folge der Temperatureinwirkung berücksichtigt. Dieser ergibt sich aus dem amorphen Anteil des Gemenges A_{t0} und dem amorphen Anteil der Probe A_{tx} :

$$U = 1 - \frac{1 - A_{tx}}{1 - A_{t0}} \quad (3.6)$$

Bestimmung der Kristallitgrößen

Die Kristallitgröße K_g beschreibt die endliche Korngröße eines Pulver und ist definiert durch die Anzahl paralleler Netzebenen. Störungen im Gitter, (Strukturfehler) verringern die Kristallitgröße, was zu einer Reflexverbreiterung führt [116]. Sie ist definiert

durch:

$$K_g(2\theta) = \frac{S_F \cdot \alpha}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (3.7)$$

Dabei stellt S_F den Scherrer-Formfaktor, α die Wellenlänge, FWHM die Halbwertsbreite zum eingesetzten Standard und θ den Braggwinkel dar.

In dieser Arbeit wurden die Kristallitgrößen mit Hilfe eines externen Lathanhexaborit-Standards (LaB_6) bestimmt. An diesem Standard wurde zunächst eine Rietveldverfeinerung durchgeführt. Ausgehend von den gewonnenen Daten wurde die charakteristische Profilverbreiterung des Gerätes bestimmt. Mit den gleichen Messeinstellungen wurde anschließend die zu untersuchende Probe gemessen und per Rietveldverfahren verfeinert [117]. Aus diesen Daten wurde die Kristallitgröße abgeleitet.

3.3.2. Festkörper - Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-MAS)

Mit der NMR - Spektroskopie ist die Identifizierung der elektronischen Umgebung von Atome möglich. Dabei ist nur die Charakterisierung von magnetisch aktiven Atomkernen möglich. Diese Aktivität ist durch einen Kernspin und einen magnetischen Moment definiert. Bei Anwendung der Festkörper - NMR - Spektroskopie tritt jedoch das Problem der linienverbreiternden Effekte auf. Mit Hilfe der sogenannten „magic angle spinning“-Methode (MAS) wird durch Eliminierung von räumlich anisotroper und Dipol-Dipol Wechselwirkungen eine Entkopplung erreicht [118], die diese Effekte reduziert. In dieser Arbeit kam die ^{27}Al -NMR-MAS-Untersuchung zur Anwendung. Mit dieser Methode kann der Unterschied zwischen 6-fach und 4-fach koordiniertem Aluminium festgestellt werden (siehe Abbildung 3.6). Hierfür wurde ein Bruker Avance DSX 400 NMR Spektrometer mit einer magnetischen Feldstärke von 9,4 Tesla und einer Frequenz von 400 MHz verwendet. Die Messung erfolgte mit einem 3-Kanalprobenkopf (4 mm) und einer Rotationsfrequenz von 10 kHz um den magischen Winkel von $54,74^\circ$. Die Frequenzen wurden gegen den Standard Aluminiumchlorid AlCl_3 bei 0 ppm chemischer Verschiebung referenziert. Um eine vollständige Relaxation zu Erreichen, wurden die Spektren mit kurzen Rediofrequenzpulsen von $\pi/12$ mit einer Zeitspanne von einer Sekunde zwischen jedem Messintervall aufgenommen wobei der Durchschnitt der 3 k Übergänge gebildet wurde.

Die Spektren zeigen je nach Koordination des Aluminiums charakteristische Peaks. So tritt der Peak des 6-fach koordinierten Aluminium zwischen -10 und 15 ppm auf. Fünffach koordiniertes Aluminium zeigt einen Peak zwischen 30 und 40 ppm und vierfach koordiniertes Aluminium ist zwischen 50 und 100 ppm zu finden (Abbildung 3.6). Die Signalbreite des 4-fach koordinierten Aluminiums ist abhängig von der

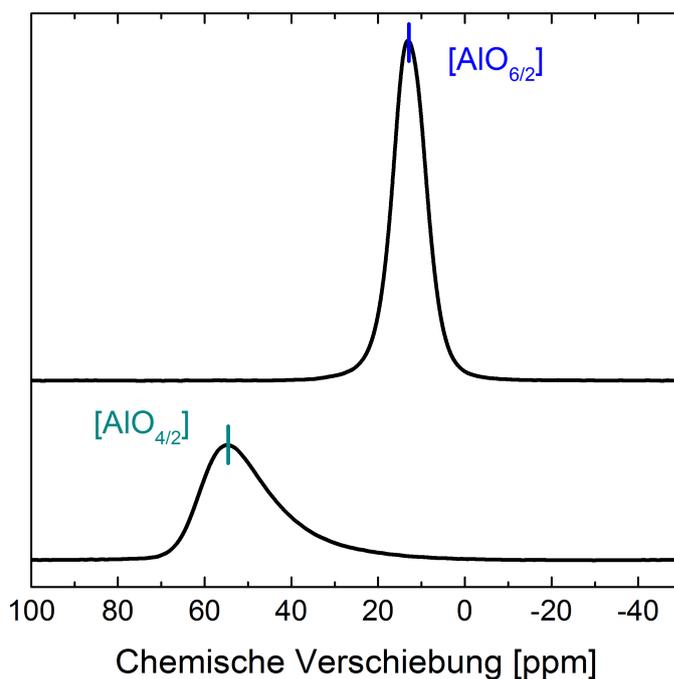


Abbildung 3.6.: Chemische Verschiebungen [ppm] der 4-fach koordinierten Aluminiumatome (unten) zwischen 50 und 100 ppm und der 6-fach koordinierten Aluminiumatome zwischen -10 und 15 ppm

chemischen Umgebung. Steht das Aluminium mit Bor oder Phosphor in Verbindung entsteht ein Peak zwischen 35 und 50 ppm, wohingegen eine Siliziumumgebung einen Peak zwischen 50 und 75 ppm aufweist.

Die Spektren wurden mit Mestralab Research MNova NMR im manuellen Modus ohne Abzug des Untergrundes ausgewertet. Dazu wurden die Flächen unter den Peaks bestimmt und zwischen 6-fach und 4-fach Koordination zueinander ins Verhältnis gesetzt.

3.4. Laborversuche

3.4.1. Thermoanalysen

Die Thermoanalyse diente der Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften des einschmelzenden Gemenges während eines definierten Aufheizprozesses. In dieser Arbeit kamen die Methoden der Differenz-Thermoanalyse (DTA) und der Thermogravimetrie (TG) in Kombination mit einer thermischen Gasanalyse (EGA: evolved gas analysis) zum Einsatz. Die DTA misst die energetischen Änderungen als exothermes (Energie wird an Umgebung abgegeben) oder endothermes (Energie muss zugeführt werden) Signal, womit Reaktionsvorgänge wie beispielsweise Phasenumwandlungen, Schmelzbildung oder Verdampfung erfasst werden können. Mit der Thermogravimetrie (TG) werden Massenänderungen bestimmt und das Massenspektrometer nimmt die frei werdenden Gase auf.

Die Thermoanalysen wurden an einem simultanen thermischen Analysegerät (STA 409 PC/PG) in Kombination mit einem QMS 403 C Aeolus der Firma Netzsch (Selb, Deutschland) durchgeführt. Mit diesem Gerät war es möglich gleichzeitig eine Kombination aus DTA, TG und MS aufzunehmen. Zu diesem Zweck wurden die Gemenge bis zu einer mittleren Korngröße von 15 μm aufgemahlen und zu je 100 mg in einen PtRh 80/20 - Tiegel gefüllt. Die Messung wurde ohne Abdeckung unter Luftatmosphäre durchgeführt. Als Referenzmaterial diente ein leerer Pt/20Rh - Tiegel.

3.4.2. In-situ Röntgenpulverdiffraktometrie (HT-XRD)

Im Gegensatz zur Röntgenpulverdiffraktometrie (XRD) wurde die zu untersuchende Probe bei der In-situ Röntgenpulverdiffraktometrie einer definierten Temperaturbehandlung ausgesetzt. Dafür wurde ein Ofen (Anton Paar-Heizkammer, HTK 1200N, Graz, Österreich), der mit Hilfe eines Eurotherm Reglers betrieben wird, in das oben beschriebene Röntgendiffraktometer eingebracht. Der Eurothermregler wurde mit Hilfe eines Typ S - Thermoelementes mit einer Genauigkeit von 0,5 % direkt unter dem Probenhalter gesteuert. Um mögliche Reaktionen zwischen dem Gemenge und dem Probenträger auszuschließen wurde der aus Al_2O_3 -bestehende Probenträger mit einer Pt/11r-Folie ausgekleidet. Anschließend wurde die pulverförmige Gemengeprobe mit einem mittleren Korndurchmesser von 15 μm dort eingebracht und mit einer Heizrate von 5 K/min von Raumtemperatur auf 1200 °C aufgeheizt. Dabei wurde nach jeweils 50 °C eine Messung zwischen 5,0131 und 79,9711 °2-Theta mit einer Schrittweite von 0,026 und einer Messzeit von 8,67 sec, pro Schritt durchgeführt. Da es in Folge

der thermochemischen Reaktionen des Gemenges während des Aufheizvorganges zu Höhenveränderungen der Proben kommen kann wurde ein AP Stage Mover zur automatischen Höhenkorrektur eingesetzt. Mit der Rietveld-Methode wurden die auftretenden Phasen quantifiziert. Durch den kontinuierlichen Aufheizprozess war der Einsatz eines internen Standards zur Bestimmung des amorphen Anteils und den daraus resultierenden Umwandlungsgrad, nicht möglich.

Bestimmung des Umwandlungsgrades über HT-XRD

Da ein interner Standard durch die Temperatureinwirkung mit den Gemengebestandteilen reagiert hätte, wurde bei der HT-XRD zur Bestimmung des Umwandlungsgrades zwischen Gemenge und aufgeschmolzenem Glas ein externer Standard verwendet. Diese Methode fand bereits eine breite Anwendung bei der Quantifizierung von temperaturabhängigen Dehydrationsreaktionen von Zementen [119, 120]. Beim quantitativen Rietveldverfahren wurde stets auf 100 % Phasenanteil normiert. Daraus würden sich im Laufe des Aufschmelzprozesses Fehler in der Quantifizierung, da durch die Abnahme einzelner Phasen, die verbliebenen Phasen einen höheren Anteil erreichen ergeben. Um diesen Fehler zu verhindern wurde der Skalenfaktor zur Quantifizierung genutzt. Dieser ergibt sich aus den per Rietveld-Verfahren angepassten Strukturdaten. Er stellt den direkten quantitativen Phasenanteil unabhängig von weiteren Bestandteilen in der Probe dar. Ändert sich der Skalenfaktor im Laufe der Untersuchung, lässt sich daraus die Änderung des Phasengehaltes ableiten.

Aus diesem Grund wurden die Skalenfaktoren, der als externen Standards zum Einsatz kommenden Gemengekomponenten Tief-Quarz und Korund in Einzeluntersuchungen bei exakt gleichen Gerätesetting und thermischen Bedingungen bestimmt. Anschließend wurden die daraus abgeleiteten Skalenfaktoren mit denen der Gemengeuntersuchung ins Verhältnis gesetzt, woraus sich der Umwandlungsgrad des einschmelzenden Gemenges ergab. In diesem Fall wurde der Tief-Quarz bevorzugt verwendet, da von diesem Material ein größerer Anteil im Gemenge enthalten war. In Abbildung 3.7 ist die Entwicklung der Skalenfaktoren von Tief-Quarz (links) und Korund (rechts) zum einen als externer Standard und zum anderen im Gemenge mit ansteigender Temperatur gezeigt.

Der Skalenfaktor ist proportional zu dem enthaltenen Volumenanteil in der untersuchten Probe. Im Falle des Tief-Quarzes/Hoch-Quarzes verringerte sich der Skalenfaktor zwischen Raumtemperatur und dem Umwandlungspunkt zum Hoch-Quarz. Im Gemenge war diese Verringerung ebenfalls zu erkennen, allerdings sank der Skalenfaktor ab 750 °C deutlich ab. Der Skalenfaktor des Korundes blieb bei der

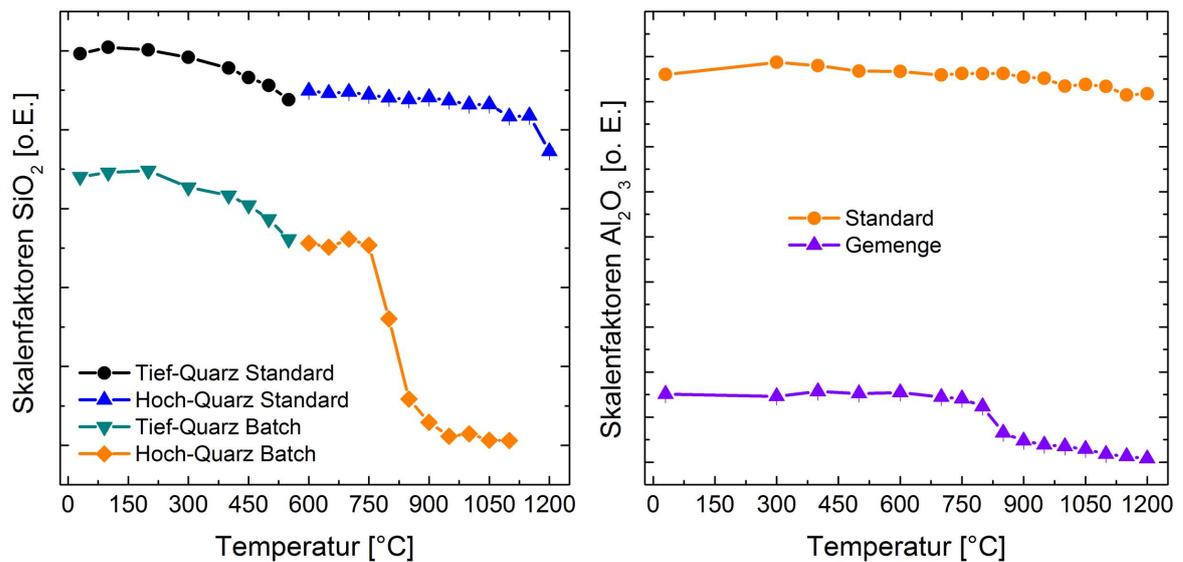


Abbildung 3.7.: Auftragung der Skalenfaktoren: Tief-Quarz (links) und Korund (rechts) als alleinige Messung und im Gemenge

Einzeluntersuchung nahezu konstant, wohingegen er ebenfalls ab 750 °C im Gemenge abnahm.

3.4.3. Benetzungsverhalten

Das Benetzungsverhalten wurde im Draufsichtverfahren mit einem sogenannten HotStage Mikroskop untersucht. Das Funktionsprinzip basiert auf einer Mittelfrequenzspule, welche einen Platinzylinder (Durchmesser 10 mm) beheizt. Die Temperatur wird mit einem Eurotherm 8404-Regler und Infrarot-Temperaturfühlern geregelt. Auf die Oberfläche des Zylinders wurde die zu untersuchende Probe aufgebracht und mit einer definierten Heizrate von 5 K/min ab 450 °C auf 1550 °C aufgeheizt. Die während dieses Zeitraums ablaufenden Reaktionen wurden mit einer Kamera alle fünf Sekunden durch eine Fotoaufnahme erfasst.

Um das Benetzungsverhalten der Al₂O₃-Träger zu untersuchen, wurde eine Grundmischung aus Quarzmehl und Soda hergestellt, welche in 0,1 g Portionen unterteilt und auf den Zylinder aufgebracht wurde. In kleinem Abstand daneben wurde der Al₂O₃-Träger platziert. Dieser Aufbau wurde gewählt, da Vorversuche mit Korund nur eine SiO₂-Na₂CO₃-Reaktion im Anfangsstadium des Versuchs zeigten. Erst nach vollständiger Quarzauflösung griff die flüssige Phase auf den Korund über und begann diesen sukzessive aufzulösen.

3.4.4. Abbruchversuche

Rampenversuche (5 K/min)

Die Rampenversuche wurden in einem Hochtemperaturofen durchgeführt. Bei dieser Versuchsart wurde die Probe ab einer Temperatur von 200 °C, einer definierten Heizrate von 5 K/min bis zum Erreichen der Entnahmetemperatur ausgesetzt. Im Zuge jedes Versuches wurde ein Pt/Ir 90/10 Tiegel (Volumen 20 ml) mit 17 g einzeln eingewogenem Gemenge befüllt und bei Raumtemperatur stets an die gleiche Position im Ofen gestellt. Der Versuchsaufbau und die Tiegelanordnung sind in Abbildung 3.8 dargestellt.

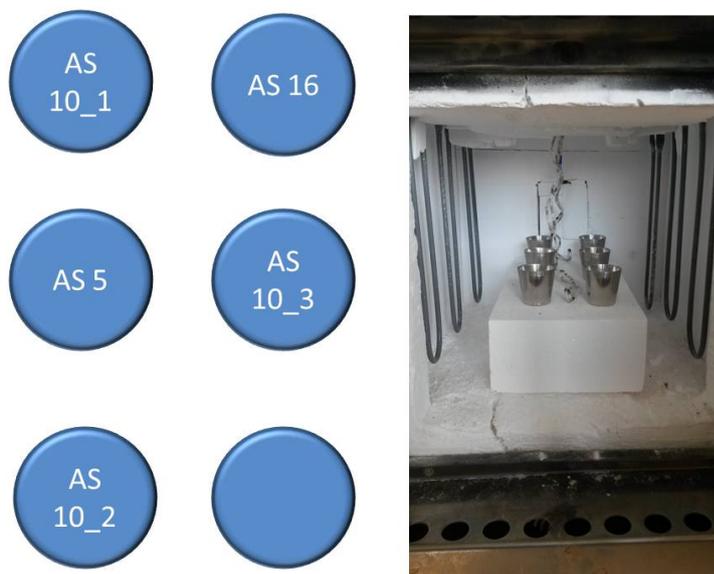


Abbildung 3.8.: Links: Anordnung der Tiegel im Hochtemperaturofen für die Rampenversuche (die Proben standen stets an der gleichen Position im Ofen). Rechts: Fotografie in den Ofen, die Typ S-Thermoelemente (in rot) befinden sich in der Mitte zwischen den Tiegeln

Vor Beginn der Aufheizrampe wurde der Ofen auf 200 °C erhitzt. Nach einer zehnmütigen Haltezeit wurde der Ofen mit einer Rampe von 5 K/min auf die definierte Zieltemperatur (500 °C bis 1600 °C in 100 °C Schritten) geheizt. Mit dem Erreichen der Zieltemperatur wurde der Tiegel aus dem Ofen genommen und in Wasser abgeschreckt. Zum genauen Temperaturmonitoring wurden zwei Typ S-Thermoelemente direkt neben den Tiegeln platziert. Der Ofen selbst wurde über ein Typ B-Thermoelement gesteuert, welches sich in einer Al₂O₃-Hülse an der Ofendecke befindet. Tabelle 3.3 zeigt eine Übersicht über die Soll-Temperatur und die Ist-Temperaturen (vorne (T_v) und hinten (T_h) im Ofen) zum Zeitpunkt der Entnahme. Es wurde eine Überschreitung der Soll-Temperatur zwischen 500 und 1100 °C mit

fallender Tendenz deutlich. Zwischen 1200 und 1600 °C wurde die Solltemperatur hingegen mit steigender Tendenz unterschritten. Ausgehend von der Ofenanzeige (Sollwert) wurde jedoch festgestellt, dass die Heizrate von 5 K/min auch bis zu der Endtemperatur von 1600 °C gehalten werden konnte. Die Rampenversuche dienten

T (Sollwert) [°C]	T_v [°C]	T_h [°C]	Mittelwert [°C]	Gradient [K]
500	528	529	529	+29
600	624	615	619	+19
700	729	715	722	+22
800	819	802	810	+10
900	923	907	915	+15
1000	1014	1001	1007	+7
1100	1110	1097	1103	+3
1200	1200	1190	1195	-5
1300	1294	1285	1290	-10
1400	1389	1381	1385	-15
1500	1482	1474	1477	-23
1600	1576	1571	1574	-26

Tabelle 3.3.: Übersicht über die Temperaturen in °C an verschiedenen Positionen (T_v = Temperatur vorne, T_h = Temperatur hinten) im Hochtemperaturofen, des Mittelwertes und des Gradientes bei den Rampenversuchen (5 K/min)

der Aufklärung der thermochemischen Reaktionen während des Einschmelzprozesses. Durch die Entnahme aus dem heißen Ofen und dem anschließenden Abschrecken in Wasser wurde der Zustand der Probe bei der jeweiligen Temperatur eingefroren und konnte anschließend analysiert werden. So erhielt man den qualitativen als auch den quantitativen Anteil an kristallinen und glasigen Phasen, die Rückschlüsse auf die jeweiligen Reaktionen zuließen. Es wurden insgesamt drei Versuchsreihen mit unterschiedlichem Aluminiumoxidgehalt durchgeführt.

Heißeinlage (bei 1600 °C)

Bei der Heißeinlage wurde das zu untersuchende Glasgemenge in einen auf 1600 °C vorgeheizten elektrischen Hochtemperaturofen eingebracht. Hierfür wurde ein Pt/Ir 90/10 Tiegel, mit einem Volumen von 200 ml (Durchmesser 50 mm) mit 100 g Gemenge befüllt. Beim Einstellen des Tiegels in den Ofen fiel die Ofentemperatur auf durchschnittlich 1580 °C ($\pm 1,57$ K) ab und erreichte die 1600 °C wieder nach 1,5 min (± 13 sec). Die zeitliche Entwicklung der Gemengetemperatur wurde mit einem Typ-S Thermoelement gemessen. Hierzu wurden insgesamt 12 Messungen an unterschiedlichen Stellen im Tiegel vorgenommen. In Abbildung 3.9 sind der niedrigste (1),

ein mittlerer (2) und der höchste (3) Temperaturverlauf aufgetragen. Die niedrigste wurde in der Tiegelmitte, die mittlere in einem Mitte-Rand-Übergangsbereich und die höchste Temperatur wurde am unteren Tiegelrand gemessen. Obwohl sich in dem Tiegel nur 100 g Gemenge befanden, bildete sich beim Aufheizen ein hoher Temperaturgradient heraus.

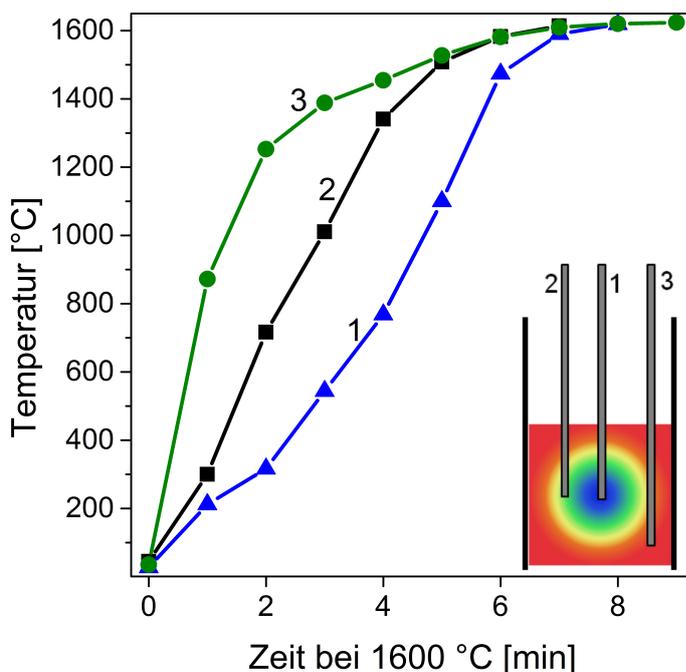


Abbildung 3.9.: Temperaturverlauf an unterschiedlichen Stellen im Tiegel. Kurve 1 zeigt die Temperaturentwicklung in der Mitte des Tiegels, Kurve 2 in der Mitte Richtung Tiegelrand und Kurve 3 zeigt die Temperaturkurve nahe Tiegelrand/Tiegelboden

So herrschten beispielsweise nach einer Ofenzeit von 3 min an der kältesten Stelle in der Tiegelmitte 500 °C und an der heißesten Stelle am unteren Tiegelrand betrug die gemessene Temperatur bereits ca. 1400 °C.

Nach der definierten Zeit (1 min-Schritte bis zu dem Zeitpunkt, an dem das Gemenge vollständig aufgeschmolzen ist und keine kristallinen Phasen mehr via XRD feststellbar waren) wurde der Tiegel aus dem Ofen entnommen und 5 Minuten in einem mit Wasser (25 °C) befüllten 20 l Eimer abgeschreckt, um einer Kristallisation während des Abkühlvorganges entgegen zu wirken. Dabei wurde die Abkühlgeschwindigkeit mit einem Typ-S-Thermoelement mit 43 K/sec oberhalb 800 °C und 8 K/sec unterhalb 800 °C gemessen. Pinnow et al. zeigten zudem, dass diese Glaszusammensetzung nicht zu Kristallisation neigt [88].

Das teilaufgeschmolzene Material wurde vollständig aus dem Tiegel entfernt und in

einem Wolframcarbidbackenbrecher pulverisiert. Auf Grund der großen Temperaturunterschiede im Tiegel und der daraus resultierenden Unterschiede des Gemengezu-Glasumwandlungsgrades während der Zeit im Ofen wurde die gesamte abgeschreckte Probe weiter verwendet. Durch das Zerkleinern wurden die gasförmigen Fraktionen (Poren und Blasen) aus dem Probenvolumen entfernt, was jedoch die Untersuchungsergebnisse von XRD und NMR nicht beeinflusst.

3.5. Thermochemische Berechnungen

Die thermochemischen Berechnungen wurden mit dem Programm FACTSAGE durchgeführt. Mit dem Tool „Equilib“ wurden die thermodynamisch stabilen Phasen in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt. Als Ausgangspunkte wurden die eingesetzten Rohstoffe Tief-Quarz, Soda und Korund verwendet. Als Datenbankgrundlage kam FToxid Slag D mit CO_3 und Carnegieit zum Einsatz. Vor der Berechnung wurden folgende weitere Einstellungen/Freigaben vorgenommen:

- Mögliche flüssige Phasen: Na_2O , Na_2CO_3 , SiO_2 und Al_2O_3 . Dies diente dazu, die Bildung einer zwar thermodynamisch stabilen (bsp. aus Gasen und Festkörpern), in der Realität aber nicht vorkommenden flüssigen Phase zu verhindern.
- Mögliche Festkörper: Korund, Diaoyudaoit, SiO_2 in alle bei Normaldruck stabilen Modifikationen, Natriumsilicate, Nepheline, Albit, Jadeit und Carnegieit. Es wurden nur Phasen aktiviert, welche in dem Phasendiagramm $\text{Al}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ bei Normaldruck stabil sind.
- Gase: Es wurden alle bei Normdruck stabilen Kombinationen frei gegeben.

Als Berechnungsbereiche wurden die Temperaturen zwischen 400 und 1600 °C mit einer Schrittweite von 50 °C definiert.

3.6. Reaktionskinetik an Hand der JMAK-Methode

Die Umwandlung des kristallinen Gemenges zu einem vollständigen Glas wurde anhand der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Methode (JMAK) analysiert.

Die Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Methode (JMAK) geht aus den Veröffentlichungen von Johnson, Mehl, Avrami und Kolmogorow [121, 122, 123, 124, 125] Ende der 1930er Jahre hervor. Es stellt einen weiteren Ansatz dar, um kinetische Reaktionen der ersten Ordnung (Kristallisationen, Phasenumwandlungen) zu beschreiben. Der Einfachheit halber wird dieses Modell im Folgenden lediglich als Avrami-Modell bezeichnet. Dabei wird von isothermen Bedingungen, einer Umwandlungsgrad U in %, der Ratenkonstante k , dem Exponenten n und der Zeit t in Minuten ausgegangen.

$$U = 1 - \exp(-kt^n) \quad (3.8)$$

Dabei ist k temperaturabhängig und enthält sowohl Keimbildungs- als auch Wachstumsrate. Der Exponent n beschreibt die Wachstumsdimension (Tabelle 3.4) beispielsweise bei der Kristallisation von Glas. Dabei wird im Falle eines grenzflächenkontrollierten Wachstums von wachsenden Keimen ausgegangen und zwischen einem definierten Keimstartwert bzw. einer stetigen Keimbildung unterschieden.

	1-dim. Wachstum (nadelig)	2-dim. Wachstum (flächig)	3-dim. Wachstum (sphärisch)
Def. Keimstartwert	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$
Stetige Keimbildung	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$

Tabelle 3.4.: Zuordnung des Avrami-Exponenten n zu den jeweiligen Reaktionsmechanismen bei einem definierten Keimstartwert bzw. stetiger Keimbildung (adaptiert nach [126])

Ändert sich die Temperatur während des Prozesses, beispielsweise bei einer konstanten Heizrate, kann die Zeit t durch die Reaktionstemperatur T und die Starttemperatur T_0 ersetzt werden [127]:

$$U = 1 - \exp(-k(T - T_0)^n) \quad (3.9)$$

Die Parameter n und k können aus der Steigungen der graphischen Auftragungen

von $\ln \ln \frac{1}{1-U}$ über $\ln t$ bzw. $\ln \frac{1}{1-U}$ über t^n bestimmt werden. Am Anfang standen die diagnostischen Plots. Dort wurden die Parameter n und k aus Gleichung 3.6 abgeleitet. Die Steigung der Linearen $\ln t$ über $\ln \ln \frac{1}{1-U}$ ergab den Exponenten n_d (Abbildung 3.10 links). Analog dazu wurde die Ratenkonstante k_d aus der Linearen t^n über $\ln \frac{1}{1-U}$ abgeleitet (Abbildung 3.10 mitte).

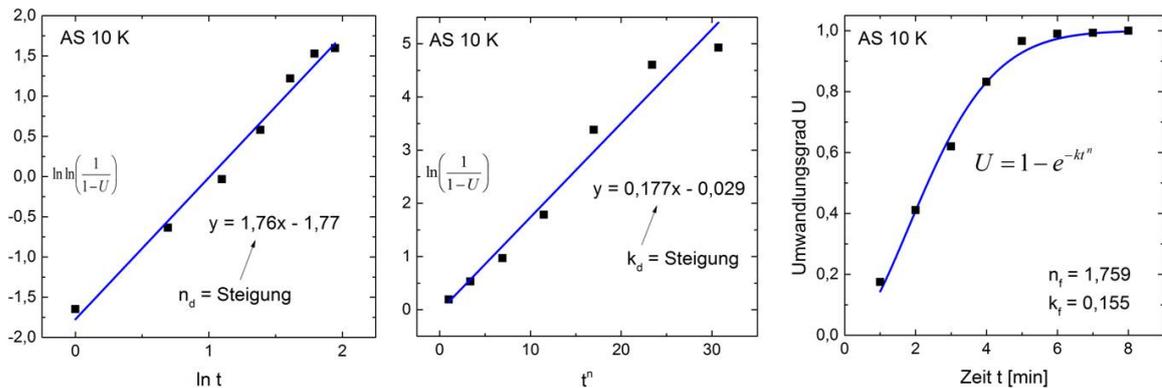


Abbildung 3.10.: Herleitung der JMAK - Parameter: Der Exponent n_d ergibt sich aus der Linearen $\ln t$ über $\ln \ln \frac{1}{1-U}$ (links) und die Ratenkonstante k_d wird aus der Linearen t^n über $\ln \frac{1}{1-U}$ (mitte) hergeleitet. Als Startwerte in Modellgleichung eingesetzt, ergibt diese den JMAK-Plot (rechts)

Die Parameter n_d und k_d aus den diagnostischen Plots (vgl. Abbildung 3.10 links und mitte) stellten die Startwerte für die Modellanpassung dar. Aus dem anschließenden JMAK-Plot (nichtlinearer Fit) ergaben sich die angepassten Parameter n_f (Exponent) und k_f (Ratenkonstante) (vgl. Abbildung 3.10 rechts). Der nicht lineare Fit war nur durch Vorgabe der Parameter n_d und k_d möglich.

Die temperaturabhängige JMAK-Betrachtung funktioniert analog zu dem eben gezeigten Verfahren. Es wurde jedoch statt der Zeit t der Term $T - T_0$ eingesetzt, wobei T_0 die Starttemperatur der Reaktion darstellt.

3.6.1. Bestimmung des instantanen JMAK-Koeffizienten (iaK)

Der instantane Avrami Koeffizient leitet sich von der oben genannten Avrami-Gleichung ab und beschreibt die kinetischen Änderungen der Reaktionen in jedem einzelnen Punkt (auf einzelne Punkte der Umwandlung bezogen). Er wird bestimmt durch [128, 129]:

$$n(U) = \frac{d(\ln(-\ln(1-U)))}{d(\ln t)} \quad (3.10)$$

3. Material und Methoden

Dabei dient der Zähler als Ordinate, der Nenner als Abszisse und die Steigung an jedem Punkt ergibt den instantanen Avrami-Koeffizienten. Zur Bestimmung des instantanen JMAK-Koeffizienten wurde $\ln t$ bei zeitabhängigen, isothermen Versuchen bzw. $\ln T$ bei temperaturabhängigen Rampenversuchen gegen $\ln(-\ln(1-U))$ geplottet (Abbildung 3.11 links). Anschließend wurde die Steigung in jedem einzelnen Punkt durch eine lineare Anpassung bestimmt und diese gegen den Umwandlungsgrad aufgetragen (Abbildung 3.11 rechts).

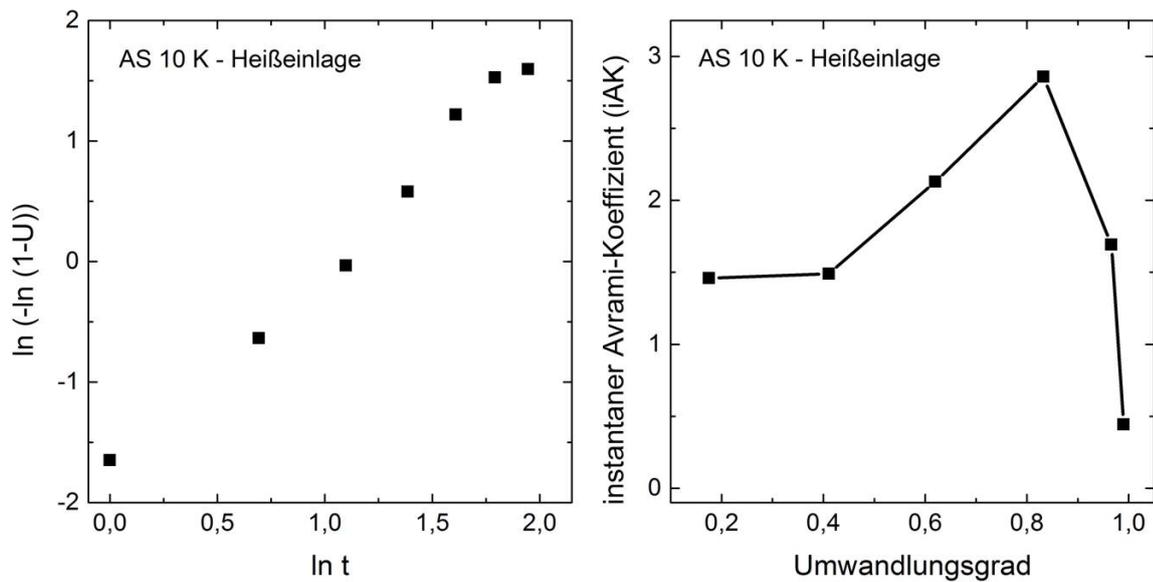


Abbildung 3.11.: Herleitung der instantanen Avrami-Koeffizienten (iaK): im ersten Schritt wird $\ln t$ gegen $\ln(-\ln(1-U))$ (links). Die daraus abgeleiteten Steigungen in jedem einzelnen Punkt ergeben, gegen den Umwandlungsgrad aufgetragen, den iaK (rechts)

4. Ergebnisse

4.1. Rohstoffcharakterisierung

Zur Charakterisierung des Einschmelzverhaltens wurden SiO_2 -Mehl, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ und Soda (Na_2CO_3) als Rohstoffe eingesetzt. Zur Variation des Al_2O_3 -Trägers kamen die Rohstoffe $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlOOH}$ und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ zum Einsatz. Als Boroxidträger wurden B_2O_3 , H_3BO_3 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ verwendet. Die Charakterisierung erfolgte hinsichtlich der auftretenden kristallinen Phasen, des amorphen Anteils sowie der Korngrößen. Bei den Aluminiumoxidträgern wurden zudem die Nahordnung via ^{27}Al -NMR-MAS, die Kornmorphologien und die Kristallitgröße bestimmt.

Kristallographie

Die kristallinen Phasen wurden per Röntgendiffraktometrie detektiert (Abbildung 4.1). SiO_2 trat in Form von Tief-Quarz auf, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ wurde als Korund identifiziert und Soda lag als Natrit vor. Sämtliche Rohstoffe wurden chemisch oder physikalisch vorbehandelt und befanden sich nicht mehr in ihrer natürlichen Form. Daher traten in den Diffraktogrammen nicht identifizierbare Relikte, wie beispielsweise bei Tief-Quarz (*) und Natrit (+) auf. Der Korund zeigte zudem einen 0,6 %igen Gewichtsanteil an AlOOH , gekennzeichnet mit #.

Die alternativen Aluminiumoxidträger lagen in Form von Tonerde ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) mit einem geringen Korundanteil (0,8 Gew%, siehe K im Diffraktogramm, Abbildung 4.1) als Böhmit ($\gamma\text{-AlOOH}$) und Gibbsit ($\gamma\text{-Al(OH)}_3$) vor. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ trat als trigonaler Korund auf, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die Tonerde, besitzt eine kubische Struktur, $\gamma\text{-AlOOH}$ in Form von Böhmit hat eine orthorhombische Kristallstruktur und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ liegt als monokliner Gibbsit vor. Auffallend hierbei sind die geringen Reflexhöhe im Diffraktogramm der Tonerde, welche erst bei 20-facher Vergrößerung deutlich wurden.

Bei den Boroxidrohstoffen handelte es sich um B_2O_3 , H_3BO_3 und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Die Diffraktogramme sind in Abbildung 4.2 dargestellt. Das Boroxid zeigte vergleichsweise flache Reflexe, die auf eine geringe Kristallinität hindeuten.

Weiterhin wurde eine Sassolinstruktur festgestellt, welche bisher nur bei H_3BO_3 be-

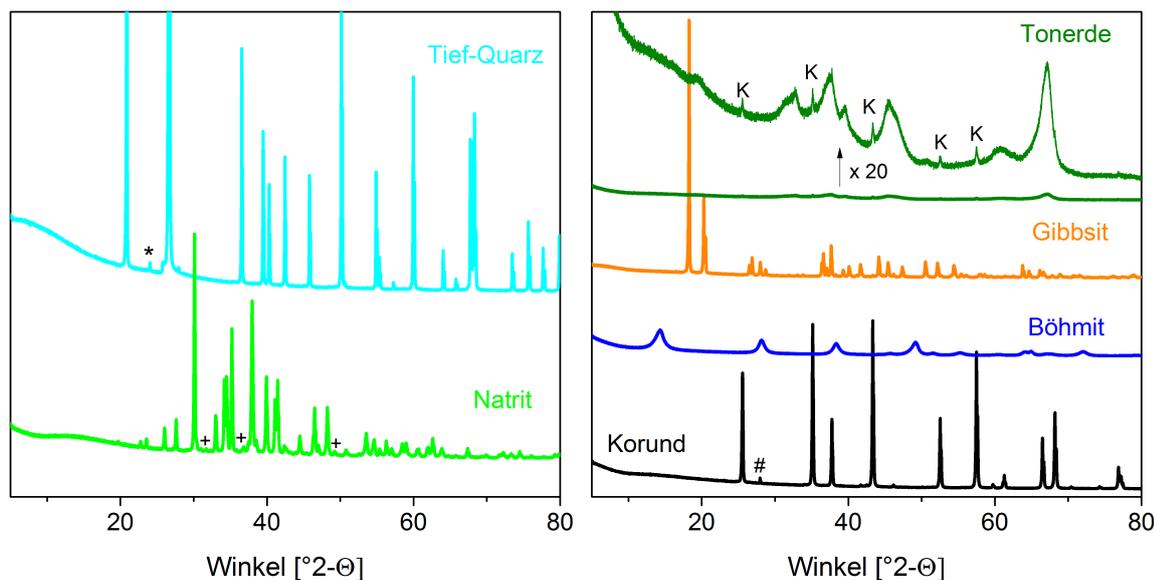


Abbildung 4.1.: Diffraktogramme der eingesetzte Rohstoffe: Natrit und Tief-Quarz, nicht zuordenbare Relikte sind mit * und + gekennzeichnet (links) und die Al_2O_3 -Träger Korund (# markiert einen Böhmitreflex als Nebenphase), Böhmit, Gibbsit und Tonerde (in der Tonerde sind 0,8 Gew% Korund enthalten) (rechts). Das Diffraktogramm von der Tonerde wurden zur besseren Darstellung der Reflexe um das 20-fache vergrößert

kannt ist. Wasserfreies B_2O_3 zeigt normalerweise laut Gurr et. al. [130] eine trigonale Kristallstruktur. Diese nachgewiesene Kristallstruktur ist auf die Hygroskopizität des Boroxides zurückzuführen. Die Borsäure (H_3BO_3) enthält OH-Gruppen (Konstitutionswasser) aus der Synthese und liegt ebenfalls als trikline Sassolinphase vor. Die Reflexe sind jedoch deutlich größer ausgebildet, was auf eine hohe Kristallinität hindeutet. Das Boraxpentahydrat ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) enthält Kristallwasser und kristallisiert als trigonaler Tinalconit.

Kristallinität der Rohstoffe

Die eingesetzten Rohstoffe lagen in einer kristallinen Form vor, einige zeigten jedoch einen partiellen teilamorphen Charakter. Daher wurde der amorphen Anteil in den Rohstoffen röntgenographisch durch Zugabe eines kristallinen Standards bestimmt (Tabelle 4.1). Quarmehl und Soda wiesen einen amorphen Anteil von von 7 % bzw. 28 % auf. Die amorphen Anteile der Aluminiumoxidträger Tonerde und AlOOH lagen zwischen 8 und 9 % wohingegen $\text{Al}(\text{OH})_3$ eine Kristallinität von 100 % aufwies. Die Boroxidrohstoffe Borsäure und Borax-Pentahydrat enthielten keinen amorphen Anteil. Das Boroxid hingegen zeigte mit 65 % einen sehr hohen amorphen Charakter

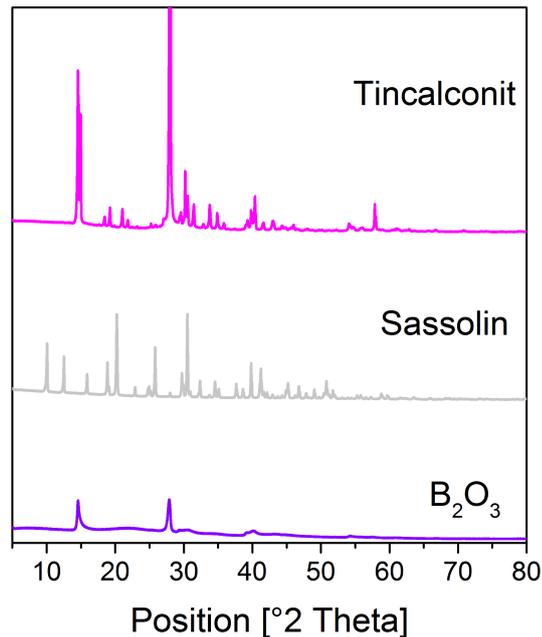


Abbildung 4.2.: Diffraktogramme der eingesetzte Boroxidrohstoffe: B_2O_3 , Sassolin und Tincalconit (von unten nach oben)

(Übersicht siehe Tabelle 4.1 unter amorphen Anteil). Im Folgenden werden die Rohstoffe mit ihren Mineralnamen bezeichnet.

Kristallitgrößen der Al_2O_3 -Träger

Die Kristallitgrößen der Al_2O_3 -Träger lagen in zwei Bereichen. Die Tonerde (5 nm) und der Böhmit (8 nm) zeigten dabei Kristallitgrößen im einstelligen Nanometerbereich, dagegen lagen die Kristallitgrößen des Korundes (111 nm) und des Gibbsits (114 nm) im dreistelligen Nanometerbereich (Übersicht siehe Tabelle 4.1 unter Kristallitgrößen).

Elektronische Nahordnung der Al-Atome in den Aluminiumoxidträger-Rohstoffen

Die verwendeten Aluminiumoxidträger wurden hinsichtlich ihrer Nahordnung charakterisiert (Abbildung 4.3). Alle Al_2O_3 -Träger zeigten Resonanzen im Bereich von sechsfach koordiniertem Aluminium in Sauerstoffumgebung im Bereich von -3,4 ppm bis 13,1 ppm ([131], Seite 273). Der Korund und der Böhmit zeigten je eine Resonanz bei 13,1 ppm und bei 7,4 ppm. Beim Gibbsit wurde zusätzlich zu einer Resonanz bei 7,7 ppm eine weitere bei -3,4 ppm festgestellt, was auf einen geringen Anteil

an Aluminium in einer niedrigeren symmetrischen Umgebung, bedingt durch den Wassergehalt hinweist [132]. Zusätzlich zur 6-fachen Koordination wurde bei der Tonerde eine Resonanz bei 63,9 ppm beobachtet, was für eine vierfache Koordination spricht. MacKenzie [133] bestätigt durch seine Untersuchung diese Beobachtung. Der Anteil an AlO_4 beträgt 26 %.

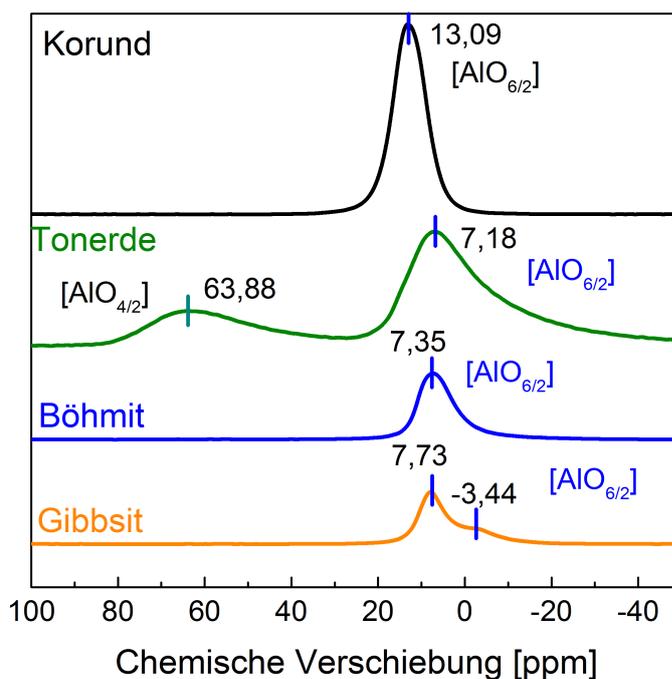


Abbildung 4.3.: ^{27}Al -NMR-MAS-Spektren der eingesetzten Al_2O_3 -Rohstoffe: Vierfache Koordination bei 63,88 ppm (Tonerde) und 6-fach Koordination zwischen -3,44 und 13,09 ppm bei Korund, Tonerde, Böhmit und Gibbsit

Korngrößen- und Morphologien der Al_2O_3 -Träger

Die Korngrößen- und Morphologien der Al_2O_3 -Träger wurden mittels Laserpartikelgrößenbestimmung, Siebanalysen, REM-Aufnahmen, Gasabsorptionsmessungen (BET) und röntgenographischer Kristallitgrößenbestimmung (K_g) determiniert.

Korngrößen

Die mittlere Korngröße der ungemahlene Rohstoffe unterschied sich teilweise deutlich. Tief-Quarz, Korund, Böhmit und Gibbsit lagen in einem D50-Kornspektrum zwischen 10 μm und 50 μm . Der Natrit hatte einen D50-Wert von 275 μm , während die Tonerde mit 87 μm dazwischen lag (siehe Tabelle 4.1).

Rohstoff	Mineral	ω [%]	D50 [μm]	K_g [nm]	S_m [m^2/g]	K_I [1/g]
$\alpha\text{-SiO}_2$	Tief-Quarz	7	24			
Na_2CO_3	Natrit	28	275			
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Korund	0	27	111	4,5	$6,2 \cdot 10^9$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Tonerde	8	87	5	72	$9,5 \cdot 10^9$
$\gamma\text{-AlOOH}$	Böhmit	9	13	8	150	$8,9 \cdot 10^{11}$
$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	Gibbsit	0	50	114	0,2	$8,0 \cdot 10^7$
B_2O_3	—	65	180			
H_3BO_3	Sassolin	0	650			
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Tincalconit	0	650			

Tabelle 4.1.: Übersicht über die Rohstoffeigenschaften: Mineralarten, amorpher Anteil (ω), Korngrößen in D50, Kristallitgrößen (K_g), spezifischer Oberfläche S_m auf Probenmasse bezogen und der Kornindex (K_I)

Kornmorphologien

Die unterschiedlichen Kornmorphologien der Al_2O_3 -Träger sind in Abbildung 4.4 dargestellt. Die obere Reihe zeigt die 5000-fache und die untere die 10.000-fache Vergrößerung der einzelnen Rohstoffe. Der Korundrohstoff (a) lag als Kugeln vor, wobei bei 10.000-facher Vergrößerung auffiel, dass die Kugeln aus sehr kleinen länglichen Gebilden bestehen, die nur zu Kugeln agglomeriert waren. Die Tonerde (b) zeigt ein eher kristallines Aussehen, wobei die Flächen zum einen mit Rissen durchzogen waren und zum anderen mit teilweise stark ausgeprägten Verwachsungen keine glatte Oberflächen aufwiesen. Der Böhmit lag als unsymmetrisches Korn vor, bei dem

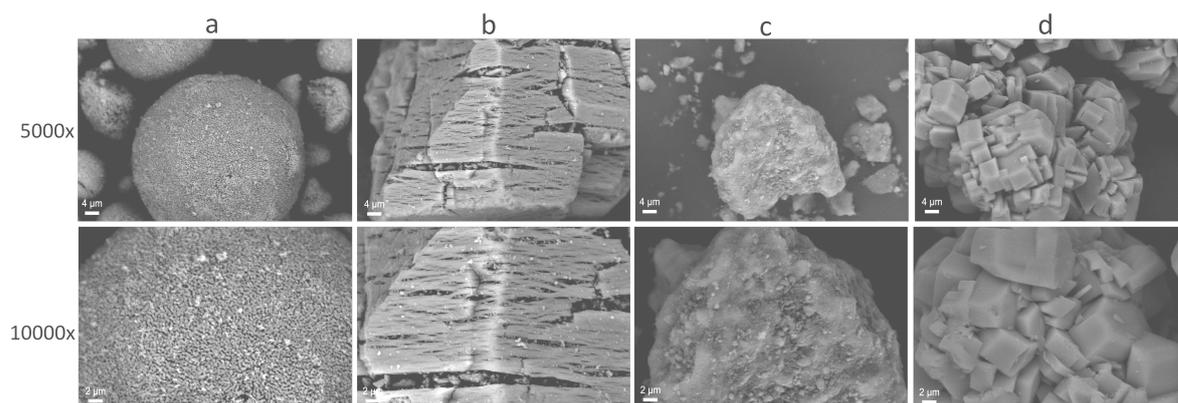


Abbildung 4.4.: REM-Aufnahmen der Al_2O_3 -Träger: Korund, Tonerde, Böhmit und Gibbsit

bei 10.000-facher Vergrößerung keine kristalline Strukturen zu erkennen waren. Im Gegensatz dazu zeigte der Gibbsit stark ausgeprägte Kristallite, die vermutlich agglomeriert zu sein scheinen. Bei 10.000-facher Vergrößerung waren die Kristallitflächen

als sehr homogen zu erkennen.

Spezifische Oberflächen & Kornindex der Al₂O₃-Rohstoffe

Die spezifischen Oberflächen S_m der Al₂O₃-Träger unterscheiden sich sehr deutlich. So wies der Korund eine spezifischen Oberfläche von 4,5 m²/g auf. Die von der Chemie her gleiche und nur von der Kristallstruktur unterschiedene Tonerde hatte hingegen eine spezifische Oberfläche von 72 m²/g. Der Böhmit besaß mit 150 m²/g die höchste spezifische Oberfläche. Mit 0,2 m²/g zeigte der Gibbsit die geringste spezifische Oberfläche (Übersicht siehe Tabelle 4.1 unter S_m). Der Kornindex K_I ist eine in der Industrie gebräuchliche Kennzahl um einen Zusammenhang zwischen der mittleren Korngröße und der spezifischen Oberfläche abzuleiten. Er ist definiert durch:

$$K_I = \frac{S_M}{D_{50}^2} \quad (4.1)$$

Korund und Tonerde wiesen mit Werten von $6,2 \cdot 10^9 \text{ g}^{-1}$ bzw. $9,5 \cdot 10^9 \text{ g}^{-1}$ im Vergleich zu Böhmit mit $8,9 \cdot 10^{11} \text{ g}^{-1}$ und Gibbsit mit $8,0 \cdot 10^7 \text{ g}^{-1}$ mittlere Werte auf.

Gemengeeigenschaften

Der amorphe Anteil ω des homogenisierten Gemenges wurde analog den Rohstoffen mit einem internen kristallinen Standard bestimmt und mit den aus den Rohstoffen berechneten Werten in Tabelle 4.2 verglichen. Dabei fällt bis auf eine maximale Abweichung von 2 % bei dem System AS 10 eine nahezu vollständige Übereinstimmung auf. Bei den Gemengen mit den alternativen Aluminiumoxidträgern ist die Abweichung zwischen berechnetem und gemessenem amorphen Anteil wesentlich größer.

System	ω_b	ω_g
AS 5	13 %	15 %
AS 10	16 %	18 %
AS 16	12 %	11 %
AS 10 T	17 %	7 %
AS 10 B	16 %	22 %
AS 10 G	14 %	7 %

Tabelle 4.2.: Vergleich der aus den Rohstoffen berechneten amorphen Anteilen ω_b mit den im Gemenge gemessenen amorphen Anteilen ω_g

4.2. Rampenversuche in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Gehaltes

Um die Reaktionswege des Glasgemenges und folglich auch der kinetische Vorgänge während des Einschmelzvorgangs aufzuklären wurden Rampenversuche (In-Situ-XRD, DTA/TG/EGA und Abbruchbrände) mit einer Heizrate von 5 K/min sowie thermochemische Berechnungen durchgeführt.

4.2.1. Thermoanalysen mit simultaner DTA / TG / EGA

Es wurden simultane (DTA / TG / EGA) Thermoanalysen an den vier Al_2O_3 -Gehalt variierten Systemen AS 0, AS 5, AS 10 und AS 16 vorgenommen. Zur Bestimmung des Fehlerbereiches wurde das Gemenge AS 10 dreimal untersucht. Das Gemenge wurde hierfür jeweils neu eingewogen und gemahlen. Ausgehend von den DTA-Kurven (siehe Abbildung 4.5) wurden die charakteristischen Peak-Temperaturen abgelesen und aus den jeweiligen Werten die Temperaturabweichung untereinander bestimmt (siehe Abbildung 4.5 und Tabelle 4.3).

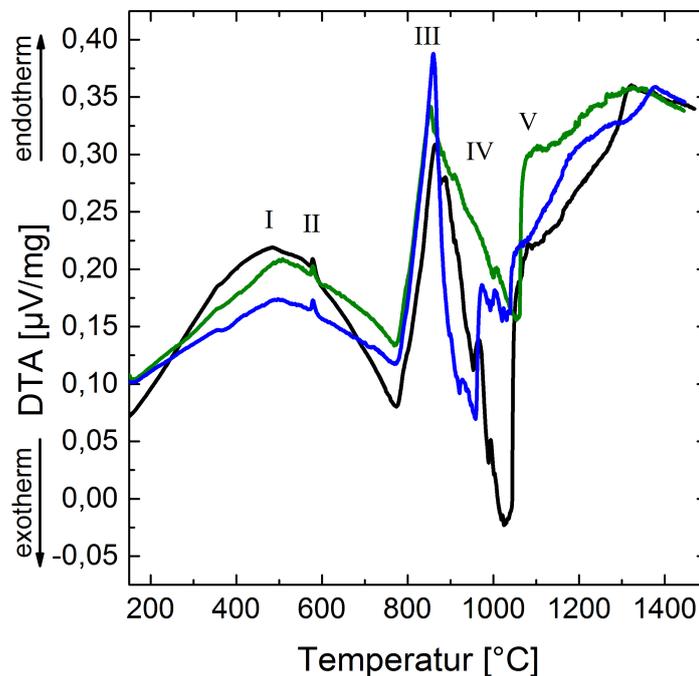


Abbildung 4.5.: DTA-Kurven von AS 10: Drei Messungen der gleichen Glas- und Rohstoffkomposition, wobei das Gemenge für jede Messung neu eingewogen wurde, zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Peak I hat mit einem Mittelwert von 495 °C eine Abweichung von 11 K. Peak II zeigt

4. Ergebnisse

keine und die Peaks IIIa/IIIb zeigen dagegen eine Abweichung von 1 bzw. 5 °C. Der Unterschied der Peaks IV und V ist hingegen mit 23 °C und 26 °C größer. Dies könnte an dem vermehrten „Rauschen“ in diesem Bereich liegen. Ursächlich dafür war vermutlich das Aufschmelzen der Rohstoffe, das zu einer Ausgasung führte, die wiederum in einer Blasenbildung resultierte. Ausgehend von der Blasenbildung, kam es zu diesem hier beobachteten „Rauschen“.

Messung	I [°C]	II [°C]	IIIa [°C]	IIIb [°C]	IV [°C]	V [°C]
1	484	578	804	865	968	1056
2	498	578	794	860	1006	1077
3	491	578	804	853	942	1111
Mittelwert [°C]	415	578	801	859	960	1054
Standardabweichung [K]	6	0	5	5	13	5

Tabelle 4.3.: Übersicht abgelesener Peaktemperaturen in °C verschiedener DTA-Kurven von AS 10 , mit deren Mittelwert und deren Standardabweichung

An Hand des Systems AS 16 (Abbildung 4.6) werden die charakteristischen Reaktionen erklärt. Die Reaktionen des einschmelzenden Glasgemengesystems $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ wurden bereits eingehend charakterisiert [26]. An Hand dessen erfolgt die Zuordnung der Peaks. Peak I des DTA-Signals zeigt einen flach ansteigenden Verlauf mit einem weiten Temperaturbereich zwischen 345 °C und 625 °C. Dies geht einher mit einem Peak im Massenspektrum von $M/z = 44$, mit einem Massenverlust von 0,4 % was auf eine CO_2 -Freisetzung zurück zu führen ist. Dies deutet auf ein beginnendes Sintern der Soda hin. Hierdurch wird das durch Chemiesorption an die Kornoberflächen gebundene CO_2 freigesetzt [134]. Peak II bei 578 °C weist auf die Umwandlung von Tief-Quarz zu Hoch-Quarz hin, welche laut Literatur [89] im Falle von reinen Quarz bei 573 °C statt findet. Peak III resultiert aus der Überlagerung von zwei Peaks, wobei der erste ein Maximum bei 801 °C und der zweite weitaus größer ausgebildete sein Maximum bei 858 °C hat. Mit beiden Peaks gehen CO_2 -Peaks und ein großer Massenverlust von 12% einher, was auf die Zersetzung der Soda hindeutet [135]. Es fällt auf, dass das Maximum des DTA-Signals, der Beginn des starken Massenverlustes sowie der beginnende Anstieg des EGA-Signals in einem sehr engen Temperaturbereich zwischen 761 - 769 °C liegen. Der leichte Anstieg des EGA-Signals im vorgelagerten Bereich resultierte in einem nur geringen Massenverlust. Neben der Na_2CO_3 -Zersetzung ist die Bildung von Natriumsilicate möglich [26], was jedoch an Hand der Thermoanalysen nicht festgestellt werden konnte. Peak IV bei 952 °C deutet auf die Ausbildung der Natrium-Silicatschmelze hin. Bei Peak V bei 1131 °C ist von der beginnenden Lösung des Al_2O_3 in der Natrium-Silicatschmelze auszugehen. Bei

den Peaks IV und V tritt kein weiterer Massenverlust oder Ionenstrom auf. Damit sind

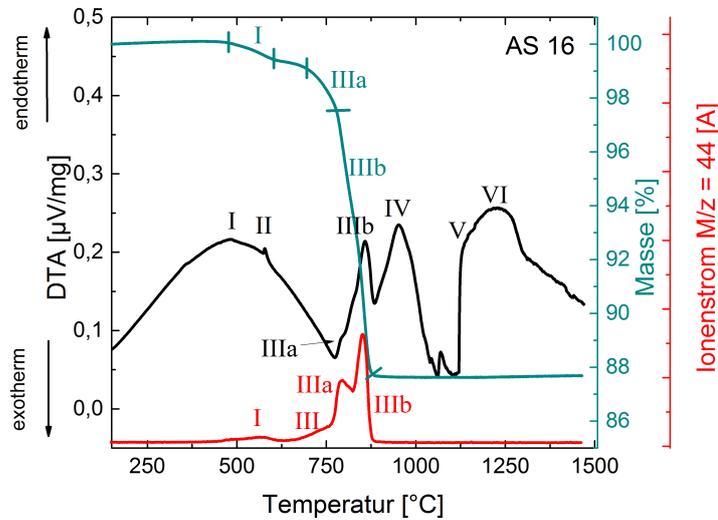


Abbildung 4.6.: Thermoanalyse (DTA/TG/EGA) des 16 mol Al_2O_3 -haltigen Systems AS 16: DTA in schwarz, TG in grün und EGA-Messung mit $M=44$ in rot

die spezifischen Reaktionen während des Aufheizvorgangs durch die auftretenden Peaks charakterisiert:

- I. Sintern von Na_2CO_3 unter CO_2 -Freisetzung
- II. Umwandlung von Tief-Quarz zu Hoch-Quarz
- III. Doppelpeak: Na_2CO_3 -Zersetzung unter CO_2 -Freisetzung
- IV. Beginn der Natrium-Silicatschmelze
- V. Beginn der Al_2O_3 -Lösung in der Natrium-Silicatschmelze

In Abbildung 4.7 sind die verschiedenen DTA's der im Al_2O_3 -Gehalt variierten Systeme zu sehen. Die Maxima der Peaks I bis IV traten jeweils etwa zu gleichen Temperaturen auf (siehe Tabelle 4.4). Es wurde jedoch ein Unterschied der Lage von Peak IV deutlich. Im Al_2O_3 -freien System waren Peak III und IV deutlich voneinander unterscheidbar, wohingegen in AS 5 dieser Peak IV nahe Peak V lag. Im System AS 10 war Peak IV mit Peak III der Sodazersetzung assoziiert. Im 16 mol Al_2O_3 -haltigen System war dieser große Peak aus AS 10 in zwei getrennte Peaks aufgespalten. Peak V zeigt mehrere Unterschiede: Zum einen konnte dieser in dem Al_2O_3 -freien System nicht nachgewiesen werden, was dafür spricht, dass Al_2O_3 an dieser Reaktion beteiligt ist. Zum anderen verschob sich dieser Peak mit zunehmenden Al_2O_3 -Gehalt

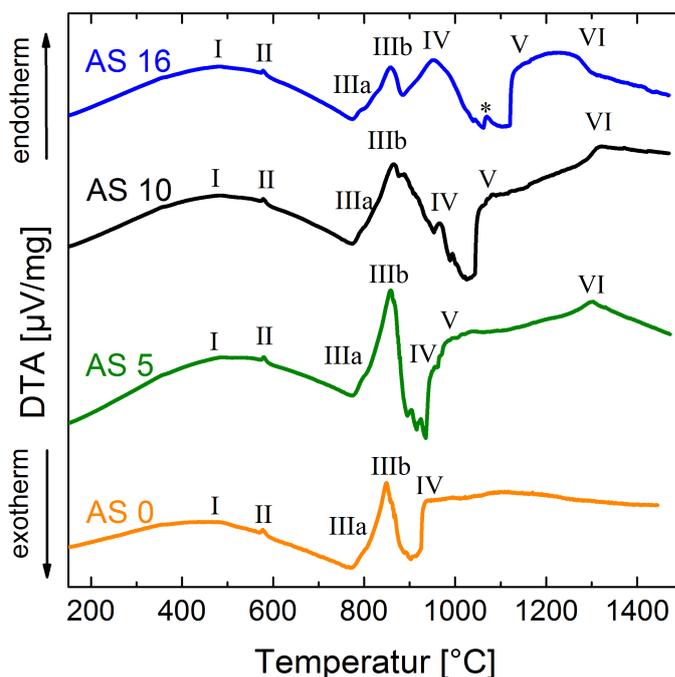


Abbildung 4.7.: Thermoanalyse (DTA/TG/EGA) des 16 mol Al₂O₃-haltigen Systems AS 16 (links) und DTA-Diagramme der Al₂O₃-Gehalt variierten Glassysteme AS 0, AS 5, AS 10 und AS 16

von 975 °C (AS 5) zu höheren Temperaturen auf 1131 °C (AS 16). Dies deutete auf höhere Aufschmelztemperaturen von aluminiumhaltigeren Systemen hin, was mit den Literaturangaben von Schairer und Bowen überein stimmt [17].

System	I	II	III a	III b	IV	V	VI
AS 0	487	582	776-806	855 (810-896)	939	-	-
AS 5	491	581	776-805	859 (808-883)	955	975	1301
AS 10	484	578	774-802	866 (805-866)	966	1056	1314
AS 16	481	578		858 (835-884)	952 (952-1013)	1131	1235

Tabelle 4.4.: Zuordnung der Peaks in °C aus den DTA-Kurven während des Aufheizprozesses

Der normierte Massenverlauf der untersuchten Systeme in Abhängigkeit der Temperatur ist in Abbildung 4.8 links dargestellt. Dabei ist der Masserverlauf des Systems AS 0 dargestellt. Die Masserverläufe von AS 5, AS 10 und AS 16 sind als Differenz zu AS 0 dargestellt. Daneben befinden sich die Ergebnisse der EGA-Untersuchung. Analog dem bereits erläuterten System AS 16 weisen auch die Systeme AS 0, AS 5 und AS 10 drei charakteristische Bereiche (460-641 °C, 670-783 °C und 780-884 °C) auf, in denen ein Massenverlust sowie eine Gasfreisetzung eintrat (Abbildung 4.8).

Die genauen Werte der Massenverluste und die Gasfreisetzungstemperaturen sind in den Tabellen 4.5 bzw. 4.6 dargestellt.

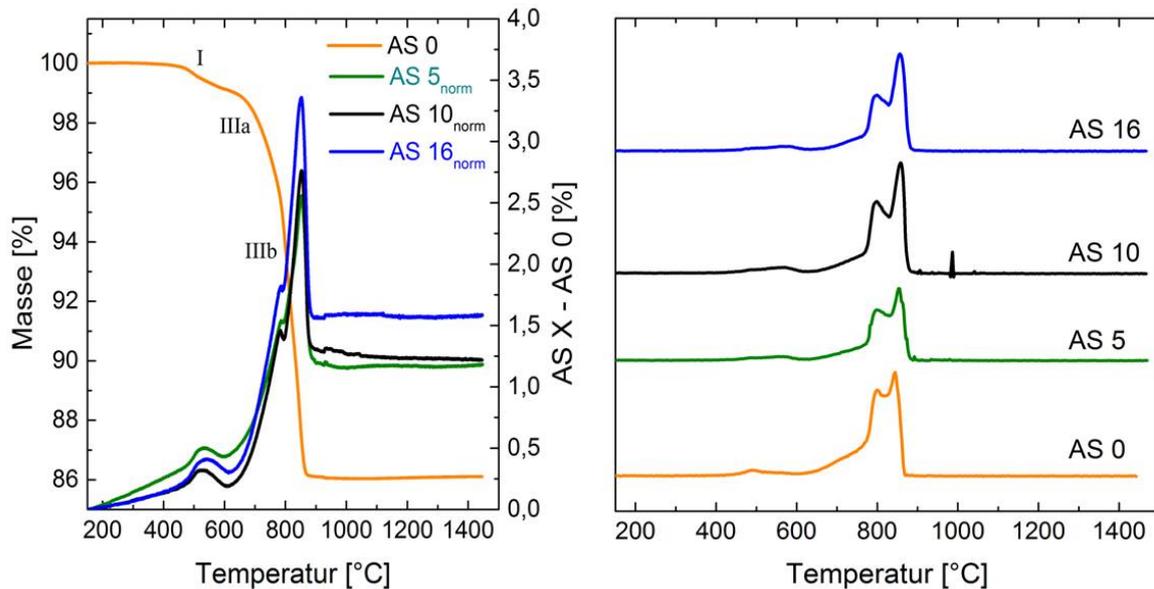


Abbildung 4.8.: Thermogravimetrische und EGA-Kurven der Al_2O_3 -variierten Systeme AS 0, AS 5, AS 10 und AS 16

Die Temperaturbereiche T_I bei den aluminiumoxidhaltigen Systemen AS 5, AS 10 und AS 16 mit einer Starttemperatur zwischen 460 °C und 477 °C und einer Endtemperatur zwischen 593 °C und 599 °C lagen somit im gleichen Temperaturregime. Demgegenüber standen Start- und Endtemperatur des aluminiumoxidfreien Systems AS 0, bei dem die Starttemperatur mit 484 °C ein wenig höher und die Endtemperatur mit 641 °C deutlich über den Temperaturen der aluminiumoxidhaltigen Systemen lagen. Diese Unterschiede bei Peak I konnten jedoch nicht durch die Ergebnisse der EGA-Untersuchung bestätigt werden, da die dortigen Bereiche der Gasfreisetzungstemperaturen mit ansteigendem Al_2O_3 -Gehalt ebenfalls zunahm. Zudem wurde das geringste Maximum bei der Gasfreisetzungstemperatur mit 493 °C bei dem aluminiumoxidfreien System AS 0 festgestellt. AS 5 sowie AS 10 hatten mit 557 °C ein gleiches Maximum bei Peak I und das aluminiumoxidreichste System AS 16 zeigte mit 589 °C den höchsten Wert. Die Massenverluste an diesem Peak bewegten sich zwischen 0,4 und 0,9 %.

Die mit Peak IIIa beschriebenen Massenverluste traten in einem Temperaturbereich von 670 °C bis 783 °C auf, wobei sowohl die Anfangs- als auch die Endtemperatur sehr geringe Abweichungen (11 K bzw. 3 K) voneinander zeigten. Analog dazu verliefen die entsprechenden CO_2 -Freisetzungsdaten, bei denen die On- und Endsetztemperaturen nur um 7 K bzw. 9 K voneinander abwichen. Die Maximaltemperatur

von Peak IIIa hat mit einem Bereich zwischen 796 - 798 °C ebenfalls eine nur sehr geringe Abweichung von 2 K. Der Massenverlust bewegt sich bei Peak IIIa zwischen 1,6 und 3,4 Gew%. Im Fall von Peak IIIb stimmten sowohl die Temperaturbereiche (Onsettemperatur: 780 - 783 °C, Endsettemperatur 875 - 884 °C) für den Massenverlust als auch der Masseverlust selbst (9,8 Gew% für die Al₂O₃-haltigen Systeme und 9,3 Gew% für das Al₂O₃-freie Systeme) nahezu überein. Der Bereich der Gasfreisetzungstemperaturen zeigten das gleiche Verhalten.

Im Vergleich der Maxima von Peak I in DTA- und EGA-Messung, fiel auf, dass diese lediglich bei dem Al₂O₃-freien System AS 0 überein stimmten. In den Systemen AS 5, AS 10 und AS 16 unterschieden sich diese bis zu 108 K (bei AS 16). Dies könnte an der geringen Intensität und der Verbreiterung von Peak I liegen, was das Bestimmen der Anfang und Endtemperaturen erschwerte. Bei Peak IIIa und IIIb waren die Peakmaxima jedoch nahezu gleich.

System	T _I	M _I	T _{IIIa}	M _{IIIa}	T _{IIIb}	M _{IIIb}	M _g	M _b
AS 0	484-641	0,9	677-782	3,4	782-875	9,3	13,9	14,1
AS 5	460-593	0,4	678-780	2,2	780-883	9,8	12,8	12,9
AS 10	465-596	0,6	670-782	1,8	782-880	9,8	12,7	13,3
AS 16	477-599	0,4	697-783	1,6	783-884	9,8	12,4	12,9

Tabelle 4.5.: Temperaturbereiche in °C und die dazu gehörigen Massenverluste in Gew% während des Aufheizprozesses und die gemessenen (M_g) gegenüber den berechneten Massenverluste in Gew% (M_b)

Stellt man die Temperaturbereiche des Massenverlustes denen der EGA-Messung gegenüber, wird eine Abweichung von bis zu 64 K bei AS 0 deutlich, die vermutlich auf die Verbreiterung des Peaks zurück zu führen ist. Der Massenverlust bei Peak IIIa setzte bereits ca. 100 K vor dem steilen Anstieg von Peak IIIa ein. Dabei stimmten der geringe Anstieg im Massenspektrum vor Peak IIIa mit diesem überein. Bei der Sodareaktion handelte es sich somit nicht um eine zweistufige sondern um eine dreistufige Reaktion. Dabei war der geringe erste Massenverlust mit dem geringen CO₂-Anstieg im EGA-Spektrum assoziiert. Der deutliche Massenverlust konnte demnach den breiten Peaks IIIa und IIIb zugeordnet werden, mit dem die beiden Peaks im EGA-Spektrum einher gehen.

4.2.2. In-situ XRD - Messungen (HT-XRD)

Mit der Methode der in-situ Röntgenbeugung wurden die quantitativen Phasenevolutionen sowie der amorphe Anteil und daraus resultierend der Umwandlungsgrad beim Einschmelzen der Glasgemenge bei einer Heizrate von 5 K/min untersucht.

System	T_I	$T_{I,Max}$	T_{IIIa}	$T_{IIIa,Max}$	T_{IIIb}	$T_{IIIb,Max}$
AS 0	420-607	493	771-821	798	782-875	843
AS 5	432-606	557	772-830	796	780-883	851
AS 10	441-616	557	767-829	796	782-880	855
AS 16	450-638	589	764-828	796	783-884	855

Tabelle 4.6.: CO_2 -Freisetzungstemperaturbereich sowie Peakmaximum in °C während des Aufheizprozesses

Durch Temperaturerhöhung im Gemenge in Folge des Aufheizprozesses, beginnen die Atome vermehrt zu Schwingen und es kann zu einer Ausbildung von Mischkristallen kommen, wodurch sich die Volumina der Elementarzelle ändern. Dies könnte unter Umständen zu Fehlern in der quantitativen Auswertung der Phasen- und amorphen Anteile führen. Daher werden die Volumen der Elementarzelle der Messung des externen Standards mit denen aus der Gemengeuntersuchung verglichen (Abbildung 4.9). Die Punkte zeigen das Volumen der Elementarzellen der Rohstoffe bei der Untersuchung des Gemenges und die Linien stellen die Volumina der in einer Einzeluntersuchung vermessenen externen Standards Tief-Quarz und Korund dar. Natrit wurde auf Grund seiner starken Reaktionen unter Temperatureinfluss keiner Untersuchung in der HT-XRD Heizkammer unterzogen. Daher wurde ein Vergleich mit Werten aus der Literatur von Swainson et. al [136] heran gezogen.

Es wurde deutlich, dass sich die Volumen der Elementarzelle der einzelnen Rohstoffe nicht von den Volumen der Elementarzelle im Gemenge mit ansteigender Temperatur unterscheiden. Lediglich beim Hochquarz war eine geringe Abweichung ab 1050 °C festzustellen. Die Wechselwirkungen der Rohstoffe unter Temperatureinfluss und der daraus resultierenden Mischkristallbildung beeinflussten somit nicht das Volumen der Elementarzelle der einzelnen Rohstoffe im aufschmelzenden Gemenge.

Phasenentwicklung in Folge der Temperatureinwirkung

Während der Temperatureinwirkung veränderten sich auch die kristallinen Phasen im Gemenge. In Abbildung 4.10 sind die normierten Werte für die einzelnen, eingesetzten Rohstoffen Tief-Quarz (links) und Natrit (rechts), während des Aufschmelzvorgangs dargestellt.

Im Stabilitätsbereich von Tief-Quarz bis 573 °C fanden keine röntgenographisch detektierbaren Reaktionen mit SiO_2 -Beteiligung statt. Der Hoch-Quarz zeigte bei 600 °C erste Reaktionen im System AS 10. Bei 650 °C folgten AS 5 und AS 16. Ab dieser Temperatur lag der Massenverlust der drei aluminiumhaltigen Systeme bis 750 °C bei maximal 8 Gew%. Zwischen 750 °C und 850 °C kam es in AS 5, AS 10 und AS 16

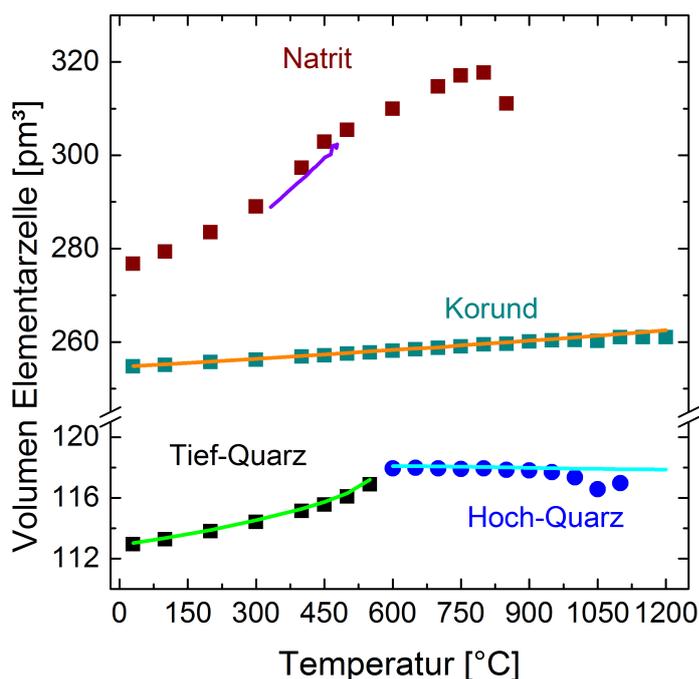


Abbildung 4.9.: Entwicklung des Volumens der Elementarzelle in Abhängigkeit der Temperatur. Punkte: Volumen der Elementarzelle im Gemenge, Linien: Volumen der Elementarzelle bei alleiniger Messung der Rohstoffe als externer Standard (für den Natrit wurden Werte aus der Literatur herangezogen [136]).

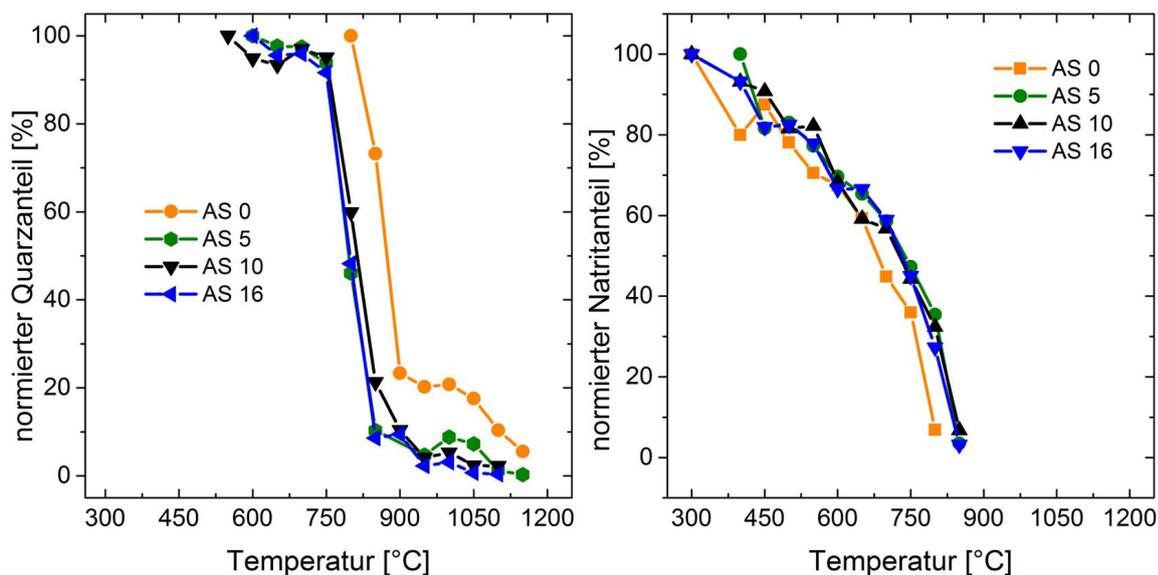


Abbildung 4.10.: Normierter Phasengehalt der eingesetzten Rohstoffe der HochTXRD-Untersuchung: Quarz (links) und Natrit (rechts)

zu einer schnellen Umwandlung des Hochquarzes, wobei bis zu 91 Gew% des Hoch-Quarzes umgesetzt wurden. Ab dieser Temperatur verliefen die Umwandlungsgrade (Abbildung 4.11 rechts) der aluminiumhaltigen Systeme um ca. 5 Gew% flacher, wobei Hoch-Quarz in AS 10 und AS 16 bei 1150 °C und in AS 5 bei 1200 °C vollständig umgesetzt wurde. Im Gegensatz zu den aluminiumhaltigen Systemen zeigte das aluminiumfreie System AS 0 erst bei 800 °C eine erste Reaktion von Hoch-Quarz, bei der der Quarzanteil jedoch bereits deutlich um 73 Gew% des Ausgangswertes gesunken ist. Der Hoch-Quarzanteil erreichte bei 850 °C mit 23 Gew% ein Plateau, welches sich erst bei 1050 °C weiter verringerte und bei 1150 °C vollständig umgewandelt wurde. Es wurden folgende Abweichungen zu den Al_2O_3 -haltigen Systemen deutlich: Die Hoch-Quarz-Umwandlungsreaktion begann bei einer 50 °C höheren Temperatur (800 °C) und auch die Ausbildung des Plateaus zwischen 900 °C und 1050 °C wies einen geringeren Umsetzungsgrad (Bereich: 77 Gew% - 83 Gew%) auf.

Der Rohstoff Natrit zeigte in den Systemen AS 0, AS 10 und AS 16 bei 400 °C und in AS 5 bei 450 °C erste Reaktionen. Im Folgenden nahm der Natritgehalt bei den aluminiumhaltigen Systemen bis 800 °C linear auf 27 % des Ausgangswertes ab, gefolgt von einem rapiden Verlust auf einen Restgehalt zwischen 3 % und 7 % bei 850 °C. Ab 900 °C war Natrit in den Systemen AS 5, AS 10 und AS 16 nicht mehr nachweisbar. Im Gegensatz zu den aluminiumhaltigen Systemen endete der lineare Verlauf der Natritumsetzung bei AS 0 bereits bei 750 °C mit einem Anteil von 36 %, gefolgt von einer weiteren Umsetzung auf einen Restanteil von 7 % bei 800 °C. Somit war bei 850 °C ein vollständiger Umsetzungsgrad von 100 % erreicht, was 50 °C unter der Temperatur der vollständigen Umwandlung der aluminiumhaltigen Systeme liegt.

System	HQ	N	K	NMS	TC	TCr	U
AS 0	800-1150	300-800	-	600-800	-	1050-1150	1200
AS 5	600-1100	400-850	750-1150	650-850	-	-	1200
AS 10	550-1100	300-850	800-1200	600-900	850-950	-	< 1200
AS 16	600-1100	300-850	800-1200	650-850	650-850	-	< 1200

Tabelle 4.7.: Reaktionstemperatur (bei den Rohstoffen) und Stabilitätsbereiche der intermediären Phasen untersucht mit Hochtemperatur-XRD; HQ=Hochquarz, N=Natrit, K=Korund, NMS=Natriummetasilicat, TC=Tief-Carnegieit, TCr=Tief-Cristobalit, U=Umwandlungsgrad

Der Korund reagierte mit 800 °C bei AS 5 und AS 16 bzw. 850 °C bei AS 10 vergleichsweise zu einem späteren Zeitpunkt (Abbildung 4.11 links). Ab diesem Bereich zeigte dieser jedoch eine deutliche Abnahme auf 25 % bei AS 5 und AS 16 bzw. 48 % bei AS 10. Der Korundanteil zeigte dabei von AS 10 und AS 16 bei weiterer Temperatur-

4. Ergebnisse

erhöhung einen quasi linearen Verlauf und eine nicht vollständige Umsetzung bis zu der Maximaltemperatur von 1200°C. Im Gegensatz dazu blieb der Korundanteil im System AS 5 bis 1050 °C konstant, verringerte sich im Folgenden bis 1150 °C auf 10 % des Ausgangswertes und ist bei 1200 °C vollständig umgesetzt.

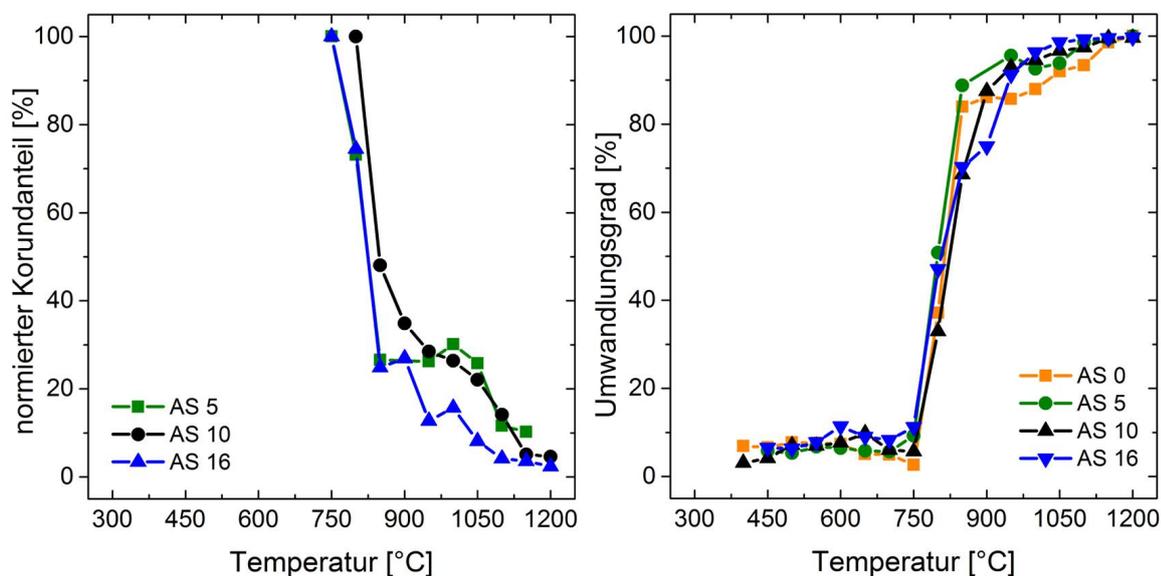


Abbildung 4.11.: Normierter Phasengehalt des Korundes (links) und der Umwandlungsgrad zwischen Gemenge und Glas (rechts) der HochTXRD-Untersuchung

Der Umsetzungsgrad U (Abbildung 4.11 rechts) zeigt den gesamten normierten Anteil an zu amorphem Material umgesetzten Gemenge. Der Beginn der Gemengeumsetzung ist bestimmt durch die Temperatur, bei der die Reaktion des erste Bestandteils, in diesem Fall Natrit (400 °C - 450 °C), beginnt. Bis 750 °C war der Umwandlungsgrad im Bereich zwischen 3 % (AS 0) und 11 % (AS 16) gering. Ab dieser Temperatur war jedoch ein deutlicher Anstieg auf ca. 84 % und 89 % (AS 0 und AS 5) bei 850 °C bzw. auf 88 % (AS 10, 900 °C) und 91 % (AS 16, 950 °C) zu beobachten. Anschließend stieg U nur noch langsam an, bis in den Systemen AS 0 und AS 5 bei 1200 °C eine vollständige Umsetzung des gesamten Glasgemenges erreicht ist. In den Systemen AS 10 und AS 16 wurde das Gemenge bis zu der Maximaltemperatur von 1200 °C nicht vollständig umgesetzt, es bleibt ein Rest von 0,4 % für AS 10 und 0,3 % für AS 16. Grund hierfür war die nicht vollständige Umsetzung von Korund. Die Reaktionstemperaturbereiche der einzelnen Rohstoffe sind noch einmal in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Während der Einschmelzreaktionen traten in den Diffraktogrammen auch intermediären Phasen auf, die sich aus den Rohstoffen in Folge der Temperatureinwirkung

gebildet haben (Abbildung 4.12). Die Messreihen eins bis vier sind der Bildung von

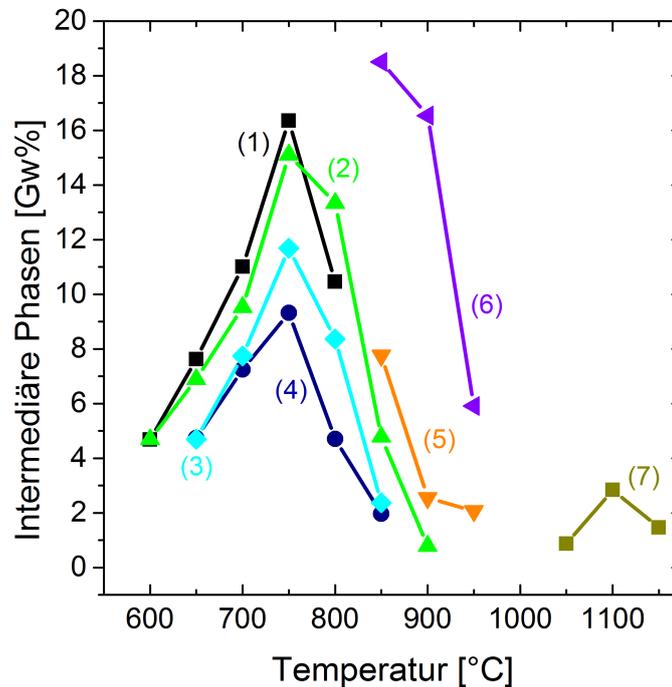


Abbildung 4.12.: Intermediär gebildete Phasen während des Aufheizprogramms bei der HT-XRD-Messung: Natriummetasilicat in den Systemen AS 0 (1), AS 5 (4), AS 10 (2) AS 16 (3). Tief-Carnegieit: AS 10 (5), AS 16 (6). Tief-Cristobalite: AS 0 (7)

Natriummetasilicat zuzuordnen, welches in allen vier Systemen auftrat (1: AS 0; 2: AS 10; 3: AS 16; 4: AS 5). Diese intermediäre Phase entstand zwischen 600 °C (AS 0, AS 10) und 650 °C (AS 5, AS 16). Sie erreichte ihren Maximalwert bei 750 °C und war letztmalig bei 800 °C im System AS 0, bei 850 °C (AS 5, AS 16) und 900 °C in AS 10 nachweisbar. Die Messreihen 5 und 6 stellen den Gehalt an Tief-Carnegieit dar, welcher nur in den aluminiumreicheren Systemen AS 10 und AS 16 auftrat. Erstmals nachweisbar war diese Phase bei 850 °C, mit dem jeweiligen Maximalwert. Sie zeigten einen Stabilitätsbereich bis 950 °C und in dem aluminiumreicheren System AS 16 war der Gehalt an gebildetem Tief-Carnegieit höher als bei AS 10. Kurve 7 stellt Tief-Cristobalite dar, welcher sich lediglich in dem aluminiumfreien System AS 0 in einem Temperaturbereich von 1050 °C bis 1150 °C bildete.

4.2.3. Tiegel-Abbruchversuche

Die Gemengeproben der drei Al_2O_3 -Gehalt variierten Systemen AS 5, AS 10 und AS 16 wurden mit einer Rampe von 5 K/min aufgeheizt. Für jeden 100 °C Schritt wurde ab 500 °C ein Versuch, bis zu jener Temperatur, bei der röntgenographisch keine kristallinen Phasen mehr nachweisbar waren, durchgeführt. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurde die Reihe AS 10 zweimal wiederholt, wobei sich die Tiegel an unterschiedlichen Stellen im Ofen befanden (siehe Abbildung 3.8). An Quarz, Carnegieit und dem amorphen Anteil sind in Abweichungen im Massenanteil zwischen den drei Proben von AS 10 in Abbildung 4.13 dargestellt. Röntgenographisch wurden die Phasen Tief-Quarz und Tief-Carnegieit detektiert. Da es sich hierbei jedoch um Abbruchbrände handelte, in Folge dessen es während des Abbruchprozesses zu Phasenumwandlungen wie bsp. Hoch-Quarz zu Tief-Quarz kommen konnte, wurde im Folgenden auf den Zusatz „Tief“ bei den Phasen Quarz, Carnegieit und Cristobalit verzichtet.

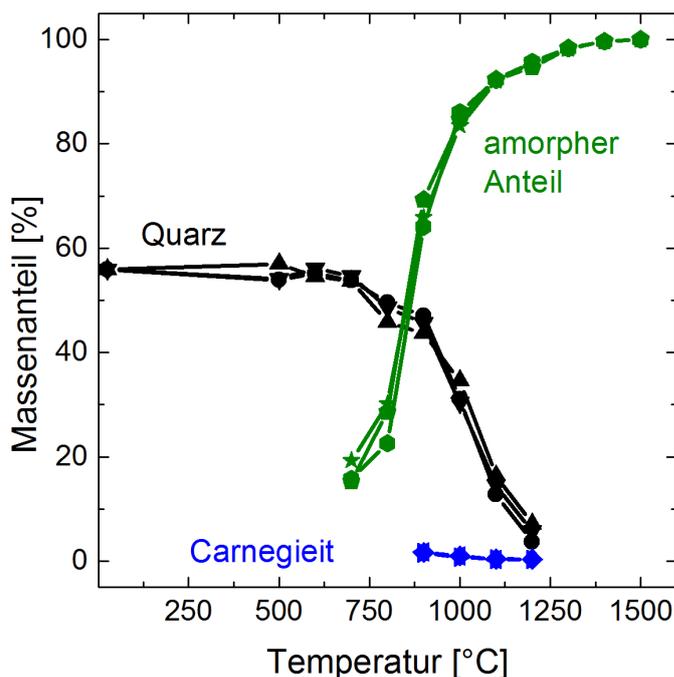


Abbildung 4.13.: Reproduzierbarkeit der Rampenversuche bei 5 K/min: Vergleich der drei Proben von AS 10 in Quarz-, Carnegieit- und amorphem Anteil

Im Falle von Quarz ist die höchste Abweichung bei 800 °C zu verzeichnen. Sie beträgt mit 3 Gew% bei einem mittleren Massenanteil von 35 Gew% etwas über 9 Gew%. Die höchste Abweichung des Carnegieit befindet sich in der 1200 °C Probe und beträgt

100 Gew% was jedoch bei einem Massenanteil von 0,2 Gew% vernachlässigt werden kann. Der amorphe Anteil zeigt seine höchsten Unterschiede in der bei 800 °C aus dem Ofen entnommenen Probe. Mit knapp 15 Gew% bei einem Massenanteil von 27 Gew% und einem Fehler von 4 Gew% liegt diese Abweichung zwischen der von Quarz und Carnegieit. Aus dem prozentualen Fehler dieser Reihe ergeben sich die Fehlerbalken der Reihen AS 5 und AS 16.

AS 5

In Abbildung 4.14 links ist die Phasenentwicklung der eingesetzten Rohstoffe (linke Ordinate) und der Gesamtumwandlungsgrad (rechte Ordinate) aufgetragen. Die Proben von AS 5 zeigten bei 500 °C und 600 °C keine Reaktionen, so dass der Phasengehalt konstant zu dem bei Raumtemperatur bleibt. Bei den Probenentnahme aus dem Tiegel war das Gemenge von loser Konsistenz. Ab 700 °C, war das Gemenge bei der Entnahme aus dem Tiegel bereits zu einem Körper zusammen gesintert. Es war weiterhin eine geringfügige Abnahme des Quarzes in den XRD-Untersuchungen zu erkennen (2 Gew%), was jedoch lediglich zu einem Umwandlungsgrad von 3 % führte. Der Natrit und der Korund zeigten erst bei 800 °C erste Verluste, die jedoch mit 23 Gew% bzw. 21 Gew% deutlich sind. Im Gegensatz dazu waren vom Quarz noch ca. 95 Gew% der Ausgangsmasse vorhanden.

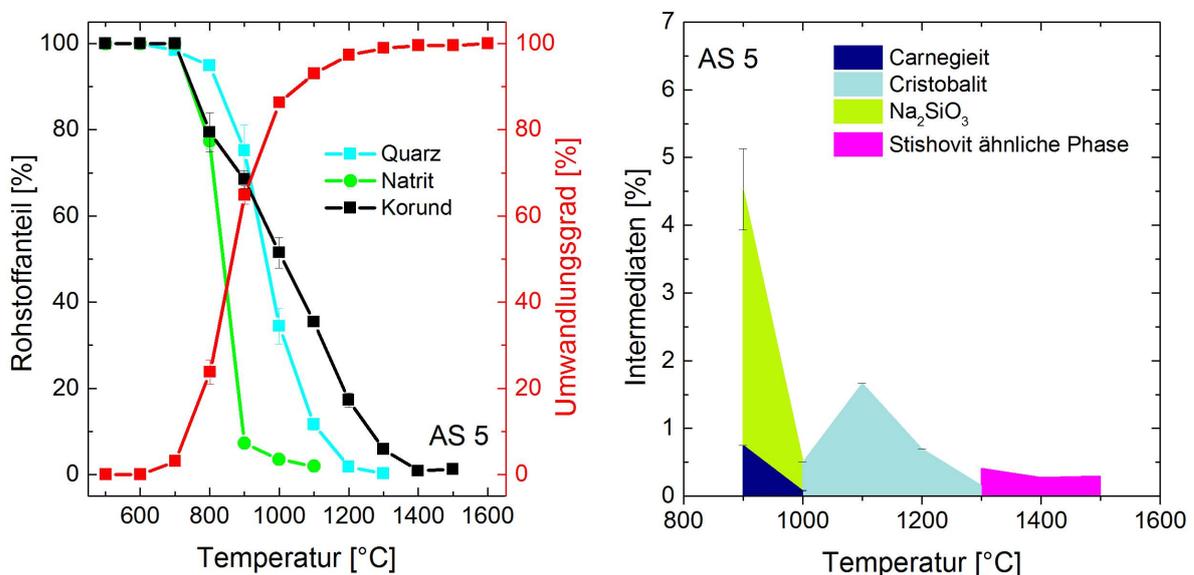


Abbildung 4.14.: Abbruchversuche von AS 5. Links: Normierter Rohstoffanteil (linke Ordinate) nimmt in Folge des Aufheizprozesses sukzessive ab, der Umsetzungsgrad (rechte Ordinate) nimmt folglich zu. Rechts im Bild: Während des Aufheizprozess gebildete intermediäre Phasen

Bei 900 °C hatte der Natrit insgesamt 93 Gew% seiner Ausgangsmasse verloren, wohingegen die Verluste von Quarz und Korund (25 Gew% bzw. 32 Gew% deutlich unter dem Wert von Natrit lagen. Diese Zersetzung von Natrit führte zu einem Umwandlungsgrad von 65 %. Ab 1200 °C war der Natrit nicht mehr per XRD nachweisbar. Bei der folgenden Temperaturstufe auf 1000 °C kam es zu einer hohen Lösungsrate von Quarz, wobei der Massenanteil von 75 % auf 34 % bei 1000 °C fiel. Dieser Verlauf findet bis 1200°C statt, es lagen noch 2 Gew% des ursprünglich eingesetzten Quarzes als kristalline Phase vor und dieser war schließlich ab 1300 °C röntgenographisch nicht mehr nachweisbar. Daraus resultierte ein steiler Anstieg des gesamten Umwandlungsgrades auf 97 %. Im Gegensatz dazu zeigte die Korundlösung zwischen 800 °C und 1300 °C einen linearen Verlauf von 80 Gew% auf 17 Gew% und war mit einem Rest von 1 Gew% seiner Ursprungsmasse nachweisbar bis 1500 °C. Während der Temperaturbehandlung bildeten sich ab 900 °C aus den eingesetzten Rohstoffen intermediäre Phasen (Abbildung 4.14 rechts). Natriummetasilicat und Carnegit wurden zwischen 900 °C und 1000 °C mit einem Maximum von 4 Gew% und 1 Gew% bei 900 °C festgestellt. Ab 1000 °C trat erstmals der Cristobalit auf. Er erreichte seinen Maximalwert mit 2 Gew% bei 1100 °C und nahm anschließend wieder bis 1300 °C sukzessive ab. Zwischen 1300 °C und 1500 °C trat eine per XRD nicht eindeutig identifizierbare Phase auf, dessen Struktur der von Stishovit sehr ähnlich ist. Untersuchungen via TEM konnten keine stishovitähnliche Struktur nachweisen. Somit waren Korund und die stishovitähnliche Phase die letzten kristallinen Bestandteile in der Probe, bevor das Gemenge bei 1600 °C keine per Röntgenbeugung feststellbare kristallinen Phasen mehr zeigte.

AS 10

Im Gegensatz zu AS 5 traten bei AS 10 bis 800 °C keine Rohstoffreaktionen auf (Abbildung 4.15 links). Die Probenbeschaffenheit (500 °C und 600 °C: loses Pulver und ab 700 °C ein versinterter Körper) waren jedoch gleich zu AS 5. Ab 800 °C war analog zu AS 5 eine erste Quarzreaktion messbar, wobei der Anteil dabei deutlich auf nur noch 77 Gew% der ursprünglichen Einwaage sank. Im Anschluss reduzierte sich der Quarzanteil mit einem linearen Gefälle auf 3 Gew% bei 1100 °C und war detektierbar bis 1200 °C. Die Rohstoffe Korund und Natrit zeigten erst bei 900 °C Veränderungen, wobei von dem Natrit nur noch ein Rest von 8 Gew% der Ausgangsmasse nachweisbar war. Letztmalig messbar war der Natrit bei 1000 °C mit 4 Gew%. Analog dazu verhielt sich der Umwandlungsgrad des Gemenges der infolgedessen ebenfalls von 11 % bei 800 °C auf 94 % bei 1200 °C anstieg. Der Korund zeigte einen

linearen Lösungsverlauf über 58 % bei 1000 °C und 26 % bei 1200 °C auf 2 % bei 1400 °C, wo dieser letztmalig nachweisbar war.

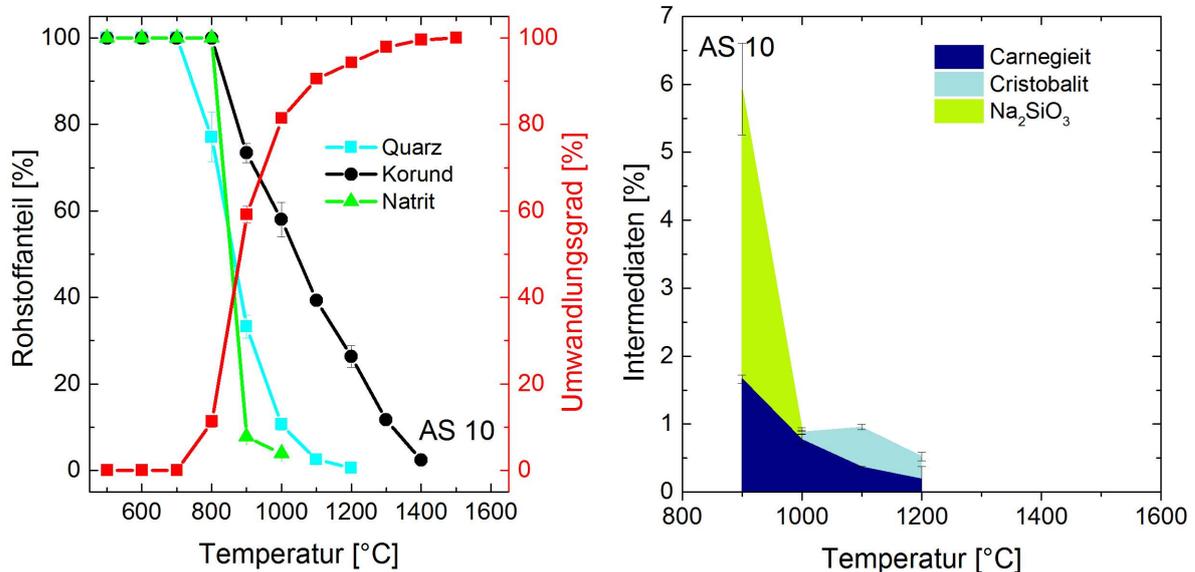


Abbildung 4.15.: Abbruchversuche von AS 10. Links: Normierter Rohstoffanteil (linke Ordinate) nimmt in Folge des Aufheizprozesses sukzessive ab, der Umsetzungsgrad (rechte Ordinate) nimmt folglich zu. Rechts im Bild: Während des Aufheizprozess gebildete intermediäre Phasen

Die intermediären Phasen traten analog dem System AS 5 ab 900 °C auf. Auch hier erreichte Natriummetasilicat bei 900 °C bereits mit 4 Gew% seinen Maximalwert und war nur bis 1000 °C stabil (Abbildung 4.15 rechts). Der Carnegieit zeigte ein Maximum bei 900 °C mit 2 Gew% und nimmt anschließend wieder sukzessive ab, war aber im Gegensatz zu AS 5 (1000 °C) bis 1200 °C quantifizierbar. Ab 1000 °C trat Cristobalit auf, welcher jedoch mit Werten unter 1 Gew% nicht deutlich ausgeprägt und auch im Vergleich zu AS 5 nur bis 1200 °C nachweisbar war. Letzte kristalline Phase war der Korund, welcher bis 1400 °C gemessen wurde.

AS 16

Das System AS 16 mit dem höchsten Al_2O -Gehalt zeigte wie AS 5 bei 700 °C die ersten Reaktionen (Abbildung 4.16 links). In diesem Fall hatte jedoch ein größerer Anteil des Quarzes reagiert, so dass nur noch 89 Gew% der Ausgangsmasse vorhanden waren. Die Probenbeschaffenheit (500 °C und 600 °C: loses Pulver und ab 700 °C ein versinterter Körper) waren ebenfalls analog zu AS 5 und AS 10. Im weiteren Verlauf nahm der Quarz linear auf 9 Gew% bei 1000 °C ab. Bei 800 °C zeigte der Natrit

4. Ergebnisse

erste Zersetzungserscheinungen mit einer Reduktion der eingewogenen Masse auf 94 Gew% , welche sich bis 900 °C weiter auf 7 Gew% der Ausgangsmasse fortsetzte. Ausgehend von der verflüssigten Soda ab 900 °C, welche bei 1100 °C vollständig abgeschlossen war, kam es im weiteren Verlauf zur sukzessiven Lösung des Quarzes und des Korundes, welche bei 900 °C einsetzte. Quarz war bis 1200 °C per XRD feststellbar. Im Folgenden zeigte der Korundanteil auf Grund der Lösung in der SiO₂-Na₂O-Schmelze einen linear abnehmenden Verlauf bis er bei 1600 °C nicht mehr nachweisbar war. Ausgehend von der vergleichsweise langsamen Lösung des Korundes, stieg der Umwandlungsgrad dementsprechend langsam.

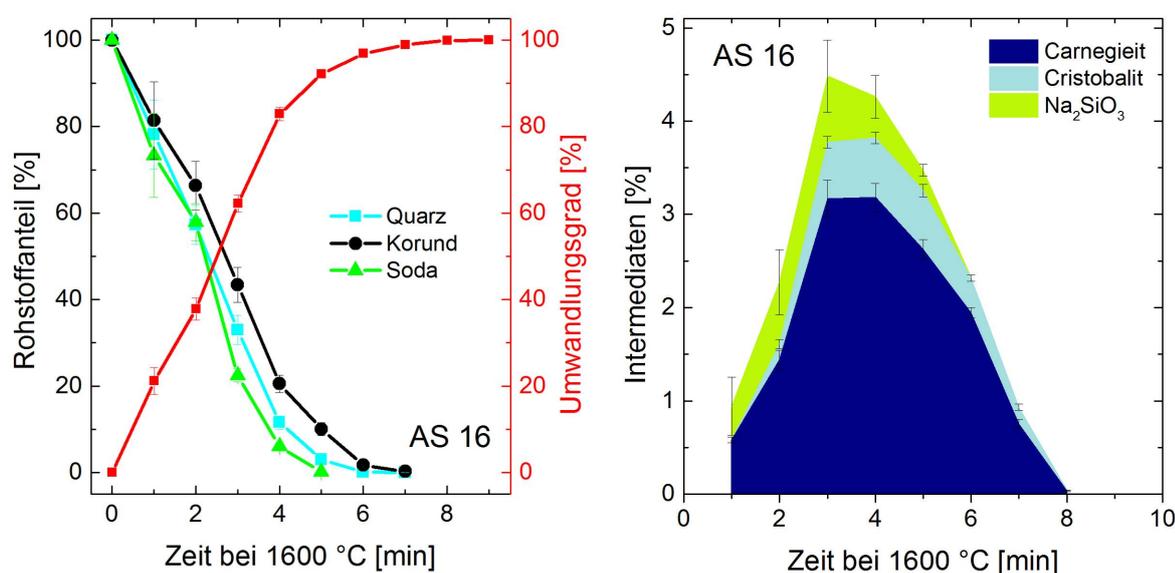


Abbildung 4.16.: Abbruchversuche von AS 16. Links: Normierter Rohstoffanteil (linke Ordinate) nimmt in Folge des Aufheizprozesses sukzessive ab, der Umsetzungsgrad (rechte Ordinate) nimmt folglich zu. Rechts im Bild: Während des Aufheizprozess gebildete intermediäre Phasen

Wie auch bei AS 5 und AS 10 bildeten sich auch hier intermediäre Phasen. Im Vergleich zu den anderen Systemen war die Ausbildung (3 Gew%) und der Stabilitätsbereich (nur bei 900 °C) von Na₂SiO₃ vergleichsweise gering. Im Gegensatz dazu zeigte der Carnegieit mit einem Stabilitätsbereich zwischen 900 °C und 1500 °C und einer Maximalkonzentration von 3 Gew% eine höhere Stabilität als bei den Al₂O₃-ärmeren Systemen AS 5 und AS 10. Cristobalit trat ausschließlich zwischen 1100 °C und 1200 °C mit Konzentrationen von 0,1 Gew% bzw. 0,2 Gew% auf. Die Ergebnisse dieser Untersuchungsreihe sind in Tabelle 4.8 noch einmal zusammengefasst dargestellt und zeigen keinen eindeutigen Einfluss auf den Umwandlungsgrad durch den Al₂O₃-Gehalt. Auffallend ist jedoch, dass bei AS 16 das Natriummetasilicat nur bei 900 °C

4.2. Rampenversuche in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Gehaltes

System	HQ [°]	NT [°C]	K [°C]	NMS [°C]	TC [°C]	TCr [°C]	U [°C]
AS 5*	RT-1300	RT-1100	RT-1500	900-1000	900-1000	1000-1300	1600
AS 10	RT-1200	RT-1000	RT-1400	900-1000	900-1200	1000-1200	1500
AS 16	RT-1200	RT-1000	RT-1500	900	900-1500	1100-1200	1600

Tabelle 4.8.: Stabilitätsbereiche der röntgenographisch quantifizierten Phasen in °C (RT=Raumtemperatur); HQ=Hochquarz, NT=Natrit, K=Korund, NMS=Natriummetasilicat, TC=Carnegieit, TCr=Cristobalit, U=Umwandlungsgrad. *Bei AS 5 wurde zusätzlich die stishovit-ähnliche Phase in dem Temperaturbereich zwischen 1300 und 1500 °C detektiert.

messbar war und der Carnegieitanteil mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt größer wurde, da mehr Aluminiumoxid zur Bildung dieses Minerals zur Verfügung stand. Damit war ein sinkender Cristobalitgehalt verbunden.

4.2.4. Thermochemische Berechnungen mit FACT Sage

Die thermodynamisch stabilen Phasen der Al_2O_3 -Gehalt variierten Zwei- bzw. Dreikomponentensysteme AS 0 bis AS 16 wurden mit FACT Sage berechnet.

In Abbildung 4.17 sind die thermodynamisch stabilen Phasenanteile des aluminiumoxidfreien (AS 0) und des aluminiumoxidreichsten Systems (AS 16) dargestellt. AS 0 zeigte als mögliche stabile die SiO_2 -Phasen Tief-Quarz (bis 550 °C), Hoch-Quarz (600 - 850 °C) und Tridymit (900 - 1000 °C), was gleichzeitig die letzte stabile kristalline Phase der Ausgangsmaterialien darstellte. Der intermediäre Natrosilit ($\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) traten bis zu einer Temperatur von 850 °C auf. Schmelzbildung trat ab 900 °C auf und ab 1050 °C waren alle feste Bestandteile in die schmelzflüssige Phase über gegangen. Das aluminiumoxidreichste System zeigte zusätzlich zu dem Natrosilit auch die Stabilität von den weiteren aluminiumhaltigen Intermediaten Albit und Nephelin/Carnegieit. In diesem Fall war der Natrosilit bis 850 °C und der Albit (als Hochalbit) bis 1000 °C stabil. Nach einem gleichbleibenden Gehalt von 32,7 Gew% bis 950 °C sank dieser bei 1000 °C auf 7,2 Gew%. Nephelin war bis 950 °C stabil und wandelte sich laut theoretischer Berechnung anschließend in Carnegieit um, welcher sich wiederum bis 1300 °C im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Eine erste schmelzflüssige Phase trat ab 1000 °C auf und war vollständig ab 1550 °C umgesetzt. Mit der ersten Bildung einer schmelzflüssigen Phase geht auch der deutliche Abfall des Albites, sowie das Ansteigen des Carnegieites einher.

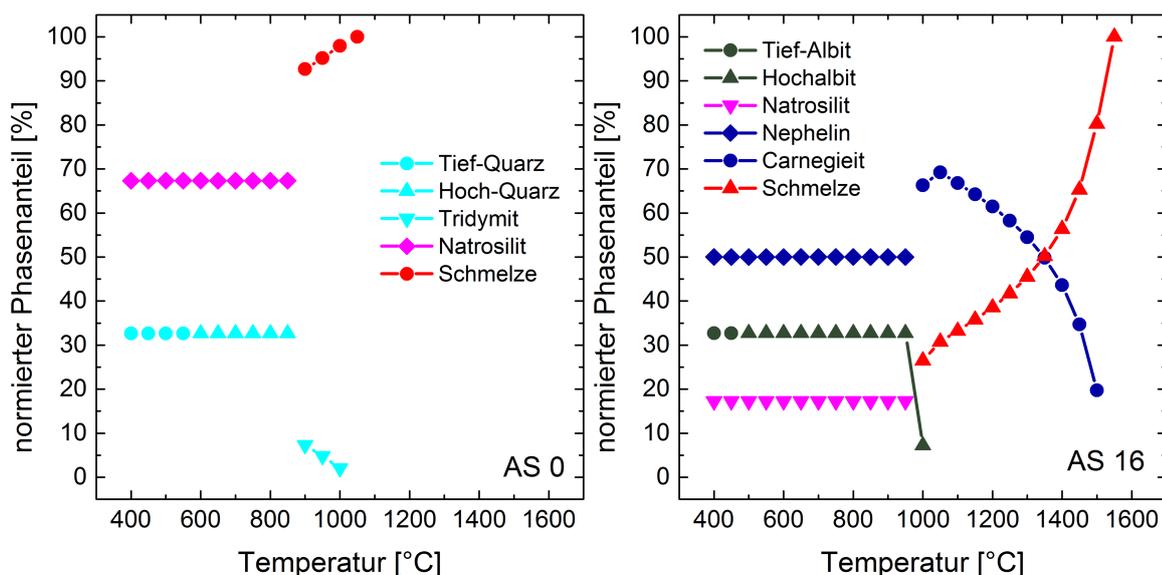


Abbildung 4.17.: Übersicht über die mit FACTSAGE berechneten thermodynamisch stabilen Phasen der Systeme AS 0 und AS 16.

System	SiO ₂ [°C]	Nasi [°C]	Alb [°C]	Neph [°C]	Carn [°C]	S _a [°C]	S _v [°C]
AS 0	400-1000*	400-800	-	-	-	900	1050
AS 5	-	400-900	400-1050	-	-	900	1100
AS 10	-	400-950	400-1100	400-950	1000-1300	1000	1350
AS 16	-	400-850	400-1000	400-950	1000-1300	1000	1550

Tabelle 4.9.: Thermodynamische Stabilitätsbereiche (berechnet mit FactSage) der Phasen. Bei den mit * gekennzeichneten SiO₂-Phasen handelt es sich um Tief-Quarz (bis 550 °C), Hoch-Quarz (600-850 °C) und Tridymit (900-1000 °C). Nasi: Natrosilit, Ab: Albit, Neph: Nephelin, Carn: Carnegieit, S_a: erste Schmelzbildung, S_v: vollständige Schmelzbildung komplett

Die hier nicht gezeigten Diagramme für die Systeme AS 5 und AS 10 befinden sich im Anhang A.1. Die gebildeten Phasen sind dabei annähernd gleich und unterscheiden sich nur marginal in ihren Stabilitätsbereichen (siehe Tabelle 4.9).

Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass bei AS 5 ausschließlich Albit als Vertreter der aluminiumhaltigen Phasen thermodynamisch stabil war. Nephelin und Carnegieit waren erst ab einem Aluminiumgehalt von 10 mol% thermodynamisch stabil.

4.3. Rampenversuche in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Rohstoffes

Ausgehend vom System AS 10 (Al_2O_3 -Gehalt: 10 mol) wurden unterschiedliche Aluminiumoxidträger hinsichtlich Ihres Einflusses auf das Einschmelzverhalten untersucht.

4.3.1. DTA-TG-MS-Messungen

An den Gemengen mit den unterschiedlichen Aluminiumträgern, Tonerde (AS 10 T), Böhmit (AS 10 B) und Gibbsit (AS 10 G) wurden simultane Thermo- und Gasanalysen vorgenommen. Im Gegensatz zu den oben bereits besprochenen Thermoanalysen der korundhaltigen Gemengen fanden hier auch die wasserhaltigen Rohstoffe Böhmit und Gibbsit eine Anwendung. In Abbildung 4.18 links ist die Thermoanalyse inkl. EGA-Messung des Gemenges AS 10 G zu sehen. Daran werden die Korrelationen zwischen DTA-, TG- und EGA-Signal erläutert. Das erste DTA-Signal beginnend bei 209 °C und endend bei 324 °C besteht aus zwei Teilsignalen (Ia: 209 °C - 248 °C; Ib: 248 °C - 324 °C) und einem Maximum bei 296 °C. Es korreliert mit einem Massenverlust von 6,7 Gew% und dem ebenfalls aus zwei Teilsignalen bestehenden Wassersignal aus der EGA-Messung. Dies spricht für eine Wasserfreisetzung infolge

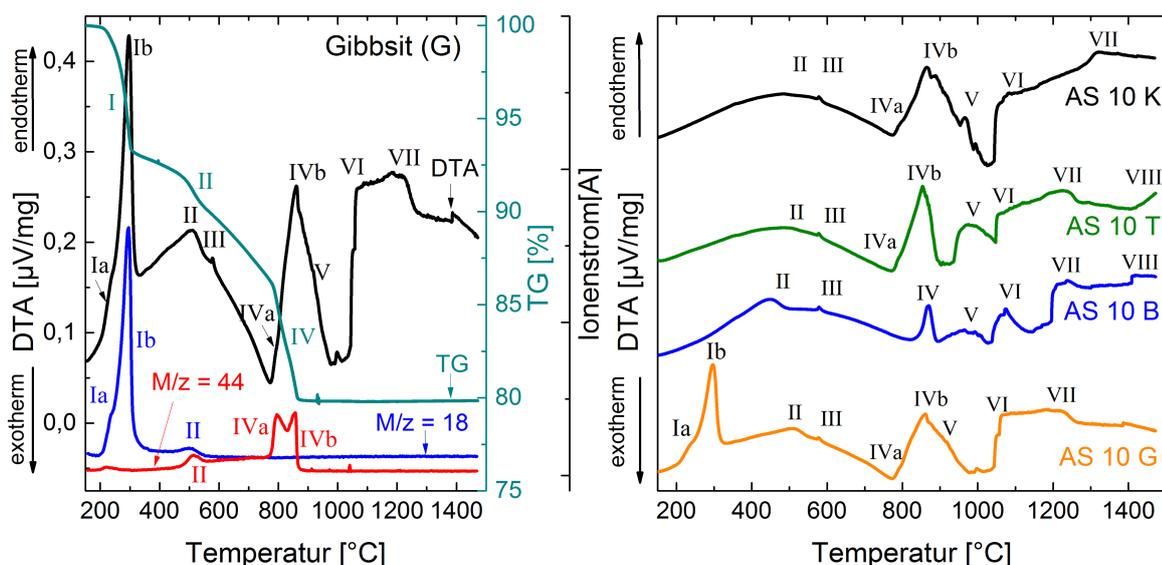


Abbildung 4.18.: Thermoanalysen der rohstoffvariierten Systeme AS 10. Links: DTA- (schwarze Kurve), TG- (grüne Kurve) und MS-Analysen (H_2O in blau und CO_2 in rot von AS 10 Gibbsit (G). Rechts: DTA-Analysen von AS 10 G (orange), AS 10 B (blau), AS 10 T (grün), und AS 10 K (schwarz)

der Umwandlung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ zu AlOOH was mit Berichten aus der Literatur korreliert [137, 138]. Peak II des gibbsithaltigen Gemenges resultiert im Gegensatz zum korundhaltigen Gemenge (Abbildung 4.6) aus zwei Gründen: die bereits beschriebene Freisetzung des durch Chemiesorption gebundenen CO_2 und zum Anderen eine weitere Wasserfreisetzung durch die Reaktion von AlOOH zu Al_2O_3 , die durch die EGA-Analyse mit den CO_2 - und H_2O -Peaks bestätigt wird. Im Gegensatz zum korundhaltigen Gemenge kam es infolge der Wasserfreisetzung zu einem Massenverlust von 1,4 Gew%. In diesem Temperaturbereich bildete sich die γ -Variante des Al_2O_3 [139]. Im weiteren Verlauf der thermischen Behandlung zeigte das gibbsithaltige Gemenge die gleichen Reaktionen wie das bereits beschriebene korundhaltige Gemenge:

III: Umwandlung Tief-Quarz zu Hoch-Quarz

IV: Na_2CO_3 -Zersetzung

V: Beginn der Natrium-Silicatschmelze

VI: Beginn der Aufschmelzung der Al_2O_3 -Rohstoffe

VII: Weitere Lösung der Al_2O_3 -Rohstoffe

Die DTA-Messungen der Gemenge mit den variierten Al_2O_3 -Rohstoffen sind in Abbildung 4.18 rechts gezeigt. Die Temperaturen der einzelnen Reaktionen befinden sich

in den Tabellen 4.10 und 4.11. Zur besseren Vergleichbarkeit ist das korundhaltige Gemenge AS 10 K mit aufgeführt. Der Vergleich zeigt nahezu analoge Reaktionstemperaturen des tonerdehaltigen Gemenges AS 10 T und des Systems AS 10 K (vergl. Tabellen 4.10 und 4.11). Ausschließlich Peak V als Hinweis auf die beginnende Schmelzbildung war bei AS 10 T (978 °C) deutlicher von Peak IV (Na_2CO_3 -Zersetzung) abgegrenzt.

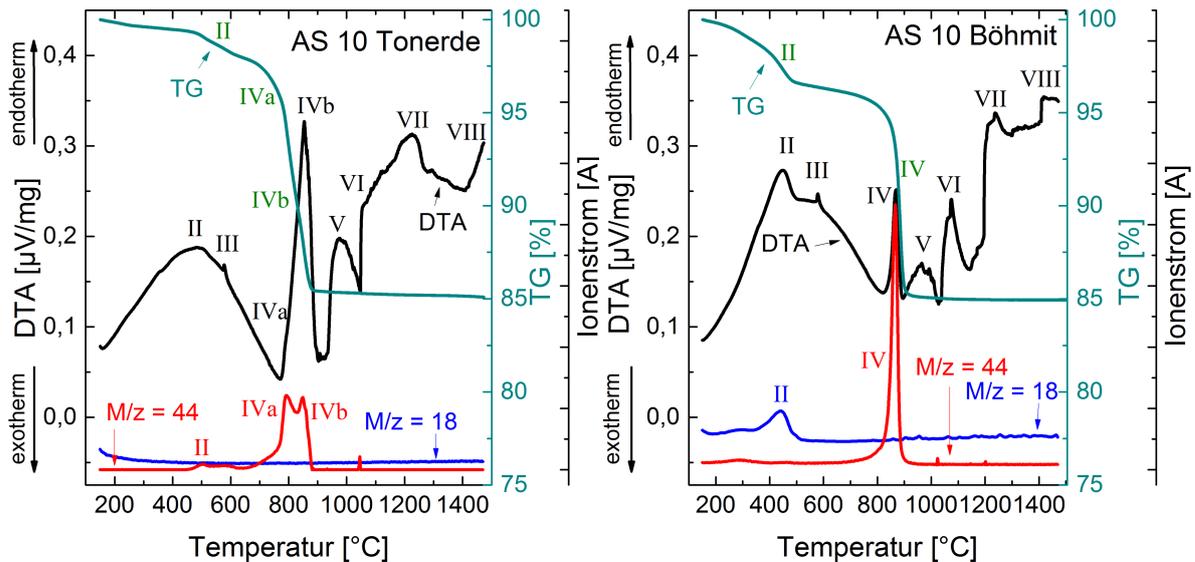


Abbildung 4.19.: Thermoanalysen der rohstoffvariierten Systeme AS 10. Links: DTA- (schwarze Kurve),TG- (grüne Kurve) und MS-Analysen (H_2O in blau und CO_2 in rot von AS 10 Tonerde (T). Rechts: Links: DTA- (schwarze Kurve),TG- (grüne Kurve) und MS-Analysen (H_2O in blau und CO_2 in rot von AS 10 Böhmit (B)

System	Ia	Iib	II	III	IVa	IVb
AS 10 K	-	-	484	578	774-802	866 (805-866)
AS 10 T	-	-	482	577	770-791	853 (791-904)
AS 10 B	-	-	448	578	824-849	869 (849-894)
AS 10 G	209-248	296 (248-324)	510	583	772-828	855 (828-869)

Tabelle 4.10.: Zuordnung der Temperatur-Peaks in °C (Peaks 1 bis VIb) während des Aufheizprozesses aus den DTA-Messungen

Weiterhin war ein Anstieg des DTA-Signals bei 1404 °C zu erkennen, das einer weiteren endothermen Reaktion und möglicherweise einer fortschreitenden Lösung des Gemenges entspricht. Das böhmithaltige Gemenge zeigte bei Peak II den gleichen Mechanismus wie das gibbsithaltige Gemenge bei dieser Temperatur: $AlOOH$ wandelte sich in $\gamma-Al_2O_3$ um. Der Sodazersetzungspeak (IV) war im Gegensatz zu den

4. Ergebnisse

System	V	VI	VII	VIII
AS 10 K	966	1056	1314	–
AS 10 T	978 (936-1045)	1053	1226	1404
AS 10 B	963 (896-1026)	1075 (1037-1150)	1237	1408
AS 10 G	926	1226	1314	–

Tabelle 4.11.: Zuordnung der Temperatur-Peaks in °C (Peaks V bis VIII) während des Aufheizprozesses aus den DTA-Messungen

anderen Gemengen nur geringer ausgeprägt und zeigte auch keine Aufspaltung in zwei Peaks. Weiterhin waren die Schmelzbildungspeaks V, VI und VII im Gegensatz zu den anderen Gemengen sehr deutlich ausgeprägt und es war wie bei AS 10 T ein Anstieg des DTA-Signals (Peak VIII) bei 1386 °C zu erkennen.

4.3.2. Benetzungsverhalten

Vor der Evaluierung des Rohstoffeinflusses auf das Benetzungs- und Aufschmelzverhalten wurden die charakteristischen Reaktionen während des Aufheizvorganges erfasst. Ausgehend davon konnten sieben charakteristische Reaktionen festgestellt werden (siehe Tabelle 4.12).

Reaktion	Beschreibung	Temperaturbereich
1	Entwässerungsreaktion	445 - 568 °C
2	Beginn Sodareaktion	736 - 821 °C
3	Soda vollständig verflüssigt	885 ± 46 °C
4	Beginn der Quarzlösung	891 ± 40 °C
5	Quarz vollständig in Schmelze gelöst	1005 ± 38 °C
6	Beginn Benetzung des Al_2O_3 -Rohstoffes	985 - 1078 °C
7	Tropfbildung um Al_2O_3 -Rohstoffes	1114 - 1422 °C
8	Al_2O_3 -Rohstoff gelöst	1189 - >1550 °C

Tabelle 4.12.: Beschreibung der während des Aufheizprozesses statt findenden Reaktionen bei den Untersuchungen des Benetzungsverhaltens

Die erste Reaktion trat zwischen 445 °C und 568 °C auf und zeigte eine Zersetzungsreaktion von Gibbsit (siehe Abbildung 4.20). Dieser Temperaturbereich stimmt mit der in der simultanen Thermoanalyse des Gibbsitgemenges beobachteten Reaktion II überein.

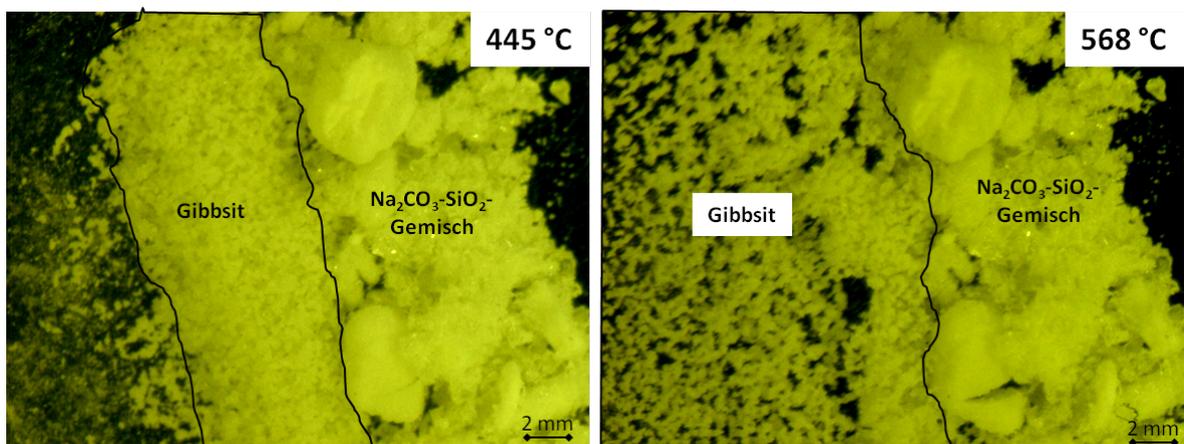


Abbildung 4.20.: Untersuchungen zum Benetzungsverhalten: Zersetzungsreaktion des Gibbsits zwischen 445 °C und 568 °C

Da die Zersetzungsreaktion des Gibbsits mit einer Wasserfreisetzung (siehe Abbildung 4.18) einher ging, konnte eine Entwässerungsreaktion zu $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ angenommen werden. Da die Messapparatur auf Temperaturen ab 700 °C ausgelegt ist, kam es

4. Ergebnisse

während den Untersuchungen immer zu Überschwingungen der Temperatur während des Aufheizvorgangs. Daher war es unterhalb 700 °C nicht möglich die Heizrate von 5 K/min einzuhalten. Daher wird der Zersetzungsbereich auch in einem vergleichsweise hohen Temperaturintervall angegeben. Die erste Sodareaktion (2) zwischen 736 und 821 °C stellt den Beginn der Sodaverflüssung dar. Die vollständige Verflüssigung der Soda war die dritte charakteristische Reaktion. In Abbildung 4.21 rechts ist die Verflüssigung der zwei zuvor deutlich sichtbaren Sodakörner deutlich zu erkennen. Gemittelt über alle Gemische war die Reaktion zwischen 825 °C und 940 °C abgeschlossen. Direkt im Anschluss daran begann die Lösung des Quarzes in der

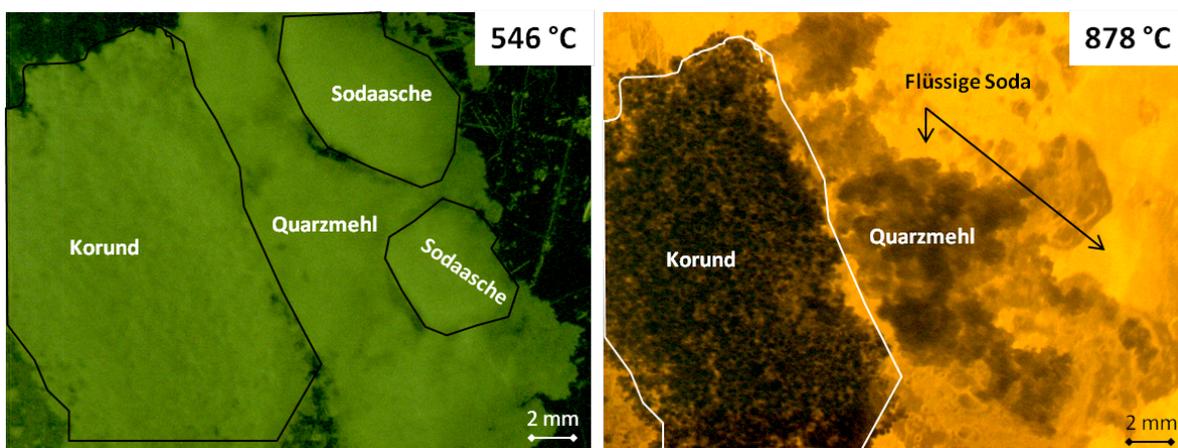


Abbildung 4.21.: Untersuchungen zum Benetzungsverhalten: Ausgangszustand der Rohstoffe bei 546 °C (links); rechts: vollständig verflüssigte Soda neben Quarzmehl bei 878 °C

flüssigen Soda, was Reaktion 4 darstellt und zwischen 860 °C und 950 °C erfolgt. Abgeschlossen war dieser Schritt mit der vollständigen Auflösung des Quarzes mit Reaktion 5, in einem Temperaturbereich zwischen 950 °C bis 1005 °C (siehe Abbildung 4.22 links oben).

Obwohl das Gemenge aus Quarzmehl und Soda vor jeder Untersuchung homogenisiert wurde, unterschieden sich die Reaktionstemperaturen deutlich voneinander und es zeigt sich, dass die Temperaturen der Sodaverflüssigung im Mittel mit $885 \text{ °C} \pm 46 \text{ °C}$ um 34 °C von den in der Literatur genannten Angabe von 851 °C abweichen [140]. Analog dazu verhielt sich der Beginn der Quarzlösung, welche einen Mittelwert von $891 \text{ °C} \pm 40 \text{ °C}$ gezeigt hat. Vollständig in der Schmelze gelöst war der Quarz bei $1005 \text{ °C} \pm 38 \text{ °C}$. Diese Reaktion überschneidet sich teilweise mit der beginnenden Benetzung des Al_2O_3 -Rohstoffes. Diese fand bei der nun teilweise bzw. vollständig flüssigen SiO_2 - Na_2O -Mischung zwischen 946 °C und 1078 °C statt (Reaktion 6, vergl. Abbildung 4.22 rechts oben).

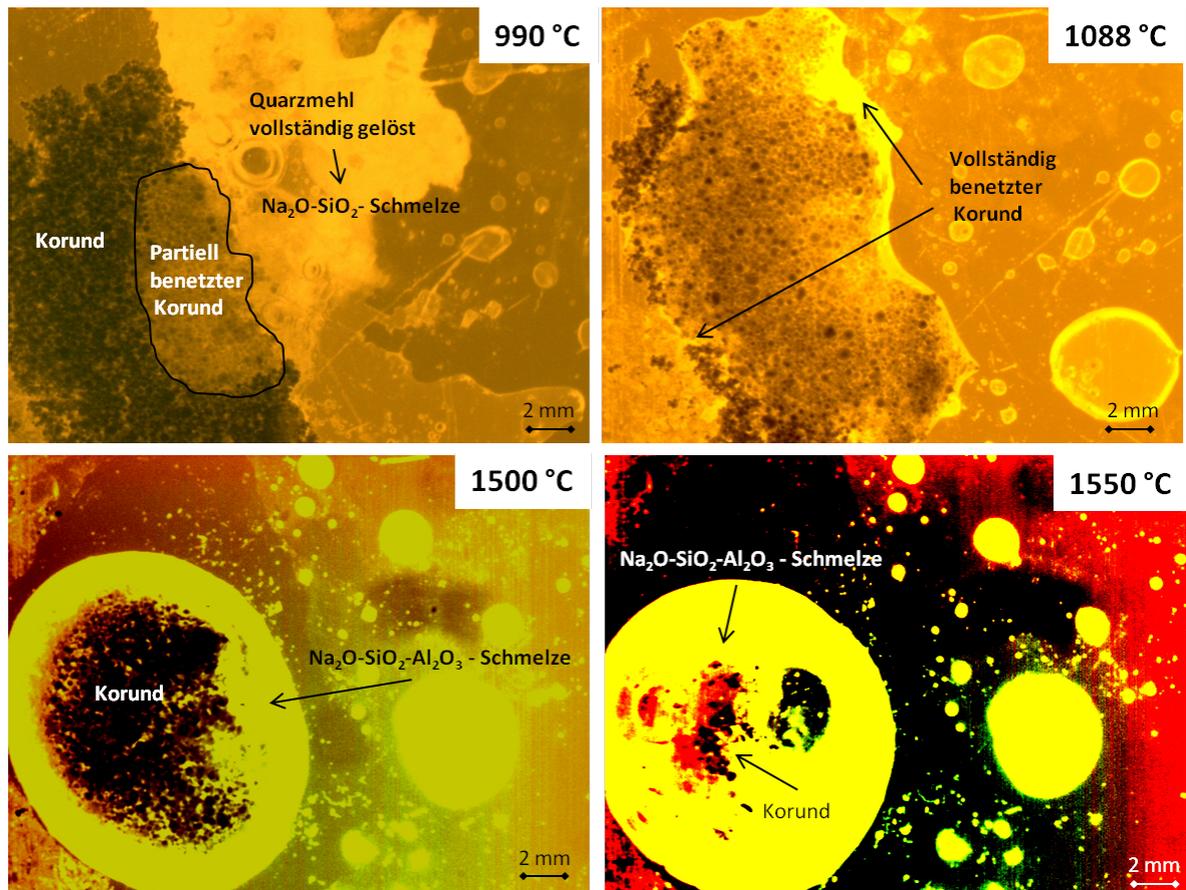


Abbildung 4.22.: Untersuchungen zum Benetzungsverhalten: Quarz ist vollständig in der Schmelze gelöst bei 990 °C (links oben); rechts oben: Korund ist vollständig von $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ - Schmelze benetzt bei 1088 °C; links unten: Tropfbildung aus $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ - Schmelze mit Al_2O_3 -Körnern bei 1500 °C; rechts unten: noch nicht vollständig gelöste Al_2O_3 -Partikel bei 1550 °C

Die Benetzung war abgeschlossen, sobald sich ein Tropf um den Al_2O_3 -Rohstoff gebildet hatte (Reaktion 7: 1088 °C bis 1422 °C). Ein sogenannter Tropf bedeutet, dass alle noch ungelösten Körner zumindest teilweise benetzt sind und auf der Schmelze aufschwimmen. Reaktion 8 stellte die vollständige Lösung des Al_2O_3 -Rohstoffes dar, welche zwischen 1189 °C und >1550 °C auftrat. Damit war der Aufschmelzprozess auf makroskopischer Ebene abgeschlossen. Es hat sich jedoch gezeigt, dass die vollständige Lösung des Al_2O_3 -Rohstoffes bei einigen Gemischen höhere Temperaturen als die Maximaltemperatur des Messaufbaus von 1550 °C erforderte.

Reaktionen in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Rohstoffes

Im Folgenden werden die unterschiedlichen Aufschmelzverhalten der Al_2O_3 -Rohstoffe näher betrachtet. Da sich im Laufe der Untersuchungen gezeigt hat, dass

4. Ergebnisse

selbst die eigentlich gleichen Quarz-Soda-Gemische unterschiedliche Schmelzpunkte zeigten, wurden in diesem Kapitel nicht nur die reinen Reaktionstemperaturen herangezogen. Es zeigten sich nur geringe Unterschiede in der Temperaturdifferenz zwischen den Reaktionen 5 (vollständige Quarzlösung) und 6 (beginnende Benetzung des Al_2O_3 -Rohstoffes). Daher wurden zur Auswertung im Folgenden ausschließlich die Temperaturdifferenz zur vollständigen Verflüssigung der Al_2O_3 -Rohstoffe in der SiO_2 - Na_2O -Schmelze in die Bewertung des Aufschmelzverhaltens einbezogen (Ergebnisübersicht siehe Tabelle 4.13).

Reaktion	Korund ΔT (T)	Tonerde ΔT (T)	Böhmit ΔT (T)	Gibbsit ΔT (T)
6	13 K (1005 °C)	32 K (1030 °C)	11 K (1078 °C)	30 K (980 °C)
7	123 K (1115 °C)	424 K (1422 °C)	–	239 K (1189 °C)
8	558 K (1550 °C)	–	122 K (1189 °C)	–

Tabelle 4.13.: Übersicht über die Reaktionstemperaturen T und die Temperaturdifferenzen ΔT in Abhängigkeit der Al_2O_3 -Rohstoffe

Die beginnende Al_2O_3 -Rohstoffbenetzung setzte im Falle des Korundes 13 K und bei dem Gibbsit 11 K nach der Bildung einer SiO_2 - Na_2O -Schmelze vergleichsweise schnell ein. Die Tonerde- und Böhmitbenetzung zeigte mit 32 K bzw. 30 K eine höhere Temperaturdifferenz. Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen waren die Temperaturunterschiede bei der vollständigen Benetzung des Al_2O_3 -Rohstoffes, der Tropfbildung, deutlich größer. Mit einem ΔT von 123 K zwischen SiO_2 - Na_2O -Schmelzbildung und ausgebildeten Tropf zeigte der Korund noch eine vergleichsweise schnelle Benetzung.

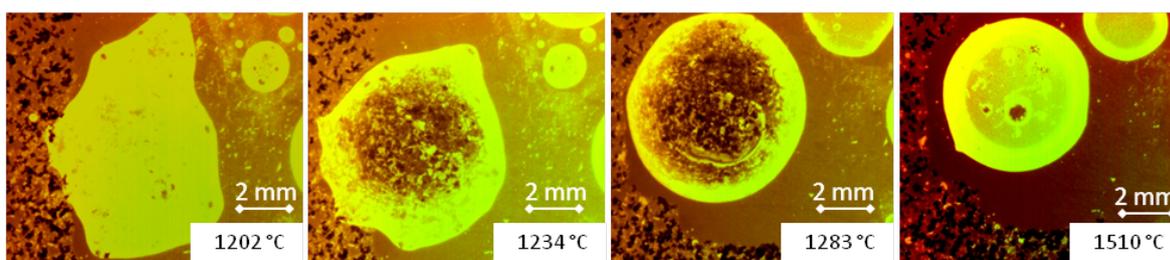


Abbildung 4.23.: Untersuchungen zum Benetzungsverhalten in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Rohstoffes: Beginnende Benetzung des Gibbsits bei 1202 °C; bei 1234 °C schwimmt Teil des Gibbsit auf SiO_2 - Na_2O -Schmelze auf; bei 1283 °C hat sich ein vollständiger Tropf um den Gibbsit gebildet; 1510 °C: Körner auf Tropf geschmolzen, jedoch keine weitere Reaktion mit weiterem Rohstoff

Im Falle des als Gibbsit eingebrachten Rohstoffes (dieser Rohstoff zeigte bis 568 °C deutliche Zersetzungserscheinungen) dauerte die Benetzung mit einem ΔT von 239 K

schon deutlich länger und war zudem noch charakterisiert durch ein eher schmelzflüssigkeitsabweisendes Verhalten (siehe Abbildung 4.23). Ausgehend von der Abbildung 4.23 wurde eine leichte Benetzung bei 1202 °C deutlich. Im Folgenden schwamm bei 1234 °C ein Teil des als Gibbsit eingebrachten Rohstoffes auf der Schmelze auf. Allerdings war bei 1283 °C zwar die charakteristische Tropfbildung zu beobachten, jedoch ohne weitere Benetzung des Rohstoffes.

Die höchste Temperaturdifferenz zwischen flüssiger $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -Phase und vollständiger Benetzung (Tropfbildung) wurde bei der Tonerde mit einem ΔT von 424 K festgestellt.

Reaktion 8, was der vollständigen Verflüssigung der auf den Heitzisch aufgebrachten Rohstoffe entspricht, war nur im Falle des Korundes und des Böhmits vollständig. Dabei zeigte das böhmithaltige Gemenge mit 122 K die geringste Temperaturdifferenz zur $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ -Schmelzbildung und damit auch die niedrigste Temperatur von 1189 °C bei der der Aufschmelzvorgang des $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ -Gemisch vollständig abgeschlossen war. Im Falle des Korundes betrug ΔT 558 K , was einer Aufschmelztemperatur von 1550 °C entspricht. Dabei war bei zwei von drei Versuchen das Aufschmelzen des Korundes vollständig gewesen. Bei einem der Versuche waren restliche Korundkörner bei der Maximaltemperatur von 1550 °C neben Blasen in der Schmelze stabil (vgl. Abbildung 4.22).

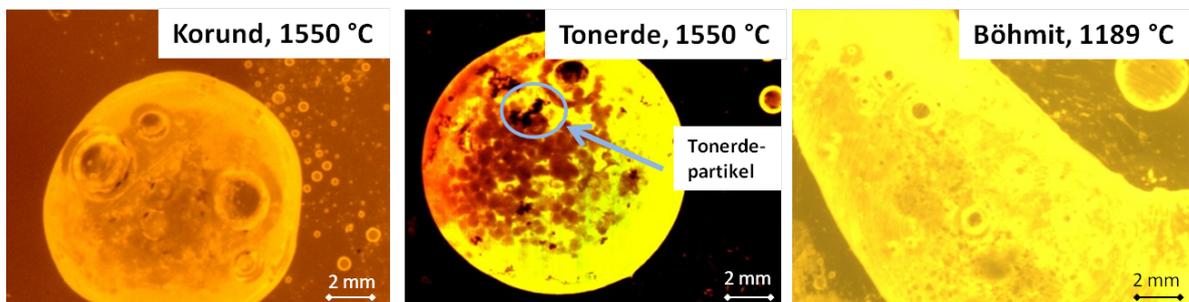


Abbildung 4.24.: Übersicht über den Einschmelzfortschritt bei der Versuchsmaximaltemperatur von 1550 °C : Korund wurde vollständig gelöst (links); Tonerdepartikel sind nicht vollständig gelöst (mitte); Böhmitpartikel sind bereits bei 1189 °C vollständig gelöst (rechts)

Die mit den Al_2O_3 -Rohstoffen Tonerde und Gibbsit versetzten Gemenge zeigten im Laufe des Temperaturanstieges auf 1550 °C zwar Umlagerungs- jedoch keine vollständige Aufschmelzreaktionen. So sind zwar im Falle des Gibbsitgemenges bei einer Temperatur von 1510 °C die auf dem Tropf vormals aufschwimmenden Körner geschmolzen, das als Gibbsit eingebrachte Pulver zeigte bis dahin jedoch keine weitere Reaktion. Auch bei der Maximaltemperatur von 1550 °C zeigten sich keine erkennbaren Veränderungen der Situation, weshalb die komplette Aufschmelzreaktion in den

genannten Parametern nicht vollständig war.

Das tonerdehaltige Gemenge zeigte zwar eine ausgeprägte Tropfbildung, jedoch löste sich der Al_2O_3 -Rohstoff im Gegensatz zum Korund nicht vollständig auf und es verblieb ein geringer Rest der Tonerde in der schmelzflüssigen Phase.

In Abbildung 4.24 sind die vorherigen Erkenntnisse noch einmal zusammengestellt: Das korundhaltige Gemenge war bei 1550 °C vollständig gelöst, die Tonerdemischung zeigte bei 1550 °C unaufgelöste Tonerdepartikel in einer sehr blasenhaltigen Schmelze. Das böhmithaltige Gemenge zeigte bereits ab 1189 °C keinerlei unaufgeschmolzene Partikelrelikte mehr.

4.4. Heißeinlage

Da diese Fragestellung insbesondere in Bezug auf die Glasproduktion interessant ist, wurden die Versuche durch Einbringen des Gemenges in einen 1600 °C heißen Ofen durchgeführt. Dies entspricht in etwa den bei der Glasherstellung auftretenden Heizraten.

Jeder Versuch wurde dreimal durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit zu eruieren. Aus den Ergebnissen der drei Versuche wurde ein Mittelwert gebildet, der Fehlerbalken zeigt die Standardabweichung. In Abbildung 4.25 sind die Massenanteile von Quarz, Natrit und dem amorphen Anteil aus drei Versuchen mit dem gleichen Gemenge AS 10 G mit Gibbsite als Al_2O_3 -Träger gezeigt.

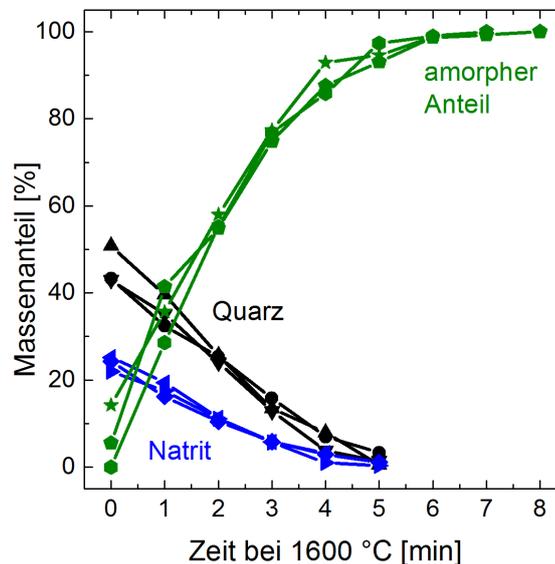


Abbildung 4.25.: Reproduzierbarkeit der Versuche bei Heißeinlage anhand von Quarz, Natrit und des amorphen Anteils ausgehend vom AS 10 G-Gemenge

Die Abweichungen sind im unbehandelten Gemenge am deutlichsten, wobei der Natrit mit einer Standardabweichung von 6 Gew% (24 ± 1 Gew%) im Vergleich zu Quarz mit 8 Gew% (46 ± 4 Gew%) recht niedrige Werte annimmt. Der amorphe Anteil mit ca. 90 Gew% bei einem Messwert von 7 ± 6 Gew% zeigt die größte Abweichung. Grund hierfür könnte ein unterschiedlicher Wassergehalt in der Probe sein, da es sich bei Gibbsite um ein Aluminiumhydroxid handelt. Die Quantifizierung von XRD-Diffraktogrammen hygroskopischer Stoffe stellt nach wie vor eine große Herausforderung dar, weil die unterschiedlichen Wassergehalte die Volumina der Elementarzellen ändern und daher zu unterschiedlichen Werten führen [141]. Die unterschiedlichen Messwerte nach einer Minute Verweildauer im Ofen bei 1600 °C

sind auf Temperaturinhomogenitäten im Tiegel zurückzuführen (siehe Abbildung 3.9). Mit steigender Zeit im Ofen werden die Abweichungen in den Messwerten jedoch geringer.

4.4.1. Variation des Al_2O_3 -Gehaltes

Die abgeschreckten Glasproben wurden röntgenographisch und ^{27}Al -NMR-MAS-spektroskopisch untersucht. Damit wurde zum einen die Phasenevolution (XRD) und der Glasanteil (XRD + interner Standard) sowie die Nahordnung der Aluminiumatome bestimmt.

AS 5

Die Entwicklung der Phasenanteile des bei 1600 °C einschmelzenden Gemenges AS 5 ist in Abbildung 4.26 links dargestellt. Die im Gemenge enthaltenen Rohstoffe Quarz, Natrit (Soda) und Korund lösten sich mit zunehmender Zeit im Ofen auf. Dabei zeigte der Quarz und der Korund bis zu einer Ofenzeit von 4 min einen nahezu linearen Verlauf. Beim Natrit war bis zu einer Ofenzeit von 3 min ein linearer Verlauf erkennbar, wobei anschließend zwischen drei und vier Minuten ein deutlicher Abfall des Massenanteils folgte. Durch die thermochemischen Reaktionen in Folge des Temperatureinflusses bildeten sich darüber hinaus während des Einschmelzprozesses intermediäre Phasen (Abbildung 4.26 rechts).

Im Fall von AS 5 sind dies Carnegieit, Cristobalit und Natriummetasilicat, welche bereits nach einer Minute nachweisbar waren. Die höchste Konzentration waren im Falle von Carnegieit mit einem Maximalanteil von 0,4 Gew% nach vier Minuten Ofenzeit, bei dem Cristobalit mit 0,8 Gew% nach drei Minuten im Ofen und für Natriummetrasilicat mit ebenfalls 0,9 Gew% nach einer Ofenzeit von drei Minuten gemessen worden. Der höchste Gesamtmassenanteil an intermediären Phasen wurde mit 2 Gew% nach drei Minuten Ofenzeit bei 1600 °C erreicht. Bedingt durch diesen Lösungsprozess stieg der Umwandlungsgrad kontinuierlich bis zu 90 % an (Abbildung 4.26 links). Nach 5 min erreichte der Umwandlungsgrad einen Wert von 98,7 %, wobei sich die 1,3 % der restlichen kristallinen Anteile auf die Phasen Quarz, Korund, Carnegieit und Cristobalit verteilten. Ab einer Ofenzeit von 6 min waren keine Reflexe im Röntgendiffraktogramm mehr sichtbar, womit ein amorpher Anteil von 100 % erreicht wurde.

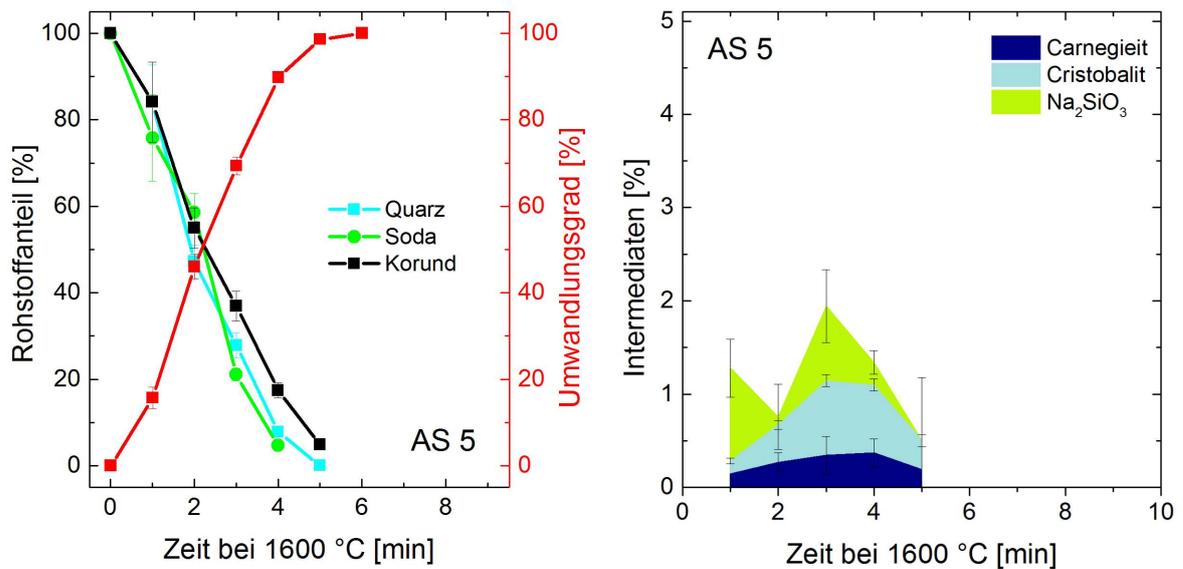


Abbildung 4.26.: Entwicklung des Phasengehaltes während des Aufschmelzens in dem 5 mol%-Al₂O₃-haltigen System AS 5: Rohstoffanteil und Umwandlungsgrad (links); Gebildete intermediäre Phasen in Gewichtsprozent (rechts)

AS 10

Das AS 10-System zeigte das gleiche, nahezu kontinuierliche Auflösungsverhalten der Rohstoffe analog AS 5. Alle drei Rohstoffe (Quarz, Natrit und Korund) zeigten dabei erneut ein lineares Lösungsverhalten (Abbildung 4.27 links). Die Intermediaten (Abbildung 4.27 rechts) Cristobalit und Natriummetasilicat traten analog AS 5 ebenfalls nach einer Minute Ofenzeit bei 1600 °C auf. Carnegieit war im Gegensatz zu AS 5 jedoch erst nach zwei Minuten röntgenographisch detektierbar. Höchstwerte der Intermediaten waren 1,7 Gew% Carnegieit nach 2 min, 0,5 Gew% Cristobalit nach 5 min und 0,7 Gew% Natriummetasilicat nach zwei Minuten bei 1600 °C im Ofen. Der Maximalwert an intermediären Phasen wurde bereits nach zwei Minuten mit 3 Gew% erreicht, wobei ein höherer Anteil als in dem System AS 5 entstand. Analog zu System AS 5 war bei dem ansteigenden Umwandlungsgrad ein linearer Verlauf bis zu einer Ofenzeit von 4 min und einem Gehalt von 83 Gew% erkennbar (Abbildung 4.27 links). Der Verlauf der Kurve flachte anschließend ab und der Umwandlungsgrad stieg über 97 % nach 5 min, 99,0 % nach 6 min und 99,3 % nach 7 min weiter an. Dabei verteilten sich die verbliebenen 0,7 % an nicht umgesetzten Bestandteile auf den Carnegieit und den Cristobalit. Nach acht Minuten Ofenzeit wurde ein Umwandlungsgrad von 100% erreicht, was deutlich von dem System AS 5 abweicht.

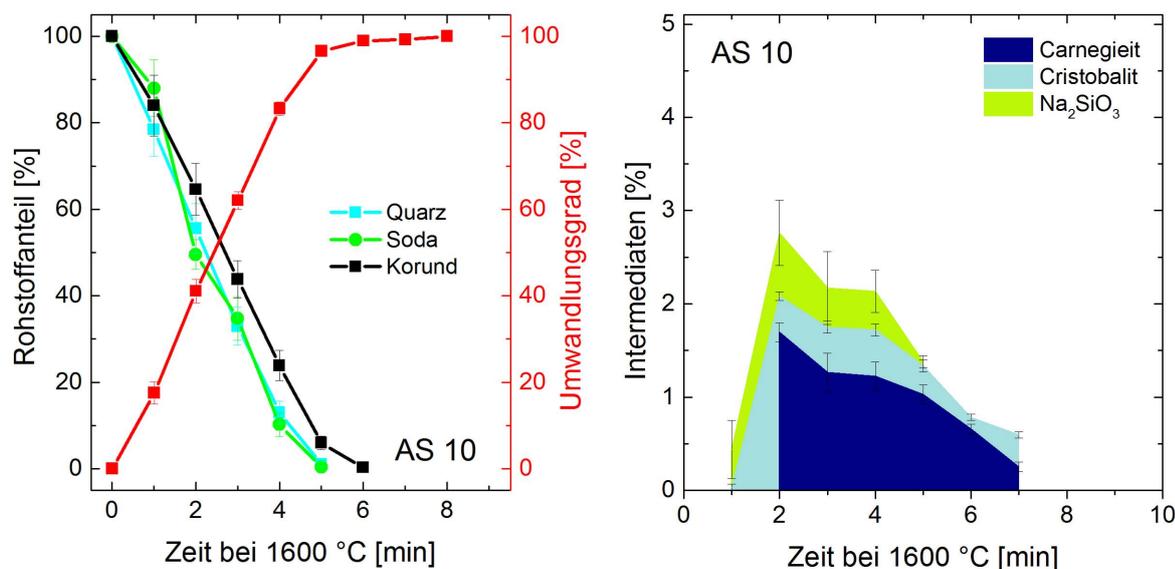


Abbildung 4.27.: Entwicklung des Phasengehaltes während des Aufschmelzens in dem 10 mol%-Al₂O₃-haltigen System AS 10: Rohstoffanteil und Umwandlungsgrad (links); Gebildete intermediäre Phasen in Gewichtsprozent (rechts)

AS 16

Die Rohstoffe des aluminiumreichsten Systems AS 16 lösten sich ebenso kontinuierlich, analog den zuvor betrachteten Systemen AS 5 und AS 10 auf (Abbildung 4.28 links). Quarz zeigte einen linearen Verlauf bis zu 4 min Ofenzeit, Korund und Natrit zeigten diesen bis zu einer Ofenzeit von 2 min. Anschließend fiel der Gehalt an Natrit stark ab und die Werte von Korund zeigten einen steileren Verlauf als zu Beginn der Temperaturbehandlung bei 1600 °C. Die intermediären Phasen (Abbildung 4.28 rechts) Carnegieit und Natriummetasilicat traten nach einer Minute Ofenzeit auf und Cristobalit war nach zwei Minuten bei 1600 °C nachweisbar. Auch in diesem Fall war der Maximalwert der gebildeten Intermediaten gering. Er erstreckte sich über drei bzw. vier Minuten mit den Werten 4,4 Gew% und 4,2 Gew%, wobei der Unterschied im Bereich des Fehlers lag. Mit einem Wert von 3,2 Gew% nach 4 min im Ofen stellte der Carnegieit den höchsten Anteil der Intermediaten. Cristobalit mit 0,6 Gew% nach 4 min und 0,7 Gew% Natriummetasilicat nach 3 min Ofenzeit komplettierten die intermediären Phasen. Auch im Fall von AS 16 zeigte der Umwandlungsgrad bis zu einer Zeit von 4 min bei 1600 °C einen linearen Anstieg (Abbildung 4.26 links). Nach fünf Minuten betrug der Umwandlungsgrad 92 % und stieg über 96 % nach 6 min, 98,9 % nach 7 min zu 99,95 Gew% nach acht Minuten, wobei auch hier die letzten noch detektierbaren Phasen aus Carnegieit und Cristobalit bestanden. Nach neun Minuten

Ofenzeit bei 1600 °C betrug der Umwandlungsgrad mit keinen röntgenographisch messbaren kristallinen Phasen 100%.

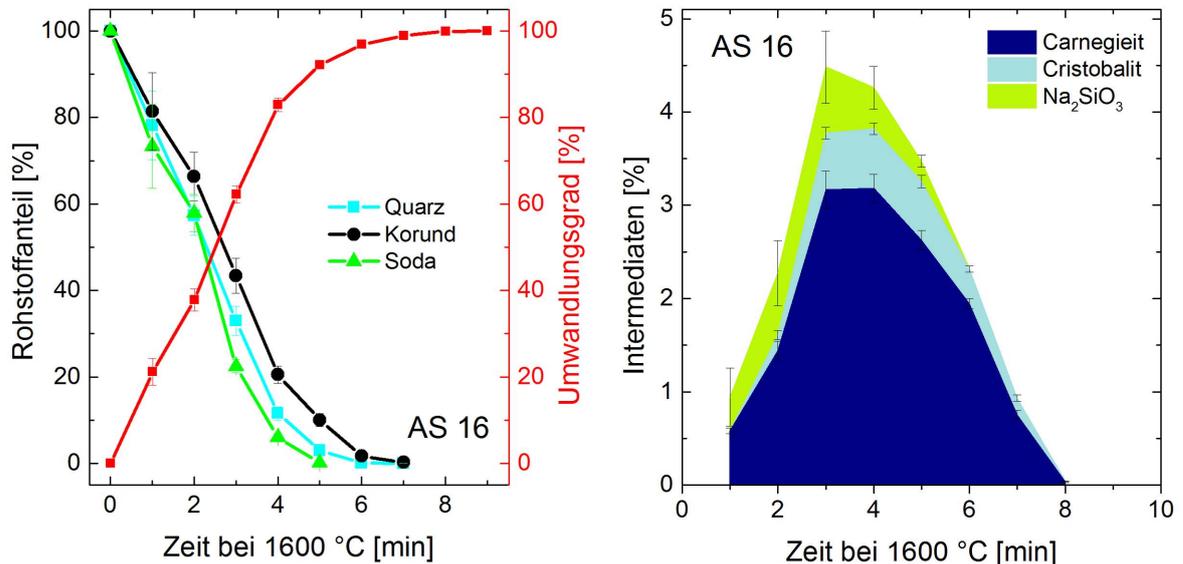


Abbildung 4.28.: Entwicklung des Phasengehaltes während des Aufschmelzens in dem 16 mol%-Al₂O₃-haltigen System AS 16: Rohstoffanteil und Umwandlungsgrad (links); Gebildete intermediäre Phasen in Gewichtsprozent (rechts)

Die Stabilitätsbereiche der Rohstoffe Quarz (TQ), Natrit (NT), Korund (K) und der intermediär gebildeten Phasen Carnegieit (TC), Cristobalit (TCr), Natriummetasilicat (NMS) sowie die gesamte Umwandlungszeit (U) von Gemenge zu Schmelze sind in Tabelle 4.14 aufgeführt.

System	TQ [min]	NT [min]	K [min]	TC [min]	TCr [min]	NMS [min]	U [min]
AS 5	0-5	0-4	0-5	1-5	1-5	1-4	6
AS 10	0-5	0-5	0-6	2-7	1-7	1-5	8
AS 16	0-7	0-5	0-7	1-8	2-8	1-6	9

Tabelle 4.14.: Zeitliche Stabilitätsbereiche der Phasen verschiedener Al₂O₃-Gehalte in Minuten Ofenzeit bei 1600 °C; TQ=Quarz, NT=Natrit, K=Korund, TC=Carnegieit, TCr=Cristobalit, NMS=Natriummetasilicat, U=Umwandlungsgrad

Die Zeit bis zu einem amorphen Anteil von 100 % erhöhte sich mit ansteigendem Al₂O₃-Gehalt von 6 min bei AS 5, über 8 min bei AS 10, auf 9 min bei AS 16. Ebenso vergrößerte sich Phasenanteil von Carnegieit, der mit ansteigendem Al₂O₃-Anteil von nur 0,4 Gew% bei AS 5, über 1,7 Gew% auf 3,2 Gew% stetig höher wurde. Die maximalen Anteile von Cristobalit (0,7 Gew% ± 0,2) und Natriummetasilicat

(0,8 Gew% $\pm 0,1$) blieben mit der Erhöhung des Al_2O_3 -Gehaltes hingegen nahezu konstant.

^{27}Al -NMR-MAS-Untersuchung bzgl. Al_2O_3 -Gehalt

Die Änderung der Aluminiumnahordnung im aufschmelzenden Gemenge wurde mit ^{27}Al -NMR-MAS untersucht. Das Aluminium war im Korund sechsfach koordiniert und im vollständig aufgeschmolzenem Glas zeigte es eine 4-fach Koordination. Während das Gemenge aufschmolz, kam es zu einer sukzessiven Änderung der Aluminiumkoordination (Abbildung 4.29 rechts, beispielhaft AS 10).

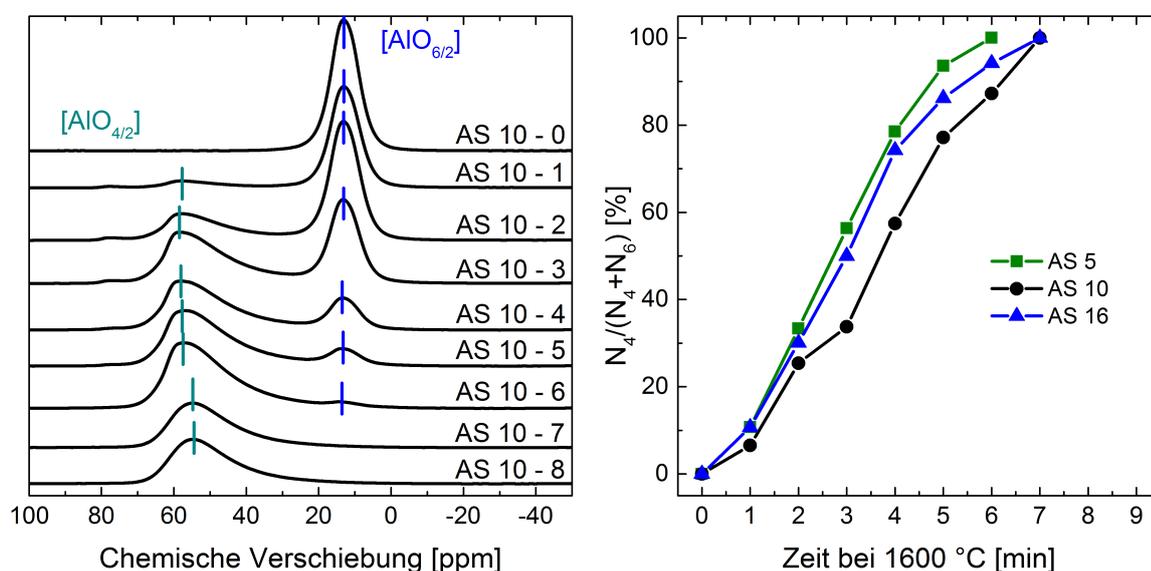


Abbildung 4.29.: links: ^{27}Al -NMR-MAS-Spektren des Systems AS 10 bei unterschiedlichen Zeiten (0 bis 8 min) bei 1600 °C. Keine 4-fach Koordination im unbehandelten Gemenge, sukzessive Abnahme der 6-fach-Koordination im einschmelzenden Gemenge hin zu vollständigem fehlen dieser Koordination im aufgeschmolzenen Glas; rechts: Entwicklung des N4 - Gehaltes im aufschmelzenden Glasgemenge von AS 5, AS 10 und AS 16

Die Spektren von AS 5 und AS 16, sind im Anhang A.2 dargestellt. Ausgehend von einer reinen 6-fach Koordination bei dem unbehandelten Gemenge verringerte sich der Korundanteil mit zunehmender Ofenzeit immer weiter bis nach sieben Minuten keine 6-fach Koordination mehr nachweisbar ist. Dabei blieb die Resonanz des Korundes bis auf eine geringe Abweichung von ± 1 ppm konstant. Demgegenüber verlagerte sich die chemische Verschiebung der 4-fach-Koordination von anfänglich 58,1 ppm (1 min bei 1600°C) auf 54,7 ppm chemischer Verschiebung in dem komplett aufgeschmolzenen Glas nach einer Ofenzeit von acht Minuten. Ausgehend von den

Flächen unten der chemischen Verschiebung wurde das Verhältnis zwischen AlO_6 und AlO_4 bestimmt. Die Entwicklung zwischen vier- und sechsfach Koordination ist in Abbildung 4.29 rechts dargestellt.

Die Kurven steigen im Bereich des Fehlers linear an. Im Falle von AS 5 war das sechsfach koordinierte Aluminium nach sechs Minuten vollständig umgesetzt. In den Systemen AS 10 und AS 16 wurde dies nach 7 min erreicht.

4.4.2. Variation des Al_2O_3 -Rohstoffes

Im Rahmen dieser Versuche wurde der Einfluss von drei alternativen Al_2O_3 -Trägern im Vergleich zum Standardaluminiumoxidträger $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ auf das Einschmelzverhalten untersucht. Dabei kamen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in Form von Tonerde (AS 10 T), $\gamma\text{-AlOOH}$ als Böhmit (AS 10 B) und $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ als Gibbsite (AS 10 G) zum Einsatz.

Tonerde

Die Phasenevolution der Rohstoffe des Systems AS 10 T ist in Abbildung 4.30 gezeigt. Die eingesetzten Rohstoffe zeigten einen abnehmenden linearen Verlauf. Dabei wies die Tonerde einen geringfügig steileren Verlauf auf und war bis zu einer Ofenzeit von drei Minuten röntgenographisch nachweisbar. Der Natrit hatte eine maximale Stabilität von 4 min. Nach einem gleichmäßigen Verlauf zwischen Null und vier Minuten schreitete der Lösungsprozess des Quarzes zwischen vier und sechs Minuten langsam voran. Der Umwandlungsgrad zeigte einen linearen Anstieg bis 90,7 % nach 4 min, flachte anschließend ab und erreichte nach 9 min Ofenzeit bei 1600 °C die 100 %.

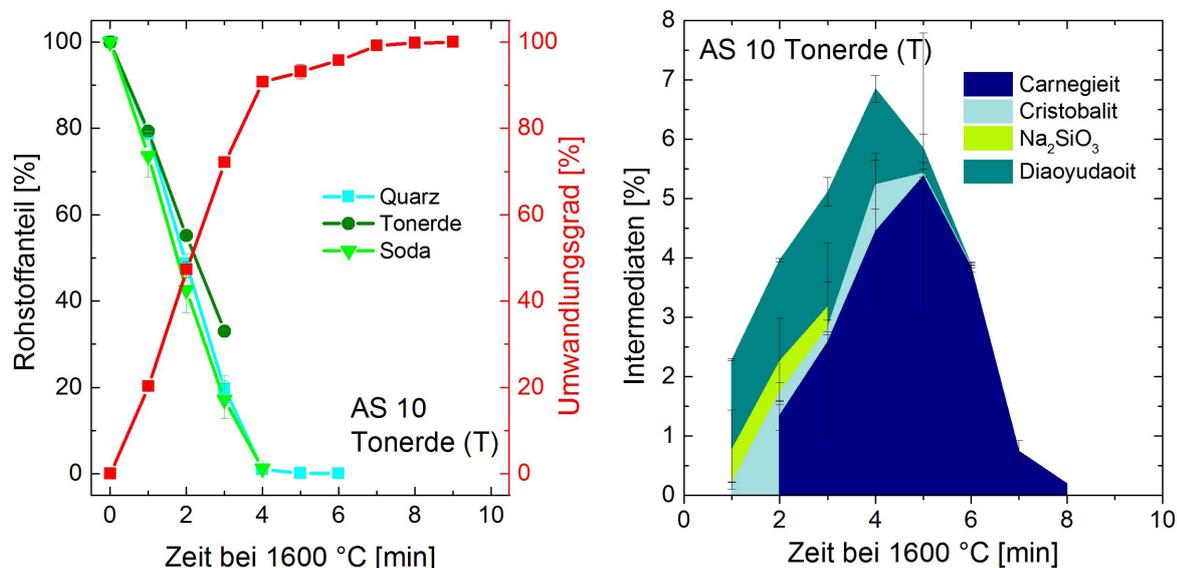


Abbildung 4.30.: Entwicklung des Rohstoffanteils und des Umwandlungsgrades (links) und Bildung der intermediären Phasen (rechts) während des Aufschmelzens im System AS 10 T mit Tonerde als Aluminiumoxidträger

Der in der Tonerde in Spuren enthaltene Korund war bis zu einer Ofenzeit von 6 min bei 1600 °C detektierbar. Dabei war nach einer anfänglichen Abnahme von 0,5 Gew% in der unbehandelten Probe auf 0,3 Gew% nach einer Minute, ein erneuter Anstieg des

Korundphasenanteils auf 1 Gew% nach vier Minuten in Folge der Temperatureinwirkung zu beobachten, weshalb dieser auch im Intermediatendiagramm aufgeführt ist. Der Umwandlungsgrad zeigte zwischen der unbehandelten Probe und der vierminütigen Behandlungszeit einen linearen Verlauf auf 91 %. Zwischen vier und sieben Minuten kam es zu einem weiteren kontinuierlichen Anstieg des Umwandlungsgrades auf 99,2 %. Vollständig umgesetzt war das Gemenge nach neun Minuten. Grund hierfür waren die in Folge des Aufheizprozesses gebildeten Intermediaten Carnegieit, Cristobalit, Natriummetasilicat, Korund und Diaoyudaoit. Der Carnegieit trat mit einem Maximum von 5,4 Gew% nach 5 min zwischen zwei und acht Minuten Ofenzeit auf und Cristobalit war zwischen 1 min und 6 min bei 1600 °C mit einem Maximalwert von 0,8 Gew% nach vier Minuten nachweisbar. Natriummetasilicat zeigte mit seinem Auftreten zwischen einer und drei Minuten (Maximum von 0,5 Gew% nach einer Minute) die geringste Häufigkeit. Der Diaoyudaoit war zwischen 1 min und 6 min bei 1600 °C und einer Maximalkonzentration von 1,9 Gew% nach 3 min feststellbar.

Böhmit

Das Aufschmelzverhalten des Gemenges mit dem wasserhaltigen Böhmit als Aluminiumoxidquelle zeigte ein schnelles Lösungsverhalten (Abbildung 4.31). So nahm der Gehalt an Quarz schnell linear ab und war nach drei Minuten das letzte Mal nachweisbar. Der Natrit zeigte nach einer Minute bei 1600 °C zunächst keine Auflösungserscheinungen, nahm anschließend jedoch stark ab und war ebenfalls nach drei Minuten das letzte Mal im Diffraktogramm sichtbar. Böhmit war bis zu einer Ofenzeit von 2 min röntgenographisch detektierbar. Der Umwandlungsgrad erreichte nach einem steilen linearen Anstieg nach drei Minuten bereits einen Wert von 93%. Anschließend war ein steiler linearer Verlauf auf 95 % nach drei Minuten zu erkennen. Allerdings dauerte es von diesem Zeitpunkt an weitere sieben Minuten bis das Gemenge nach 10 min Ofenzeit bei 1600 °C vollständig zu Glas geschmolzen war. Dies war auf die Bildung der Intermediaten Carnegieit, Cristobalit, Na_2SiO_3 , Diaoyudaoit und Korund zurück zu führen. Hierbei nahm der Cristobalit mit einem Maximum von 1,4 Gew% nicht den höchsten Wert ein, jedoch aber die mit einer Nachweisbarkeit zwischen einer und neun Minuten Ofenzeit die größte Beständigkeit ein. Der Carnegieit war nur im Bereich zwischen zwei und vier Minuten mit einem Maximum von 0,8 Gew% nach 3 min bei 1600 °C stabil. Natriummetasilicat zeigte einen Stabilitätsbereich von eins bis drei Minuten mit einem Maximalwert von 1,6 Gew% bei zwei Minuten. Diaoyudaoit war nur bei einer Ofenzeit von zwei und drei Minuten mit einem Maximum von 1,3 Gew% nach 3 min feststellbar. Der Korund

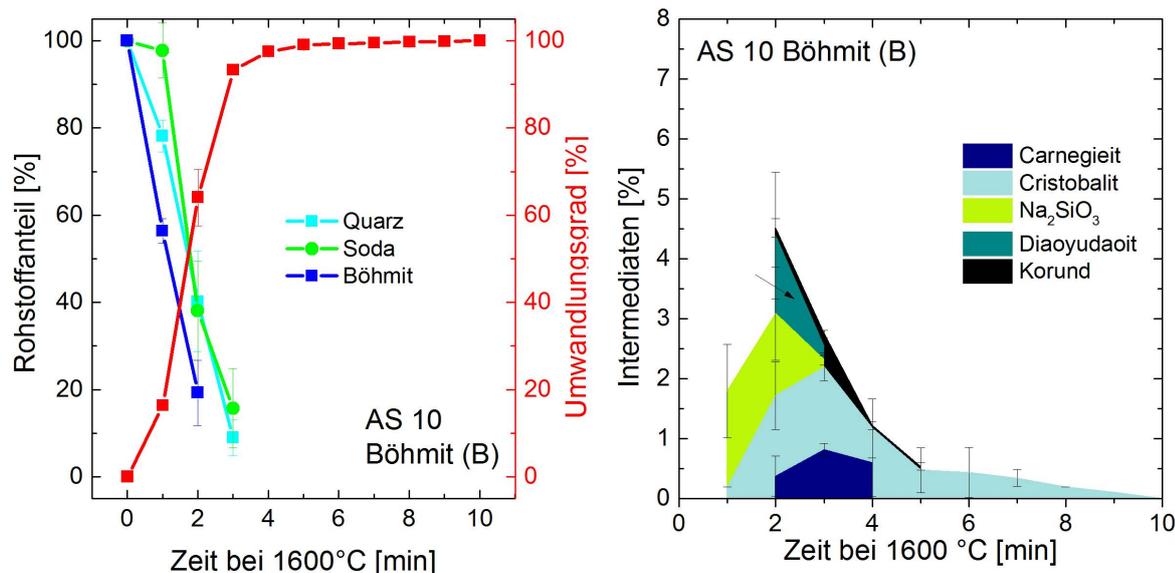


Abbildung 4.31.: Entwicklung des Rohstoffanteils und des Umwandlungsgrades (links) und Bildung der intermediären Phasen (rechts) während des Aufschmelzens im System AS 10 B mit Böhmit als Aluminiumoxidträger

war bei den Ofenzeiten zwei bis sechs mit einer Maximalkonzentration von 0,2 Gew% ebenfalls nur gering vertreten.

Gibbsit

Im Falle des Gemenges mit dem wasserhaltigen Gibbsit als Aluminiumoxidträger war ebenfalls ein linearer Verlauf des sich lösenden Quarzes und des Natrits von dem unbehandelten Gemenge bis zu einer Ofenzeit von vier Minuten zu erkennen. Nach fünf Minuten waren Quarz und Natrit letztmalig nachweisbar. Der Gibbsit war bis zu einer Ofenzeit von drei Minuten detektierbar und zeigte mit einem steileren Verlauf eine höhere Löslichkeit. Der Umwandlungsgrad zwischen Gemenge und Glas zeigte erneut einen linearen Verlauf zwischen dem unbehandelten Gemenge und einer Ofenzeit von vier Minuten mit einem Gehalt von 88 %. Anschließend war ein flacherer Anstieg des Umwandlungsgrad auf 100 % nach acht Minuten erkennbar.

Der zeitliche Unterschied zwischen der Auflösung der Gemengebestandteile und dem Erreichen des 100 %igen Umwandlungsgrad ist wiederum auf die Bildung der Intermediaten Carnegieit, Cristobalit, Na₂SiO₃, Diaoyudaoit und Böhmit zurück zu führen. Durch Entwässerungsreaktionen des Gibbsites bildete sich Böhmit (Stabilitätsbereich: 1-3 min, Maximalwert: 2 Gew% nach 2 min). Natriummetasilicat (Maximum: 0,5 Gew% nach 1 min) und Cristobalit (Maximum: 0,5 Gew% nach 5 min)

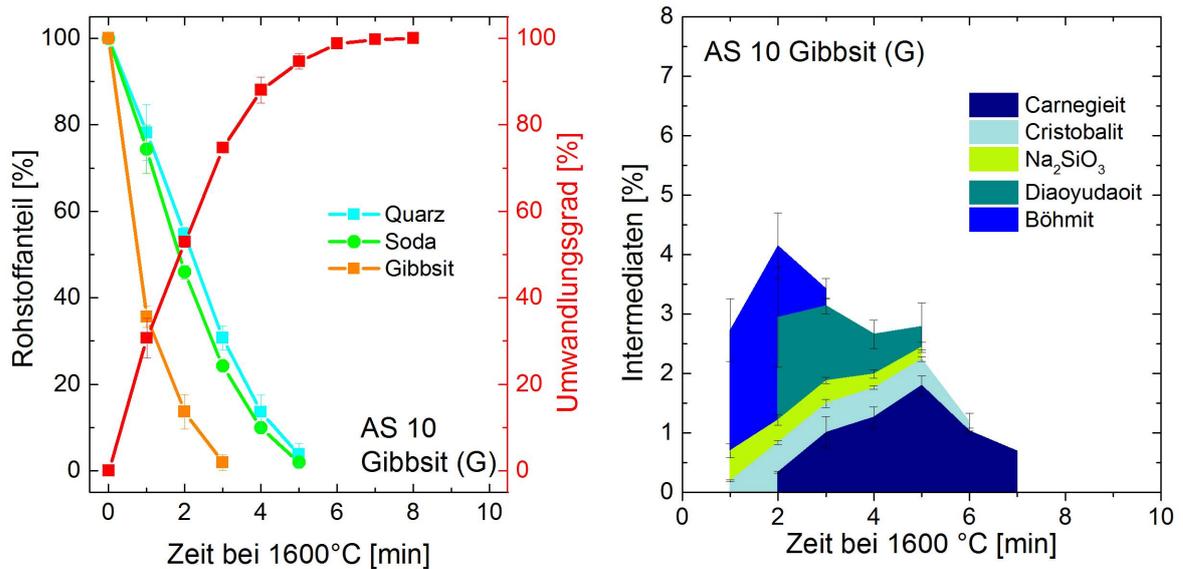


Abbildung 4.32.: Entwicklung des Rohstoffanteils und des Umwandlungsgrades (links) und Bildung der intermediären Phasen (rechts) während des Aufschmelzens im System AS 10 G mit Gibbsit als Aluminiumoxidträger

entstanden nach einer Ofenzeit von einer Minute und waren letztmalig nachweisbar nach fünf bzw. sechs Minuten. Der Diaoyudaoit war zwischen zwei und fünf Minuten und mit einem Maximalwert von 1,7 Gew% im Ofen stabil.

Eine Übersicht über die Stabilitätsbereiche der Rohstoffe, sowie der gebildeten Phasen ist in Tabelle 4.15 gezeigt.

System	TQ	NT	Al-Träger	K	BT	Dia	TC	TCr	NMS	U
AS 10-T	0-6	0-4	0-3	3-6	-	1-6	2-8	1-6	1-3	9
AS 10-B	0-3	0-3	0-2	2-5	-	2-3	2-4	1-9	1-3	10
AS 10-G	0-5	0-5	0-3	-	1-3	2-5	2-7	1-6	1-5	8

Tabelle 4.15.: Zeitlicher Stabilitätsbereiche (in Minuten) der Rohstoffe und intermediär gebildeten Phasen sowie des Umwandlungsgrad in Abhängigkeit verschiedenen Al₂O₃-Rohstoffe bei 1600 °C; TQ=Quarz, NT=Natrit, K=Korund, BT=Böhmit, Dia=Diaoyudaoit, TC=Carnegieit, TCr=Cristobalit, NMS=Natriummetasilicat, U=Umwandlungszeit

²⁷Al-NMR-MAS-Untersuchung bzgl. Al₂O₃-Rohstoff

An den rohstoffvariieren, abgeschreckten, teilaufgeschmolzenen Proben wurde ebenfalls die Nahordnung bestimmt. Im Gegensatz zu dem rein 6-fach koordinierten Korund trat bei der unbehandelten Tonerde bereits eine 4-fach Koordination auf, die mit zunehmender Ofenzeit weiter anstieg (Abbildung 4.33 links oben).

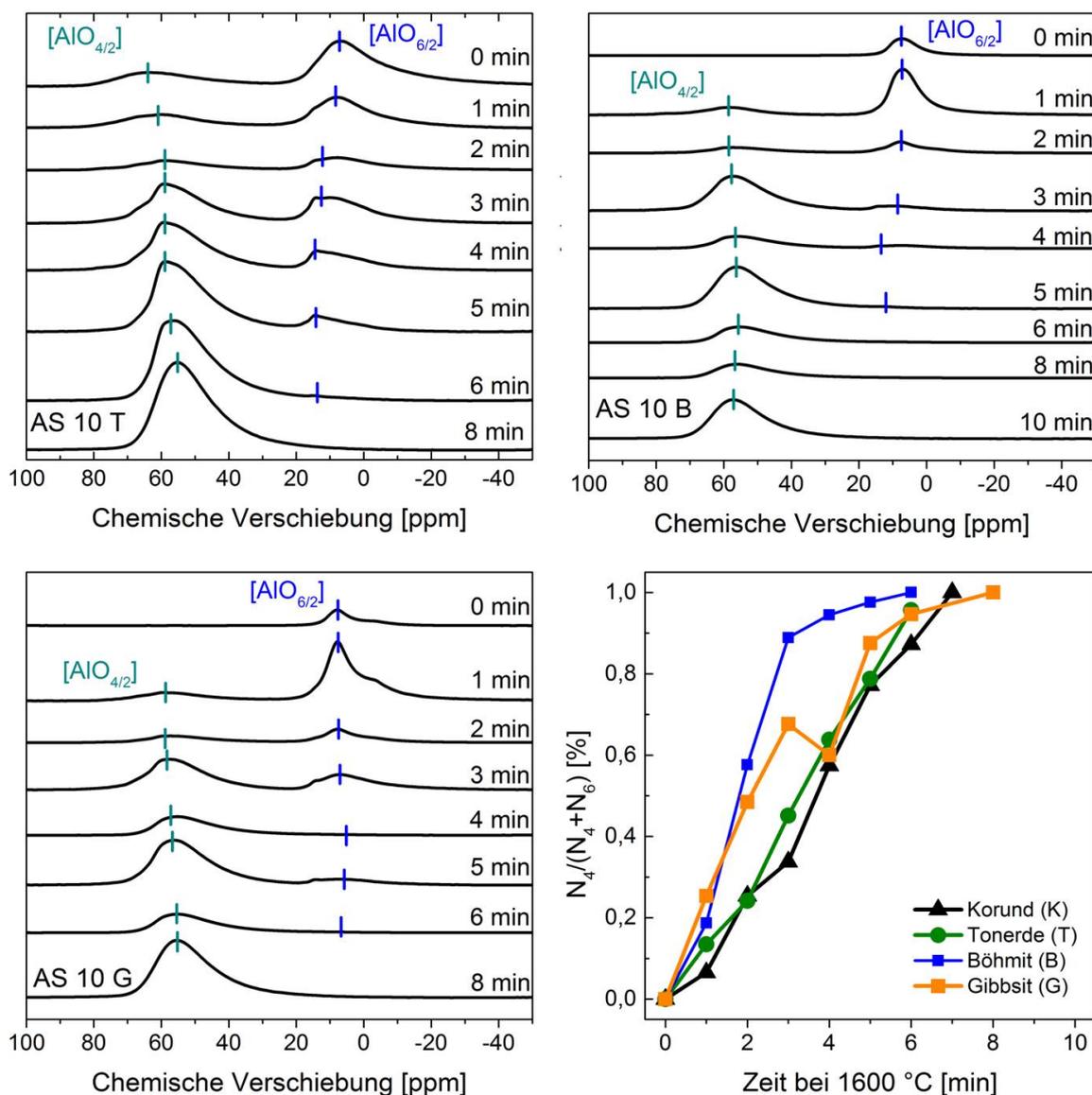


Abbildung 4.33.: Änderung der Nahordnung in Abhängigkeit des Aluminiumrohstoffes: AS 10 Tonerde (links oben), AS 10 Böhmit (rechts oben), AS 10 Gibbsit (links unten) und die Umwandlungsgrade der Al₂O₃-rohstoffvariieren Systeme (rechts unten)

Eine 6-fach Koordination war letztmalig nach sechs Minuten bei 1600 °C nachweisbar. Weiterhin war eine Verlagerung der chemischen Verschiebung des AlO₆-Peaks von

anfänglich 7,2 ppm (unbehandelte Probe) auf 15 ppm nach einer Ofenzeit von sechs Minuten zu erkennen. Analog dazu verlagerte sich der AlO_4 -Peak in die entgegengesetzte Richtung von 63,9 ppm bei der unbehandelte Probe auf 55,2 ppm bei der Probe mit einer Ofenzeit von 8 min.

Ähnlich dazu verhielten sich die Spektren der Proben mit Böhmit als Aluminiumoxidträger (4.33 rechts oben). Dort änderte sich die AlO_6 -Peaklage von ursprünglich 7,4 ppm (unbehandelte Probe) auf 13,9 ppm nach einer Ofenzeit von 5 min bei 1600 °C. Allerdings fand keine deutliche Mikration des AlO_4 -Peaks statt (± 2 ppm). Sechsfach koordiniertes Aluminium wurde bis zu einer Ofenzeit von 5 min gefunden. Die Peaklage des Gibbsite (Abbildung 4.33 links unten) zeigte sich bei der AlO_6 -Koordination mit einer Abweichung von ± 1 ppm recht stabil und war letztmalig bis 6 min bei 1600 °C feststellbar. Die AlO_4 -Koordinationslage verschob sich in diesem Fall von anfänglich 59,6 ppm (1 min Ofenzeit) auf 55,5 ppm beim vollständig aufgeschmolzenen Glas nach 8 min Behandlungszeit bei 1600 °C. Der AlO_4 -Anteil der rohstoffvariierten Systeme ist in Abbildung 4.33 rechts unten aufgetragen. Es fällt auf, dass das Böhmitsystem den steilsten Anstieg in der Umsetzung von AlO_6 zu AlO_4 zeigte, der jedoch nach einer Ofenzeit von drei Minuten bei 88,9% abflachte. Das System mit Gibbsite als Aluminiumträger zeigte im Vergleich zu AS 10 K und AS 10 T ebenfalls einen geringfügig steileren Verlauf, welcher allerdings nach drei Minuten bei 67,6% unterbrochen wurde und nach einer Minute mehr im Ofen einen ähnlichen Wert einnahm. Im Anschluss daran stieg der N4-Gehalt wieder kontinuierlich an. Zwischen den Gemengen mit Korund und Tonerde als Al_2O_3 -Rohstoffe gab es keine großen Unterschiede bei der Umwandlung von sechsfach zu vierfach koordinierten Aluminium.

4.4.3. Variation des B_2O_3 -Gehaltes und der Rohstoffe

Das ursprüngliche Dreikomponentensystem AS 10 mit Korund als Al_2O_3 -Rohstoff wurde im Folgenden durch Boroxid erweitert. Im Zuge dessen wurden ebenfalls die unterschiedlichen Boroxidrohstoffe B_2O_3 (AS 105 B), Sassolin (AS 105 S) und Tincalconid (AS 105 T) untersucht.

B_2O_3

Die Phasenevolution des Systems AS 105 B für die Auflösung der Rohstoffe und die Zunahme des Umwandlungsgrades ist in Abbildung 4.34 links dargestellt. Quarz und Korund lösten sich gleich schnell auf, wobei der Quarz bis 6 min und der Korund bis 5 min stabil waren. B_2O_3 und Soda waren beide bis zu einer Ofenzeit von 3 min bei 1600 °C nachweisbar. Nach einer Minute waren noch 26 Gew% der Ausgangsmenge von B_2O_3 vorhanden. Dieser Wert blieb bis zu einer Ofenzeit von 3 min relativ konstant.

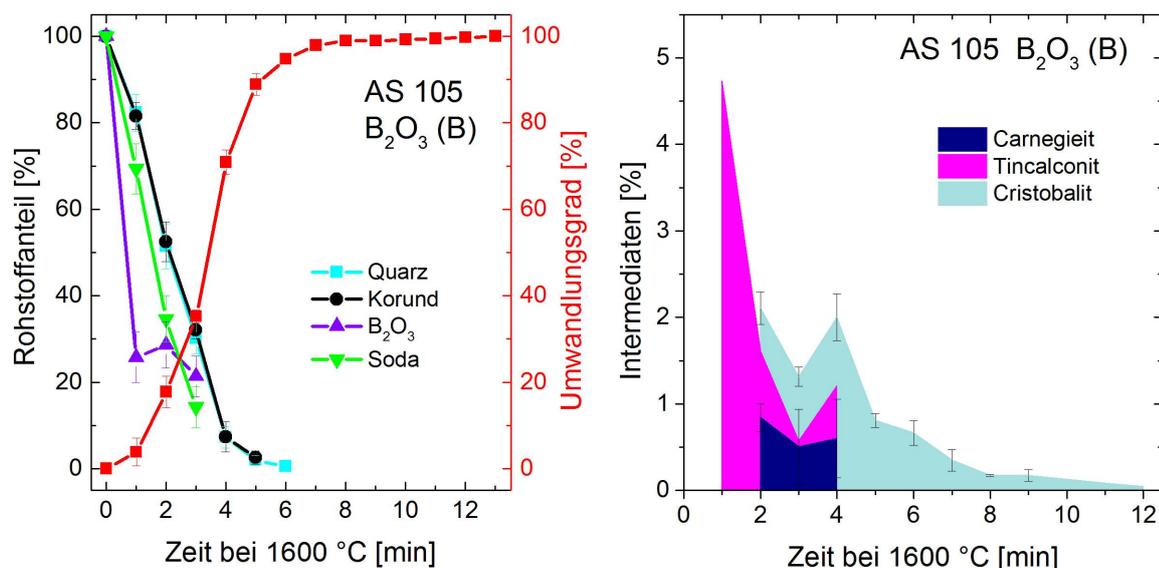


Abbildung 4.34.: Phasenevolution des B_2O_3 erweiterten Gemenges: links: Auflösung der Rohstoffe in Kombination mit dem Gesamtumwandlungsgrad von Gemenge zu Glas; rechts: während des Einschmelzprozesses gebildete intermediäre Phasen

Die Soda zeigte hingegen eine lineare Auflösungskurve. Der Umwandlungsgrad stieg in den ersten drei Ofenminuten von 4 %, über 18 % auf 35 % an und machte anschließend einen Sprung auf 95 % nach 6 min. Anschließend dauerte es weitere 7 min bis alle kristallinen Komponenten vollständig in der Schmelze gelöst waren.

Ursächlich für diese vergleichsweise lange Zeitspanne waren wiederum die intermediären Phasen, welche in Abbildung 4.34 rechts dargestellt sind. Dort ist zu erkennen, dass sich aus B_2O_3 und Soda der Tincalconit gebildet hatte, welcher zwischen einer Ofenzeit von eins bis drei Minuten mit einem Maximalwert von 5 Gew% nachweisbar war.

Der Carnegieit hatte einen Stabilitätsbereich zwischen zwei und vier Minuten Ofenzeit bei 1600 °C mit einem Maximum von 0,8 Gew% bei 2 min. Die am längsten stabile intermediäre Phase stellte in dieser Versuchsreihe der Cristobalit dar. Mit einem Maximum von 0,8 Gew% nach 5 min Ofenzeit war sein Anteil zwar vergleichsweise gering, jedoch blieb diese Phase bis zu 13 min bei 1600 °C in seiner kristallinen Form mit Anteilen von kleiner 0,5 Gew% ab 7 min erhalten und verzögerte somit die vollständige Auflösung der kristallinen Phasen.

Sassolin

Analog zu dem im vorherigen Abschnitt gezeigten System AS 105 B löste sich auch in dem Gemenge AS 105 S mit Sassolin (H_3BO_3) als Boroxidrohstoff der Quarz und der Korund homogen zueinander auf (Abbildung 4.35).

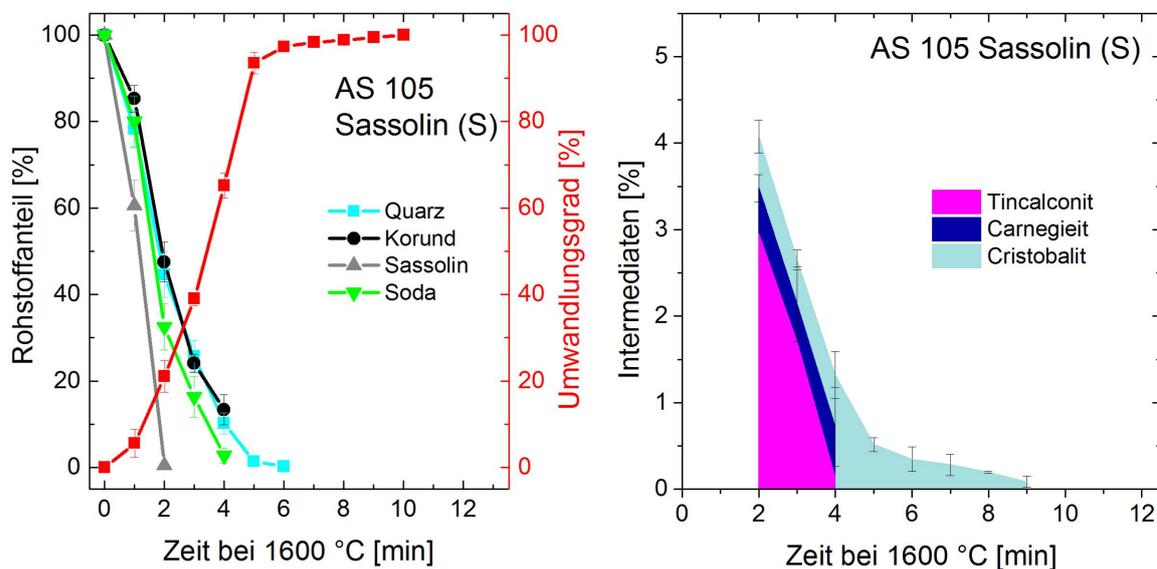


Abbildung 4.35.: Phasenevolution des B_2O_3 erweiterten Gemenges mit dem Rohstoff Sassolin als B_2O_3 -Träger: links: Auflösung der Rohstoffe in Kombination mit dem Gesamtumwandlungsgrad von Gemenge zu Glas; rechts: während des Einschmelzprozesses gebildete intermediäre Phasen

Lediglich die zeitliche Stabilität der beiden Phasen unterschied sich, da der Korund das letzte Mal nach vier Minuten nachweisbar war. Der Quarz wies auch hier eine

längere Stabilitätszeit auf. Abweichend zum vorherigen Kapitel zeigte sich jedoch der Verlauf des Sassolingehaltes. Dieser war durch eine steile lineare Abnahme gekennzeichnet und bereits nach zwei Minuten Ofenzeit waren nur noch 0,5 Gew% der Ursprungsmasse röntgenographisch nachweisbar. Wie in dem vorherigen Versuch zeigte die Soda eine linear abnehmende Tendenz und war letztmalig bei einer Ofenzeit von 4 Minuten nachweisbar. Der Umwandlungsgrad verhielt sich im Anfangsstadium analog zu dem des B_2O_3 -Rohstoffes: nach einer Minute war er mit 6 % vergleichsweise gering, stieg anschließend jedoch linear auf 94 % nach 5 min bei 1600 °C an. Die Gesamtaufschmelzzeit betrug 10 Minuten, wobei der letzte Rohstoff in Form von Quarz bereits nach sieben Minuten vollständig gelöst war.

Grund hierfür waren wiederum die intermediären Phasen, welche sich analog zu dem B_2O_3 -Gemenge in Form von Tincalconit, Carnegieit und Cristobalit gebildet hatten. In diesem Fall traten sie erstmals nach einer Ofenzeit von 2 min auf, wobei der Tincalconit (stabil zwischen 2 - 4 min) mit 3 Gew% nach zwei Minuten den größten Anteil darstellte. Der Carnegieit war ebenfalls zwischen zwei und vier Minuten Ofenzeit mit einem Maximalwert von 0,6 Gew% nach 4 min röntgenographisch detektierbar. Die am längsten stabile kristalline Phase war wiederum der Cristobalit mit einer Nachweisbarkeit bis 9 min Ofenzeit bei 1600 °C und einem Maximum von 0,3 Gew% bei vier Minuten.

Tincalconit

Die Phasenevolution des Gemenges mit Tincalconit als B_2O_3 -Träger bewegte sich nahezu analog zu den beiden vorhergehend besprochenen Boroxidbeispielen (vgl. Abbildung 4.36 links). Die sukzessive, linear verlaufende Lösung von Quarz und Korund, welche beide nach vier Minuten röntgenographisch nicht mehr nachweisbar waren und die ebenfalls linear abnehmenden Soda- und Tincalconitkonzentration ergaben das gleiche Ergebnis wie bei Sassolin als Rohstoff. Die Abnahmekurven unterschieden sich lediglich in der Stabilität des Quarzes und der Soda. Diese waren im Gegensatz zu dem Sassolingemenge nur bis vier Minuten und die Soda nur bis zwei Minuten bei 1600 °C im Ofen stabil sind. Tincalconit war bis drei Minuten röntgenographisch nachweisbar.

Im Gegensatz zu den Umwandlungsgraden der B_2O_3 - und Sassolingemenge, zeigte sich hier von Beginn an ein steil linearer Verlauf und nicht erst nach zwei Minuten Ofenzeit. Dieser erreichte bereits nach vier Minuten ein Plateau bei 97 %, welches erst nach insgesamt 11 Minuten einen Umwandlungsgrad von 100 % erreichte.

In Abbildung 4.36 rechts sind die intermediär gebildeten Phasen des Tincalconitge-

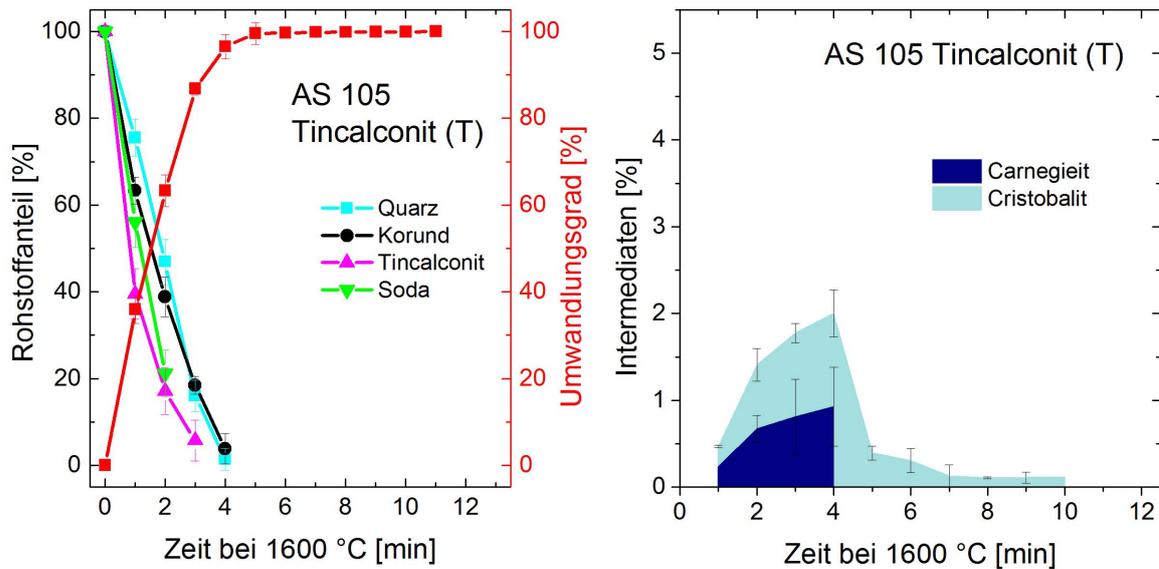


Abbildung 4.36.: Phasenevolution des B_2O_3 modifizierten Gemenges mit dem Rohstoff Tincalconit als B_2O_3 -Träger: links: Auflösung der Rohstoffe in Kombination mit dem Gesamtumwandlungsgrad von Gemenge zu Glas; rechts: während des Einschmelzprozesses gebildete intermediäre Phasen

menges abgebildet. Im Gegensatz zu den voran gegangenen Beispielen, fehlt hier der Tincalconit, da dieser bereits als Rohstoff eingebracht wurde. Carnegieit und Cristobalit waren beide ab einer Minute Ofenzeit nachweisbar, wobei der Carnegieit letztmals bei Minute vier mit einem Maximalwert von 0,9 Gew% Reflexe im Diffraktogramm zeigte. Der Cristobalit war bis zu einer Ofenzeit von 10 Minuten röntgenographisch detektierbar mit einem Maximum von 1,1 Gew% nach vier Minuten bei 1600 °C.

In Tabelle 4.16 sind alle Ergebnisse noch einmal zusammengefasst.

System	TQ	NT	K	B_2O_3 -Träger	Tinc	TC	TCr	U
AS 105-B	0-6	0-3	0-5	0-3	1-4	2-4	2-12	13
AS 105-S	0-6	0-4	0-4	0-2	2-4	2-4	2-9	10
AS 105-T	0-4	0-2	0-4	0-3	-	1-4	1-10	11

Tabelle 4.16.: Zeitlicher Stabilitätsbereiche (in Minuten) der Rohstoffe und intermediär gebildeten Phasen sowie des Umwandlungsgrad in Abhängigkeit verschiedenen B_2O_3 -Rohstoffe bei 1600 °C; TQ=Quarz, NT=Natrit, K=Korund, Tinc=Tincalconit, TC=Carnegieit, TCr=Cristobalit, U=Umwandlungszeit

5. Diskussion

Zu Beginn der Diskussion werden die Rohstoffeigenschaften betrachtet, um im weiteren Verlauf die Reaktionen mit diesen zu bewerten.

Im zweiten Schritt werden die Ergebnisse der thermischen Analyse der HT-XRD gegenübergestellt, womit die grundlegende Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Gehaltes erklärt werden.

Im nächsten Schritt werden die Unterschiede bei variierender Probenmenge herausgearbeitet. Aus diesen Daten wird anschließend die Umwandlungskinetik via Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Methode (JMAK) berechnet und sowie ein Einschmelzmodell gebildet.

Im vierten Schritt werden die Ergebnisse aus den Rampenversuchen denen der Heißeinlage-Versuche bei 1600 °C gegenübergestellt.

Abschließend werden die Einflüsse der Al_2O_3 und B_2O_3 -Rohstoffe auf das Einschmelzverhalten diskutiert. Aus den Ergebnissen wird via Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Methode die Umwandlungskinetik berechnet und daraus abgeleitet zwei unterschiedliche Einschmelzmodelle aufgestellt.

5.1. Rohstoffeigenschaften

Bei der Rohstoffcharakterisierung zeigte sich eine nicht vollständige Kristallinität einiger Rohstoffe. Dieser teilamorphe Charakter resultierte zum einen aus der Synthese und zum zweiten aus der Nachbehandlung der Rohstoffe.

Der Quarz hat einen natürlichen Ursprung, wurde jedoch physikalisch und chemisch nachbehandelt. Die Behandlung mit starken Säuren (Salz/Flusssäure), Chlorwasserstoffgas und Halogensalzen zur Minimierung des Eisengehaltes [142] kann die Kristallinität beeinträchtigen und ist somit eine mögliche Erklärung für den partiellen amorphen Anteil im Quarz. Die restlichen Rohstoffe (Natrit, Korund, Tonerde, Böhmit und Gibbsit) wurden durch chemische Prozesse hergestellt. Die vorgegebenen Rohstoffspezifikationen beinhalten dabei meist nur eine bestimmte chemische Zusammensetzung mit einem definierten Maximalwert an Verunreinigungen. Es ist jedoch in der Regel keine kristalline Phase bzw. keine bestimmte Kristallinität festgelegt. Bei

dem Natrit wurde mit knapp 27 % ein sehr hoher amorpher Anteil festgestellt, was höchstwahrscheinlich auf den Herstellungsprozess durch Fällung und die anschließende Kalzinierung zurück zu führen ist [142]. Durch die Kalzinierung zur Soda wird keine vollständige Kristallisierung erreicht, was folglich zu einem hohen amorphen Anteil führt.

Die Aluminiumoxidträger unterscheiden sich nicht nur in der Chemie (Stöchiometrie und Wassergehalt) sondern auch in der Kristallstruktur (Abbildung 4.1), der Kornmorphologie, des amorphen Anteils und der spezifischen Oberfläche. Während die XRD-Diffraktogramme durch scharfe Reflexe gekennzeichnet sind, zeigen Tonerde und Böhmit stark verbreiterte Reflexe bei im Vergleich zu Korund und Gibbsit weitaus geringen Reflexintensitäten. Dies resultiert vermutlich aus den geringen Kristallitgrößen von 8 bzw. 4 nm, die mit vergleichsweise hohen spezifische Oberflächen von 72 m²/g bzw. 150 m²/g einher gehen [143]. Tonerde und Böhmit zeigten zudem mit 8,4 bzw. 9,2 % einen amorphen Anteil. Die Phasen Korund und Gibbsit zeigen ein konträres Bild: scharfe Reflexe, 100 % Kristallinität, eine Kristallitgröße >111 nm und vergleichsweise geringe spezifischen Oberflächen von 4,5 m²/g und 0,2 m²/g. Dies zeugt vermutlich von unterschiedlichen Herstellungsverfahren der einzelnen Rohstoffe.

Bei der Charakterisierung von wasserhaltigen und hygroskopisch Rohstoffen wie den in dieser Arbeit verwendeten Rohstoffen Böhmit und Sassolin mit Konstitutionswasser, Gibbsit und Tinalconit mit Kristallwasser sowie dem hygroskopischen B₂O₃, kann es immer zu Abweichungen in der Quantifizierung kommen. Dies ist ein aus der Tonmineralogie bekanntes Phänomen, wobei unterschiedliche Wassergehalte in den Rohstoffen zu variierenden Gitterparametern führten [144, 145, 141]. Daher wurden die zu untersuchenden Proben in der Tonmineralogie und Aerosol-Charakterisierung entweder unter definierten Feuchtigkeitsbedingungen untersucht oder vor der Messung gegläht. Beide Methoden wurden bei der Rohstoffcharakterisierung im Zuge dieser Arbeit auf Grund der fehlenden Apparatur und der Erhaltung des Originalzustandes der Proben nicht angewendet.

5.2. Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit des Al_2O_3 -Gehaltes

Zu Beginn wurden die allgemeinen Reaktionsmechanismen während des Aufschmelzens mit für die Glasherstellung geringen Probenvolumen (unter 1 g) und Heizraten (5 K/min) anhand der Thermoanalysen, des Benetzungsverhaltens und der Hochtemperatur-Röntgenbeugung (HT-XRD) betrachtet. Die in den Kapiteln 4.2.1 auf Seite 53 bzw. 4.3.2, Seite 75 und 4.2.2 auf Seite 59 besprochenen Ergebnisse werden im folgenden einander gegenübergestellt (Abbildung 5.1) und mit den thermodynamischen Berechnungen verglichen.

Der erste Peak (I) im DTA-Diagramm (inkl. Massenverlust und CO_2 -Freisetzung) stimmte mit einem Plateau des abnehmenden Sodagehaltes der HT-XRD überein. Peak III der DTA-Kurve (inkl. Massenverlust und CO_2 -Freisetzung) lag im gleichen Temperaturbereich wie der Maximalwert des während des Aufheizprozesses gebildeten Na_2SiO_3 . Laut Ergebnissen der erheizungsmikroskopischen Untersuchungen begann sich die Sodasche ab 738 °C zu verflüssigen, was mit dem rapiden Abfall des Sodagehaltes und der Zunahme des Umwandlungsgrades aus den Abbruchversuchen überein stimmte. Daraus resultierte Peak IIIb und der deutliche Massenverlust in den DTA/TG-Kurven.

Die Carnegieitbildung ging ebenfalls mit Peak IIIb aus der DTA-Kurve einher, was auf dessen Bildung an den Grenzflächen zwischen flüssiger Na_2O - und fester Hochquarzphase hindeutete. Insgesamt ist der Anteil an gebildeten intermediären Phasen im Gegensatz zu den Ergebnissen der thermodynamischen Berechnung sehr gering. In diesem Temperaturbereich waren keine der eingebrachten Rohstoffe mehr stabil. Die erhaltenen Ergebnisse korrelierten jedoch mit den Aussagen von Cable und Martlew, die von einem nur geringen Anteil an Natriummetasilicat aus der Reaktion zwischen Quarz und Soda berichteten [146]. Weiterhin stimmte die thermodynamisch berechnete Natriumsilicatphase (Natrosilit, $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) nicht mit der gebildeten (Natriummetasilicat) und der Literatur überein, in der übereinstimmend von der Bildung von beiden Phasen berichtet wurde [29, 51]. Da Na_2SiO_3 erstmals ab 600 °C nachgewiesen werden konnte, ist davon auszugehen, dass die von Vidal [147] benannte Erstbildung aus Soda und Quarz ab 380 °C entweder nicht stattgefunden oder keine kristalline Phase, die röntgenographisch nachweisbar wäre hervorgebracht hat. Vielmehr passte die Temperatur des ersten Nachweises zur in der Literatur weithin anerkannten Natrosilitbildung aus Na_2SiO_3 und SiO_2 ab 575 °C. Das Maximum des Natriummetasilicatgehalts bei 750 °C zeigte jedoch eine starke Korrelation zu der dritten Reaktion aus diesem Bereich, in dem ab 790 °C aus der Soda und dem

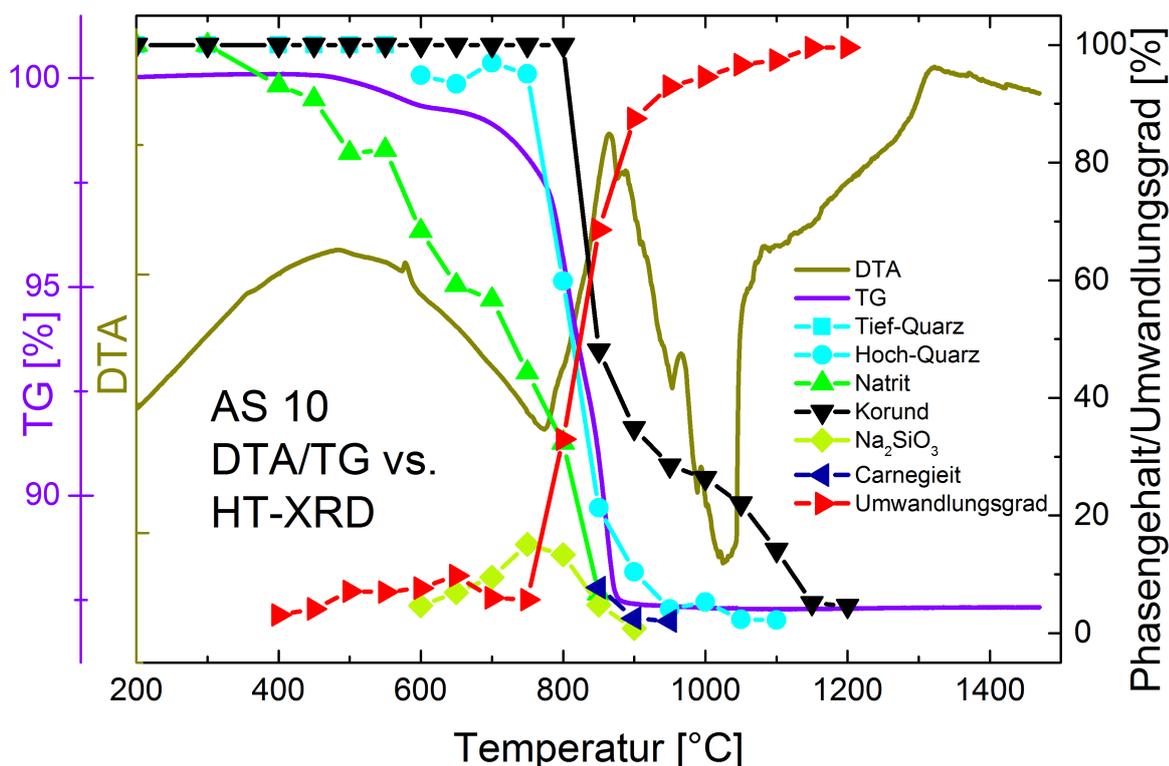


Abbildung 5.1.: Vergleich der Ergebnisse aus den DTA/TG und HT-XRD-Untersuchungen von AS 10 bei einer Heizrate von 5 K/min

Natrosilit, Na_2SiO_3 gebildet wurde [147]. Ein weiteres Indiz für die alleinige Bildung von Na_2SiO_3 wurde von Kröger geliefert, der von einer begünstigten Na_2SiO_3 -Bildung in Folge eines Quarzüberschusses berichtete [29], welcher zum Zeitpunkt des hier dargestellten Na_2SiO_3 bei 700 °C eindeutig vorlag.

Auch der Korund zeigte als letzter der Rohstoffe zwischen 800-950 °C eine starke Abnahme, die jedoch weder mit den DTA/TG-Kurven noch mit den Ergebnissen aus der Erhitzungsmikroskopie korrelierte, bei der ein erster Korundlösungsansatz bei 946 °C beobachtet wurde. Die endotherme Reaktion war in diesem Fall wahrscheinlich von der von der Soda ausgelösten Reaktion, welche mit einer Blasenbildung verbunden war, überdeckt. Die vergleichsweise späte Reaktion des Korundes stimmte mit Berichten von Pierce et al. [27] überein, allerdings handelte es sich dort um eine gänzlich andere Glaszusammensetzung (zum Einschmelzen von radioaktivem Abfall).

5.2.1. Einfluss der Probenmenge auf das Einschmelzverhalten

Die Probenmenge des Tiegelversuches war bei gleicher Heizrate (5 K/min) mit 17 g über 30 mal größer als die der in-situ Messung via Hochtemperatur-XRD. Dementsprechend zeigten sich die größervolumigen Reaktionen des Tiegesversuches träger und fanden erst bei höheren Temperaturen statt (siehe Abbildung 5.2). Dabei war der Unterschied bzgl. Reaktionsbeginns im Besonderen bei Natrit und Korund zu beobachten, wohingegen sich die ersten Reaktionen des Hoch-Quarzes nur in geringerem Maße unterschieden.

Die Korundauflösung zeigte bei den Abbruchversuchen einem linearen Verlauf bis zu 1500 °C und wich deutlich von HT-XRD-Untersuchungen ab.

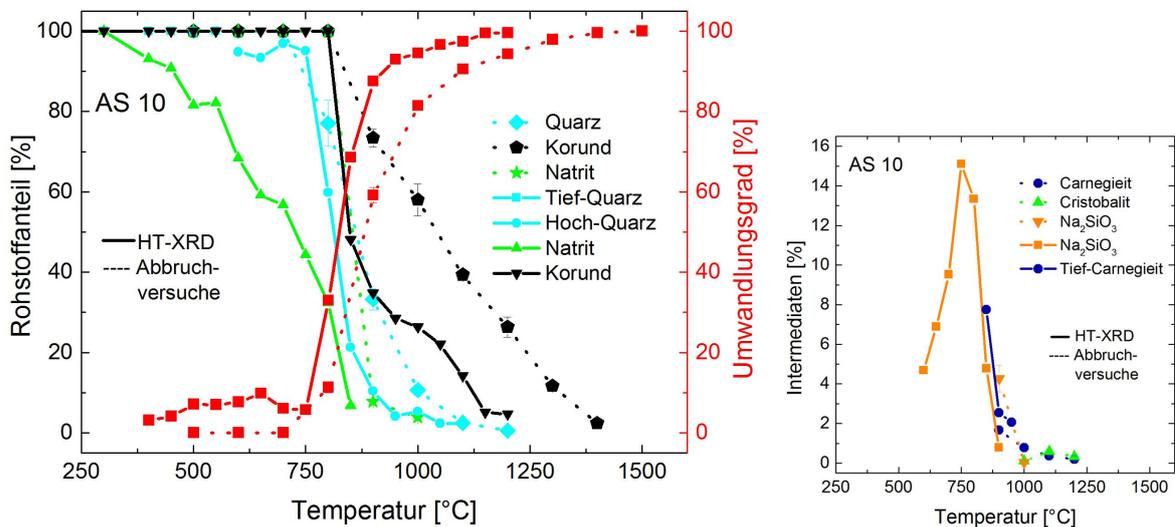


Abbildung 5.2.: Vergleich der Ergebnisse aus den HT-XRD-Messungen (durchgezogene Linien) und Abbruchversuchen (gepunktete Linien) des Systems AS 10 bei einer Heizrate von 5 K/min: Entwicklung des Rohstoffanteils und des Umwandlungsgrades (links), während der Temperaturbehandlung gebildete intermediäre Phasen (rechts)

Analog zu den Rohstoffen verhielten sich die während des Aufheizprozesses gebildeten intermediären Phasen (Abbildung 5.2 rechts). Bei dem geringeren Probenvolumen der HT-XRD-Untersuchung bildeten sich zum einen, höhere Anteile und zum zweiten entstanden sowie lösten sich diese wieder bei deutlich niedrigeren Temperaturen. Weiterhin war das Fehlen des Cristobalites in den HT-XRD-Ergebnissen auffallend. Dieser wurde im Fall der Al_2O_3 -haltigen Systeme nur bei den Abbruchversuchen röntgenographisch festgestellt. Er konnte jedoch in den HT-XRD-Untersuchungen des Al_2O_3 -freien Systems AS 0 nachgewiesen werden, weshalb davon auszugehen ist, dass es sich bei Cristobalit nicht alleine um ein Abkühlrelikt handelte.

Die Systeme AS 5 und AS 16 zeigten in Bezug auf die Unterschiede zwischen den Probenmengen das gleiche Verhalten (vgl. Abbildungen A.4 und A.5 im Anhang). Ursächlich für diese Unterschiede zwischen den variierten Probenmenge und Versuchsaufbauten könnten nicht nur die Probenmenge an sich, sondern die voneinander abweichenden Probenbeschaffenheiten gewesen sein. Die HT-XRD-Proben wurden in einem Platintiegel verdichtet, die Abbruchproben wurden dagegen lediglich in den Tiegel geschüttet. Ausgehend von dieser niedrigeren Verdichtungsstufe, könnten die Reaktionen neben der Masse auch auf Grund der geringeren Packungsdichte träger ausfallen.

Die Unterschiede der Umwandlungsgrade hielten sich jedoch in Grenzen, weil er einen Querschnitt über alle ablaufenden Lösungsreaktionen zeigte. Quarz stellte den größten Massenanteil im Gemenge dar und die Unterschiede zwischen den beiden Versuche waren vergleichsweise gering. So begann der steile lineare Verlauf im Falle der Tiegelversuche bei 800 °C und bei der HT-XRD-Untersuchung bei 750 °C. Die Korundlösung stellte die eher flachen Verläufe (ab 950 °C HT-XRD und ab 1100 °C Tiegelversuche) dar. Bei 1200 °C waren die Unterschiede im Umwandlungsgrad zwischen HT-XRD- und Tiegelversuch mit 5,3 % gering.

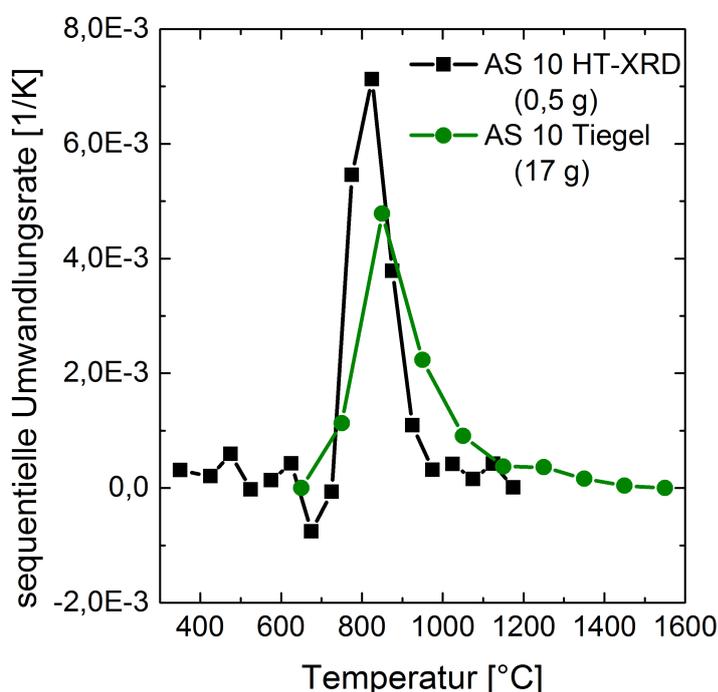


Abbildung 5.3.: Vergleich der sequentiellen Reaktionsrate des Umwandlungsgrades zwischen HT-XRD-Messungen (0,5 g) in schwarz und Tiegelversuchen (17 g) in grün bei einer Heizrate von 5 K/min

Um die Unterschiede der Umsetzungsgrade zwischen HT-XRD und Tiegelversuche

deutlicher herauszustellen, wurde die sequentielle Reaktionsrate der einzelnen Umsetzungsgrade bestimmt (Abbildung 5.3). Die HT-XRD-Raten lagen zwischen 400 °C und 750 °C in einem Bereich nahe Null, was lediglich auf Sintervorgänge hindeutet. Die negativen Werten sind auf die Intermediatenbildung zurück zu führen. Ab 750 °C begann die eigentliche Auflösung des Gemenges durch die Sodaverflüssigung, was in hohen Raten, mit einem vergleichsweise steilen Verlauf resultierte. Der schmale, steile Verlauf zeigt, dass bei diesem Versuch wenige Temperaturgradienten in der Probe herrschten, was auf die geringe Probenmenge von 0,5 g zurück zu führen ist. Ab 950 °C fiel die Rate wieder auf das anfangs herrschenden Niveau. Demgegenüber stehen die Raten der Tiegelversuche. Dort war der Umsetzungsbeginn zum einen zu höheren Temperaturen hin verschoben (ab 700 °C) und zum zweiten war die sequentielle Umsetzungsrate mit ihrem Maximum bei 900 °C geringer ausgeprägt als die der HT-XRD-Versuche. Dieser flache und breite Kurvenverlauf zeigt die rampen- und probenmengentypischen Gradienten, die bei diesem Versuch vorhanden waren. Auffallend ist hierbei jedoch die Tatsache, dass die Temperaturen der jeweiligen Ratenmaxima nur 50 °C auseinander lagen. Weiterhin waren die Umwandlungsraten ab 1000 °C der beiden Versuchsaufbauten nahezu gleich. Dies deutet auf nur geringe Unterschiede im Aufschmelzverhalten hin, sobald die thermischen Unterschiede infolge der variierenden Probenmenge nicht mehr bestanden.

Abweichend von den bereits diskutierten Unterschieden in den Versuchen mit variierenden Probenmengen wurde bei den Tiegelversuchen von AS 5 im Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 1500 °C eine unbekannt Phase nachgewiesen. Die kristallographische Struktur war der des Stishovites sehr ähnlich (siehe Abbildung 5.4).

Bei einem Stishovit handelt es sich allerdings um eine SiO_2 -Phase, welche im Temperaturbereich zwischen 1300 °C und 1500 °C nur bei Drücken oberhalb 120 kbar stabil ist [149]. Es besteht jedoch die Möglichkeit einer Bildung dieser Phase durch chemisch induzierten Druck. Chemisch induzierter Druck ist ein in der Literatur häufig beschriebenes Phänomen, welches durch eine Änderung bestimmter Ionenradien zu Phasen führt, die eigentlich erst bei höheren Drücken stabil sein sollten [150, 151]. Dieser könnte durch das Zusammenwirken von ungelöstem Cristobalit, Korund, flüssigem Na_2O und der rapiden Temperaturverringerung bei Herausnahme aus dem Ofen und Abkühlung in Wasser entstanden sein. Somit könnte sich eine Mischphase aus einem Aluminium/Natrium dotierten SiO_2 gebildet haben, was zu einer stishotähnlichen Phase geführt haben könnte. Da diese Phase sowohl bei den Proben von drei Temperaturstufen (1300 °C, 1400 °C, 1500 °C) als auch in zwei Wiederholungsversuchen eindeutig qualitativ nachgewiesen werden konnte, wurde

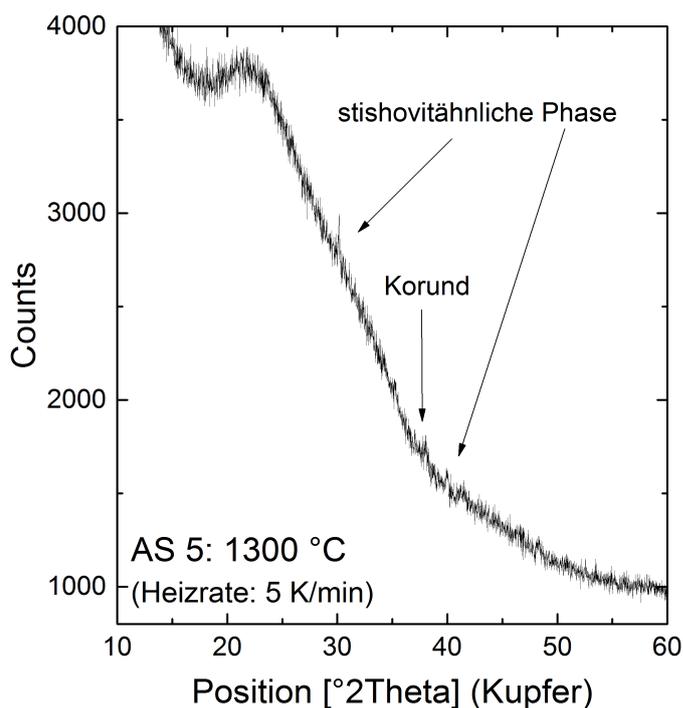


Abbildung 5.4.: XR-Diffraktogramm von AS 5 - 1300 °C. Neben Korund ist eine stishovitähnliche Phase enthalten, welche mit dem Pattern von Endo et al. [148] angefitet wurde.

eine TEM-Untersuchung hinsichtlich dieses Phänomens durchgeführt. Diese konnte jedoch keinen Stishovit nachweisen. Ursächlich hierfür war möglicherweise der geringe Gehalt von maximal 0,3 Gew%, der höchstwahrscheinlich sehr fein dispergiert in der Probe vorlag. Mit der Annahme diese Phase sei ein Abkühlrelikt, konnte auf eine vollständige Umwandlung des AS 5-Gemenges eigentlich schon bei 1400 °C zurückgeschlossen werden.

5.2.2. Reaktionskinetik bei einer Heizrate von 5 K/min

Der Aluminiumgehalt spielte bei dem Aufschmelzen der Gemenge eine große Rolle. Die thermochemische Berechnungen mit FACTSage haben eine ansteigende Aufschmelztemperatur mit dem Al_2O_3 -Gehalt verdeutlicht (Tabelle 4.9). Das gleiche Bild zeigten die Thermoanalysen (Abbildung 4.7, ab Seite 53), wo die Reaktion $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ zwar nicht vom Al_2O_3 -Gehalt beeinflusst wurde, allerdings Peak V, welcher für die weitere Schmelzbildung steht, durch höhere Al_2O_3 -Gehalte zu größeren Temperaturen hin verschoben wurde. Die Hochtemperatur-XRD-Untersuchungen und die Tiegelversuche zeigten die gleichen Tendenzen.

Umwandlungskinetik bei HT-XRD-Rampenversuchen (0,5 g Probenmenge)

Die Umwandlungskinetik (aus den HT-XRD-Ergebnissen) wurde ausgehend der in den Kapiteln 2.2.3 und 3.6 eingeführten JMAK-Methode beschrieben. Dieser gilt eigentlich nur für Reaktionen 1. Ordnung, wird nachfolgend jedoch trotzdem angewendet, weil eine Beschreibung der Reaktionen damit gut möglich ist. In Abbildung 5.2 links stechen drei Bereiche heraus: Lösung des Gemenges und Intermediatenbildung bis 750 °C (rot), der Hauptschmelzbereich zwischen 750 °C und 900 °C (magenta) sowie die Restkornlösung (950 °C-1200 °C, lila), die jedoch bei 1200 °C der Maximaltemperatur des Messaufbau mit einem Umwandlungsgrad von 99,6 % nicht vollständig abgeschlossen war.

Es hat sich jedoch gezeigt, dass der JMAK-Ansatz zur Beschreibung der Umwandlungskinetik aus zweierlei Gründen nur suboptimal geeignet ist. Zum einen wich der Exponent n_f , welcher den Reaktionsablauf beschreibt mit Werten > 5 deutlich von den definierten Literaturwerten zwischen 1 und 4 ab (vgl. Tabelle 3.4 in Kapitel 3.6). Dies führte zu geringen Werten für die Ratenkonstante k_f .

Zum Zweiten bildete der JMAK-Fit insbesondere zu niedrigen Temperaturen hin, zwischen 300 °C bis 750 °C den Umwandlungsgrad nur ungenau ab (Abbildung 5.5 links).

Die Abweichungen sind in dem Ursprung des Modells begründet, welches zur Beschreibung von Kristallisationsvorgängen entwickelt wurde. Dies sieht zum einen keine Gasphasenfreisetzungen (CO_2) wie in den dargestellten Untersuchungen vor. Zum Zweiten wird die Bildung von intermediären Phasen nicht abgebildet. Diese führte zu einem Abfall zu niedrigeren Werten des vormals angestiegenen Umwandlungsgrades. Da die JMAK-Methode jedoch nur eine Reaktion in eine Richtung mit einbezieht, kommt es hier zu diesen Ungenauigkeiten [123, 124, 125]. Analog dazu verhielten sich die Systeme AS 0 HT-XRD, AS 5 HT-XRD und AS 16 HT-XRD (vgl. Abbildung A.3 im Anhang). Es wurde weiterhin eine größere Differenz zwischen Messpunkten und Modell mit geringerem Al_2O_3 -Gehalt deutlich. So zeigte das Modell des Al_2O_3 -freien Systems AS 0 nicht nur in den niedrigeren Temperaturbereichen große Abweichungen, sondern auch bei Temperaturen > 800 °C. Dort wurde der verbliebene Hoch-Quarz sukzessive in der Na_2O - SiO_2 -Schmelze gelöst.

Um dennoch eine Aussage bzgl. der Reaktionskinetik treffen zu können, wurde der instantane Avrami-Koeffizient (iAK) über dem Umwandlungsgrad betrachtet (Abbildung 5.5 rechts). Dieser zeigte ebenfalls die oben bereits beschriebenen drei Bereiche. Die Koeffizienten bzgl. Lösung des Gemenges und Intermediatenbildung (rot) waren durch ein starkes Rauschen zwischen geringen positiven und negativen Werten ge-

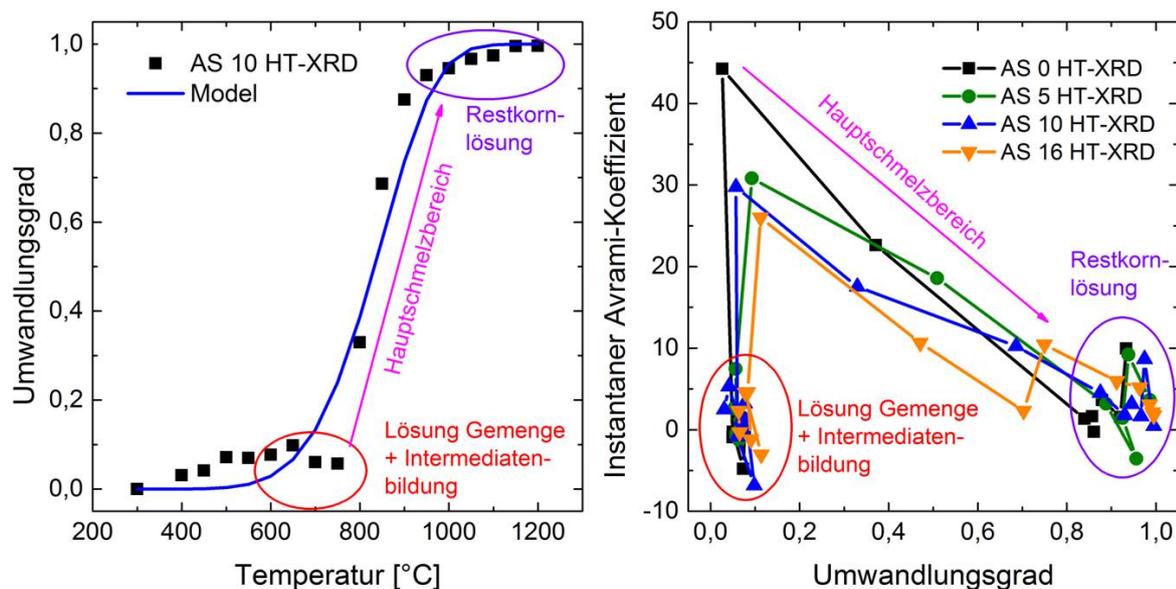


Abbildung 5.5.: JMAK-Modell von AS 10 HT-XRD mit den Bereichen Lösung und Bildung von Intermediaten, Hauptschmelzbereich und Restkornlösung (links) und instantaner Avrami-Koeffizient ausgehend der per HT-XRD gemessenen Umwandlungsgrade der Al_2O_3 -variieren Systemen AS 0, AS 5, AS 10, AS 16 (rechts)

prägt. Ursächlich hierfür waren die schwankenden Werte des Umwandlungsgrades in Folge einer Kombination aus niedrigen Rohstofflösungs- und Intermediatenbildungsrate. Die Unterschiede zwischen den vier betrachteten Systemen waren in diesem Bereich nur marginal. Im Hauptschmelzbereich stiegen die Koeffizienten drastisch auf Werte bis zu 44 im Falle des Al_2O_3 -freien Systems AS 0 an. Die ersten iAK im Hauptschmelzbereich von den Al_2O_3 -haltigen Systemen lagen im Bereich zwischen 30,8 und 25,99, wobei sie mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt abnahmen, was auf eine Reaktionshemmung durch Aluminiumoxid hindeutet. Dies korrelierte mit den thermochemischen Berechnungen und den Temperaturangaben im Phasendiagramm $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [17]. Im Anschluss daran verringerten sich die Koeffizienten und ab einem Umwandlungsgrad $> 0,8$ kam es abermals zu einem Rauschen auf Grund der Restkornlösung.

Umwandlungskinetik bei Tiegel-Rampenversuchen (17 g Probenmenge)

Im Gegensatz zu den HT-XRD-Versuchen war es bei den Tiegelversuchen möglich, die JMAK-Parameter mit einem korrigierten R-Quadratwert $> 0,98$ % zu bestimmen (Abbildung 5.6 links). Hierfür wurde die temperaturlöste Gleichung 3.6 verwendet.

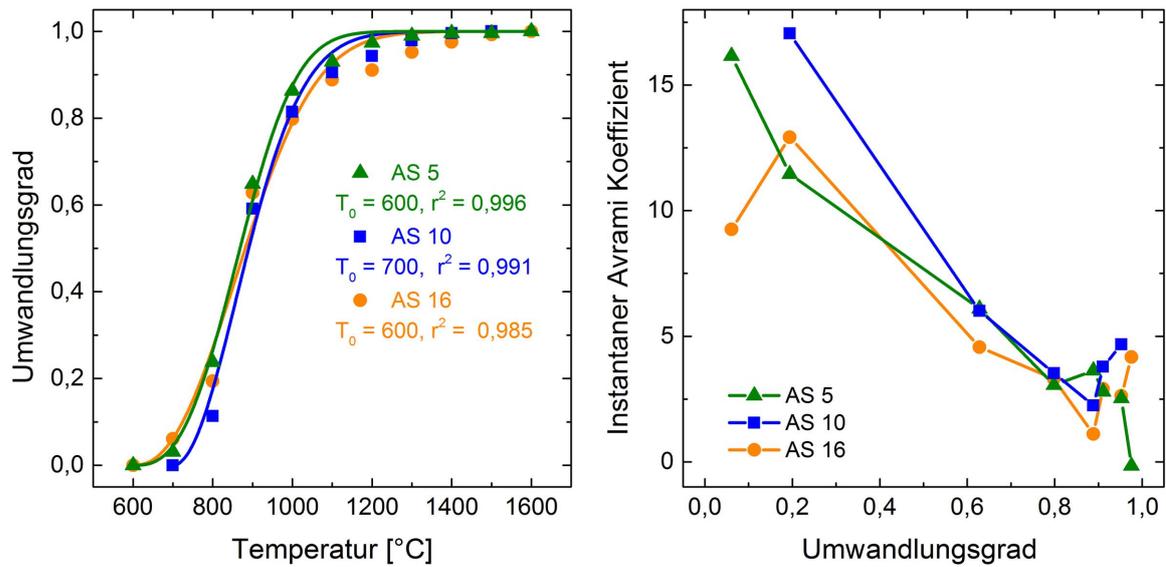


Abbildung 5.6.: Beschreibung der Umwandlungskinetik bei Tiegel-Rampenversuchen (17 g Probenmenge, 5K min): Avramianpassung der Systeme AS 5, AS 10, AS 16 links und instantane Avramikoeffizienten rechts

Als Starttemperaturen wurden die Temperaturen vor der ersten im XRD festgestellten Umwandlung festgelegt, sprich die erste detektierbare Umwandlung bei AS 5 fand bei 700 °C statt. Das heißt die Starttemperatur wurde auf 600 °C festgelegt. In Abbildung 5.6 links wird deutlich, dass die Übereinstimmung zwischen Messwerten und Avramianpassung mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt abnehmen, was auch an den abnehmenden r^2 -Werten erkennbar ist. Die iAK zeigten im Falle der Systeme AS 5 und AS 10 mit zunehmendem Umwandlungsgrad eine fallende Tendenz, wohingegen das Al_2O_3 -reichste System AS 16 zu Beginn eine niedrigeren iAK zeigt. Dies könnte an dem höheren Al_2O_3 -Gehalt, was sich möglicherweise hemmend auf die Umwandlungsreaktion auswirkte, liegen. Ab einem Umwandlungsgrad von ca. 0,9 sanken die iAK, was durch die niedrigeren Umwandlungsraten im Zuge der Restkornlösung erklärt wird.

Die JMAK-Methode wird ursprünglich zur Beschreibung von Kristallisationsvorgängen angewendet, was hier nicht der Fall ist, da Lösungsvorgängen betrachtet werden. Trotzdem wird diese Methode hier angewendet, da damit eine Beschreibung der Reaktionsverläufe möglich ist (Tabelle 5.1).

Die Werte für n_{cf} und k_{cf} zeigten keine Abhängigkeit vom Al_2O_3 -Gehalt. Ursache hierfür könnten die unterschiedlichen Starttemperaturen der Reaktionen sein. So zeigten AS 5 und AS 16 bereits bei 700 °C erste Umwandlungen, wohingegen dies bei AS 10, erst bei 800 °C der Fall war. Der Vergleich des Exponentes zwischen

System	n_{cf}	k_{cf}	$T_{cf0,9999}$ [°C]	U_{gem} bei T_{cf}
AS 5	2,768	$1,31 \cdot 10^{-7}$	1283,8	0,9895
AS 10	1,98	$2,126 \cdot 10^{-5}$	1402,8	0,9958
AS 16	2,298	$1,62 \cdot 10^{-6}$	1469,8	0,9928

Tabelle 5.1.: Übersicht über die kinetischen Werte der Rampenversuche im Tiegelmaßstab (5 K/min, 17 g Probenmenge): aus der JMAK-Methode abgeleitete Werte n_{cf} , k_{cf} , sowie die daraus berechneten Werte $T_{cf0,9999}$ [°C], im Vergleich zu dem gemessenen Umwandlungsgrad U_{gem} bei T_{cf}

AS 5 und AS 16 lässt jedoch eine eher sphärische Ausbreitung der Schmelze bei niedrigeren Al_2O_3 -Gehalten vermuten, da ein höherer Al_2O_3 -Gehalt den zügigeren Schmelzfortschritt eher behinderte [17]. Die gerechneten Werte für eine Umwandlung von 99,99 % ($T_{cf0,9999}$) stimmten bis auf die Nachkommastellen mit den gemessenen Werten U_{gem} bei T_{cf} überein. Dabei wurden als Vergleichswerte die naheliegendsten Umwandlungstemperaturen heran gezogen (AS 5: 1300 °C, AS 10: 1400 °C und AS 16: 1500 °C). Somit war bei $T_{cf0,9999}$ eine Abhängigkeit von dem Al_2O_3 -Gehalt erkennbar. Der Exponent n (n_{cf} , cf steht für curve fit) beschreibt die ablaufenden kinetischen Reaktionen in Bezug auf Startbedingungen und Dimensionalität (vgl. Tabelle 3.4). Er bewegte sich in einem Bereich zwischen 1,98 und 2,78, was für eine Mischung aus 2-dimensionalen, flächiger und einer 3-dimensionalen sphärischen Ausbreitung der Schmelze spricht (vgl. Tabelle 3.4). Diese These wurde durch die Verflüssigung der Soda zu Beginn der Reaktion (ab 750 °C), in der sich zuerst der Quarz (ab 800 °C) und anschließend der Korund ab 900 °C) löste, bestätigt (vgl. Abbildung 5.1. Dabei schwammen die noch festen Gemengebestandteile (Quarz bzw. Korund) auf der bereits flüssigen Schmelze auf und wurden flächig bzw. sphärisch gelöst.

Im Vergleich mit den Ergebnissen der Versuche zum Benetzungsverhalten (Reaktion Hotstage) im Falle des Systems AS 10 zeigte sich eine starke Korrelation (siehe Abbildung 5.7). Die Verflüssigung der Sodasche in Kombination mit dem Beginn der Quarzlösung zwischen 800 und 900 °C hatte den größten iAK. Der Quarz schwamm dabei in der flüssigen Soda und wurde sukzessive gelöst bis ab 992 °C optisch keine Körner mehr sichtbar waren. Dies spricht zu Beginn der Quarz-Soda-Reaktion für einen grenzflächenkontrollierten Lösungsprozess. Im weiteren Verlauf bis zur vollständigen Lösung ($n=1$) handelte es sich vermutlich um eine gradientenkontrollierte durch Diffusion gesteuerte Lösung ($n=1/2$).

Daher kann von folgendem Ablauf ausgegangen werden: Das Ausgangsgemenge (Abbildung 5.8 a) sinterte bei beginnender Temperaturbehandlung ab 700 °C zusammen. Anschließend folgte durch die Verflüssigung der Soda eine sphärische (3-dimensionale) Schmelzbildung. Dabei schwammen die verbliebenen Rohstoffe Ko-

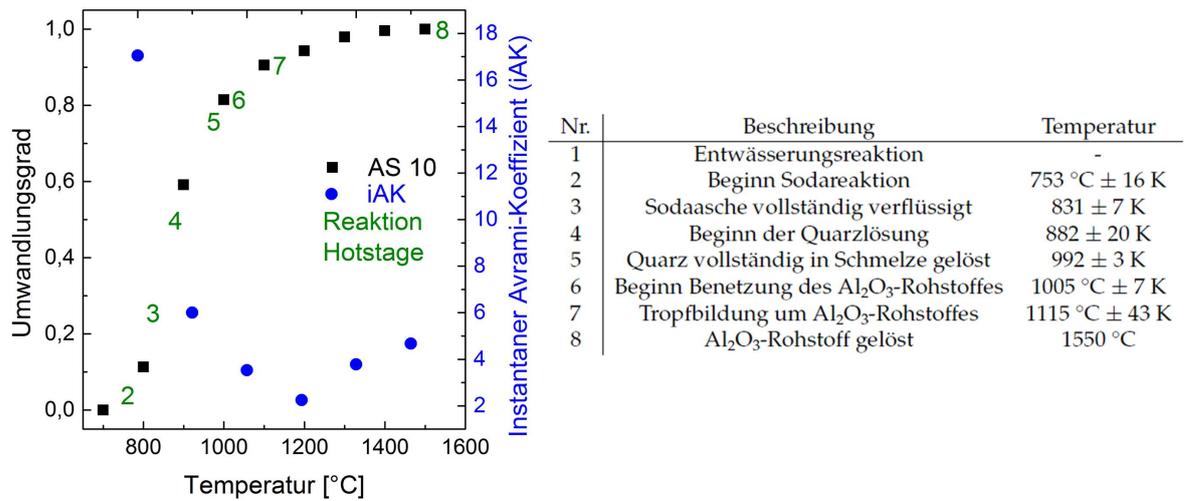


Abbildung 5.7.: Vergleich des Umwandlungsgrades und iAK mit den beobachteten Reaktionstemperaturen aus dem Versuch zum Benetzungsverhalten (Hoststage) (siehe Tabelle rechts).

rund und Quarz auf der Schmelze auf (5.8 b). Im Folgenden wurde der Quarz sukzessive gelöst bis eine Na_2O - SiO_2 -Schmelze vorlag. Diese bildete eine Tropf um die verbliebenen Korundkörner (5.8 c) und lösten diese nach und nach auf (5.8 d).

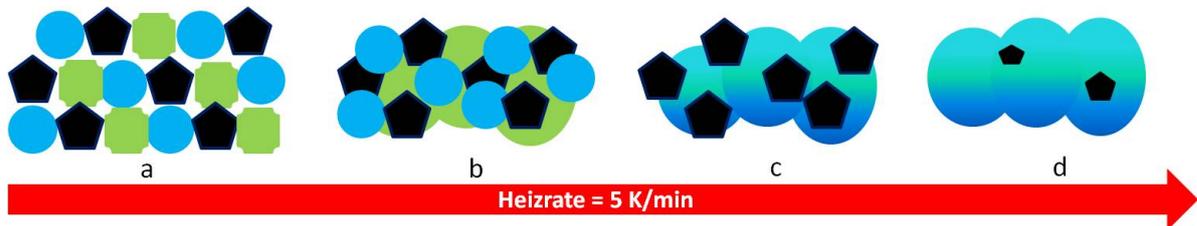


Abbildung 5.8.: Einschmelzmodell für $n_{cf} > 1,99$: Gemenge mit Porenraum (a), Zusammen gesintertes Gemenge (b), flächiges Ausbreiten der Schmelze durch Sodaverflüssigung (c), auf der Schmelze aufschwimmende, ungelöste Gemengebestandteile Quarz und Korund (Quarz in blau, Soda als Natrit in grün und Korund in schwarz).

5.2.3. Rampen- vs. Heißeinlage-Versuche bei 1600 °C: Abweichungen beim Einschmelzverhalten

In diesem Abschnitt wird das aus der Literatur bereits weitreichend bekannte langsame Aufheizen, in diesem Fall mit 5 K/min mit dem schnellen Aufheizen des Glasgemenges durch Hineinstellen in den 1600 °C heißen Ofen am Beispiel des Systems AS 10 verglichen (Abbildung 5.9). Diese Versuchsanordnung sollte möglichst produktionsnahe Bedingungen nachstellen, bei denen das Gemenge bei Raumtemperatur in die Glaswanne eingebracht und anschließend durch die dort herrschenden hohen Temperaturen sehr schnell erhitzt wird, was einen Rückschluss auf die in einer Glaswanne ablaufenden Reaktionen erlauben soll. Beide Versuche zeigten eine

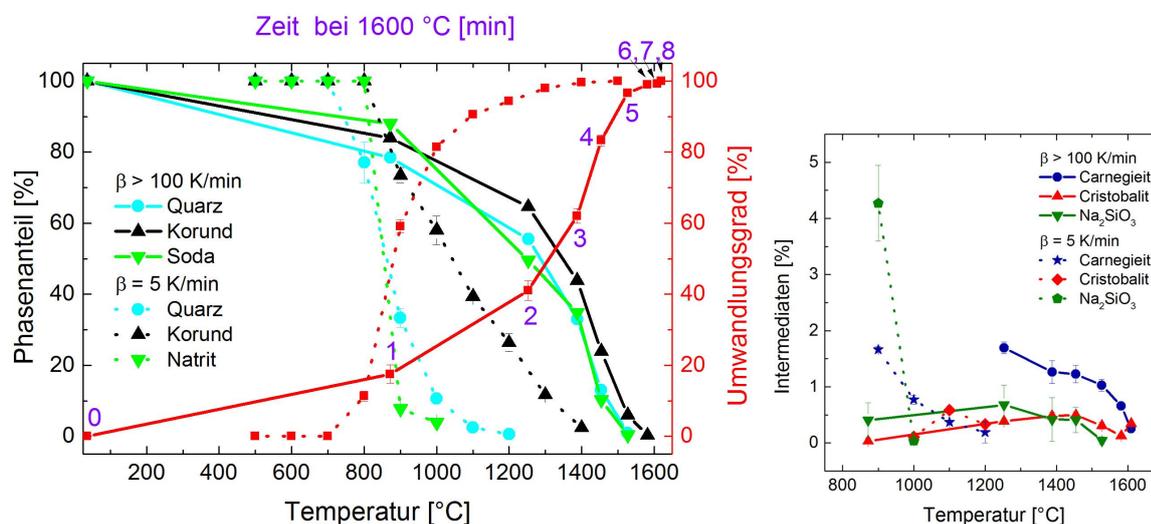


Abbildung 5.9.: Einfluss der Heizraten auf das Einschmelzverhalten am Beispiel des Systems AS 10: Temperatur gegen Rohstoffphasenanteil (linke Ordinate) bzw. Umwandlungsgrad (rechte Ordinate). Obere Abszisse zeigt die Zeit im Ofen bei den Heißeinlage-Versuchen ($T=1600\text{ °C}$), die untere die Temperatur bei den Rampenversuchen. Rechts: Intermediaten der beiden Versuche gegen die Temperatur

vollständige Auflösung des Glasgemenges bei einer Temperatur von 1600 °C. Bei der niedrigeren Heizrate (5 K/min) lösten sich die Rohstoffe wie bereits besprochen bei vergleichsweise niedrigeren Temperaturen. Im Gegensatz dazu verhielten sich die Rohstoffe bei der hohen Heizrate (Heißeinlage bei 1600 °C), bei der sowohl eine homogenere als auch eine fast gleichzeitige Auflösung mit sechs Minuten im Falle von Quarz und Natrit bzw. sieben Minuten bei Korund zu beobachten war.

Auch die letzten noch stabilen Phasen unterschieden sich mit Korund bei der niedrigeren Heizrate (5 K/min) und den Intermediaten Carnegieit und Cristobalit im Falle der Heißeinlage bei 1600 °C. In diesem Fall schien die hohe Heizrate von Vorteil zu

sein, da die dort vorherrschenden letzten Phasen eine niedrigere Schmelztemperatur (Cristobalit: 1749 °C [152], Carnegieit: 1526 °C [153]) als der Korund (2050 °C) [139] besitzen. Die Aufheizrate bedingt somit unterschiedliche Einschmelzpfade des gleichen Gemenges. Die Lösung der letzten verbliebenen Phasen verlief hingegen bei beiden Heizraten über einen vergleichsweise langen Zeitraum.

In der Literatur sind bisher nur wenige Berichte, über Abbruchversuche bei hoher Heizrate, ähnlich denen wie sie hier durchgeführt wurden, zu finden. Lediglich Dixon et al. [78] berichteten davon, allerdings handelte es sich hierbei um Gemengeteppich-Temperaturen zwischen 400 °C und 1200 °C, was einen Vergleich schwierig macht. Das Auflösen der letzten kristallinen Komponenten folgte ebenfalls keinem linearen Verlauf und dauerte im Gegensatz zu Reaktionsbeginn vergleichsweise lange.

Beide Abbruchversuche (5 K/min Rampen- und die Heißeinlage bei 1600 °C) zeigten hingegen ein nicht sehr differenziertes Bild in Bezug auf den Aluminiumoxidgehalt. Dort ist zwar der bereits besprochene Unterschied zwischen den beiden Heizraten gut zu erkennen, allerdings resultierte aus den Abbruchversuchen mit der Heizrate von 5 K/min keine eindeutige Al_2O_3 -Abhängigkeit (AS 5: 1600 °C, AS 10: 1500 °C, AS 16: 1600 °C). Dies ist möglicherweise auf die oben bereits diskutierte stishovitähnliche Phase zurück zu führen, bei der es sich vermutlich um ein Abkühlrelikt handeln könnte. Klammert man diese Phase aus der Betrachtung bezüglich der Temperatur bei der der Umwandlungsgrad 100 % erreicht hat aus, so ist eine Al_2O_3 -Abhängigkeit gegeben. Bei der Heißeinlage existierte ebenfalls eine Tendenz zwischen Al_2O_3 -Gehalt und steigender Einschmelzzeit (AS 5: 6 min, AS 10: 8 min und AS 16: 9 min, siehe Tabelle 4.15).

Zusammenfassend ist auf die voneinander abweichenden intermediären Phasen hinzuweisen. Mit dem Carnegieit und dem Cristobalit entstehen bei der Heißeinlage mineralische Phasen mit einem deutlich geringeren Schmelzpunkt als bei den Rampenversuchen mit Korund.

5.3. Reaktionsmechanismen in Abhängigkeit von Al_2O_3 und B_2O_3 -Rohstoffen

5.3.1. Einfluss des Al_2O_3 -Rohstoffes

Der Rohstoffeinfluss wurde ausgehend von Rampen- und der Heißeinlage bei 1600 °C charakterisiert. Die Rampenversuche (Thermoanalysen und Untersuchungen zum Benetzungsverhalten) zeigten dabei sowohl mit den Versuchen bei der Heißeinlage korrelierenden Verhalten als auch Abweichungen davon. So zeigte der Vergleich der DTA-Kurven der Al_2O_3 -variierenen Gemenge bereits ein nahezu analoges Verhalten der Gemenge AS 10 K und AS 10 G: Peak IVb und V waren im Gegensatz zu den Gemenge AS 10 T und AS 10 B nicht getrennt, Peak VI zeigte einen starken endothermen Anstieg und Peak VII bildete die letzte Reaktion. Somit ist von einem nahezu analogen Reaktionsverhalten auszugehen. Das gleiche galt für die Reaktionsverläufe der Systeme AS 10 T und AS 10 B, welche durch eine signifikante Ähnlichkeit charakterisiert waren. Daher kann von zwei unterschiedlichen Reaktionsabläufen zwischen den Systemen AS 10 K/AS 10 G und AS 10 T/AS 10-B ausgegangen werden. Diese Sichtweise korreliert mit den Ergebnissen der Heißeinlage bei 1600 °C, welche für die erst genannten korund-/gibbsithaltigen Gemenge eine kürzere Gesamtumwandlungszeit auswiesen als die tonerde/böhmithaltigen Gemenge.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Rohstoff-Benetzungsverhalten korrelieren nicht in vollem Maße mit den eben beschriebenen Beobachtungen. So zeigte der Böhmit mit 1189 °C das zügigste Auflösungsverhalten, was im Gegensatz zu den Ergebnissen aus den Heißeinlage-Versuchen bei 1600 °C mit dem langsamsten Lösungsverhalten steht. Der Korund war bei 1550 °C hingegen vollständig aufgelöst. Der Gibbsit, mit einer dem Korundgemenge analogen Einschmelzzeit aus den Heißeinlage-Versuchen bei 1600 °C, zeigte zwar ein rasches Lösungsverhalten der direkt benetzten Körner. Allerdings schienen die verbliebenen Gibbsitkörner ein nicht benetzbares, gar die flüssige Phase abstoßendes Verhalten aufzuweisen. Aus diesem Grund kam es zu keiner weiteren Lösung der Körner bis 1550 °C. Ursächlich hierfür könnte die im Vergleich zu den Heißeinlage-Versuchen bei 1600 °C, längere Zeitspanne sein, in der sich der anfänglich als Gibbsit eingebrachte Rohstoff sukzessive in den schwer löslichen Korund umwandelt. Die Tonerde zeigte ein den Heißeinlage-Versuchen bei 1600 °C analoges Verhalten. Bei 1550 °C befanden sich noch letzte benetzte Tonerdekorner in einem runden Schmelztropf, wobei das voran gegangene allgemeine Benetzungsverhalten zwischen SiO_2 - Na_2O -Schmelze und Tonerde keine abstoßende Wirkungen, wie der Gibbsit zeigte.

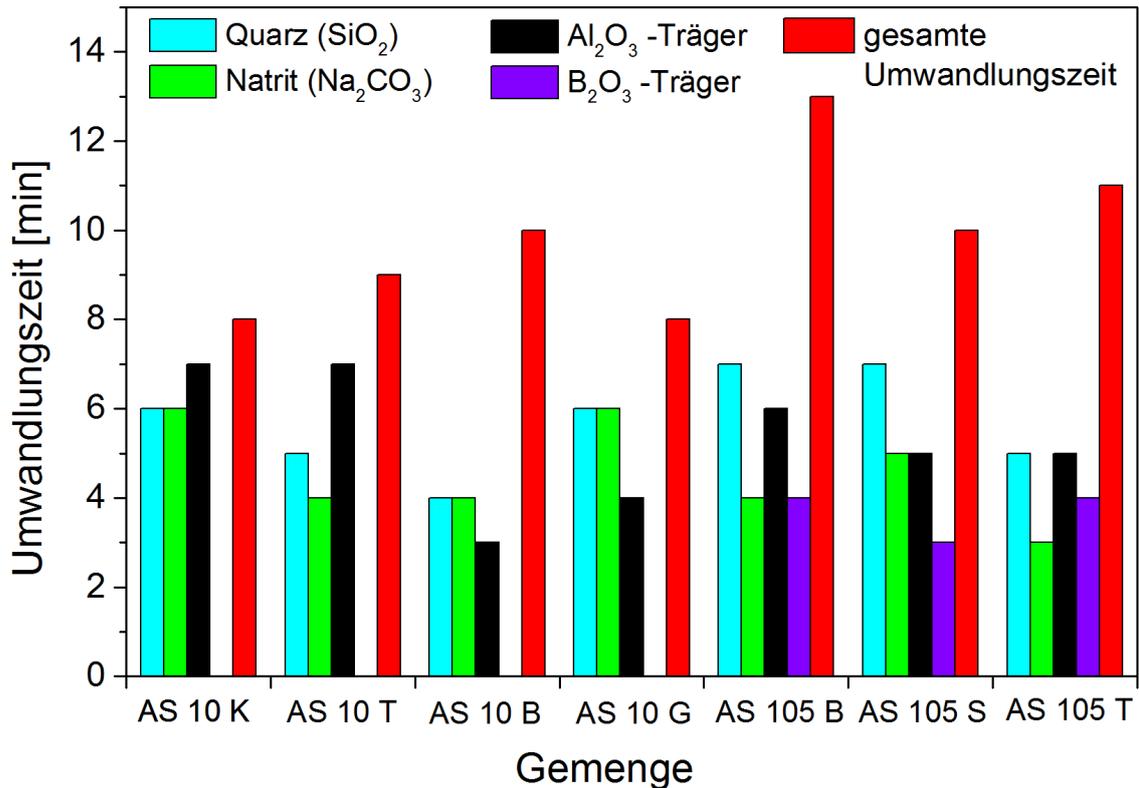


Abbildung 5.10.: Einfluss der Al_2O_3 - und B_2O_3 -Rohstoffe auf die Umwandlungszeit der Systeme AS 10 K, AS 10 T, AS 10 B, AS 10 K, AS 105 B, AS 105 S, AS 105 T

Die Variation der Al_2O_3 - und B_2O_3 -Rohstoffe bei den Heißeinlage-Versuchen bei $1600\text{ }^\circ\text{C}$ zeigten in dieser Arbeit deutliche Effekte. Die Umwandlungszeit war abhängig von den Al_2O_3 -Rohstoffen, des B_2O_3 -Zusatzes und von deren Variation (siehe Abbildung 5.10). Es wurde weiterhin eine Abhängigkeit der Umwandlungszeit von den Intermediaten deutlich, da bei allen gezeigten Systeme nicht die eingebrachten Rohstoffe die gesamte Umwandlungszeit, sondern die Intermediaten diese bestimmen. Die Intermediaten unterschieden sich jedoch stark, sowohl in ihrem Anteil als auch in ihren Phasen selbst (vergl. Abbildung 5.12). Dort sind die rohstoffvariieren Systeme als farbige Kreise dargestellt. Die Kreisgröße beschreibt den Intermediatenanteil im Vergleich zu den anderen Systemen.

Das Gemenge mit dem wasserfreien Korund (AS 10 K) und das Gemenge mit dem wasserhaltigen Gibbsit (AS 10 G) hatten mit acht Minuten zwar die gleiche Aufschmelzzeit, AS 10 G zeigte jedoch die Intermediaten Diaoyudaoit und Böhmit, welche vermutlich aus Entwässerungsreaktionen resultierten.

Das Gemenge mit Böhmit als Al_2O_3 -Rohstoff zeigte im Gegensatz zu den anderen

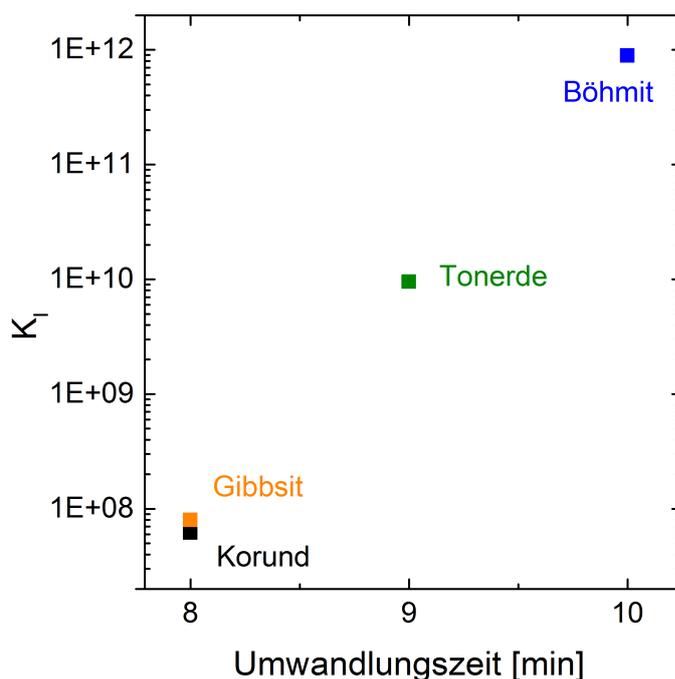


Abbildung 5.11.: Gegenüberstellung der Umwandlungszeiten der Gemenge mit unterschiedlichen Al₂O₃-Träger und dem Kornindex K_I

Gemengen, bei denen der Carnegieanteil sehr dominant war, einen sehr hohen Cristobalitanteil in seinen intermediären Phasen, welcher wahrscheinlich auch der Grund für die vergleichsweise lange Aufschmelzzeit von 10 min war. Daher ist von einer zügigeren Umwandlung des Gemenges zu Glas infolge einer Carnegieit- im Vergleich zur Cristobalitbildung auszugehen. Aus der Literatur war bereits ein signifikanter Einfluss des Wassergehaltes auf die Viskosität, die Glasübergangstemperatur und die elektrische Leitfähigkeit bekannt [65, 66, 67, 69, 70]. Dieser Ansatz konnte in dieser Arbeit jedoch nicht auf das Einschmelzverhalten übertragen werden. Lediglich die spezifischen Oberflächen der Al₂O₃-Rohstoffe (vergl. Kapitel 4.1 auf Seite 52) zeigten die gleichen Tendenzen. So zeigten von den untersuchten Al₂O₃-Rohstoffen, der Korund und der Gibbsit die niedrigsten und der Böhmit die höchsten spezifischen Oberflächen. Die Korrelation zwischen Kornindex und Umwandlungszeit des mit dem jeweiligen Rohstoffes versetzten Gemenges zeigt eine deutliche Tendenz zu längeren Umwandlungszeiten mit höherem Kornindex (Abbildung 5.11).

5.3.2. Einfluss des B₂O₃-Rohstoffes

Die intermediären Phasen der B₂O₃-Rohstoff-Gemenge glichen denen des Systems AS 10 K mit Korund als Al₂O₃-Rohstoff, mit Ausnahme von Natriummetasilicat und

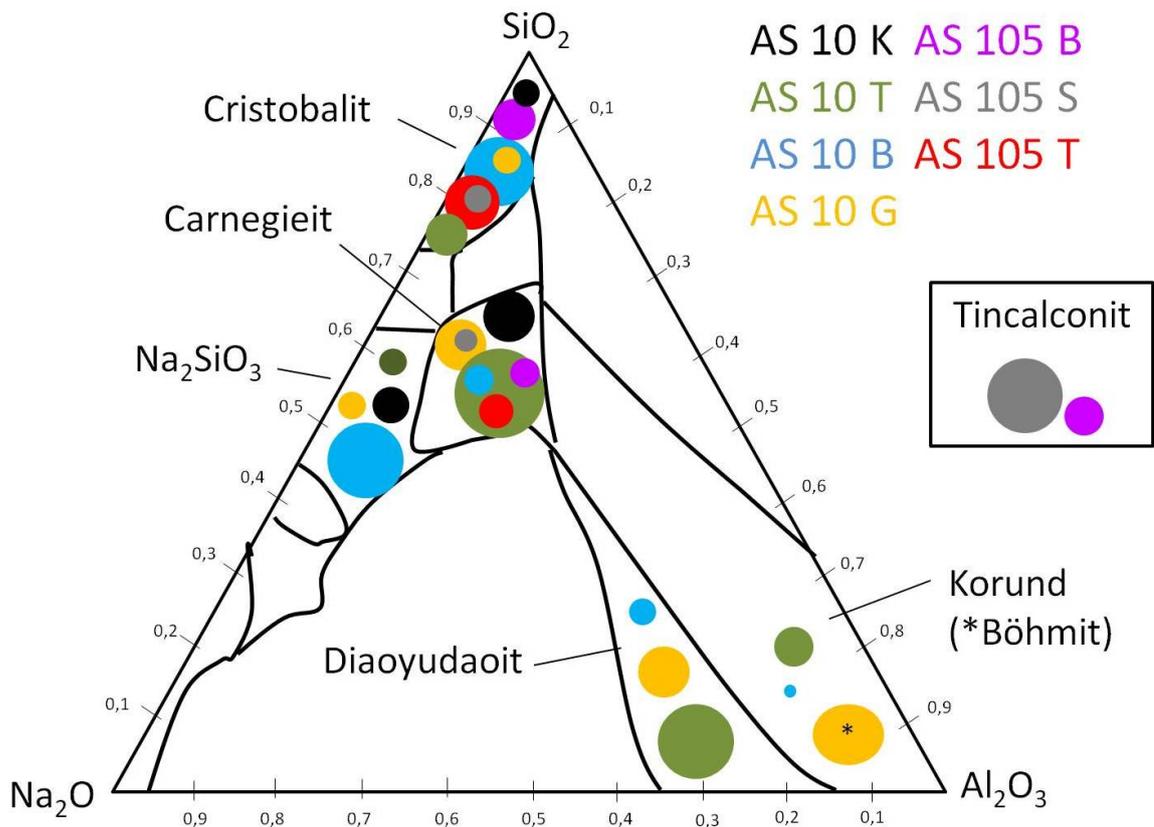


Abbildung 5.12.: Einfluss der Al_2O_3 - und B_2O_3 -Rohstoffe auf die Intermediatenausbildung der Systeme AS 10 K, AS 10 T, AS 10 B, AS 10 K, AS 105 B, AS 105 S, AS 105 T: Das Auftreten der Phase wird in seinem Ausscheidungsfeld markiert. Die Markierungsgrößen entsprechen den Verhältnissen/Gehalt der jeweiligen intermediären Phase untereinander. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen intermediären Phasengehalten (bsp. Cristobalit vs. Carnegieit ist nicht aufgelöst. Diese können den Abbildungen 4.27, 4.30, 4.31 4.32, 4.34, 4.35 und 4.36 entnommen werden.)

Tincalconit, was in den B_2O_3 - bzw. den Al_2O_3 -Systemen nicht auftrat. Bei Natriummetasilicat lag dies vermutlich zum einem an dem niedrigeren Na_2O -Gehalt im Vergleich zu den AS 5,10,16-Systemen und zum anderen daran, dass sich in den Borsystemen unter Boreinwirkung der ebenfalls natriumhaltige Tincalconit gebildet hat. Darüber hinaus kam es in dem System AS 105 T, bei dem Tincalconit bereits als Ausgangsrohstoff eingesetzt wurde ebenfalls nicht zu einer Natriummetasilicatbildung. Der Carnegieit trat auch bei den B_2O_3 -rohstoffvariieren Gemenge auf, allerdings mit einem geringeren Massenanteil von unter 1 % im Vergleich zu AS 10 K mit ca. 1,5 Gew%. Grund hierfür war vermutlich ebenfalls der geringere Natriumanteil in den B_2O_3 -Gemengen. Im Falle des Cristobalites verhält es sich konträr, weil dieser

in den B_2O_3 -Gemengen mit Werten bis ca. 1 Gew% einen höheren Anteil einnahm, als das borfreie System AS 10 K mit Werten um 0,5 Gew%. Dies resultierte wahrscheinlich aus dem höheren Anteil an ungebundenen SiO_2 . Im Vergleich mit den übrigen Al_2O_3 -rohstoffvariieren Systemen zeigte AS 105 B mit einem Gesamtanteil von knapp 5 Gew% den zweitgrößten Intermediatenanteil nach AS 10 T. Dabei resultierte dieser hohe Anteil lediglich aus dem Tincalconit und nicht wie bei AS 10 T aus Korund, Carnegieit, Cristobalit, Natriummetasilicat und Diaoyudaorit. Erst nach einer längeren Zeit bei 1600 °C traten Carnegieit und Cristobalit als intermediäre Phasen auf.

Die Umwandlungszeiten (durchschnittlich 11,3 min) der B_2O_3 -Gemengen unterschieden sich zum Teil deutlich von denen der borfreien Gemenge. So zeigten die Systeme AS 10 B und AS 105 S mit 10 min zwar die gleiche Umwandlungszeit, bildeten in ihren Systemen jedoch die negative bzw. positive Ausnahme. Mit 11 und 13 Minuten wichen die Systeme AS 105 T und AS 105 B deutlich von der durchschnittlichen Einschmelzzeit von 8,75 min der Al_2O_3 -rohstoffvariieren Systeme ab. Dies liegt wie bei AS 10 B vermutlich ebenfalls an dem hohen Cristobalitanteil, welcher sich als letzte verbliebene kristalline Phase nur sehr langsam auflöste. In der Literatur wurde in der Vergangenheit der Energieverbrauch und das Einschmelzverhalten unterschiedlicher Boroxidrohstoffe anhand von Rampenversuchen evaluiert. Dort wurde ein expliziter Zusammenhang mit der Spezialglasherstellung genannt und die Ergebnisse zeigten einen steigenden Energieverbrauch hin zu wasserreicheren Rohstoffen in der Reihenfolge $B_2O_3 < \text{Sassolin} < \text{Tincalconit}$ [154, 14]. Diese Aussage konnte, wenn man die Umwandlungszeit zugrunde legte nicht bestätigt werden. Vielmehr zeigte sich eine Tendenz in Richtung der wasserreichen Rohstoffe Sassolin und Tincalconit.

5.3.3. Einschmelzkinetik in Abhängigkeit der Rohstoffe

Die Einschmelzkinetik bei den Heißeinlage-Versuchen ($T=1600$ °C) wurde ausgehend von der oben bereits besprochenen JMAK-Methode bestimmt (Tabelle 5.2).

Die Ergebnisse zeigten keine ganzzahligen Größen, sondern Werte zwischen 1,3 und 2,8. Daher ist zum einen von einer Mischung aus 1-dimensionalem Aufschmelzen in Form von Kanälen und einem 2-dimensionalen Aufschmelzen in Form einer flächigen flüssigen Phase auszugehen [126] (Abbildung 5.13 links). Zum zweiten ist eine Mischung aus 2-dimensionalen Aufschmelzen in Form einer flächigen flüssigen Phase und einer ansatzweisen 3-dimensionalen sphärischen Aufschmelzen wahrscheinlich [126] (Abbildung 5.13 rechts).

Es werden bei den untersuchten Systemen zwei unterschiedliche Reaktionstypen deutlich. Typ I ist definiert durch $n_{cf} < 2$ und trifft auf alle 3-Komponentensysteme mit

System	n_{cf}	k_{cf}	$t_{0,99}$ [min]
AS 5	1,9	0,16	6
AS 10 K	1,8	0,16	6
AS 16	1,6	0,17	7,5
AS 10 T	1,6	0,22	6,5
AS 10 B	2,5	0,18	4
AS 10 G	1,3	0,33	7
AS 105 B	2,8	0,02	6
AS 105 S	2,7	0,03	7
AS 105 T	1,4	0,42	5,5

Tabelle 5.2.: Übersicht über die kinetischen Parameter: n_{cf} , k_{cf} stellen die Werte der gefitteten Kurven der JMAK-Gleichung dar. Daraus lassen sich die Reaktionszeit $t_{0,99}$ bis 99 % umgesetzt sind berechnen.

Ausnahme von AS 10 Böhmit und auf das 4-Komponentensystem AS 105 Tincalconit zu (Abbildung 5.13 links). Dabei weicht das Einschmelzverhalten des borhaltigen Gemenges AS 105 T erkennbar von dem der borfreien Gemenge ab, weil die Umwandlung bis > 95 % schneller abläuft. Aus den bestimmten Werten und den graphischen Ergebnissen in Kapitel 4.4 lässt sich eine Kombination aus dem 1-dimensionalen und 2-dimensionalen Einschmelzen ableiten. Vor der Temperaturbehandlung wies das Gemenge einen Porenraum auf (Abbildung 5.14 a). Nach Beginn der Temperaturbehandlung bei 1600 °C sinterten die Rohstoffe (Quarz in blau, Soda als Natrit in grün und Korund in schwarz) zuerst zusammen (Abbildung 5.14 b). Anschließend bildeten sich vom Tiegelrand 1-dimensionale Kanäle (Abbildung 5.14 c), die sich im weiteren Verlauf zu einer flächigen Reaktion ausbreiteten (Abbildung 5.14 d). Die im Laufe der Temperatureinwirkung gebildeten intermediären Phasen sind in gelb und orange dargestellt und schwammen auf der flächigen flüssigen Phase auf, wo sie sukzessive gelöst werden (Abbildung 5.14 d). Letzte verbliebene Phasen waren Cristobalit in gelb und Carnegieit in orange (Abbildung 5.14 e).

Typ II ist definiert durch $2 < n_{cf} > 2,4$ und tritt bei AS 10 Böhmit, AS 105 B_2O_3 und AS 105 Sassolin auf (Abbildung 5.13 rechts). Diese Werte sprechen für eine Kombination aus 2-dimensionalem flächigen und 3-dimensionalem sphärischen Einschmelzen des Glasgemenges. Das Einschmelzverhalten war dabei analog zu dem bereits besprochenen in Kapitel 5.2.2. Das dort gezeigte Einschmelzmodell in Abbildung 5.8 ist in abgewandelter Form auch in diesem Fall zutreffend: Es kam unter Temperatureinwirkung zuerst zu einem Sintern (Abbildung 5.15 b), anschließend bildete sich eine flächige, flüssige Phase, die sich im Laufe der Zeit in 3-dimensionaler Richtung ausbreitete (Abbildung 5.15 c). In/auf dieser Phase befanden sich im Gegensatz zu den Rampenversuchen, wo Korund die letzte verbliebene Phase war, die noch ungelöst

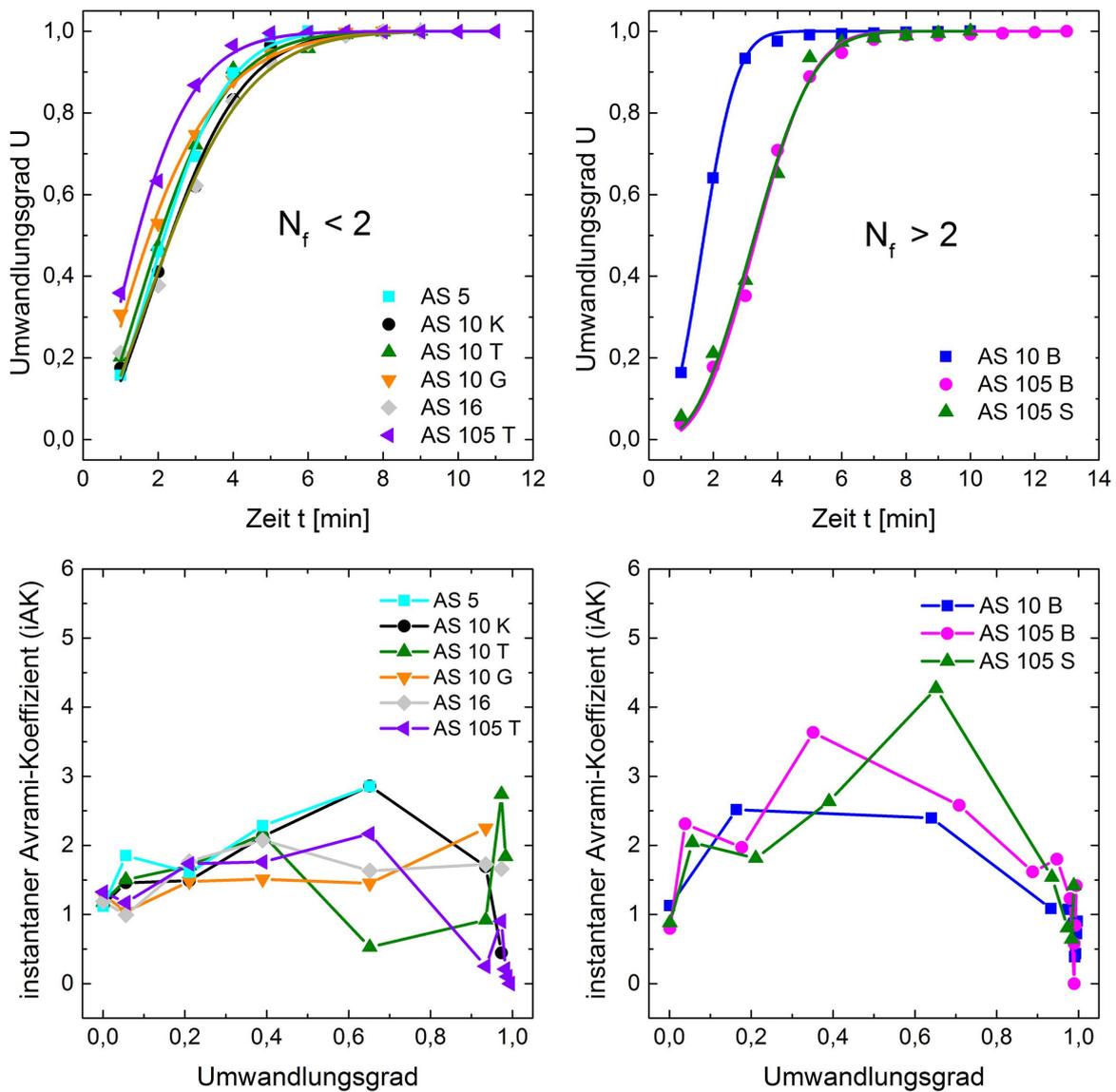


Abbildung 5.13.: JMAK-Modelle für die Heißeinlage-Versuche bei 1600 °C: Die Systeme mit $n_f < 2$ sind links oben dargestellt und die Systeme $n_f > 2$ rechts oben. Die Punkte stellen die Messwerte und die Linien die modellierten Daten dar. Die instantanen Avrami-Koeffizienten sind unten dargestellt: Links unten die der Systeme mit $n_f < 2$ und rechts unten die der Systeme mit $n_f > 2$

intermediären Phasen (Abbildung 5.15 d). Dabei ist jedoch zu beachten, dass es sich in diesem Fall um nahezu isotherme Bedingungen handelte, da die Endtemperatur von 1600 °C nahezu erreicht war.

Diese drei Glaszusammensetzungen hatten zu Beginn des Prozesses zwar einen schnellen Einschmelzfortschritt gemein, die Zeit bis zur Komplettlösung des Gemenges war jedoch vergleichsweise hoch. Grund hierfür war vermutlich der hohe Anteil

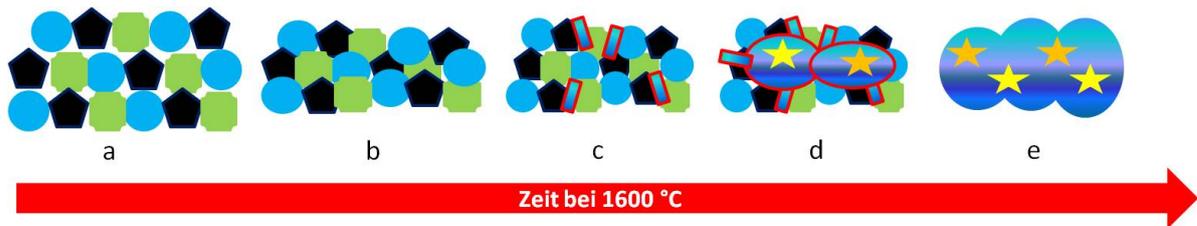


Abbildung 5.14.: Einschmelzmodell für $n_{cf} < 1,9$: Gemenge mit Porenraum (a), Zusammen gesintertes Gemenge (b), Schmelzkanäle, welche sich vom Tiegelrand nach innen ausbreiten (c), flächiges Ausbreiten der Schmelze mit aufschwimmenden ungelösten Gemengebestandteilen und Intermediaten (d) (Quarz in blau, Soda als Natrit in grün, Korund in schwarz, intermediäre Phasen in orange und gelb). (e) Verflüssigte Rohstoffe mit einzeln aufschwimmenden restlichen intermediären Phasen: Cristobalit (gelb), Carnegieit (orange)

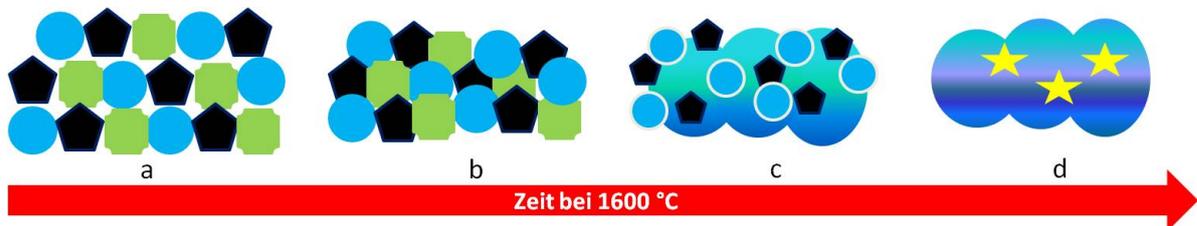


Abbildung 5.15.: Einschmelzmodell für $n_{cf} > 2,4$: Gemenge mit Porenraum (a), Zusammen gesintertes Gemenge (b), flächiges Ausbreiten der Schmelze durch einzelne Verflüssigungen (c), auf der Schmelze aufschwimmende, ungelösten Gemengebestandteile und Intermediaten (Quarz in blau, Soda als Natrit in grün, Korund in schwarz, intermediäre Phase Cristobalit in gelb). (d) Verflüssigte Rohstoffe mit einzeln aufschwimmenden restlichem Cristobalit (gelb) als letzte verbliebene intermediäre Phase.

des intermediär gebildeten Cristobalites, der sich nur sehr langsam löste. Auffallend war erneut der Unterschied im Umwandlungsverhalten zwischen den borhaltigen Systemen AS 105 B sowie AS 105 S und dem borfreien System AS 10 B (Abbildung 5.13 rechts). Dabei zeigte das borfreie Gemenge im Vergleich zu Abbildung 5.13 links jedoch den schnelleren Einschmelzfortschritt. Dies liegt vermutlich am höheren Natriumgehalt des borfreien Systems, weil dieser ein schnelleres Einschmelzen begünstigte.

Das Auftreten dieser beiden Einschmelzreaktionstypen verdeutlicht, dass die eingesetzten Rohstoffe bei gleicher Zusammensetzung zu fundamental unterschiedlichen Einschmelzverhalten führen können und durch günstige Rohstoffwahl die Umwandlungszeit deutlich verringert werden kann.

6. Schlussbetrachtung

Das Ziel dieser Arbeit war Aufklärung der rohstoffabhängigen Reaktionskinetik in aufschmelzenden Gemengen als Basis zur Optimierung industrieller Glasgemenge. Hierzu wurden verschiedene Methoden zur Untersuchung der thermochemischen Reaktionen während des Einschmelzens von Natrium-, (Boro)-Alumiumsilicatglasgemengen angewendet. Die in der Forschung bereits weithin etablierten Methoden der Thermoanalysen, des Benetzungsverhaltens und der HT-XRD wurden eingesetzt, um durch die Kombination aus geringen Heizraten und Probenmenge < 1 g erste Aussagen bezüglich Ausgasungsverhalten, Benetzungsverhalten und Umwandlungstemperaturen zu treffen. Weiterhin wurden die Phasenevolution und der Umwandlungsgrad der Rohstoffgemenge zu bestimmen. Die Ergebnisse werden im Folgenden zusammengefasst:

- Sowohl bei der HT-XRD, als auch bei den Untersuchungen zum Benetzungsverhalten, zeigten sich vom Al_2O_3 -Gehalt weitgehend unabhängig ablaufende erste Reaktionen zwischen Quarz und Soda. Die Anwesenheit von Al_2O_3 reduzierte bei den HT-XRD-Messungen die Starttemperatur der Quarz/Natritreaktion um 50 K, wobei sich die Unterschiede im normierten Quarzanteil zwischen den aluminiumoxidhaltigen Systemen AS 5, AS 10 und AS 16 im niedrigen zweistelligen Bereich bewegten. Weiterhin zeigten die HT-XRD-Untersuchungen eine leichte Tendenz hin zu einem verzögernden Aufschmelzen mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt. Der Umwandlungsgrad erreichte dabei bei der Maximaltemperatur von 1200 °C bei AS 0 und AS 5, 100 %. Die aluminiumoxidreicheren Systeme AS 10 und AS 16 zeigten hingegen noch verbliebene Korundreflexe, weswegen keine vollständige Umwandlung (AS 10: 99,6 % bzw. AS 16: 99,7 %) zu einer amorphen Glasschmelze erreicht werden konnte. Dieses Ergebnis wurde durch Ermittlung des instantanen JMAK-Koeffizienten untermauert, der mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt abfallende Werte zeigte, was auf eine insgesamt geringere Reaktionsrate hindeutete. Die Thermoanalysen zeigten das gleiche Bild: Zu Beginn stand eine vom Al_2O_3 -Gehalt unabhängige Reaktion, bei der CO_2 freigesetzt wurde. Im weiteren Verlauf verschob sich der endotherme Peak, welcher als

Korundreaktion gedeutet wurde, mit zunehmendem Aluminiumoxidgehalt hin zu höheren Temperaturen.

- Die Aufskalierung der Probenmenge auf 17 g, bei gleichbleibender niedriger Heizrate von 5 K/min zeigte erwartungsgemäß einen trägeren Verlauf der Reaktionen, welche nun einerseits hin zu höheren Temperaturen verschoben waren und andererseits einen geringeren Anteil an intermediären Phasen ausbildeten. Mit steigendem Al_2O_3 -Gehalt zeigten die Systeme eine sukzessive Temperaturerhöhung bis ein Umwandlungsgrad von 100 % erreicht war (AS 5: 1400 °C, AS 10: 1500 °C und AS 16: 1600 °C). Im Falle der stishovitähnlichen intermediären Phase im System AS 5 wurde von einem Abkühlrelikt ausgegangen. Ausgehend von diesen Ergebnissen wurde ein schematisches Einschmelzmodell erstellt (siehe Abbildung 5.8). Dies geht von einer flächigen Ausbreitung der verflüssigten SiO_2 - Na_2O -Bestandteile aus. Diese benetzen die noch vorhandenen Körner, welche durch Grenzflächenreaktionen sukzessive gelöst werden. Zuerst lösen sich die Intermediaten und schlussendlich der Korund.

Mit dieser Methodenkombination konnten somit die mechanistischen Einschmelzreaktionen inklusive Ihrer intermediären Phasen im kleinskaligen Labormaßstab aufgeklärt werden. Diese Resultate bildeten die Basis für die größerskaligen (100 g Probenmenge) Versuche, welche bei einer Heißeinlage (auf 1600 °C vorgeheizter Ofen) durchgeführt wurden, um die Gemengeeinlage in einer Glasherstellungswanne nachzustellen.

- Im direkten Vergleich der Methoden (unterschiedliche Heizrate und Probenmenge) zeigten sich bei den Systemen AS 5, AS 10 und AS 16 bereits deutliche Unterschiede. Die aus der Literatur und den Vorversuchen bekannte Soda-Quarz-Reaktion ohne Al_2O_3 -Beteiligung fand nicht statt. Vielmehr kam es in Folge der schnell ansteigenden Temperatur zu einer quasi homogenen Auflösung der eingebrachten Rohstoffe Quarz, Soda und des Korundes. Ein weiterer gravierender Unterschied zeigte sich bei den Stabilitätsbereichen der Intermediaten. Lösten sich diese bei den Rampenversuchen bereits vor dem letzten verbliebenen Rohstoff Korund wieder auf, so waren diese bei den isothermen Tests die letzten noch stabilen kristallinen Bestandteile innerhalb der Schmelze. Dies zeigte den signifikanten Vorteil einer hohen Heizrate: Der hochschmelzende Korund wurde vorzeitig in der intermediären Phase Carnegieit gebunden, welche eine weitaus niedrige Schmelztemperatur als der Korund selbst aufweist. Somit stellte sich eine komplette Einschmelzung des Gemenges schneller ein.

-
- Die Auswahl der Rohstoffe bei der Gemengezusammenstellung ist ein weiterer wichtiger Aspekt zur Optimierung des Einschmelzverhaltens. Daher wurden der Einfluss verschiedener Al_2O_3 - und B_2O_3 -Rohstoffe auf den Einschmelzprozess untersucht. Je nach gewähltem Al_2O_3 -Rohstoff verlängerte sich die Einschmelzzeit signifikant um bis zu 12,5 %. Dies lag an der Ausbildung unterschiedlicher intermediärer Phasen, die sich im Laufe des Aufschmelzprozesses bildeten. Dabei wurde ein signifikanter Einfluss der vermehrten Bildung von Cristobalit auf die Gesamtaufschmelzzeit deutlich. Je höher dieser Anteil, desto länger wurde die Gesamtumwandlungszeit von Gemenge zu Glas. Auffallend hierbei zeigten sich die Rohstoffe Böhmit und Tonerde, welche als Gemeinsamkeit eine zu den Rohstoffen Korund und Gibbsit vergleichsweise hohe spezifische Oberfläche aufwiesen.

Kam es statt dessen zu einer mehrheitlich Carnegieit dominierten Intermediatenbildung, so stellten sich kürzere Gesamtumwandlungszeiten ein, was im Falle der Gibbsit- und Korundgemenge gegeben war. Diese These wurde durch die Ergebnisse der Untersuchungen hinsichtlich des Boroxidrohstoffes weiter untermauert, wo der Cristobalit als dominierende intermediäre Phase auftrat und die Einschmelzzeit deutlich verlängerte. Grund hierfür ist vermutlich der um 5 mol% geringere Na_2O -Gehalt in den Systemen AS 105, wodurch zu wenig Natriumoxid für die Ausbildung von Carnegieit im größeren Umfang, vorhanden war. Daher wandelte sich das vorhandene SiO_2 unter Temperatureinwirkung lediglich in die Hochtemperaturmodifikation Cristobalit um, welcher einen höheren Schmelzpunkt als das Mischoxid Carnegieit aufweist.

- Die JMAK-Betrachtungen der Al_2O_3 und B_2O_3 -variieren Systeme zeigten zwei voneinander abweichende Einschmelzmodelle. Die Al_2O_3 -variieren Systeme mit Ausnahme von AS 10 B mit Böhmit als Al_2O_3 -Rohstoff und das boroxidhaltige System AS 105 T (Tincalconit) wiesen mit einem Exponenten $N < 1,9$ laut JMAK-Betrachtung allesamt eine von Inter-Partikel-Porenkanälen ausgehende 2-dimensionale Schmelzbildung auf (siehe Abbildung 5.14). Diese breitete sich im Laufe der Temperaturbehandlung immer weiter aus, wodurch die verbliebene kristallinen Bestandteile sukzessiven gelöst wurden. Die Systeme mit einem Exponenten $N > 2,4$ zeigten hingegen einen zu den Rampenversuchen analogen Mechanismus. Einzelne Schmelznester führten zu einer flächigen Ausbreitung der Schmelze, wodurch die verbleibenden festen, kristallinen Bestandteile auf dieser aufschwammen. Im Gegensatz zu den Rampenversuchen bildeten hier jedoch die Intermediaten die letzten nachweisbaren kristallinen Phasen.

Damit konnte mit dieser Arbeit ein signifikanter Einfluss der Heizrate sowie der Rohstoffauswahl auf das Einschmelzverhalten gezeigt werden:

- Eine höhere Heizrate beim Einschmelzen, bewirkt die Ausbildung niedrig schmelzender Oxide und Mischoxide, was sich positiv auf die Gesamtlösungszeit des Gemenges auswirkt. Im Hinblick auf die industrielle Anwendbarkeit könnte daher eine dünne großflächige Auflage auf die Schmelze diese höhere Heizrate begünstigen. Dadurch könnten die vorteilhaften höheren Gradienten erreicht werden. Eine Vorheizung des Gemenges auf bsp. 500-800 °C würde in diesem Fall keine signifikante Besserung der Einschmelzzeit hervor rufen, da in diesem Temperaturbereich bereits die ersten Reaktionen statt finden würden, die kontraproduktiv auf die Ausbildung der „günstigen“ niedriger schmelzenden Intermediaten wäre.
- Mit der Rohstoffauswahl kann gezielt die letzte vorhandene intermediäre Phase mit einem möglichst geringen eutektischen Punkt eingestellt werden und somit die Gesamtlösungszeit des Gemenges verringert werden. Wird die Lösungszeit verringert, so ergibt sich daraus ein minimiertes Risiko der Blasenbildung durch Restkornlösung. So könnte durch die verringerte Lösungszeit zum einen die durchschnittliche Verweildauer oder aber auch die Temperaturen im Aufschmelzbereich und damit der Energieeintrag reduziert werden. Beides würde zu einer Kostenoptimierung des gesamten Glasherstellungsprozess beitragen, da das Einschmelzen des Gemenges der höchste Kostenfaktor bei der Glasherstellung ist.

Bestimmte weitere Aspekte dieses Sachverhaltes sind noch nicht vollständig untersucht. Es könnte unter anderem die Übertragung auf ein industriell hergestelltes Spezialglas mit einem höheren Kompenentanteil eruiert werden.

Literaturverzeichnis

- [1] C. LAUTERBACH, K. V. B. Schmitt S. B. Schmitt: Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „SOPREN – Solare Prozesswärme und Energieeffizienz, Förderkennzeichen: 0329601T. 2011. – Forschungsbericht. – Institut für Thermische Energietechnik, Universität Kassel
- [2] WORRELL, E. ; GALITSKY, C. ; MASANET, E. ; GRAUS, W.: Energy Efficiency Improvement and Cost Saving Opportunities for the Glass Industry. 2008. – Forschungsbericht
- [3] NEMEC, L. ; CINCIBUSOVÁ, P.: Glass melting and its innovation potentials: The role of glass flow in the bubble-removal process. In: *Ceramics - Silikaty* 52 (2008), S. 240–249
- [4] TONAROVA, V. ; NEMEC, L. ; JEBAVÁ, M.: Bubble removal from glass melts in a rotating cylinder. In: *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A* 51 (2010), S. 165–171
- [5] JEBAVÁ, M. ; NEMEC, L.: Numerical study of glass fining in a pot melting space with different melt-flow patterns. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 361 (2013), S. 47–56
- [6] LI, H.: Alumina and Silica Sources of E-Glass Fibre Manufacturing - Melting Energy Aspects. In: *European Journal of Glass Science and Technology Part A* 55 (2014), Nr. 1, S. 7–13
- [7] CONRADT, R.: Production efficiency, environmental sustainability, and glass quality - A thermodynamic optimisation of three conflicting objectives. In: *Glass Technology: European Journal of Glass Science and Technology Part A* 48 (2007), S. 235–241
- [8] CONRADT, R. ; SUWANNATHADA, P. ; PIMKHAOKHAM, P.: Local temperature distribution and primary melt formation in a melting batch heap. In: *Glastechnische Berichte* 67 (1994), S. 103–113

- [9] MEECHOOWAS, E. ; TAPASA, K. ; JITWATCHARAKOMOL, T.: Alternative soda-lime glass batch to reduce energy consumption. In: *Key Engineering Materials* 545 (2012), S. 24–30
- [10] KASA, S. ; NOVOTNY, F.: Energy savings in batch melting . In: *Glass International* 29 (2006), S. 83–90
- [11] MADIVATE, C. ; MÜLLER, F. ; WILSMANN, W.: Thermochemistry of the glass Melting Process: Energy Requirement in Melting Soda-Lime-Silica Glasses from Cullet-containing Batches. In: *Glass science and technology* 69 (1996), S. 167–178
- [12] BEERKENS, R. G. C.: Modular Melting: Industrial Glassmelting Process Analysis. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 83 (2004), S. 35–38
- [13] LENTES, F.-T. ; NAUMANN, K. ; SCHIFFNER, U. ; SIEBERS, F. ; MÜLLER, C. ; SCHÖNBERGER, K. ; WEISS, E.: *Method for Producing Glasses, Glass Ceramics and the Use of Same*. Patentnummer: 9676643, 2014
- [14] ZAMURS, A. ; LEVER, D. ; COOK, S. ; DONTU, S.: How borate source can influence the glass manufacturing process. In: *Glass International* 36 (2012), S. 29–31
- [15] JATMIKO, W.: *Assessment of the melting behavior of batches containing boron oxide carrier raw materials*, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, 2014
- [16] SUWANNATHADA, P. ; HESSENKEMPER, H.: Tracing of Primary Melt Formation and Reactions Involved in Glass Batch Melting. In: *Glastechnische Berichte* 70 (1997), Nr. 10, S. 306–311
- [17] SCHAIRER, J. F. ; BOWEN, N. L.: The System $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. In: *American Journal of Science* 254 (1956), S. 129–195
- [18] NÖLLE, G.: *Technik der Glasherstellung*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1997
- [19] BUNDESVERBAND GLASINDUSTRIE E. V.: *9000 Jahre Glas – die Geschichte des Werkstoffes*. Düsseldorf,
- [20] FLEISCHMANN, B. ; MÜLLER-SIMON, H. ; GITZHOFER, K. ; ROGER, U.: *HVG-Fortbildungskurs 2012 - Grundlagen des industriellen Glasschmelzprozesses*. Hütten-technische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, 2012

- [21] TURNER, W. E. S.: Wissenschaftliche Grundlagen des Glasschmelzens. In: *Glastechnische Berichte* 9 (1957), Nr. 3, S. 151–166
- [22] TAMMANN, G. ; OELSEN, W.: Die Reaktionen beim Zusammenschmelzen von Glassätzen. In: *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* 193 (1930), Nr. 1, S. 245–269
- [23] WILBURN, F. W. ; THOMASSON, C. V.: The Application of Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis to the Study of Reactions between Glass-making Materials. Part I: The sodium carbonate-silica system. In: *Journal of the Society of Glass Technology* 42 (1958), S. 158–175
- [24] HEIDE, K. ; SELENT, R.: Untersuchungen über die CO₂-Abspaltung aus einfachen Natron-Kalk-Silikatgemengen. In: *Silikattechnik* 25 (1974), S. 195–214
- [25] HEIDE, K. ; STILLER, H.: Untersuchungen des Reaktionsverhaltens von Glasrohstoffen beim Einschmelzen, I. Untersuchung im System CaO-Al₂O₃-SiO bei Berücksichtigung des Zusatzes von CaF₂. In: *Silikattechnik* 27 (1974), S. 123–126
- [26] HONG, K. S. ; SPEYER, R. F.: Thermal Analysis of Reactions in Soda-Lime Silicate Glass Batches Containing Melting Accelerants. I. One- and Two Component System. In: *Journal of the American Ceramic Society* 76 (1993), Nr. 3, S. 598–604
- [27] PIERCE, D. A. ; HRMA, P. ; MARCIAL, J. ; RILEY, B. J. ; SCHWEIGER, M. J.: Effect of Alumina Source on the Rate of Melting Demonstrated with Nuclear Waste Glass Batch. In: *International Journal of Applied Glass Science* 3 (2012), Nr. 1, S. 59–68
- [28] BADER, E.: Combined Method of Differential Thermal Analysis and Evolved Gas Analysis with the Heat Conductivity Detector for Study of Pyrex Batches. In: *Silikattechnik* 28 (1977), S. 23–28
- [29] KRÖGER, C.: Gemengereaktionen und Glasschmelze. In: *Glastechnische Berichte* 25 (1952), Nr. 10, S. 307–324
- [30] KRÖGER, C. ; ZIEGLER, G.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen: II. Die Umsetzung von Natriumsilicat mit Soda und von Quarz mit Kalkstein. In: *Glastechnische Berichte* 26 (1953), Nr. 11, S. 346–353
- [31] HEMMINGER, W. F. ; CAMMENGA, H. K.: *Methoden der Thermischen Analyse*. Springer Berlin Heidelberg, 2011

- [32] KIM, D.-S. ; MATYÁŠ, J.: Batch Reactions of a Soda-Lime Silicate Glass (Report for G Plus Project for Libbey Inc.). 2002. – Forschungsbericht
- [33] MADIVATE, C. ; MÜLLER, F. ; WILSMANN, W.: Thermochemistry of the glass melting process - Energy requirement in melting soda-lime-silica glasses from cullet- containing batches. In: *Glass Science and Technology* 69 (1996), S. 167–1781
- [34] DUBOIS, O. ; CONRADT, R.: Experimental study on the effect of cullet and batch water content on the melting behavior of flint and amber container glass batches. In: *Glass Sci. Technol.* 77 (2004), S. 137–148
- [35] KHAM, N. S.: *Development of Methods for the Characterization of Melting Batches*, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, 2005
- [36] POKORNY, R. ; RICE, J. A. ; SCHWEIGER, M. J. ; HRMA, P.: Determination of Temperature-Dependent Heat Conductivity and Thermal Diffusivity of Waste Glass Melter Feed. In: *Journal of the American Ceramic Society* 96 (2013), Nr. 6
- [37] HARRINGTON, R. V. ; HUTCHINS, J. R. ; SHERMAN, J. D.: Kinetics and Mechanism of Subsolvus Alkali Carbonate-Silica Reactions. In: *Advances of glass technology*. New York: Plenum Press (1962), S. 75–92
- [38] KAUTZ, K. ; STROMBERG, G.: Untersuchungen der Vorgänge beim Einschmelzen von Glasgemengen im Gradientenofen. In: *Glastechnische Berichte* 42 (1969), Nr. 8, S. 309–317
- [39] SCHWEIGER, M. J. ; HRMA, P. ; HUMRICKHOUSE, C. J. ; MARCIAL, J. ; RILEY, B. J. ; TEGROTENHUIS, N. E.: Cluster formation of silica particles in glass batches during melting. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010), Nr. 25-27, S. 1359 – 1367
- [40] HRMA, P. ; MARCIAL, J. ; SWEARINGEN, K. ; HENAGER, S. H. ; SCHWEIGER, M. J. ; TEGROTENHUIS, N. E.: Conversion of batch to molten glass, II: Dissolution of quartz particles. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2011), Nr. 3, S. 820–828
- [41] DOLAN, M. D. ; MISTURE, S. T.: Analysis of glass batch reactions using in situ x-ray diffraction. Part 1. Batch components and binary quartz mixtures. In: *Glass Technology* 45 (2004), S. 140–147

- [42] DOLAN, M. D. ; MISTURE, S. T.: Analysis of glass batch reactions using in situ x-ray diffraction. Part 2. Soda-lime-silica glass batches. In: *Glass Technology* 45 (2004), S. 167–174
- [43] DOLAN, M. D. ; MISTURE, S. T.: Analysis of glass batch reactions using in situ x-ray diffraction. Part 3. Borosilicate glass batches. In: *Glass Technology* 45 (2004), S. 212–219
- [44] STEVENS, S. J. ; HAND, R. J. ; SHARP, J. H.: Polymorphism of silica. In: *Journal of Material Science* 32 (1997), S. 2929–2935
- [45] STEVENS, S. J. ; HAND, R. J. ; SHARP, J. H.: Temperature dependence of the cristobalite alpha-beta inversion. In: *Journal of Thermal Analysis* 49 (1997), S. 1409–1415
- [46] HAND, R. J. ; STEVENS, S. J. ; SHARP, J. H.: Characterisation of fired silicas. In: *Thermochimica Acta* 318 (1998), S. 115–123
- [47] JONES, A. R. ; WINTER, R. ; FLORIAN, P. ; MASSIOT, D.: Tracing the Reactive Melting of Glass-Forming Silicate Batches by In Situ ^{23}Na NMR. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 4324–4332
- [48] JONES, A. R. ; WINTER, R. ; GREAVES, G. N. ; SMITH, I. H.: ^{23}Na , ^{29}Si and ^{13}C MAS NMR Investigation of Glass-Forming Reactions between Na_2CO_3 and SiO_2 . In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 23154–23161
- [49] PRESTON, E. ; TURNER, W. E. S.: The Fundamental Studies of the Glass Melting Process. The Effect of Particle Size and Temperature on the Rate of Glass Formation of a pure Soda-Lime-Silica Glass. In: *Journal of the Society of Glass Technology* 24 (1940), S. 124–139
- [50] SHELBY, J. E.: *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry, 2005
- [51] GRYGAROVA, L.: *Viskosität einschmelzender Kalk-Natron-Silicatglasgemengen*, Fakultät für Natur- und Ingenieurwissenschaften der Technischen Universität Clausthal, Dissertation, 2013
- [52] REUMUTH, H. ; BUSS, W.: Beiträge zur mikroskopischen Durchforschung der Glasschmelzvorgänge bei Temperaturen bis 1500 °C. In: *Glastechnische Berichte* 30 (1957), S. 145–149

- [53] BUSS, W.: Fortschritte in der mikroskopischen Erforschung von Glasschmelzvorgängen bei Temperaturen bis 1600 °C. In: *Glastechnische Berichte* 32 (1959), S. 89–95
- [54] BUSS, W.: Erhitzungsmikroskopische Untersuchungen von Vorgängen in Glasschmelzen mit und ohne Sulfat. In: *Glastechnische Berichte* 35 (1962), Nr. 4, S. 167–176
- [55] FABER, A. J. ; BEERKENS, R. G. C. ; WAAL, H. de: Thermal behaviour of Glass Batch on Batch Heating. In: *Glastechnische Berichte* 65 (1992), Nr. 7, S. 177–185
- [56] POTTS, J. C. ; BROOKOVER, G. ; BURCH, O. G.: Melting Rate of Soda-Lime Glasses as Influenced by Grain Sizes of Raw Materials and Additions of Cullet. In: *Journal of the American Ceramic Society* 27 (1944), Nr. 8, S. 225–231
- [57] CABLE, M.: The Effect of Sand Grain Size on the Refining of Glass. In: *Glass Technology* 1 (1960), Nr. 4, S. 138–143
- [58] BOFFÉ, M. ; LETOCART, G.: The Influence of the Size of Raw Materials on the Rate of Melting of Glass. In: *Glass Technology* 3 (1962), Nr. 4, S. 117–123
- [59] SHECKLER, C. A. ; DINGER, D. R.: Effect of Particle Size Distribution on the Melting of Soda-Lime-Silica Glass. In: *Journal of the American Ceramic Society* 73 (1990), Nr. 1, S. 24–30
- [60] KRÖGER, C. ; CAMPANA-ROS, J.: Über die Geschwindigkeiten der zur Glasschmelze führenden Reaktionen: VI. Die Tonerdeumsetzung. In: *Glastechnische Berichte* 34 (1961), Nr. 8, S. 408–412
- [61] LÖFFLER, J.: Tonerdeeingführung in Glasschmelzen. In: *Glastechnische Berichte* 40 (1967), Nr. 7, S. 285
- [62] PRINZ, W.: Tonerdehydrat als Rohstoff für Gemengeschmelzen. In: *Glastechnische Berichte* 40 (1967), Nr. 7, S. 286
- [63] BAUERMEISTER, F. ; FRISCHAT, G. H. ; HENNICKE, H. W.: Auflösungsverhalten tonerdehaltiger Rohstoffe in der Glasschmelze. In: *Glastechnische Berichte* 50 (1977), Nr. 2, S. 35–44
- [64] FROLOW, P. ; FRISCHAT, G. H.: Influence of Different Al₂O₃-containing Batch Materials on Melting, Fining and Properties of Soda-lime-silica Glass. In: *Glastechnische Berichte* 6/7 (1993), Nr. 66, S. 143–150

- [65] MARTINSEN, W. E. ; MCGEE, T. D.: Effect of Water Content on Electrical Resistivity of Na₂O–SiO₂-Glasses. In: *Journal of the American Ceramic Society* 54 (1971), S. 175–176
- [66] MILNES, G. C. ; O.ISARD, J.: The Mechanism of Electrical Conduction in Lead Silicate Glasses and Its Dependence on Water Content. In: *Phy. Chem. Glasses* 3 (1962), S. 157–162
- [67] CORDARO, J. F. ; KELLY, J. E. ; TOMOZAW, M.: The Effect of Impurity OH on the Transport Properties of High Purity GeO₂ Glasses. In: *Phy. Chem. Glasses* 33 (1981), S. 90–93
- [68] LI, H. ; TOMOZAWA, M.: Effects of water in simulated borosilicate-based nuclear waste glasses on their properties. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 195 (1996), S. 188–198
- [69] DEUBENER, J. ; MÜLLER, R. ; BEHRENS, H. ; HEIDE, G.: Water and the Glass Transition Temperature of Silicate Melts. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 330 (2003), S. 268–273
- [70] DEUBENER, J. ; BEHRENS, H. ; MÜLLER, R. ; ZIETKA, S. ; REINSCH, S.: Kinetic Fragility of Hydrous Soda-Lime-Silica Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008), S. 4713–4718
- [71] GRIMM, M.: *Schüttgutmechanische Eigenschaften aufschmelzender Glasgemenge*, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, 2017
- [72] CONRADT, R.: Melting behavior of batches containing ground cullets. In: *Fundamentals of Glass Science and Technology* (1997), S. 290–296
- [73] POKORNÝ, R. ; PIERCE, D. A. ; HRMA, P.: Melting of glass batch: Model for multiple overlapping gas-evolving reactions. In: *Thermochimica Acta* 541 (2012), S. 8–14
- [74] HRMA, P.: Effect of heating rate on glass foaming: Transition to bulk foam. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009), S. 257–263
- [75] POKORNÝ, R. ; RICE, J. A. ; CRUM, J. V. ; SCHWEIGER, M. J. ; HRMA, P.: Kinetic model for quartz and spinel dissolution during melting of high-level-waste glass batches. In: *Journal of Nuclear Materials* 443 (2013), S. 230–235

- [76] POKORNY, R. ; KRUGER, A. A. ; HRMA, P.: Mathematical Modeling of Cold Cap: Effect of Bubbling on Melting Rate. In: *Ceramics – Silikáty* 58 (2014), S. 296–302
- [77] HRMA, P.: Aspects of Cold Cap Melting. In: *Proceedings of the 12th ESG Conference in Parma ESG*, 2014
- [78] DIXON, D. R. ; SCHWEIGER, M. J. ; RILEY, B. J. ; POKORNY, R. ; HRMA, P.: Temperature Distribution within a Cold Cap during Nuclear Waste Vitrification. In: *Environmental Science & Technology* 49 (2015), S. 8856–8863
- [79] KISSINGER, H. E.: Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. In: *Journal of Research of National Bureau of Standards* 57 (1956), S. 217–221
- [80] KISSINGER, H. E.: Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. In: *Analytical Chemistry* 39 (1957), S. 1702–1706
- [81] MATUSITA, K. ; SAKKA, S.: Kinetic study of crystallization of glass by differential thermal analysis—criterion on application of Kissinger plot. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 38 (1980), S. 741–746
- [82] DUBOIS, O.: *Charakterisierung des Einschmelzverhaltens von industriellen Glasgemengen*, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Dissertation, 2011
- [83] CHUN, J. ; PIERCE, D. A. ; POKORNÝ, R. ; HRMA, P.: Cold-cap reactions in vitrification of nuclear waste glass: Experiments and modeling. In: *Thermochimica Acta* 559 (2013), S. 32–39
- [84] ALTON, J. ; PLAISTED, T.J. ; HRMA, P.: Dissolution and growth of spinel crystals in a borosilicate glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 311 (2002), Nr. 1, S. 24–35
- [85] HRMA, P. ; BARTON, J. ; TOLT, T. L.: Interaction between Solid, Liquid and Gas during Glass Batch Melting. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 84 (1986), S. 370–380
- [86] IMAOKA, M. ; YAMAZAKI, T.: Studies of the glass-formation range of silica systems. Investigations on the glass forming range. In: *J. Ceram. Assoc. Jpn* 71 (1963), S. 1702–1706

- [87] BEZBORODOV, M. A. ; PYKH, E. S.: *Study of the system Na₂O–Al₂O₃–ZrO₂–SiO₂ in vitreous state (in Russian)*. 1959
- [88] PINNOW, D. A. ; UITERT, L. G. ; RICH, T. C. ; OSTERMAYER, F. W. ; GRODKIEWICZ, W. H.: Investigation of the soda aluminosilicate glass system for application to fiber optical waveguides. In: *Material Research Bulletin* 10 (1975), S. 133–146
- [89] OKRUSCH, M. ; MATTHES, S.: *Mineralogie: Eine Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde, 9. Auflage*. Springer Spektrum, 2013
- [90] ALPER, A. M.: *Phase Diagrams in Advanced Ceramics*. Academic Press, 1995
- [91] VRIES, R. C. ; ROTH, W. L.: Critical Evaluation of the Literature Data on Beta Alumina and Related Phases: I, Phase Equilibria and Characterization of Beta Alumina Phases. In: *Journal of the American Ceramic Society* 52 (1969), Nr. 7, S. 364–369
- [92] CHARTRAND, P. ; PELTON, A. D.: Modelling the Charge Compensation in Silica-Rich Na₂O–K₂O–Al₂O₃–SiO₂ Melts. In: *CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams and Thermochemistry* 23 (1999), S. 219–230
- [93] RIETVELD, H. M.: Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. In: *Acta Cryst.* 22 (1967), S. 151–152
- [94] RIETVELD, H. M.: A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. In: *J. Appl. Cryst.* 2 (1969), S. 65–71
- [95] YOUNG, R. A.: *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993
- [96] MALMROS, G. ; THOMAS, J. O.: Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data. In: *J. Appl. Cryst.* 10 (1977), S. 7–11
- [97] KIHARA, K.: An X-ray Study of the Temperature Dependence of the Quartz Structure. In: *European Journal of Mineralogy* 2 (1990), 03, Nr. 1, S. 63–78
- [98] WRIGHT, A.F. ; LEHMANN, M.S.: The Structure of Quartz at 25 and 590°C Determined by Neutron Diffraction. In: *Journal of Solid State Chemistry* 6 (1981), Nr. 3, S. 371–380

- [99] AALST, W. van ; HOLANDER, J. den ; PETERSE, W. J. A. M. ; WOLFF, P. M.: The modulated structure of γ - Na_2CO_3 in a harmonic approximation. In: *Acta Crystallographica Section B* 32 (1976), Nr. 1, S. 47–58
- [100] MASLEN, E. N. ; STRELTSOV, V. A. ; STRELTSOVA, N. R. ; ISHIZAWA, N. ; SATOW, Y.: Synchrotron X-ray Study of the Electron Density in α - Al_2O_3 . In: *Acta Crystallographica Section B* 49 (1993), Nr. 6, S. 973–980
- [101] ZHOU, R.-S. ; SNYDER, R. L.: Structures and Transformation Mechanisms of the η , γ and θ Transition Aluminas. In: *Acta Crystallographica Section B* 47 (1991), Nr. 5, S. 617–630
- [102] BOKHIMI, X. ; TOLEDO-ANTONIO, J. A. ; GUZMÁN-CASTILLO, M. L. ; HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F.: Relationship between Crystallite Size and Bond Lengths in Boehmite. In: *Journal of Solid State Chemistry* 159 (2001), Nr. 1, S. 32–40
- [103] SAALFELD, H. ; WEDDE, M.: Refinement of the Crystal Structure of Gibbsite, $\text{Al}(\text{OH})_3$ Locality: Langesundfjord, Norway. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 139 (1974), S. 129–135
- [104] WU, K. K. ; BROWN, I. D.: A Neutron Diffraction Study of $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Locality: synthetic. In: *Acta Crystallographica Section B* 31 (1975), S. 890–892
- [105] MCDONALD, W. S. ; CRUICKSHANK, D. W. J.: A Reinvestigation of the Structure of Sodium Metasilicate, Na_2SiO_3 . In: *Acta Crystallographica* 22 (1967), Nr. 1, S. 37–43
- [106] WITHERS, R. L. ; THOMPSON, J. G.: Modulation Wave Approach to the Structural Parameterization and Rietveld Refinement of low Carnegieite. In: *Acta Crystallographica Section B* 49 (1993), Nr. 4, S. 614–626
- [107] PLUTH, J. J. ; SMITH, J. V. ; FABER, J. J.: Crystal Structure of low Cristobalite at 10, 293 and 473 K: Variation of the Framework Geometry with Temperature. In: *J. Appl. Phys.* 57 (1985), S. 1045–1049
- [108] YAMAGUCHI, G. ; SUZUKI, K.: On the Structures of Alkali Polyaluminates. In: *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 41 (1968), Nr. 1, S. 93–99
- [109] FREYHARDT, C. C. ; WIEBCKE, M. ; FELSCHE, J.: The monoclinic and cubic phases of metaboric acid (precise redeterminations). In: *Acta Crystallographica, Section C* 56 (2000), S. 276–278

- [110] ZACHARIASEN, W. H.: The precise structure of orthoboric acid. In: *Acta Crystallographica* 7 (1954), S. 305–310
- [111] LUCK, R. L. ; WANG, G.: On the nature of tinalconite. In: *American Mineralogist* 87 (2002), S. 350–354
- [112] SNELLINGS, R. ; MACHIELS, L. ; MERTENS, G. ; ELSSEN, J.: Rietveld Refinement strategy for Quantitative Phase analysis of Partially AMorphous zeolitized tuffaceous rocks. In: *Geologica Belgica* 13 (2010), Nr. 3, S. 183–196
- [113] WESTPHAL, T.: *Quantitative Rietveld-Analyse von amorphen Materialien*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Dissertation, 2007
- [114] FIX, I.: *Anwendungen der quantitativen Röntgendiffraktometrie (QXRD) in der pharmazeutischen Analytik*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Dissertation, 2004
- [115] TORRE, A. G. De L. ; BRUQUE, S. ; ARANDA, M. A. G.: Rietveld Quantitative Amorphous Content Analysis. In: *J. Appl. Cryst.* 34 (2001), S. 196–202
- [116] ALLMANN, R.: *Röntgen-Pulver-Diffraktometrie*. Sven von Loga, 1994
- [117] MITTEMEIJER, E. J. ; WELZEL, U.: The “state of the art” of the diffraction analysis of crystallite size and lattice strain. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 223 (2008), S. 552–560
- [118] E. R. ANDREW, R. G. E. A. Bradbury B. A. Bradbury: Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation. In: *Nature* 183 (1959), S. 1802–1803
- [119] MERLINI, M. ; ARTIOLI, G. ; CERULLI, T. ; CELLA, F. ; BRAVO, A.: Tricalcium aluminate hydration in additivated systems. A crystallographic study by SR-XRPD. In: *Cement and Concrete Research* 38 (2008), S. 477–486
- [120] HESSE, C.: *Der Reaktionsverlauf der frühen Hydratation von Portlandzement in Relation zur Temperatur*, Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 2009
- [121] JOHNSON, W. A. ; MEHL, R. F.: Reaction Kinetics in processes of nucleation and growth. In: *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.* 135 (1939), S. 416–458

- [122] KOLMOGOROV, A. N.: Statistical theory of crystallization of metals. (in Russian). In: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Mat; Bull. Acad. Sci. USSR. Ser. Math* 1 (1937), S. 355–359
- [123] AVRAMI, M.: Kinetics of Phase Change. I. General Theory. In: *J. Chem. Phys.* 7 (1939), S. 1103–1112
- [124] AVRAMI, M.: Kinetics of Phase Change. II Transformation Time Relations for Random Distribution of Nuclei. In: *J. Chem. Phys.* 8 (1940), S. 212–224
- [125] AVRAMI, M.: Kinetics of Phase Change. III: Granulation, Phase Change and Microstructure. In: *J. Chem. Phys.* 9 (1941), S. 177–184
- [126] LEVENSPIEL, O.: *The Chemical Reactor Omnibook*. OSU Book Stores, Inc. Oregon, 2003
- [127] MANEKAR, M. ; ROY, S. B.: Nucleation and growth dynamics across the antiferromagnetic to ferromagnetic transition in $(Fe_{0.975}Ni_{0.025})_{50}Rh_{50}$: analogy with crystallization. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 20 (2008)
- [128] CHRISTMANN, A. ; DEUBENER, J. ; HOCHREIN, O. ; MONDESHKI, M.: Batch-to-Melt Conversion Kinetics in Sodium Aluminosilicate Batches Using Different Alumina Raw Materials. In: *International Journal of Applied Glass Science* (2016), S. n/a–n/a
- [129] KRÜGER, S. ; DEUBENER, J.: Heterogeneous surface nucleation of lithium disilicate glass: An isothermal {DSC} study. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 417–418 (2015), S. 45–51
- [130] GURR, G. E. ; MONTGOMERY, P.W. ; KNUTSON, C. D. ; GORRES, B. T.: The crystal structure of trigonal diboron trioxide. In: *Acta Crystallographica, Section B* 26 (1970), S. 906–915
- [131] MACKENZIE, K. J. D. ; SMITH, M. E.: *Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials*. Pergamon Materials Series, 2002
- [132] SLADE, R. C. T. ; SOUTHERN, J. C. ; THOMPSON, I. M.: ^{27}Al Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy Investigation of Thermal Transformation Sequences of Alumina Hydrates. In: *Journal of Materials Chemistry* 1 (1991), Nr. 4, S. 563–568
- [133] MACKENZIE, K. J. D. ; TEMUJIN, J. ; SMITH, M. E. ; ANGERER, P. ; KAMESHIMA, Y.: Effect of mechanochemical activation on the thermal reactions of boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. In: *Thermochimica Acta* 359 (2000), S. 87–94

- [134] MARTÍNEZ-DLCRUZ, L. ; PFEIFFER, H.: Microstructural Thermal Evolution of the Na_2CO_3 Phase Produced during a $\text{Na}_2\text{ZrO}_3\text{-CO}_2$ Chemisorption Process. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012), Nr. 17, S. 9675–9680
- [135] KIM, J. W. ; LEE, Y.-D. ; LEE, H.-G.: Decomposition of Na_2CO_3 by Interaction with SiO_2 in Mold Flux of Steel Continuous Casting. In: *ISIJ International* 41 (2001), Nr. 2, S. 116–123
- [136] SWAINSON, I. P. ; DOVE, M. T. ; HARRIS, M. J.: Neutron Powder Diffraction Study of the Ferroelastic Phase Transition and Lattice Melting in Sodium Carbonate, Na_2CO_3 . In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 7 (1995), Nr. 23, S. 4395–4417
- [137] BOUMAZA, A. ; DJELLOUL, A. ; GUERRAB, F.: Specific Signatures of α -alumina Powders Prepared by Calcination of Boehmite or Gibbsite. In: *Powder Technology* 201 (2010), S. 177—180
- [138] ZHU, B. ; FANG, B. ; LI, X.: Dehydration Reactions and Kinetic Parameters of Gibbsite. In: *Ceramics International* 36 (2010), S. 2493—2498
- [139] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H.: *Keramik*. Springer Verlag, Heidelberg Berlin, 2007
- [140] WILBURN, F. W. ; METCALFE, S. A. ; WARBURTON, R. S.: Differential thermal analysis, differential thermogravimetric analysis, and high temperature microscopy of reactions between the major components of sheet glass batch. In: *Glass Technology* 6 (1965), S. 107–114
- [141] KLAUE, B.: *Charakterisierung und Quantifizierung kristalliner Phasen in urbanen Aerosolen unter besonderer Berücksichtigung der Hygroskopizität sekundärer Ammoniumsalze*, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, Dissertation, 2001
- [142] LANGE, J.: *Rohstoffe der Glasindustrie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1993
- [143] SCHERRER, P.: Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. In: *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen* 26 (1918), S. 98–100
- [144] HASHIZUME, H. ; SHIMOMURA, S. ; YAMADA, H. ; FUJITA, T. ; NAKAZAWA, H. ; AKUTSU, O.: An X-ray diffraction system with controlled relative humidity and temperature. In: *Powder Diffraction* 11 (1996), S. 288–289

- [145] WATANABE, T. ; SATO, T.: Expansion Characteristics of Montmorillonite and Saponite under various relative Humidity. In: *Clay Science* 7 (1988), Nr. 3, S. 129–138
- [146] CABLE, M. ; MARTLEW, D.: Corrosion of silica by Na_2CO_3 – CaCO_3 melts. In: *Glastech. Ber.* 61 (1988), S. 31–35
- [147] VIDAL, A.: Erforschung und kinematographische Untersuchung der Primärreaktionen der Gemengebestandteile im Hochtemperaturmikroskop. In: *Glastech. Ber.* 8 (1963), S. 305–323
- [148] ENDO, S. ; AKAI, T. ; AKAHAMA, Y. ; WAKATSUKI, M. ; NAKAMURA, T. ; TOMII, Y. ; KOTO, K. ; ITO, Y. ; TOKONAMI, M.: High temperature X-ray study of single crystal stishovite synthesized with Li_2WO_4 as flux. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 13 (1986), S. 146–151
- [149] STÖFFLER, D. ; ARNDT, J.: Coesit und Stishovit : Höchstdruckmodifikationen des Siliciumdioxids. In: *Die Naturwissenschaften* 56 (1969), S. 100–109
- [150] KIM, S.-J. ; PONOU, S. ; FÄSSLER, T. F.: Cation Substitution Effects in the System $\text{Sr}_{2-x}\text{Ba}_x\text{Bi}_3$ ($0 > x < 1.3$): Structural Distortions Induced by Chemical Pressure. In: *J. Inorg. Chem.* 47 (2008), Nr. 9, S. 3594—3602
- [151] FREDRICKSON, D.C.: DFT-Chemical Pressure Analysis: Visualizing the Role of Atomic Size in Shaping the Structures of Inorganic Materials. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2012), S. 5991–5999
- [152] KRACEK, F. C.: The System Sodium Oxide - Silica. In: *Journal of Physical Chemistry* 34 (1930), Nr. 7, S. 1583–1598
- [153] GREIG, J. W. ; BARTH, T. F. W.: The system $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (nepheline, carnegieite)- $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ (albite). In: *Am. J. Sci* 35A (1938), S. 93–112
- [154] ZAMURS, A. ; DONTU, S. ; COOK, S.: High Value Borates for the Glass Industry: Dehydrated Borates. In: *Proceedings of the GlassTrend –DGG/HVG – NCNG Seminar GlassTrend –DGG/HVG – NCNG Seminar, 2012*

A. Anhang

A.1. Graphiken

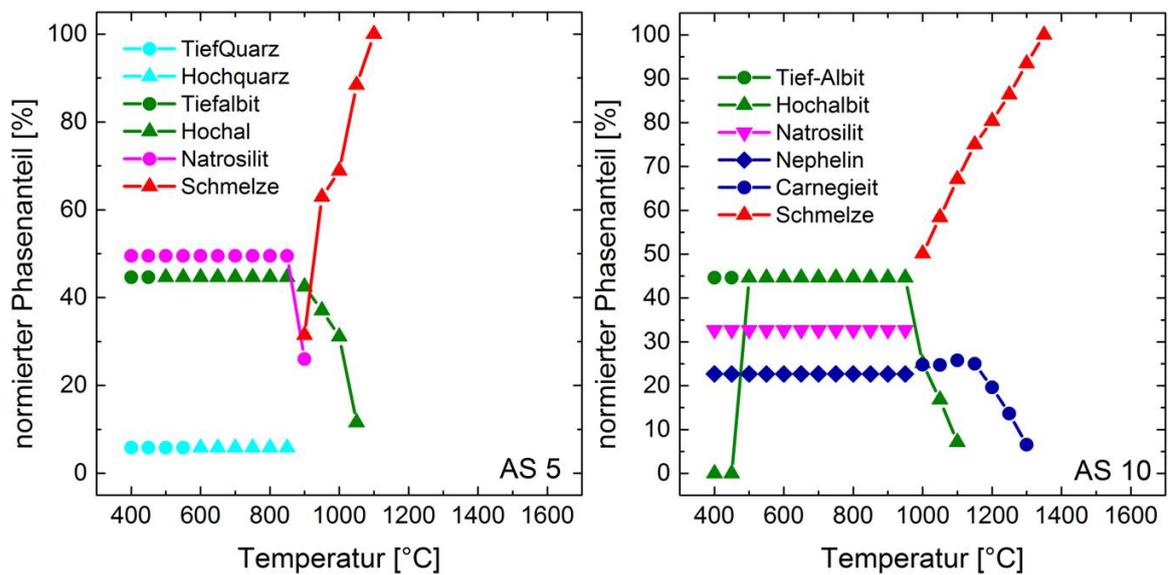


Abbildung A.1.: Übersicht über die berechneten thermodynamisch stabilen Phasen der Systeme AS 5 und AS 10.

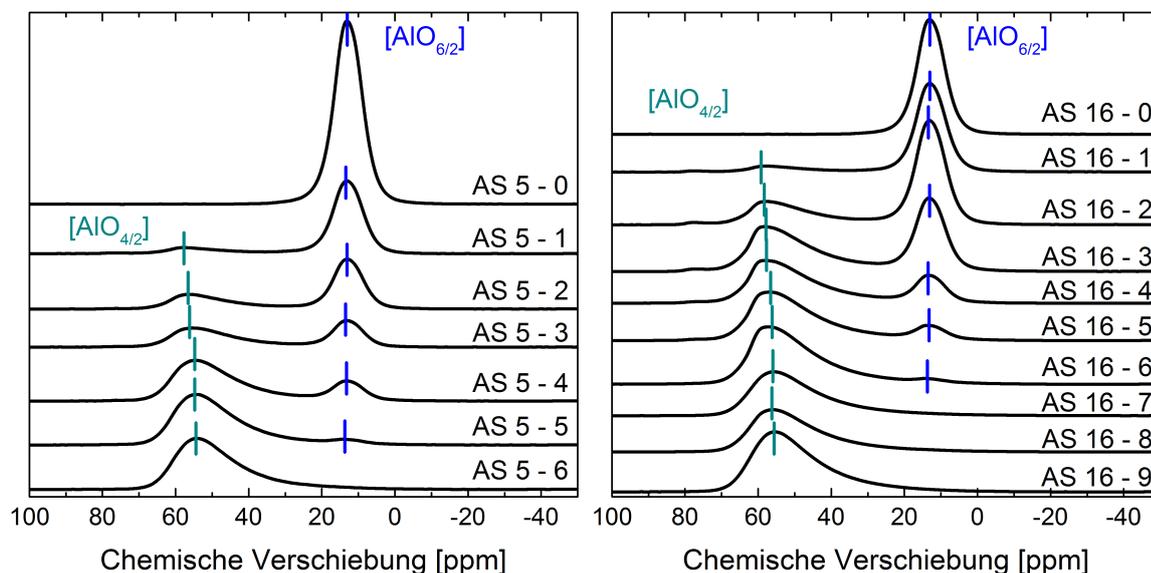


Abbildung A.2.: ²⁷Al NMR - MAS - Spektren der Systems AS 5 und AS 16 bei unterschiedlichen Zeiten im Ofen. AS 5 - 0 = unbehandeltes Gemenge, AS 5 - 6 bzw. AS 16 - 9 = Glas ohne röntgenographisch feststellbare kristalline Bestandteile

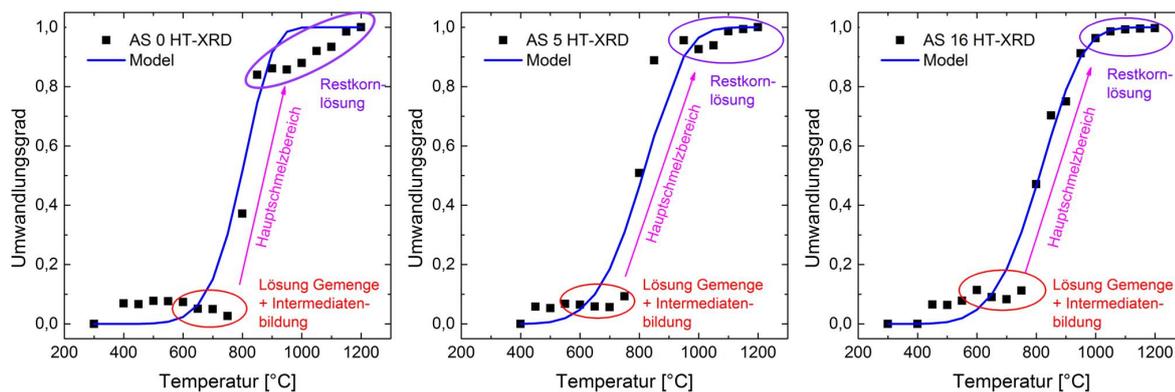


Abbildung A.3.: Avramimodell der Systeme AS 0 HT-XRD (links), AS 5 HT-XRD (mitte), AS 16 HT-XRD (rechts) mit den Bereichen Lösung und Bildung von Intermediaten, Hauptschmelzbereich und Restkornlösung

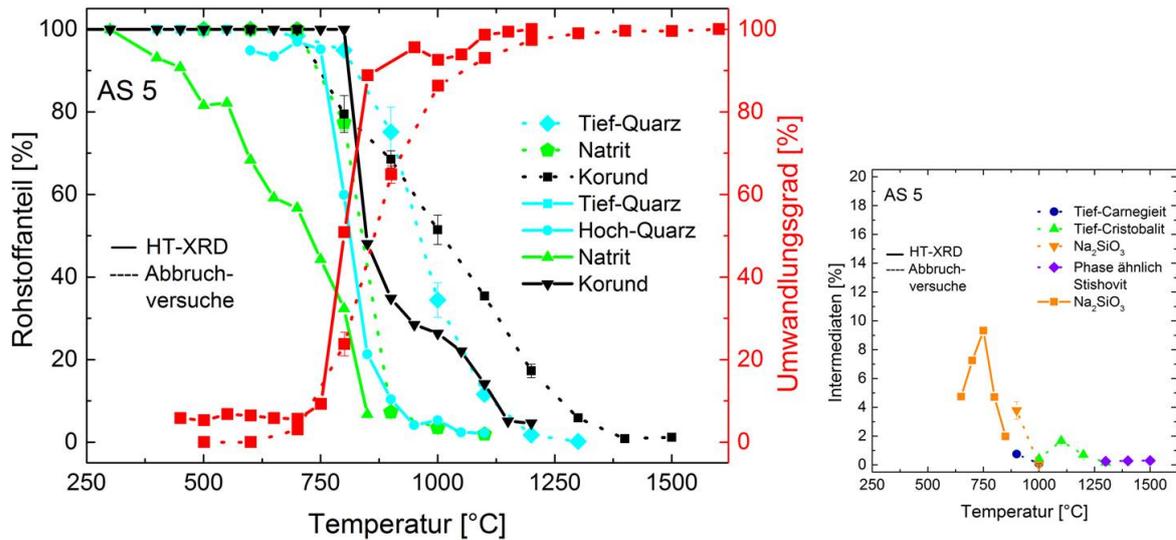


Abbildung A.4.: Vergleich der Ergebnisse aus den HT-XRD-Messungen (durchgezogene Linien) und Abbruchversuchen (gepunktete Linien) des Systems AS 5 bei einer Heizrate von 5 K/min: Entwicklung des Rohstoffanteils und des Umwandlungsgrades (links), während der Temperaturbehandlung gebildete intermediäre Phasen (rechts)

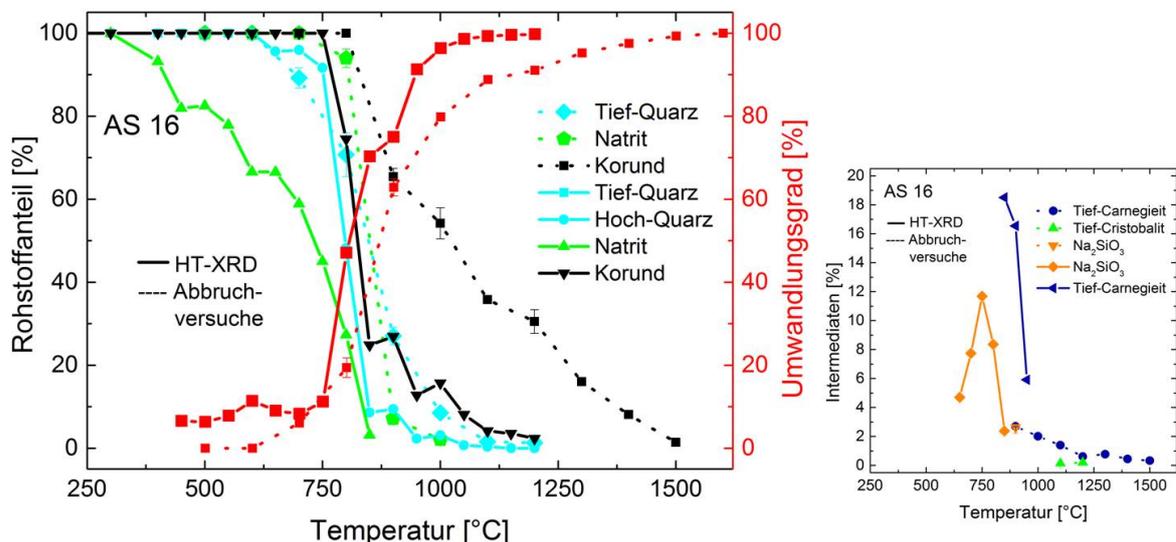


Abbildung A.5.: Vergleich der Ergebnisse aus den HT-XRD-Messungen (durchgezogene Linien) und Abbruchversuchen (gepunktete Linien) des Systems AS 16 bei einer Heizrate von 5 K/min: Entwicklung des Rohstoffanteils und des Umwandlungsgrades (links), während der Temperaturbehandlung gebildete intermediäre Phasen (rechts)

A.2. Tabellen

System	Heizrte [°C]	Heizrte [K]	PeakT [K]	$\ln \frac{\beta}{T_m^2}$	$\frac{1}{T_m}$
AS 5	5	0,083	1250	-16,76	0,000799904
AS 5	8	0,133	1294	-16,35	0,000772708
AS 5	10	0,167	1324	-16,17	0,000755201
AS 5	20	0,333	1412	-15,60	0,00070814
AS 10	5	0,083	1322	-16,86	0,000756344
AS 10	8	0,133	1336	-16,41	0,000748419
AS 10	10	0,167	1349	-16,2	0,000741207
AS 10	20	0,333	1418	-15,6	0,000705144
AS 16	5	0,083	1397	-16,97	0,000715743
AS 16	8	0,133	1439	-16,56	0,000694855
AS 16	10	0,167	1445	-16,37	0,00069197
AS 16	20	0,333	1513	-15,7	0,000660873

Tabelle A.1.: Übersicht über die Werte zur Berechnung der Aktivierungsenergie mit der Kissinger-Methode

System	n	k_f
AS 0	6,7	$6 \cdot 10^{-19}$
AS 5	5,01	$2 \cdot 10^{-14}$
AS 10	5,50	$7 \cdot 10^{-16}$
AS 16	5,00	$2 \cdot 10^{-14}$

Tabelle A.2.: JMAK-Parameter n_f und k_f S aus den HT-XRD-Untersuchungen

Nr.	Beschreibung	Temperatur
1	Entwässerungsreaktion	-
2	Beginn Sodareaktion	753 °C ± 16 K
3	Soda vollständig verflüssigt	831 ± 7 K
4	Beginn der Quarzlösung	882 ± 20 K
5	Quarz vollständig in Schmelze gelöst	992 ± 3 K
6	Beginn Benetzung des Al ₂ O ₃ -Rohstoffes	1005 °C ± 7 K
7	Tropfbildung um Al ₂ O ₃ -Rohstoffes	1115 °C ± 43 K
8	Al ₂ O ₃ -Rohstoff gelöst	1550 °C

Tabelle A.3.: Beschreibung der während des Aufheizprozesses statt findenden Reaktionen bei den Untersuchungen des Benetzungsverhaltens

A.3. Abkürzungsverzeichnis

AS	Alumosilicat
BFT	Batch-free-time (Zeit bis Gemenge aufgeschmolzen)
BT	Böhmit
Carn	Carnegieit
Dia	Diaoyudaoit
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
DTA	Differenzthermoanalyse
EGA	Emissionsgasanalyse
FWHM	Halbwertsbreite
HLW	high level waste glass
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgenbeugung
HQ	Hochquarz
iAK	instanter Avrami-Koeffizienten
ICDD	The International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
liq	liquidus
JMAK	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow
K	Korund
Nasi	Natrosilit
Neph	Nephelin
NT	Natrit
NMR	Kernmagnetische Resonanz
NMR-MAS	Festkörper-Kernmagnetische Resonanzspektroskopie
NMS	Natriummetasilikat
ppm	parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SP	stishovitähnliche Phase
STA	simultane Thermoanalyse
Tinc	Tincalconit
TC	(Tief)-Carnegieit
TCr	(Tief)-Cristobalit
TG	Thermogravimetrie
TQ	(Tief)-Quarz
XRD	Röntgenbeugung

A.4. Symbolverzeichnis

A	Vorfaktor [73, 83]	-
A_{t0}	amorpher Anteil des Gemenges	-
A_{tx}	amorpher Anteil der getemperten Probe	-
B	Quotient aus A und R [73, 83]	K
B_m	Untergrundvariable [95]	-
β	Heizrate [79, 80]	K/min
B_L	temperaturabhängiger Koeffizient [75]	-
c_{max}	Gesamtanteil an Phase [75]	-
c_s	Konzentration [84, 85, 75]	-
c_{s0}	Konzentration zum Reaktionsstart [84, 85]	-
d	Distanz zw. Gemengeoberfläche & Messpunkt [78]	m
$D50$	mittlere Partikelgröße	μm
E_A	Aktivierungsenergie	J/mol
F_k	Strukturfaktor [95]	-
H_{GK}	Reflexformvariable [96]	-
H_{LK}	Reflexformvariable [96]	-
k	Ratenkonstante in JMAK-Modell [121, 122, 123, 124, 125]	-
k_B	Bragg-Reflex [95]	-
k_d	Ratenkonstante aus diagnostischem Plot [126]	-
K_g	Kristallitgröße	nm
k_H	Ratenkonstante [84, 85]	-
K_I	Kornindex	$1/g$
L_k	Lorentz-Polarisations-Faktor	-
liq	liquidus	-
m_k	Flächenhäufigkeit [95]	-
n	Exponent in JMAK-Modell [121, 122, 123, 124, 125]	-
n_d	Exponent aus diagnostischem Plot [126]	-
n	n-te Ordnung [73, 83]	-
ω	amorpher Anteil	-
ω_b	berechneter amorpher Anteil	-
ω_g	gemessener amorpher Anteil	-
ω_i	Wichtungsfaktor [95]	-
2θ	Position im Diffraktogramm	$^\circ$

A. Anhang

r	Reaktionsrate	$1/K$
R	Gaskonstante	$J/molK$
R_s	berechneter Massenanteil des Standards [115]	-
S	least square - Methode [95]	-
s	Skalierungsfaktor [95]	-
S_a	erste Schmelzbildung	$^{\circ}C$
S_F	Scherrer-Formfaktor	-
S_m	Spezifische Oberfläche	m^2/g
S_v	vollständige Schmelzbildung	$^{\circ}C$
t	Zeit	min
T	Temperatur	$^{\circ}C$
T_0	Starttemperatur	$^{\circ}C$
T_h	Temperatur hinten im Ofen	$^{\circ}C$
T_L	Liquidustemperatur	$^{\circ}C$
T_v	Temperatur vorne im Ofen	$^{\circ}C$
T_G	Glasübergangstemperatur	$^{\circ}C$
T_R	Reaktionstemperatur	K
U	Umwandlungsgrad	%
U	Profilvariable [96]	-
V	Profilvariable [96]	-
W	Profilvariable [96]	-
x	gelöste Fraktion [73, 83]	%
W_s	eingewogener Massenanteil des Standards [115]	%
y_{ib}	Untergrundintensität [95]	-
y_{ic}	berechnete Intensität am Ort i [95]	-
y_{io}	gemessene Intensität am Ort i [95]	-

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel benutzt habe. Alle der Literatur entnommenen Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Erfurt, Januar 2018

Danksagung

Prof. Dr.-Ing. Joachim Deubener danke ich ganz besonders für die Übernahme meiner Betreuung, den vielen anregenden Diskussionen und der herzlichen Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe. Bei Herrn Prof. Dr. Reinhard Conradt möchte ich mich ebenfalls für die Unterstützung während der Arbeit und für die Übernahme des Ko-Referates bedanken. Herrn Dr. Oliver Hochrein, meinem Betreuer von Industrieseite aus, sei ganz besonders gedankt, da er mir als Büronachbar stets mit Rat und Tat zur Seite stand.

Der SCHOTT AG sei für die Finanzierung und die Bereitstellung diverser Gerätschaften, die für die Erstellung dieser Arbeit notwendig waren, gedankt. Meiner ehemaligen Abteilung RDP-M danke für das ausgelassene Arbeitsklima, insbesondere den direkt in meine Forschungstätigkeiten involvierten Kollegen Olly, Bernd, Uwe, Sonja, Micha, Peter, Ina M., Simone, Anna und Ulf D.

Ganz besonders möchte ich mich bei den Mitarbeitern des Schmelzlabors in Form von Gordi, Gunther, Steffi, Thomas, Daniel, Moni, Dennis, Igor, den Stefans, Christoph, Marcel sowie bei Markus und Silke von TSA-P für Eure großartige Unterstützung bedanken: Ohne Eure Hilfestellungen und aufbauenden Worte gäbe es diese Arbeit nicht.

Christian und Detlef von RDS, sowie Ralph von TSA-P bin ich ebenfalls zu großem Dank für die immer von mir geschätzten fachlichen Diskussionen verpflichtet.

Bei dem Lehrstuhl für Glas an der TU Clausthal möchte ich mich für die tolle Zusammenarbeit bedanken. Im Besonderen sei Ruth Bruns für alles sowie Thomas Peter und Christian Rust für die Messungen gedankt.

Mihail Mondeshki vom Institut für Anorganische und Analytische Chemie, der Universität Mainz möchte ich ganz herzlich für die messtechnische Unterstützung danken.

Dem Lehrstuhl für Glas und keramische Verbundwerkstoffe (Glas) am GHI in Aachen danke ich für die herzliche Aufnahme während meiner Besuche.

Matthias, meiner Familie (Bernd, Ingrid, Lena, Karla, Lore, Hans), sowie Sabrina danke ich, dass es Euch gibt und für die unermessliche Unterstützung. Für die unheimlich große Freude mit Euch die letzten drei Jahre zu verbringen, danke ich Belmer, Juli, Olly, Franzi, Schwallo, Peter, Gordi, Vera, Lenka, Moritz und VaniLa. Aus meinem neuen Leben im fernen Osten sind mir ganz besonders Enrico, Michael und Katha ans Herz gewachsen. Ein einziges himmlisch, fulminantes Fest!

Name, Vorname Christmann, Anja

Datum: 12.02.18

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die bei der Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften der Technischen Universität Clausthal eingereichte Dissertation selbständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben habe.

Unterschrift

Batch-to-Melt Conversion Kinetics in Sodium Aluminosilicate Batches Using Different Alumina Raw Materials

Anja I. Christmann and Joachim Deubener^{*,†}

Institute of Non-Metallic Materials, Clausthal University of Technology, Clausthal-Zellerfeld 38678, Germany

Oliver Hochrein

Corp. Res. & Dev, SCHOTT AG, Mainz 55122, Germany

Mihail Mondeshki

Institute of Inorganic and Analytical Chemistry, Johannes Gutenberg University, Mainz 55099, Germany

The batch-to-melt conversion in batches of sand, soda ash and corundum (C), alumina spinel (A), boehmite (B), or gibbsite (G) as Al₂O₃ carrier are studied using thermal analysis, X-ray diffraction, and ²⁷Al nuclear magnetic resonance spectroscopy. Laboratory-scaled batches are either heated continuously or quenched from 1600°C in a series of increasing dwell times. The results show that the conversion from the raw materials to the fresh melt proceeds in two kinetic stages. During the first stage (3–5 min), fast conversion of nearly 95% by mass occurs and the conversion coefficient increases in the order G < C ≈ A < B. The second stage is controlled by the slow dissolution of intermediate crystal phases, such as cristobalite, carnegieite, sodium metasilicate, and diaoyudaoite, which leads to an increase in the total batch-to-melt turnover time of up to 10 min. No direct correlation between the kinetic parameters characterizing the first stage and the fraction and dissolution speed of intermediate crystals of the second stage could be established.

Introduction

Thermochemical reactions and glass formation during rapid heating of glass batches are gaining increasing

importance in glass engineering and fundamental research as the batch process requires 70–80% of the total energy consumption in glass manufacturing.^{1,2} Energy consumption can be influenced by batch reactions under nonequilibrium conditions of the solid raw materials toward the stable melt above liquidus temperature. This must be understood to derive optimized

^{*}Members, The American Ceramic Society.

[†]joachim.deubener@tu-clausthal.de

© 2016 The American Ceramic Society and Wiley Periodicals, Inc

process parameter and raw material selections. In particular, the sequence of reactions during batch heating has been intensively studied in the soda lime–silica and soda–borosilicate systems using thermal analysis of first-order transitions including weight loss and gas species determination,^{3–6} X-ray diffraction (XRD),^{7,8} ²³Na, ²⁹Si, and ¹³C magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) spectroscopy,⁹ heating microscopy,¹⁰ and conductivity measurements,^{11,12} while the observation of the batch-free time (BFT) provided direct access to the overall kinetics.¹³ Based on chemical potentials, thermal gradients and the heterogeneity of the system mathematical models were derived to describe the local batch-to-melt conversion inside the batch blanket.¹⁴

With respect to the Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ (NAS) system, which acts as a basic model to aluminosilicate glass manufacturing (used raw materials: soda ash, alumina, and low quartz), a lack of experimental data and theoretical framework is evident. Recently, Pierce *et al.*¹⁵ studied the effect of different alumina carriers in the context of nuclear waste vitrification. They found that for the target alkali-poor aluminoborosilicate composition, the use of gibbsite γ -Al(OH)₃ or boehmite AlO(OH) as an alumina source produced substantially less foaming than a batch with corundum α -Al₂O₃. The delayed dissolution of corundum associated with low viscous, Al-poor melts, and early pore closure was considered as an origin of the intensive foaming and slow batch-to-melt conversion kinetics.¹⁵ On the other hand, the faster melting of the batch with boehmite as compared to that with gibbsite (both without foaming) remained unexplained.^{15,16}

The present study aims at combining data from differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry, X-ray diffraction (XRD), and ²⁷Al magic-angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS-NMR) of a series of quenched batches (laboratory size) with sodium-rich aluminosilicate compositions using corundum, alumina spinel, boehmite, and gibbsite as Al₂O₃ sources to reveal differences in the development of the crystal phases and the melting path under conditions far from equilibrium and closer to those found in industrial settings. To bypass the foaming issue when dealing with quenched batches, samples were fining agent free and milled before studying their microstructure. We show that the batch-to-melt conversion kinetics can be divided into two stages. In the first stage, reactions of the raw materials lead to fast conversion, while in the

second stage, relatively slow dissolution of intermediate crystal phases, such as carnegieite, extend the total batch-to-melt time.

Experimental

Batch Preparation and Thermal Treatment

Four different glass batches were prepared using low quartz (SiO₂, D_{50} = 35 μ m, SiO₂ = 99.9%), soda ash (Na₂CO₃, D_{50} = 300 μ m, Na₂O = 58.3%), and either corundum (α -Al₂O₃, D_{50} = 25 μ m, Al₂O₃ = 99.9%, specific surface = 4.5 m²/g), alumina spinel (γ -Al₂O₃, D_{50} = 85 μ m, Al₂O₃ = 99.5%, specific surface = 72 m²/g), boehmite (γ -AlO(OH), D_{50} = 20 μ m, Al₂O₃ = 77.3%, specific surface = 150 m²/g), or gibbsite (γ -Al(OH)₃, D_{50} = 50 μ m, Al₂O₃ = 75.0%, specific surface = 0.5 m²/g) as an alumina source for a nominal composition of 22.4 Na₂O, 10.7 Al₂O₃, 66.9 SiO₂ (mol%). All raw materials were provided by Schott AG. The raw materials were weighed to form 1100 g batches without adding water and subsequently, to minimize batch variations, homogenized in a tumble mixer for 15 min. Each batch was divided into eleven 100-g portions and ten portions were fed into a 200-mL Pt/Ir crucible and placed in a preheated resistivity furnace at 1600°C. The temporal evolution of the temperature inside the glass batch was measured using three S-type thermocouples, which were located at the center, close to the wall, and at halfway between center and wall of the crucible (Fig. 1). After 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, and 10 min, the crucible was removed from the hot furnace and quenched in a bucket (20 L) of water for a minimum of 5 min (the untreated eleventh batch portion was nominally counted as 0 min). The pretreated batches were named accordingly C0–C10, A0–A10, B0–B10, and G0–G10 for using corundum (C), alumina (A), boehmite (B), and gibbsite (G) in the batch, respectively, while the number indicates the dwell time in minutes. Subsequently, the batch was thoroughly scraped out of the crucible and milled (tungsten carbide planetary ball mill) to equilibrate differences in the spatial batch-to-melt conversion based on the large temperature gradient (Fig. 1). We note that milling rejects the gaseous fractions (pores, bubbles) from the total batch volume. X-ray fluorescence analysis of the pretreated batch C10 was 22.7 ± 0.3 Na₂O, 10.8 ± 0.3 Al₂O₃, 66.5 ± 0.3 SiO₂ (mol%), which showed that evaporation of light

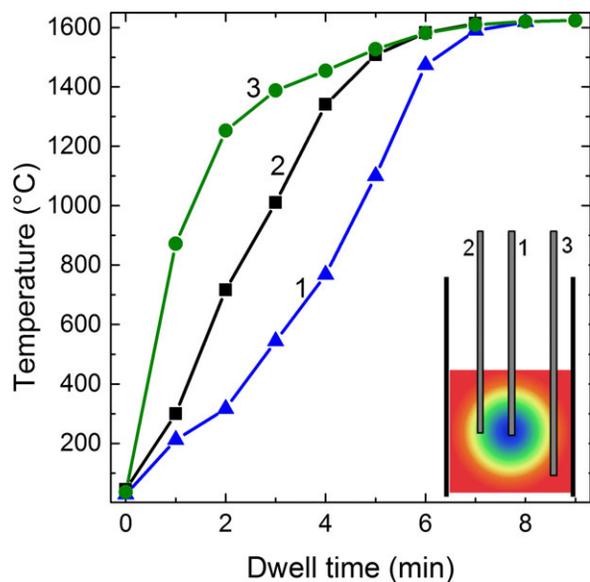


Fig. 1. Temporal evolution of the batch temperature inside a Pt/Ir crucible (100 g batch) at three positions: (1) center, (2) halfway from center to wall, and (3) close to wall (see insert for schematic representation of the spatial temperature gradient) after placing into a preheated (1600°C) resistivity furnace. Lines connecting the data points are intended as visual guides.

elements (sodium) was negligible. The milled batches ($D_{50} = 25 \mu\text{m}$) were used in the XRD, NMR, and STA experiments.

Thermal Analysis

The weight loss and calorimetric events of milled C0, A0, B0, and G0 batches (each ~100 mg) were recorded using a simultaneous thermal analyzer (Netzsch STA 409 PC/PG, Selb, Germany) and a heating rate of 5 K/min up to 1450°C in a Pt/3Ir crucible under air atmosphere. The evolved gases were analyzed using Netzsch QMS 403 C Aëolus, Selb, Germany).

X-ray Diffraction

X-ray diffraction patterns of each pretreated and milled batch was collected using a XRD system (Panalytical X'Pert Pro Diffractometer, Almelo, the Netherlands) in $\theta/2\theta$ geometry using Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation (45 kV 40 mA source). A PIXel RTMS detector was used in scanning mode. XRD patterns were recorded from 5 to 80° 2θ with a step size of 0.003° 2θ and a counting time of 49.47 s, which led

to a total measuring time of 80 min. Rietveld refinement was performed using X'Pert High Score Plus software (Panalytical, Almelo, The Netherlands) and ICDD and COD patterns. For the quantitative determination of the amorphous fraction, 20 wt% CaF_2 (MERCK <97.0%, CAS: 7789-75-5) was added as standard material with a known amorphous content of 11.8 wt% to the sample. This method relates the overall amorphous mass fraction ω to the small overestimation of an internal crystalline standard in the Rietveld refinement. The amorphous mass fraction ω is then calculated by¹⁷:

$$\omega = \frac{1 - W_S/R_S}{1 - W_S} \quad (1)$$

where W_S is the weighted mass fraction of the internal standard and R_S is the Rietveld analyzed mass fraction of the internal standard.

Nuclear Magnetic Resonance

The near range structure of aluminum was observed employing ^{27}Al MAS-NMR spectroscopy. MAS spectra for ^{27}Al were collected with a Bruker Avance DRX 400 NMR spectrometer (9.4 T) at 400 MHz using a commercial 3-channel 4-mm probe head at 10 kHz magic-angle spinning (MAS). Frequencies were referenced to AlCl_3 (0 ppm). To facilitate full relaxation, the ^{27}Al NMR spectra were acquired with short radiofrequency $\pi/12$ pulses and a recycle delay of 1 s averaging 3 k transients. The spectra were processed without additional broadening and referenced to external aqueous AlCl_3 at 0 ppm. The plots were integrated with Mestrelab Research MNova NMR in manual mode without subtracting the background.

Results

Batch Reactions for Continuous Heating

Figure 2 shows the calorimetric events and the mass loss during heating of the milled batches C0, A0, B0, and G0 at 5 K/min. The endothermic peaks and shoulders (marked by I–VII in Fig. 2) are assigned to dehydration, decomposition, and dissolution reactions. In particular, the endotherm I (80–130°C), which is present for all four batches, is assigned to the release of surface water and surface CO_2 . This is confirmed by

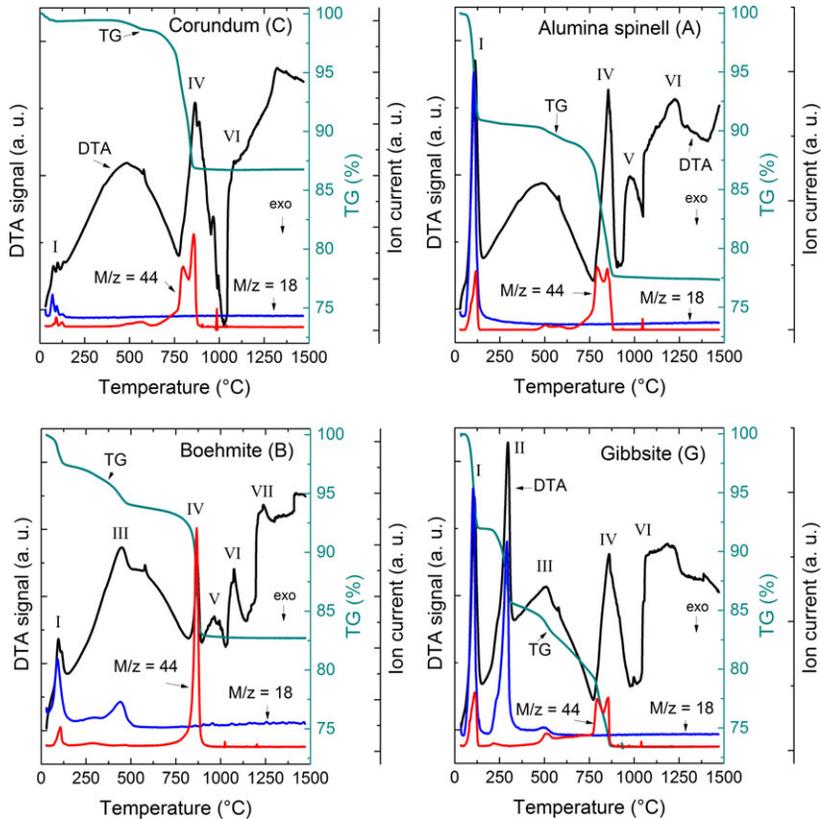


Fig. 2. Differential thermal analysis signal (black line), relative mass (green line), and ion current (blue for $M/z = 18$, red for $M/z = 44$) as a function of temperature for heating the untreated batches G0, B0, A0, C0 in the STA at 5 K/min. Roman numbers I–VII indicate endothermic reactions as described in the text.

the ion current signal $M/z = 18$ and $M/z = 44$. The endotherm II ($\approx 300^\circ\text{C}$), which appears only for the G0 batch, characterizes the gibbsite-to-boehmite transformation and is accompanied by further water release ($M/z = 18$).^{18,19} The conversion of boehmite to $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ¹⁹ or to amorphous alumina spinel¹⁸ is believed to cause the broad endotherm III ($450\text{--}510^\circ\text{C}$) in the G0 and B0 batches and the signal $M/z = 18$ in the mass spectrometer. In contrast, the endotherm IV ($850\text{--}870^\circ\text{C}$) is relatively sharp and occurs for each batch. This peak is assigned to the soda ash decomposition reaction (incongruent melting), with a CO_2 gas release as proved by the $M/z = 44$ peak.²⁰ For higher temperatures, melt formation is assumed and the dissolution of residual sand and Al_2O_3 carrier is believed to cause up to three endothermic signals. The first signal is found at around 900°C for the A0 and B0 batches (V), while for all batches (with exception of B0), a pronounced shoulder at ca. 1050°C (VI) can be observed

in Fig. 2. Additionally, for the B0 batch an endothermic shoulder appears at approximately 1200°C (VII).

The thermogravimetric signals of Fig. 2 show that the mass loss of the dehydration reaction I for G0 and A0 batches is relatively large (8–9%), while for the batches B0 and C0, the release of surface water is less pronounced (1–3%). Transformations of gibbsite to boehmite (II) and boehmite to amorphous or $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (III) are coupled with further dehydration leading to 5–10% mass loss for G0 and B0 batches, respectively. At higher temperatures, the soda ash–sand reaction (IV) causes additional mass loss due to CO_2/CO gas release, which is found to increase in the order $\text{G0} < \text{B0} < \text{A0} < \text{C0}$. The total mass loss is 13, 23, 17, and 27% for C0, A0, B0, and G0 batches, respectively. These values are found to be in close agreement with the theoretical values calculated from the crystal water and carbon dioxide content of the raw materials if the

mass of the surface water (endotherm I) is subtracted from the measured values.

Resistance Time of Raw Materials and Formation of Intermediate Crystal Phases

Figure 3 shows the diffraction pattern of the batches C0–C10, A0–A10, B0–B10, and G0–G10. The initial raw materials are present in the batches up to C6, A4, B4, and G6 for natrite (soda ash) and up to C6, A5, B4, and G6 for low quartz. The Al_2O_3 carriers were detected until C7, A7, B3, and G4 for corundum, alumina spinel, boehmite, and gibbsite. We note that in batches C1–5, B1–3, and G2–4, water-bearing soda ash (= thermonatrite: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) was detected. The hydration of soda ash was treated as a quench-relict as the contact to water vapor during quenching into the water bath cannot be ruled out (a submerge of the cru-

cible was prevented). In contrast to the hydration of soda ash and the dehydration of the Al_2O_3 raw materials, the formation of intermediate phases, sodium metasilicate (Na_2SiO_3 , SMS), low carnegieite (NaAlSiO_4 , LC), diaoyudaoite ($\text{Na}_2\text{Al}_{22}\text{O}_{33}$, formerly known as β -alumina: BA), and low cristobalite (LCr), resulted from the thermochemical reactions of the batch components. SMS was detected in the batches C1–C5, A1–A3, B1–B3, and G1–G5. Low carnegieite was observed in the samples C2–C7, A2–A8, B1–B4, and G2–G7. Low cristobalite was discovered in C1–C7, A1–A6, B1–B9 as well as in G1–G5. Diaoyudaoite was only detected in the batches A1–A6, B2–B3, and G2–G5. Figure 3 shows that extended dwelling leads to an increase in the melt fraction, while the overall peak height of the crystalline phases decreases continuously. For a dwell time of 8–10 min, that is for the batches C8–C10, A9–A10, B10, and G8–G10, peaks are absent

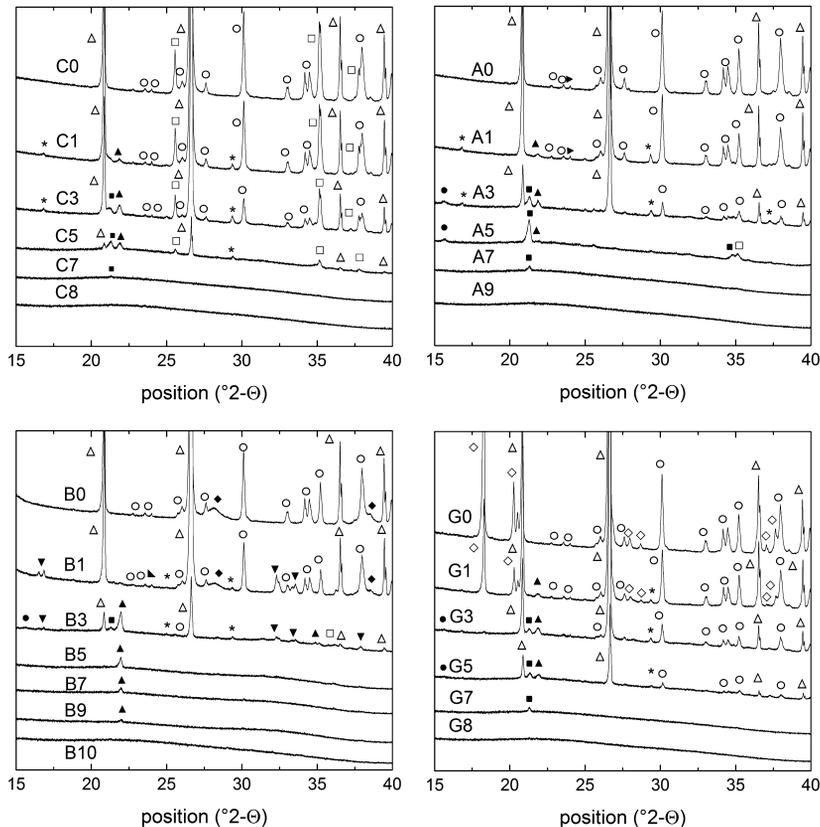


Fig. 3. Selected X-ray pattern of the treated batches using corundum (C), alumina spinel (A), boehmite (B), and gibbsite (G). A stacked presentation of the XRD pattern is used to increase visibility. Indexed phases are low quartz: Δ ; natrite: O ; thermonatrite: ∇ ; corundum: \square ; alumina spinel: \blacktriangleright ; boehmite: \blacklozenge ; gibbsite: \blacklozenge ; low cristobalite: \blacktriangle ; low carnegieite: \blacksquare ; sodium metasilicate: $*$; diaoyudaoite: \bullet .

in the diffraction pattern. We note that this excludes small mass fractions of crystals, which are beyond the lower detection limit of the used diffractometer.

The mass fractions of the intermediate crystal phases are shown in Fig. 4, while the resistance of the raw materials parameterized as the batch-to-melt (BTM) turnover time is compared in Fig. 5. Further, the analyses reveal that each untreated batch consists of a certain initial amorphous fraction (Table I) which is due to the partially amorphous nature of the used soda ash, SiO₂ powder, alumina spinel, and the boehmite. The increase in the amorphous content with dwell time is compiled in Table I.

²⁷Al MAS-NMR Spectra and Peak Assignment

Figure 6 shows selected ²⁷Al MAS-NMR spectra of C, A, B, and G batch series. The C0, B0, and G0 batches show a single peak spectrum with a maximum

in the range of 7 to 15 ppm, which is assigned to a six-fold coordinated aluminum (^{VI}Al).^{21,22} On the other hand, the A0 batch has a second peak at around 63 ppm, which reflects a fourfold coordination of aluminum (^{IV}Al) to oxygen.²³ The preheated corundum batches show four- and sixfold coordinated aluminum for C1–C5, while for the alumina spinel, boehmite, and gibbsite batches, both Al coordinations are visible in Fig. 6 for A0–A6, B1–B5, and G1–G6. With increasing dwell time, the relative proportion of the AlO₄ resonance increased at the expense of the octahedral Al sites. The samples A8, C7, C8, B8, B10, and G8 exhibits exclusively fourfold coordination of aluminum with oxygen with a maximum in the resonance in the range of 54 to 57 ppm. This resonance is broadened by second-order quadrupolar interaction and the line shape, with a long tail to lower frequency, which is typical for [^{IV}Al] in different Q⁴(nSi) species and expected in aluminosilicate glasses of depolymerized

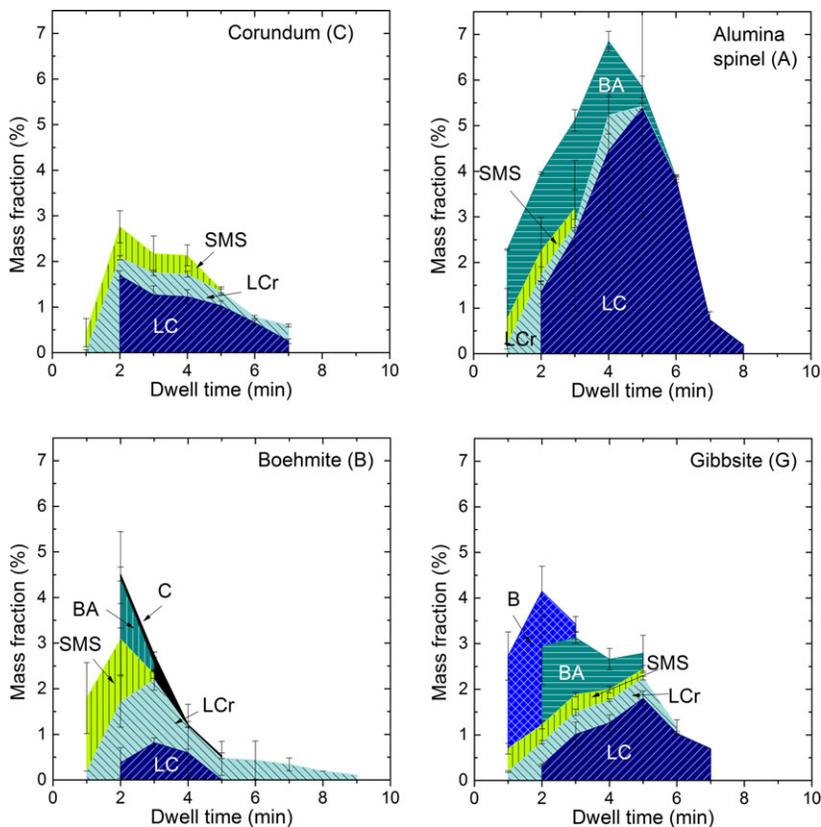


Fig. 4. Cumulative mass fraction of the intermediate phases: sodium metasilicate (SMS), low cristobalite (LCr), low carnegieite (LC), diaoyudaoite (BA), boehmite (Bo), and corundum (C) for batches C0–C10, A0–A10, B0–B10, and G0–G10.

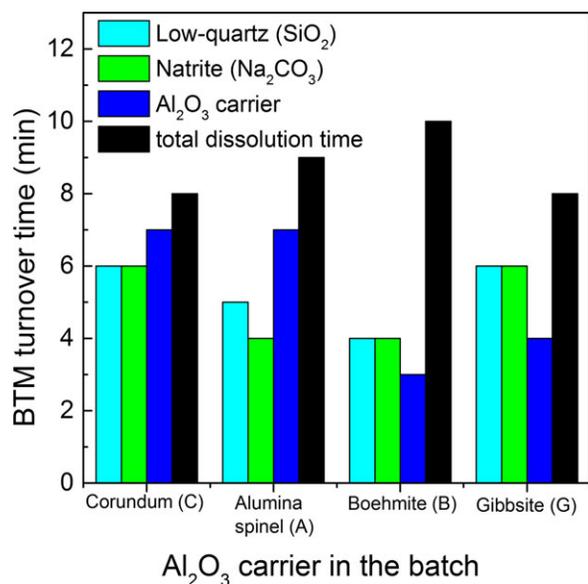


Fig. 5. Batch-to-melt (BTM) turnover time of low quartz, soda ash, and Al₂O₃ carrier, that is, corundum (C), alumina spinel (A), boehmite (B), and gibbsite (G).

peralkaline²³ and charge-balanced meta-aluminous²⁴ compositions. Additional minor resonance of ^[IV]Al of low carnegieite at 58.9–57.4 ppm²⁵ is to be expected. No ^[V]Al is detected in the preheated batches at 9.4 T. The fraction of fourfold coordinated aluminum N_4 is compiled in Table I.

Discussion

To shed light on the conversion kinetics, the thermal events of the relevant batch reactions will be analyzed first. Inspection of Fig. 2 shows that the endotherms I–III are assigned to solid-state reactions, while the endothermic events V–VII require the presence of a sodium silicate melt. It is assumed that besides the soda ash decomposition ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2$), also the sodium metasilicate formation ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$) contributes to peak IV as small amounts of sodium metasilicate are found in the quenched batches (Fig. 4), which is in agreement with reports of Hong and Speyer⁴ on low sodium (di/meta)silicate fractions between 760 and 825°C. If one relates peak IV (soda ash decomposition) also to the formation of the first melt, then this reaction would be independent of the nature of the Al₂O₃ raw material as the peak is constant at around 850°C, indicating that the silicate melt is initially free of alumina. In addition, peak IV of G0 and C0 batches is found to be broader and with a long tail toward higher temperatures as compared to B0 and A0, which is in agreement with the longer resistance time found for low quartz and soda ash in the corresponding quenched batches (Fig. 4). We note that all batches were quenched in water to minimize crystallization upon cooling. Preliminary test with A5 batches cooled in air showed secondary crystallization,

Table I. Amorphous Fraction ω and Fraction of Fourfold Coordinated Aluminum $N_4 = \text{AlO}_4/(\text{AlO}_4 + \text{AlO}_6)$ of the Untreated and Preheated Batches. Numbers in Parentheses Indicate Uncertainty of the Last Digit

Dwell time (min)	Corundum (C)		Alumina spinel (A)		Boehmite (B)		Gibbsite (G)	
	ω	N_4	ω	N_4	ω	N_4	ω	N_4
0	0.17(8)	0	0.07(4)	0.25(9)	0.21(8)	0	0.06(6)	0
1	0.32(2)	0.65(4)	0.26(1)	0.35(9)	0.34(6)	0.18(7)	0.35(2)	0.24(4)
2	0.51(6)	0.25(4)	0.51(2)	0.43(8)	0.71(9)	0.57(6)	0.56(0)	0.48(5)
3	0.68(8)	0.33(8)	0.74(2)	0.59(3)	0.94(8)	0.88(9)	0.76(3)	0.67(6)
4	0.86(2)	0.57(4)	0.91(4)	0.73(2)	0.98(1)	0.94(5)	0.88(8)	0.60(0)
5	0.97(2)	0.77(2)	0.93(6)	0.84(3)	0.99(3)	0.90(6)	0.95(0)	0.87(6)
6	0.99(2)	0.92(8)	0.96(1)	0.96(8)	0.99(5)	1	0.98(9)	0.94(7)
7	0.99(4)	0.87(2)	0.99(3)		0.99(6)		0.99(8)	
8	1	1	0.99(8)	1	0.99(8)	1	1	1
9	1	1	1		0.99(9)		1	
10	1	1	1		1	1	1	1

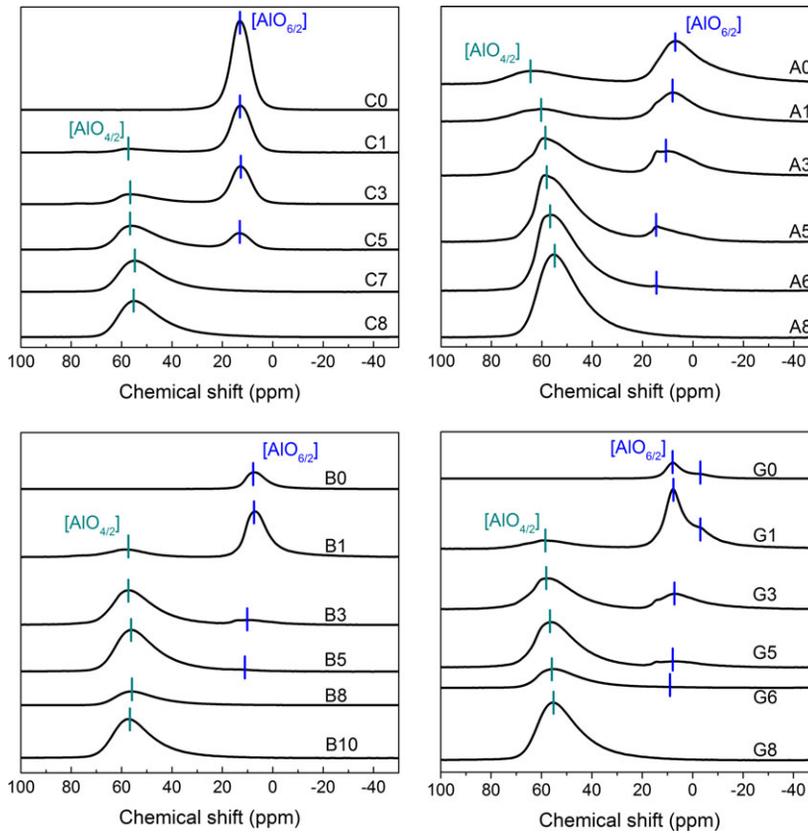


Fig. 6. ^{27}Al MAS-NMR spectra of the untreated (C0, A0, B0, and G0), alumina crystal-bearing (C2, C4, C6, A2, A4, B2, B4, B6, G2, G4, and G6), and the alumina crystal-free batches (C10, A8, B8, B10, and G10).

which biased the high temperature batch reactions. The increase in the amorphous fraction shown in Table I further confirms the close connection of the batch-to-melt conversion with the decomposition of the natrite in combination with the sodium metasilicate formation (Fig. 3). In particular, Table I shows that in a relative short period of time (dwell times shorter than 3–5 min), most of the raw materials (up to 95% by mass) are liquefied. In case of continuous heating of small batch mass (DTA scans, see Fig. 2), this period is terminated below 1000°C. During that time, the initially Al-deficient melt increases in alumina content, which is proved by the increase in the AlO_4 resonance shown in Fig. 6. The deficiency in the alumina content of the early melt is in agreement with the assumptions of Pierce *et al.*¹⁵ who stated that this process most likely causes a decrease in viscosity and an early pore closure.

However, the most striking fact is that for the complete melting of the batch 8–10 min is required, which

is almost twice as long as needed for liquefying 95% of the raw materials. This second type of processes consists of dissolution reactions of intermediate crystal phases, whose fractions are quantified in Fig. 6 and which are characterized by the endothermic events above 1000°C in Fig. 2. In particular, it is assumed that the latter peaks are governed by the dissolution of diaoyudaoite (V), carnegieite (VI), and cristobalite (VII).

To study the conversion kinetics in detail, the amorphous fraction $\omega(t)$ (t = dwell time) of the quenched batches was normalized to its initial value, that is, $\xi_\omega = (\omega(t) - \omega(t = 0 \text{ min})) / (1 - \omega(t = 0 \text{ min}))$ where the fractional coordinate ξ_ω represents batch-to-melt conversion. Another fractional coordinate ξ_{N_4} was derived from the fraction N_4 of the fourfold coordinated aluminum by applying the simple calculus $\xi_{N_4} = N_4 = \text{AlO}_4 / (\text{AlO}_4 + \text{AlO}_6)$.

Figure 7 shows that the batch-to-melt turnover can be divided into two stages. The first stage of the melting process is the conversion of the raw materials into

an amorphous phase and several intermediate reaction phases. The curves of ξ_{ω} and ξ_{N_4} versus dwell time are quasilinear and somewhat steeper with respect to the boehmite batch than for the other three Al_2O_3 raw materials. In contrast, the batch-to-melt conversion of the second stage is relatively slow. The batch-to-melt conversion is analyzed using the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov (JAMK) equation^{26–30}:

$$\xi = 1 - \exp[-(Kt)^n] \quad (2)$$

where K is the reaction rate of the batch-to-melt conversion and n is the coefficient which reflects the overall power of the involved transformation process. As the dominating reactions change from stage one to stage two, a description of the overall conversion kinetics by a single set of n and K parameters is not reasonable. Thus, the instantaneous Avrami coefficient $n(\xi)$ can be calculated as^{31–33}:

$$n(\xi) = \frac{d(\ln(-\ln(1 - \xi)))}{d(\ln(t))} \quad (3)$$

to allow for changes in the overall conversion process. Figure 8 reveals that during the first stage, the power of the involved conversion processes increases in the order $G < C \approx A < B$ if one uses the amorphous content of the partially converted batches. The same trend, although less clear, is obtained if N_4 is analyzed (not shown).

For any parameter characterizing the conversion kinetics, it appears that the power of the conversion process of the first stage seems to have no influence on the transformation kinetics of the second stage. Further,

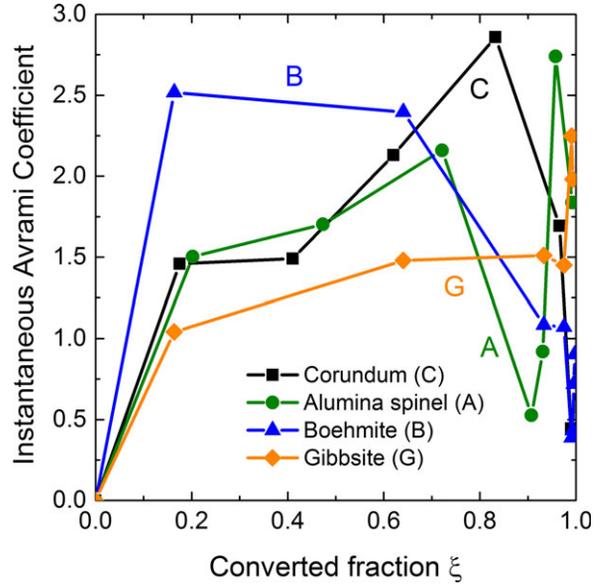


Fig. 8. Instantaneous Avrami coefficient of the amorphous content as a function of the converted batch fraction. Lines are intended as visual guide.

the kinetics of the first stage and the initial particle size of the Al_2O_3 raw material seem to be not correlated. Instead, it appears that nucleation, growth, and subsequent dissolution of intermediates are concurrent reactions, which are most likely initiated by chemical inhomogeneities of the amorphous phase leading to local supersaturation, an increased driving force, and a reduced barrier in phase transformation. Consequently, each Al_2O_3 raw material seems to generate its own sequence of intermediate phases (Fig. 4). While they

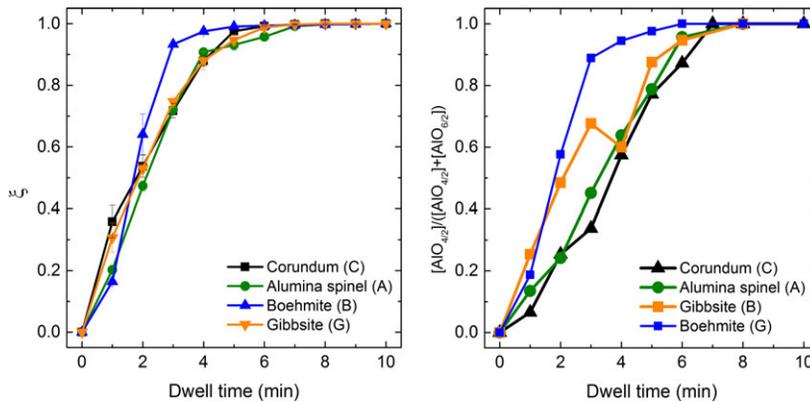


Fig. 7. Batch-to-melt conversion ξ_{ω} (left) and ξ_{N_4} (right) vs. dwell time of the untreated and preheated batches. Lines are intended as visual guide.

appear for different periods of time, we found that cristobalite resists the longest in the melt, followed by carnegieite. For glass manufacturing, total dissolution of these intermediate crystals must be considered.

In addition, one may discuss the effect of the water on the melting processes as it can be a source of hydration of the evolving silicate melt. Small amounts of water (predominately dissolved as OH groups) are known to strongly decrease viscosity,^{34,35} reduce liquid fragility,^{36,37} and promote nucleation³⁸ of silicate melts. Assuming a somewhat higher water content in the amorphous phase of the water-bearing batches, a stronger tendency for crystallization of intermediate crystal phases and an increase in BTM are expected. In contrast, Figs 4 and 5 show that for the water-bearing batches B and G, BTM stays low, if the remaining silica is bounded in carnegieite instead of being present as cristobalite. In the case of the anhydrous alumina carriers, the C batch with the lower amount of formed intermediates showed a faster BTM. Thus, further data are necessary to improve understanding of the dissolution kinetics that control BTM. However, a comprehensive analysis on the thermal stability of the intermediate crystal phases in silicate melts is beyond the scope of this study and will be addressed in a future work.

Conclusion

The batch-to-melt conversion in batches of sand, soda ash, and Al₂O₃-carriers, such as corundum (C), alumina spinel (A), boehmite (B), and gibbsite (G), is found to proceed in two kinetic stages. During the first stage, fast conversion of nearly 95% by mass occurs and the conversion coefficient increases in the order G < C ≈ A < B. The second stage on the other hand is controlled by the dissolution of intermediate crystal phases. Despite its importance in glass manufacturing, no direct correlation between the kinetic parameters characterizing the first stage and the fraction and dissolution speed of intermediate crystals of the second stage could be established.

References

1. C. Madivate, F. Müller, and W. Wilmann, "Thermochemistry of the Glass Melting Process – Energy Requirement in Melting Soda-Lime-Silica Glasses from Cullet-Containing Batches," *Glastech. Ber.*, 69 167–178 (1996).
2. R. G. C. Beerkens, "Modular Melting: Part 1 Industrial Glass Melting Process Analysis," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 83 35–38 (2004).
3. C. V. Tomasson and F. W. Wilburn, "The Application of Differential Thermal Analysis and Thermogravimetric Analysis to the Study of Reactions between Glass-making Materials. Part II. The Sodium Carbonate-Silica Systems with Minor Batch Additions," *Phys. Chem. Glasses*, 1 52–69 (1960).
4. K. S. Hong and R. F. Speyer, "Thermal Analysis of Reactions in Soda-Lime Silicate Glass Batches Containing Melting Accelerants. I. One- and Two Component System," *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 598–604 (1993).
5. E. Bader, "Combined Method of Differential Thermal Analysis and Evolved Gas Analysis with the Heat Conductivity Detector for Study of Pyrex Batches," *Silikatechnik*, 28 23–28 (1977).
6. R. Pokorny, D. A. Pierce, and P. Hrma, "Melting of Glass Batch: Model for Multiple Overlapping Gas – Evolving Reactions," *Thermochim. Acta*, 541 8–14 (2012).
7. M. D. Dolan and S. T. Mixture, "Analysis of Glass Batch Reactions using *in situ* X-Ray Diffraction. Part II. Soda-Lime-Silica Glass Batches," *Glass Technol.*, 45 167–174 (2004).
8. P. Hrma, J. Marcial, K. J. Swearingen, S. H. Henager, M. J. Schweiger, and N. E. TeGrotenhuis, "Conversion of Batch to Molten Glass, II: Dissolution of Quartz Particles," *J. Non-Cryst. Solids*, 357 820–828 (2011).
9. A. R. Jones, R. Winter, G. N. Greaves, and I. H. Smith, "²³Na, ²⁹Si, and ¹³C MAS NMR Investigation of Glass-Forming Reactions between Na₂CO₃ and SiO₂," *J. Phys. Chem. B*, 109 23154–23161 (2005).
10. W. Buss, "Erhitzungsmikroskopischen Untersuchung von Vorgängen in Glasschmelzen mit und Ohne Sulfat," *Glastech. Ber.*, 35 167–176 (1962).
11. A. J. Faber, R. G. C. Beerkens, and H. de Waal, "Thermal Behaviour of Glass Batch on Batch Heating," *Glastech. Ber.*, 65 177–185 (1992).
12. R. Conrad, P. Suwannathada, and P. Pimkhaokham, "Local Temperature Distribution and Primary Melt Formation in a Melting Batch Heap," *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 67 103–113 (1994).
13. J. A. Buntig and B. H. Bieler, "Batch-Free Time versus Crucible Volume in Glass Melting," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 48 781–785 (1969).
14. A. Ungan and R. Viskanta, "Melting of Continuously Charge Loose Batch Blankets in Glass Melting Furnaces," *Glastech. Ber.*, 63 279–291 (1986).
15. D. A. Pierce, P. Hrma, J. Marcial, B. J. Riley, and M. J. Schweiger, "Effect of Alumina Source on the Rate of Melting Demonstrated with Nuclear Waste Glass Batch," *Inter. J. Appl. Glass Sci.*, 3 59–68 (2012).
16. K. S. Matlack et al., "DM100 and DM1200 Melter Testing with High Waste Loading Glass Formulations for Hanford High-Aluminum HLW Streams," VSL-10R1690-1, Vitreous State Laboratory, Washington DC, 2010.
17. A. G. De La Torre, S. Bruque, and M. A. G. Aranda, "Rietveld Quantitative Amorphous Content Analysis," *J. Appl. Cryst.*, 34 196–202 (2001).
18. B. Zhu, B. Fang, and X. Li, "Dehydration Reactions and Kinetic Parameters of Gibbsite," *Ceram. Int.*, 36 2493–2498 (2010).
19. A. Boumaza, A. Djelloul, and F. Guerrab, "Specific Signatures of α-alumina Powders Prepared by Calcination of Boehmite or Gibbsite," *Powder Technol.*, 201 177–180 (2010).
20. J.-W. Kim, Y.-D. Lee, and H.-G. Lee, "Decomposition of Na₂CO₃ by Interaction with SiO₂ in Mold Flux of Steel Continuous Casting," *ISIJ Int.*, 41 116–123 (2001).
21. H. Kraus, R. Prins, and A. P. M. Kentgens, "A ²⁷Al MQMAS and Off-Resonance Nutation NMR Investigation of Mo–P/γ-Al₂O₃ Hydrotreating Catalyst Precursors," *J. Phys. Chem.*, 100 16336–16345 (1996).
22. M. H. Lee, C. F. Cheng, V. Heine, and J. Klinowski, "Distribution of Tetrahedral and Octahedral Al Sites in Gamma Alumina," *J. Chem. Phys. Lett.*, 265 673–676 (1997).
23. K. E. Kelsey, J. F. Stebbins, J. L. Mosenfelder, and P. D. Asimow, "Simultaneous Aluminum, Silicon, and Sodium Coordination Changes in 6 GPa Sodium Aluminosilicate Glasses," *Am. Mineral.*, 94 1205–1215 (2009).
24. S. K. Lee and J. F. Stebbins, "The Structure of Aluminosilicate Glasses: High-Resolution ¹⁷O and ²⁷Al MAS and 3QMAS NMR Study," *J. Phys. Chem. B*, 104 4091–4100 (2000).
25. J. G. Thompson, R. L. Withers, A. K. Whittaker, R. M. Traill, and J. D. Fitzgerald, "A Reinvestigation of Low-Carnegieite by XRD, NMR and TEM," *J. Solid State Chem.*, 104 59–73 (1993).

26. A. N. Kolmogorov, "Statistical Theory of Crystallization of Metals (in Russian)," *Izv. Acad. Sci. USSR, Ser. Math.*, 1 355–359 (1937).
27. W. A. Johnson and R. F. Mehl, "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth," *Trans. Am. Inst. Metall. Eng.*, 135 416–458 (1939).
28. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I. General Theory," *J. Chem. Phys.*, 7 1103–1112 (1939).
29. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *J. Chem. Phys.*, 8 212–224 (1940).
30. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. III: Granulation, Phase Change and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, 9 177–184 (1941).
31. A. Calka and A. P. Radliński, "Decoupled Bulk and Surface Crystallization in Pd₈₅Si₁₅ Glassy Metallic Alloys: Description of Isothermal Crystallization by a Local Value of the Avrami Exponent," *J. Mater. Res.*, 3 59–66 (1988).
32. A. A. Abu-Sehly, S. N. Alamri, and A. A. Joraid, "Measurements of DSC Isothermal Crystallization Kinetics in Amorphous Selenium Bulk Samples," *J. Alloy Comp.*, 476 348–351 (2009).
33. S. Krüger and J. Deubener, "Heterogeneous Surface Nucleation of Lithium Disilicate Glass: An Isothermal DSC Study," *J. Non-Cryst. Solids*, 417–418 45–51 (2015).
34. J. Deubener, R. Müller, H. Behrens, and G. Heide, "Water and the Glass Transition Temperature of Silicate Melts," *J. Non-Cryst. Solids*, 330 268–273 (2003).
35. P. del Gaudio, H. Behrens, and J. Deubener, "Viscosity and Glass Transition Temperature of Hydrous Float Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, 353 223–236 (2007).
36. J. Deubener, H. Behrens, R. Müller, S. Zietka, and S. Reinsch, "Kinetic Fragility of Hydrous Soda-Lime-Silica Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 354 4713–4718 (2008).
37. S. Reinsch, C. Roessler, U. Bauer, R. Müller, J. Deubener, and H. Behrens, "Water, the Other Network Modifier in Borate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, 432 208–217 (2016).
38. M. J. Davis, P. D. Ihinger, and A. C. Lasaga, "Influence of Water on Nucleation Kinetics in Silicate Melt," *J. Non-Cryst. Solids*, 219 62–69 (1997).

Lebenslauf

Name Anja Christmann
Geburtsdatum 30.12.1982 in Kaiserslautern
Familienstand Ledig, keine Kinder

Berufserfahrung / Schwerpunkte / Praktika

Seit 09/2015 **Raesch Quarz (Germany)**
Technische Leiterin

10/2012 – 09/2015 **SCHOTT AG, Mainz**
Bereich Forschung und Entwicklung (R&D) - Materialentwicklung

- Charakterisierung des Einschmelzverhaltens von Alumosilikatgläsern (Promotion)

05/2011 – 04/2012 **SCHOTT AG, Mainz** - Diplomarbeit
Bereich Forschung und Entwicklung – Chemische Materialsynthese

- „Synthese und Charakterisierung von strukturierbaren hybridpolymeren Sol-Gel-Systemen über die UV-Nanoimprint-Lithographie“ (Note: 1,15)

11/2010 - 01/2011 **SCHOTT AG, Mainz** - Praktikum
Bereich Forschung und Entwicklung – Chemische Materialsynthese

04/2007 - 12/2007 **Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe – Edelsteine/Edelmetalle GmbH (FEE)** Idar-Oberstein – Studienarbeit
„Herstellung von transparenten Spinell-Keramiken mit dem Sol-Gel-Verfahren und Lithiumfluorid als Sinteradditiv“

04/2006 **Forschungsinstitut für mineralische und metallische Werkstoffe – Edelsteine/Edelmetalle GmbH (FEE)** - Praktikum

Ausbildung

Seit 07/2014 MBA-Studium: Engineering Management (berufsbegleitend) an der Wilhelm Büchner Hochschule Darmstadt (voraussichtlicher Abschluss: Dez. 2018)

Seit 10/2012 Promotionsvorhaben an der TU Clausthal, Lehrstuhl für Glas

04/2012 Abschluss: Dipl.-Ing. Geowissenschaften

10/2006 - 04/2011 Studium der Angewandten Geowissenschaften an der TU Darmstadt

- Hauptfach: Geomaterialwissenschaft
- Nebenfächer: Materialwissenschaft und Umweltgeowissenschaften

10/2005 Vordiplom in Mineralogie, Universität Mainz

10/2002 - 09/2006 Studium der Mineralogie an der Johannes-Gutenberg Universität Mainz

04/2002 Abitur am Gymnasium Kusel

Anja Christmann

Erfurt, den 07.02.18