



Transparenz mit Thermodynamik

Thermodynamische Modelle dienen der Vorhersage von Glaseigenschaften und bringen Einsicht in die Reaktionsabläufe bei der Herstellung von Gläsern und vielkomponentigen Industrieerzeugnissen.

► Wie kann man ein Glas herstellen, das genau das gewünschte Eigenschaftsprofil aufweist oder bestimmte Belastungen besonders gut verträgt? Bereits im 19. Jahrhundert erkannte Otto Schott als einer der Ersten, dass ein so anspruchsvolles Vorhaben mit dem Prinzip „Trial and Error“, also durch das Ausprobieren per Experiment, allein nicht realisierbar sei. Stattdessen müsse der aufwendige experimentelle Ansatz durch ein wissenschaftlich fundiertes Verständnis der Materie im flüssigen und festen Zustand inspiriert und dirigiert werden. Seither war ein bemerkenswerter Fortschritt zu verzeichnen, besonders auf den Gebieten der Mineralogie, Geologie, Metallurgie und dem Chemieingenieurwesen. Leistungsfähige und praxisnah arbeitende Modelle wurden entwickelt. Leider hat das Glas mit den neuesten Entwicklungen nie ganz Schritt gehalten. Die Glastechnologen blieben jahrzehntelang mehr oder weniger auf den mühsamen Weg des Ausprobierens angewiesen. Natürlich verbesserte die zunehmende Menge an verfügbaren experimentellen Daten die Situation. Experimentelle Daten wurden in umfangreichen Datenbanken zusammengetragen, verknüpft, statistisch ausgewertet und, wenn nötig, in das unbekannte Terrain noch unerforschter Glaszusammensetzungen extrapoliert. Diese Vorgehensweise kann man allerdings nur als Behelf betrachten. Sie bringt uns keine neuen Erkenntnisse und schafft somit auch keine Grundlage für Innovationen.

Struktur oder spezifische Wärme: der thermodynamische Blickwinkel

Traditionellerweise – und offensichtlich auch angesichts des enormen Erfolgs der strukturellen Konzepte in der Kristallographie

und der Festkörperphysik – wurden die Eigenschaften von Gläsern und Glasschmelzen, sowie ihre Abhängigkeit von der Zusammensetzung, vorzugsweise strukturell gedeutet. Netzwerkmodelle und Modelle der chemischen Bindung von Gläsern wurden entwickelt, die tiefe Einsichten in den Unterschied zwischen kristallinen und nicht-kristallinen Materialien gewährten. Allerdings ist die Bemerkung eines Skeptikers, dass „diese Konzepte alles erklären, aber nichts vorhersagen“, nicht ganz von der Hand zu weisen. Wir können die Bemerkung dahingehend abschwächen, dass die strukturelle Deutung des Glases eine einseitige, sozusagen „einäugige“ Deutung ist. Man sollte Glas, wie jedes andere Material, durch zwei komplementäre Bilder beschreiben: durch ein strukturelles, welches Atome in bestimmten Positionen, chemische Bindungen etc., beschreibt, und ein thermodynamisches, das sich beispielsweise mit Temperaturen, Wärmegehalt, chemischen Reaktionsenergien befasst. Für Gläser, über deren Strukturen viel weniger detaillierte Kenntnisse vorliegen als über die Strukturen von kristallinen Festkörpern, ist der thermodynamische Blickwinkel besonders wichtig und zweckdienlich.

Ein Modell zur Beschreibung von Glas

Wie im Märchen sind „drei Dinge“ notwendig, um ein thermodynamisches Modell für Glas zu erstellen. Erstens müssen wir unsere Bedenken hinsichtlich des Nichtgleichgewichts des Glaszustandes konsequent beiseite stellen. Tabellierte Daten für den Glaszu-

stand – ist das denn möglich? Es stimmt schon – und jedes Lehrbuch über Glas weist auf diese Tatsache hin: Die Eigenschaften eines festen Glases hängen nicht nur von seiner Zusammensetzung, sondern auch von seiner Vorgeschichte ab. Das bedeutet aber nicht, dass die thermodynamischen Daten von Glas „irgendwie unbestimmt“ sind. Die Genauigkeit, mit der zum Beispiel die Dichte oder die Brechzahl eines Industrieerzeugnisses eingestellt werden kann – nämlich auf vier bis fünf Stellen genau! –, belegt das Gegenteil. Zweitens können wir ein Glas über die Energiedifferenz zu seinem kristallinen Gegenstück beschreiben. Der energetische (thermodynamische) Zustand jedes Glases unterscheidet sich von dem seines jeweiligen kristallinen Gegenstückes nur durch eine verhältnismäßig kleine Energiedifferenz, die sogenannte Glasbildungsenergie. Drittens, und das ist die größte Herausforderung, müssen wir eine Strategie entwickeln, um dieses kristalline Gegenstück für eine vorgegebene Glaszusammensetzung zu identifizieren, nicht nur für irgendwelche einfachen Modellgläser, sondern auch für vielkomponentige Industrieerzeugnisse. Heute stehen uns diese drei Mittel schon in ausreichend präziser Form zur Verfügung, und sie werden laufend verfeinert und verbessert. Somit kann jetzt auch der Glastechnologe die ganze Fülle thermodynamischer Daten in gleicher Weise nutzen wie seine Kollegen aus den Bereichen Chemie oder Metallurgie dies seit Jahren tun.

Desktop-Design neuer Glaszusammensetzungen

Bereits heute können wir viele Glaseigenschaften zuverlässig modellieren und folglich auch am Computer entwerfen, noch bevor die erste Versuchsschmelze angesetzt wird. Wir erwarten, dass sich durch die systematische Anwendung und den konsequenten Ausbau des Konzepts die Entwicklung von Glaszusammensetzungen mit gewünschten neuen Eigenschaften über die zeitaufwändige und kostenintensive Methode des Trial and Error weitgehend ersetzen lässt. Dabei bezeichnet der Begriff „Eigenschaften“ nicht nur irgendwelche Werkstoffdaten wie die Dichte oder den Wärmeausdehnungskoeffizienten, sondern auch komplexe Verhaltensmuster wie die chemische Beständigkeit. Über die „drei Dinge“ des Modells lassen sich solche komplexen Muster bequem erschließen. Betrachten wir zum Beispiel ein Glas, das einer korrosiven Flüssigkeit ausgesetzt ist. Das Problem wird in drei Teilprobleme zerlegt, die einzeln behandelt werden können:

Glas	→	kristallines Gegenstück
kristallines Gegenstück	→	Einzelne Oxide
einzelne Oxide +	→	
Flüssigkeit	→	Reaktionsprodukte
<hr/>		
Glas + Medium	→	Reaktionserzeugnisse

Basis für eine quantitative Hochtemperatur-Reaktor-Technologie

In gleicher Weise kann das Erschmelzen eines Glases aus einer Rezeptur von Rohstoffen analysiert werden, indem man die folgenden Teilprobleme behandelt:

Rohstoffe	→	einzelne Oxide + Gemengegase
einzelne Oxide	→	kristallines Gegenstück zum Glas
kristallines Gegenstück	→	Glas
<hr/>		
Rohstoffe	→	Glas + Gemengegase

Auf diese Weise erhalten wir Zugang zu den beim industriellen Glasschmelzen beteiligten reversiblen und irreversiblen Energieanteilen. Wie für zahlreiche industrielle Gemengesätze nachgewiesen, ist die Genauigkeit heutiger Modellierung besser als 5 Prozent. Die zuletzt beschriebene Anwendung des Modells führt nicht notwendigerweise zu innovativen Glaszusammensetzungen, bildet aber eine Basis für eine quantitative Hochtemperatur-Reaktor-Technologie der Glasschmelze. ◀



Struktur

geordnet / ungeordnet,
Nahordnung / Fernordnung

Röntgenbeugung (XRD),
Farben

chemische Bindung

Zustand

fest / flüssig
elastisch / fluid

spezifische Wärme,
Viskosität

Phasendiagramme

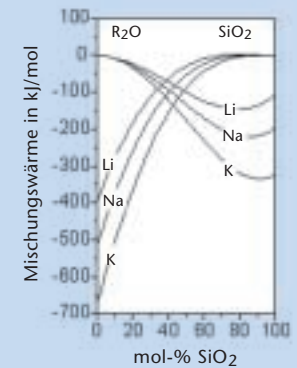
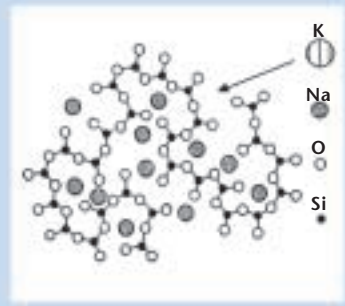
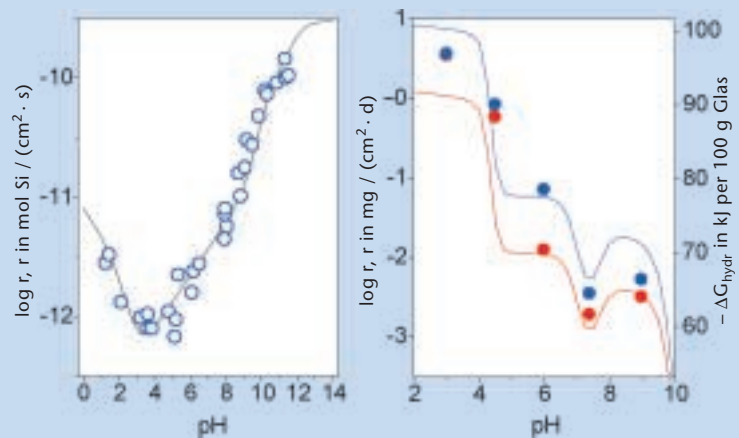


Illustration der strukturellen und (thermo)dynamischen Sichtweise des Glases

Die Abbildung verdeutlicht das an einem Beispiel. Hier werden Na^+ Ionen in einem Kalknatron-Silicatglas durch große K^+ Ionen ersetzt. Das strukturelle Bild veranschaulicht, dass ein solcher Ionenaustausch eine Druckspannung in der Glasmatrix aufbaut (was tatsächlich der Fall ist; der Effekt wird zum chemischen Vorspannen von Glas genutzt). Aber nur das thermodynamische Bild zeigt, dass die Einlagerung eines K^+ in ein Silicatglas energetisch günstiger ist als die eines Na^+ , selbst wenn sich das K^+ quasi in die Glasstruktur hineinquetschen muss und dadurch eine mechanische Spannung erzeugt.



Vergleich modellierter und experimentell bestimmter Auflösungsgeschwindigkeiten von Gläsern. Die Abbildung links veranschaulicht die Genauigkeit des Modells für ein pH-Elektrodenglas, das einer Salzlösung ausgesetzt wurde. Das Diagramm rechts zeigt die Ergebnisse einer Desktop-Entwicklung mit dem Ziel einer völlig anderen pH-Abhängigkeit der chemischen Beständigkeit (nämlich mit sehr geringer Beständigkeit im sauren und einer relativ hohen Beständigkeit im neutralen Bereich). Nachträglich geführte Experimente belegen die Genauigkeit der Vorhersage.