DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(19) DD (11) 282 677 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

5(51) C 03 C 3/085
C 03 C 13/00
C 03 B 5/16
C 03 B 37/01

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 03 C / 320 017 0 (22) 22.09.88 (44) 19.09.90

(71) siehe (73)
(72) Bretschneider, Mario, Dipl.-Ing.; Wihsmann, Fred G., Prof. Dr. sc. nat. Dipl.-Ing., DD
(73) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD

(54) Alkalibeständige Magnesiumalumosilicat-Glaszusammensetzung und Verfahren zu deren Herstellung

(55) Glaszusammensetzung; Alkalibeständigkeit; Glasfaser; Asbestsubstitution; Magnesiumalumosilikatglas

(57) Die Erfindung betrifft neue alkalibeständige Glaszusammensetzungen und Verfahren zu deren Herstellung, die in Faserstoff in der Bauindustrie als Asbestersatz eingesetzt werden können. Die neuen Magnesiumalumosilicatgläser bestehen aus 40 bis 60 SiO_2, 5 bis 25 Al_2O_3 und 20 bis 35 MgO (Masseanteile in %). Sie lassen sich bei einem Verhältnis Al_2O_3:MgO von wenigstens 1:3 bei einer Temperatur von 1450 bis 1560 erschmelzen und sind nach einem bestimmten Kühlregime abzukühlen.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Alkalibeständige Magnesiumalumosilicat-Glaszusammensetzung, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an (Masseanteile in %)
   40 bis 60 SiO_2
   5 bis 25 Al_2O_3
   20 bis 35 MgO,
   wobei das Mol.-%-Verhältnis Al_2O_3:MgO mindestens etwa 1:3 beträgt.
2. Glaszusammensetzung nach Anspruch 1, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an (Masseanteile in %)
   43 bis 57 SiO_2
   9 bis 25 Al_2O_3
   23 bis 35 MgO
3. Glaszusammensetzung nach Anspruch 2, **gekennzeichnet durch** einen Gehalt an (Masseanteile in %)
   43 bis 55 SiO_2
   9 bis 23 Al_2O_3
   30,1 bis 35 MgO
4. Glaszusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet,** daß das Mol.-%-Verhältnis Al_2O_3:MgO im Bereich von 1:3 bis 1:8 liegt, vorzugsweise im Bereich von 1:3 bis 1:6.
5. Verfahren zur Herstellung von alkalibeständigen Magnesiumalumosilicat-Galszusammensetzungen, **dadurch gekennzeichnet,** daß ein Gemenge, bestehend aus (Masseanteile in %)
   40 bis 60 SiO_2
   5 bis 25 Al_2O_3
   20 bis 35 MgO
   wobei das Mol.-%-Verhältnis Al_2O_3:MgO mindestens etwa 1:3 beträgt, bei einer Temperatur im Bereich von 1450 bis 1560°C homogen erschmolzen und danach abgekühlt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 200 bis 300 K/min bis Tg erfolgt und danach in bekannter Weise über etwa 100 K mit 1 K/min und darunter mit etwa 4 K/min bis Raumtemperatur.
7. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet,** daß die Abkühlung bei der Herstellung von Glasfasern nach dem Schleuder- oder Blasverfahren schnell auf Raumtemperatur erfolgt, ohne daß eine Temperung durchgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen neuen Bereich von Glaszusammensetzungen, die eine hohe Alkali-Dauerstandsfestigkeit aufweisen und somit geeignet erscheinen, als Bewehrungsfasermaterial in Verbundwerkstoffen vorzugweise auf der Basis von alkalisch-härtenden Matrices wie z. B. Zementstein und Beton eingesetzt werden können.

Stand der Technik

Gläser bestimmter Zusammensetzungen weisen gegenüber hochalkalischen Medien ($pH > 12,5$), wie z. B. aushärtendem Portlandzement und diesem vergleichbare Lösungen, eine hohe chemische Beständigkeit auf.
Aus diesem Grunde und durch die Möglichkeit der Bereitstellung solcher Gläser in Faserform ergibt sich als Haupteinsatzgebiet derartiger Gläser der Einsatz als Armierungsmaterial in Glasfaser-Zement-Verbundwerkstoffen, die sowohl tragende als auch dekorative Funktion haben können, und somit der Forderung der WHO nach asbestfreien Werkstoffen Rechnung tragen.
Hauptkriterium der Einsatzfähigkeit solcher Gläser und Glasfasern ist dabei deren chemische Beständigkeit, insbesondere die Alkali-Beständigkeit sowie die Langzeitbeständigkeit in hochalkalischen Medien, wie es z. B. Portlandzementstein darstellt, unter Berücksichtigung einer Dauerstandsfestigkeit der Fasern für einen Zeitraum von weit mehr als 10 Jahren.
Aufgrund ökonomischer, stofflicher und technologischer Überlegungen und nicht zuletzt der mit Hilfe von Glasfasern erreichbaren Kompositeigenschaften im Vergleich zu Asbest enthaltenden Kompositwerkstoffen haben sich diese als mögliches Substitut für Asbest herauskristallisiert. Zu diesem Zwecke wurden bereits Anfang der 70er Jahre Patente, alkali-beständige Glasfasern betreffend, erteilt, die auf der Erkenntnis der beständigkeitsfördernden Wirkung des ZrO_2 basieren. Dabei beziehen sich die bekannten Lösungen hauptsächlich auf den ZrO_2-Einsatz in Gläsern des Systems Na_2O–ZrO_2–SiO_2 (DE-OS-1796339 oder DE-OS 2361195 u. v. a.).
Aus ökonomischen sowie Gründen der Verfügbarkeit der Glasrohstoffe ist man seit Mitte der 70er Jahre bemüht, außer den bekannten Glasbilungssystemen mit ZrO_2-Einsatz auch andere ZrO_2-freie Systeme zur Entwicklung und Herstellung alkali-resistenter Gläser zu nutzen. Dieser Tendenz entsprechend konnten im Grundglassystem MgO–Al_2O_3–SiO_2 alkalibeständige Zusammensetzungen gefunden werden, die auch patentrechtlich geschützt sind (EP 0035476). Gläser dieses Typs liegen dabei

vorzugsweise in der Nähe des Eutektikums bei 1370°C, welches von den Grenzen der 3 Kristallausscheidungsgebiete des Forstesites, Spinels und des Cordierites gebildet wird. Gleichzeitig sind diese Gläser generell mit anderen Oxiden, wie P_2O_6 und MnO, versetzt um eine hinreichend gute Verarbeitbarkeit zu erzielen. Allerdings führen Zusätze dieser Art zu einer Verringerung der Alkalibeständigkeit.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ökonomisch günstige und verfügbare Glasrohstoffe zur Herstellung von alkalibeständigen Gläsern zu nutzen.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine neue Glaszusammensetzung auf der Basis eines Magnesiumalumosilicatglases bereitzustellen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung.
Erfindungsgemäß besteht die Glaszusammensetzung aus (Masseanteilen in %)

40 bis 60 SiO_2
5 bis 25 Al_2O_3
20 bis 35 MgO,

wobei das Mol.-%-Verhältnis Al_2O_3 zu MgO mindestens etwa 1 zu 3 beträgt. Im erfindungsgemäßen System wirken alle drei Komponenten als Glasbildner.
Bevorzugte Bereiche sind (in Masseanteilen in %)

43 bis 57 SiO_2, insbesondere 43 bis 55
9 bis 25 Al_2O_3, insbesondere 9 bis 23
23 bis 35 MgO, insbesondere 30,1 bis 35

Das Mol.-%-Verhältnis Al_2O_3:MgO liegt vorzugsweise im Bereich 1:3 bis 1:8, insbesondere im Bereich 1:3 bis 1:6, wobei von der unteren Grenze dieses Verhältnisses die Alkalistabilität wesentlich ansteigt und die obere Grenze durch die Verarbeitbarkeit des Glases gegeben ist.
In den bevorzugten Bereichen werden besonders günstige Alkalibeständigkeiten erhalten.
Überraschenderweise wurde gefunden, daß die hoch magnesiumhaltigen Gläser in hoch alkalischen Medien wahrscheinlich durch Ausbildung von Schichten ähnlich dem Brucit bzw. Magnesiumhydrosilicaten bzw. -aluminaten eine weitere wesentliche Verbesserung der Alkalistabilität zeigen.
Diese Alkalistabilität liegt erheblich über der, die durch P_2O_6-Zusatz in der EP-A-35476 erreicht wird. Darüber hinaus hat es sich gezeigt, daß auch diese hoch magnesiumhaltigen Gläser, obwohl sie sogenannte „kurze Gläser" darstellen (steiler Viskositätsverlauf), noch gut verarbeitbar sind und sich damit auch von anderen Gläsern mit höheren MgO-Gehalten jedoch weiteren Zusätzen unterscheiden.
Die Erfindung betrifft daher auch ein Verfahren zur Herstellung von alkalibeständigen Magnesiumalumosilicat-Glaszusammensetzungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß ein Gemenge, bestehend aus etwa (Masseanteile in %)

40 bis 60 SiO_2
5 bis 25 Al_2O_3
20 bis 35 MgO,

wobei das Mol.-%-Verhältnis Al_2O_3 zu MgO wenigstens etwa 1:3 beträgt, bei einer Temperatur im Bereich von 1450 bis 1560°C, homogen erschmolzen und danach abgekühlt wird. Als besonders geeignet hat sich die schnelle Abkühlung auf Raumtemperatur bei der Herstellung von Glasfasern nach dem Schleuder- oder Blasverfahren erwiesen, um diese Glaszusammensetzung zu verarbeiten. Anderenfalls erfolgt eine Abkühlung mit einer Geschwindigkeit von wenigstens 200 bis 300K/min bis Tg und danach in bekannter Weise bis etwa 100K unterhalb Tg mit 1K/min und darunter weiter mit etwa 4K/min bis Raumtemperatur.
Die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen können vorteilhaft zur Bewehrung von Matrixmaterialien eingesetzt werden. Bevorzugt ist der Einsatz in alkalisch härtenden Matrices wie z. B. Zementstein und Beton. Durch die zeitweise Reaktion zwischen Glas bzw. -faser und Matrix und der daraus resultierenden Reaktionsschicht ergibt sich eine Einbindung der Faser auf Grund chemischer Bindungen zwischen Faser und zu verstärkender Matrix, woraus ein hoher Auszugswiderstand der Fasern aus der Matrix resultiert, was zur Verstärkung des Bewehrungseffektes führt.
Wie im folgenden ausgeführt, weisen hoch MgO-haltige Glaszusammensetzungen ein gegenüber ZrO_2-haltigen Gläsern anderes chemisches Verhalten in alkalischen Medien auf. Zum Nachweis dieses im Gegensatz zu ZrO_2-haltigen Gläsern vollkommen anderen chemischen Verhaltens wurden im folgenden beschriebene Testmethoden angewandt.
Die erfindungsgemäßen Glaszusammensetzungen wurden hinsichtlich der Einschätzung ihrer Laugenbeständigkeit nach TGL 14802 untersucht. Zur Einschätzung der Langzeitbeständigkeit der Gläser sowie zur Ermittlung des Schutzmechanismus wurden im folgenden beschriebene modifizierte Prüfmethoden genutzt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll im folgenden durch Ausführungsbeispiele näher erläutert und dargestellt werden.

Ermittlung der Laugenbeständigkeit nach TGL 14802
Zum Vergleich des Niveaus der Laugenbeständigkeit der erfindungsgemäßen Gläser werden die erzielten Ergebnisse den Daten eines ZrO_2-haltigen Glases (AR-2) gegenübergestellt (s. Tab. 1).
Ergänzend zur TGL-Prüfung wurden die Glasproben einer Laugenbehandlung bei 60°C über einen Zeitraum von 7 Tagen unterzogen (Masseverlust des Glases in mg/dm bestimmt).
Bei beiden Prüfmethoden zeigen die erfindungsgemäßen Gläser Beständigkeiten im Bereich von etwa 35–60 mg/dm, was einer Zuordnung zur Laugenklasse 1 entspricht.

Beispiel 1–3
Die Gläser folgender Zusammensetzungen wurden bei Temperaturen bis zu 1560°C im Platintiegel in einem Induktionsofen erschmolzen. (Gehalte in Masseanteile in %)

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	
MgO	26,10	30,91	28,08	
Al_2O_3	22,01	22,47	22,20	
SiO_2	51,89	46,62	49,72	
chem.-phys. Eigenschaften				Vergleich jap. Faser AR-2
Tg (°C)	773	769	773	750
Lin. Ausd.koeffizient alpha (x10 exp-7) 1/K	50,6	51,8	51,7	70,2
Laugenbest. n. TGL in mg/dm	44,53	37,31	35,56	21,00
Laugenbest. im Porenwasser/nach Wihsmann et al. Symposium 11.–14.11.85 Berlin-Hessenwinkel	67,93	61,07	43,28	19,40
Laugenbest. nach 7 d in TGL-Lösung bei 60°C (mg/dm²)	36,54	48,71	80,41	15,56

Aufgrund der bei allen Gläsern lt. Beispiel auftretenden Kristallisation aus der Schmelze im Temperaturbereich von 1250 bis 1350°C sowie einer steilen Viskositätskurve (kurze Gläser) sind an dieser Stelle zur Verarbeitung der Gläser zu Glasfasern vorrangig das Schleuder- oder Blasverfahren anzuwenden.