

## HVG-Mitteilung Nr. 2137

Thermisches Härten dünner Kalk-Natron-Flachgläser

M. Hennig, S. Wiltzsch, TU Bergakademie Freiberg

Vortrag in der gemeinsamen Sitzung der Fachausschüsse II und VI der DGG  
am 24.09.2008 in Jena

### 1. Einleitung

Die sprunghafte Entwicklung der Photovoltaikindustrie in den letzten Jahren und der auch in den kommenden Jahren weiter ansteigende Bedarf an Photovoltaikanlagen besonders im Ausland ist für den Standort Deutschland und für die damit verbundenen mehr als 40.000 Arbeitsplätze lebenswichtig. Die Ziele der Industrie die Kosten zu senken und damit auch Arbeitsplätze in Deutschland zu sichern werden politisch unterstützt. Eine der dabei am häufigsten diskutierten Themen ist die Rohstoffsituation beim Silizium und die Neuentwicklung von Verfahren zur Gewinnung von Strom mit Hilfe von Sonne wie der CIS-Technologie.

Für die Entwicklung der Preise ist aber im zunehmenden Maße der Rohstoff Glas vom Interesse, da hier prozessbedingt keine Einsparpotenziale zu erwarten sind und die Preise für Glas noch eher durch die Energiepreissituation steigen werden. Eine Möglichkeit dieser Situation zu begegnen ist es die Glasdicke der Flachgläser zu verringern und damit Gewicht zu sparen. Neben einer besseren Handhabbarkeit der fertigen Solarmodule durch das geringere Gewicht und der verringerten Kosten bieten sich hier erste Potenziale für die effiziente Nutzung des Werkstoffs Glas in der Photovoltaikindustrie.

Grundlage für diese Vorgehensweise ist es aber, dass die dünneren Glasplatten auch den Anforderungen der Photovoltaikindustrie entgegenkommen. Neben den Transmissionseigenschaften, die auf jeden Fall bei dünneren Glas besser sein sollten, ist die Festigkeit des Glases und dessen Bruchverhalten ein ausschließender Faktor, da in der Photovoltaikindustrie Flachgläser mit ESG-Qualität gefordert werden. Aus diesem Hintergrund heraus wurde das Projekt GLASING geboren, dessen Ziel es ist 2 mm dickes, thermisch gehärtetes Einscheibensicherheitsglas unter anderem für die Photovoltaikindustrie bereitzustellen.

### 2. Theoretische Grundlagen des thermischen Härten von Glas

An ESG werden nach der DIN 12150 folgende Anforderungen gestellt:

- Eine Biegezugfestigkeit von mindestens 120 MPa, wobei die erhöhten Festigkeiten durch Druckspannungen an der Oberfläche hervorgerufen werden.
- Bei einem Bruch der Glasplatte muss diese in sehr viele kleine Bruchstücke in Form eines Krümmelbruchs zerspringen.

Die Norm DIN 12150 schreibt dabei die Mindestanzahl an entstehenden Bruchstücken direkt für eine 50\*50 mm<sup>2</sup> große Glasscheibe mit bestimmter Dicke vor.

Es gilt hierbei:

| Dicke der Glasplatte | Mindestanzahl an Bruchstücke |
|----------------------|------------------------------|
| 3 mm                 | 15                           |
| 4 - <12 mm           | 40                           |
| 12-19 mm             | 30                           |

Aus der Sicht des Projekts GLASING ist dabei zu bemerken, dass für 2 mm dickes Glas noch keine Norm geschaffen wurde und so nur die Glasdicke von 3 mm einen Orientierungswert für die Mindestanzahl an Bruchstücken liefert.

Um die in der Norm DIN 12150 geforderten Druckspannungen für die Festigkeit zu erzeugen, können folgende Verfahren nach Abbildung 1 verwendet werden.

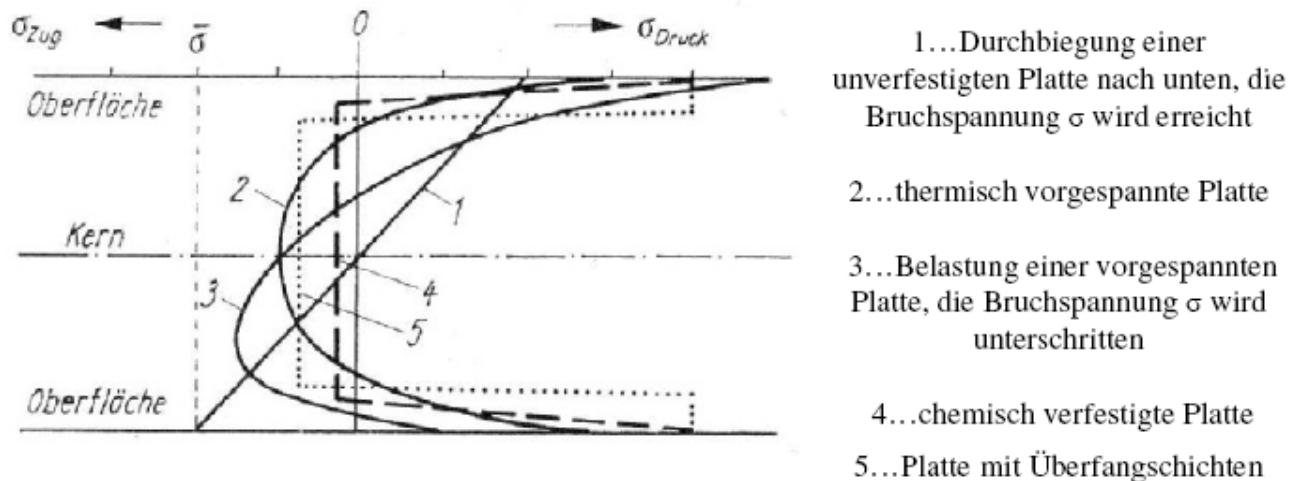


Abb. 1: Spannungsverläufe innerhalb von verschiedenen Gläsern [1].

Hingegen kann die in der Norm geforderte Mindestanzahl von Bruchstücken nicht mit allen abgebildeten Verfahren erreicht werden, da für die Schaffung neuer Grenzflächen Energie benötigt wird, die im Glas in Form von elastischer Energie innerhalb der Zugspannungszone gespeichert sein muss. Dabei ist für die Qualität des ESG, die Höhe der Zugspannungszone wichtig und somit nur thermisch gehärtetes Glas von Interesse.

Die Entstehung der Zugspannung in der Mitte und der Druckspannung am Rand des Glases wird eingehend in den „Glastechnischen Fabrikationsfehlern“ [2] beschrieben.

Für das thermische Härten von Gläsern sind dabei folgende zwei Aussagen von Bedeutung:

„Nach Kiefer wird die Druckspannung an der Oberfläche maximal, wenn sich zwischen Kern und Oberfläche eine möglichst große Temperaturdifferenz einstellt (in dem Moment, wenn der Kern  $T_g$  unterschreitet).“ [3]

„Abgebaute Spannungen im Transformationsbereich (und bei höheren Temperaturen) erscheinen wieder als permanente Spannungen nach Temperaturengleich mit der Umgebung, wenn die Umgebungstemperatur (weit) unterhalb des strain-point liegt.“

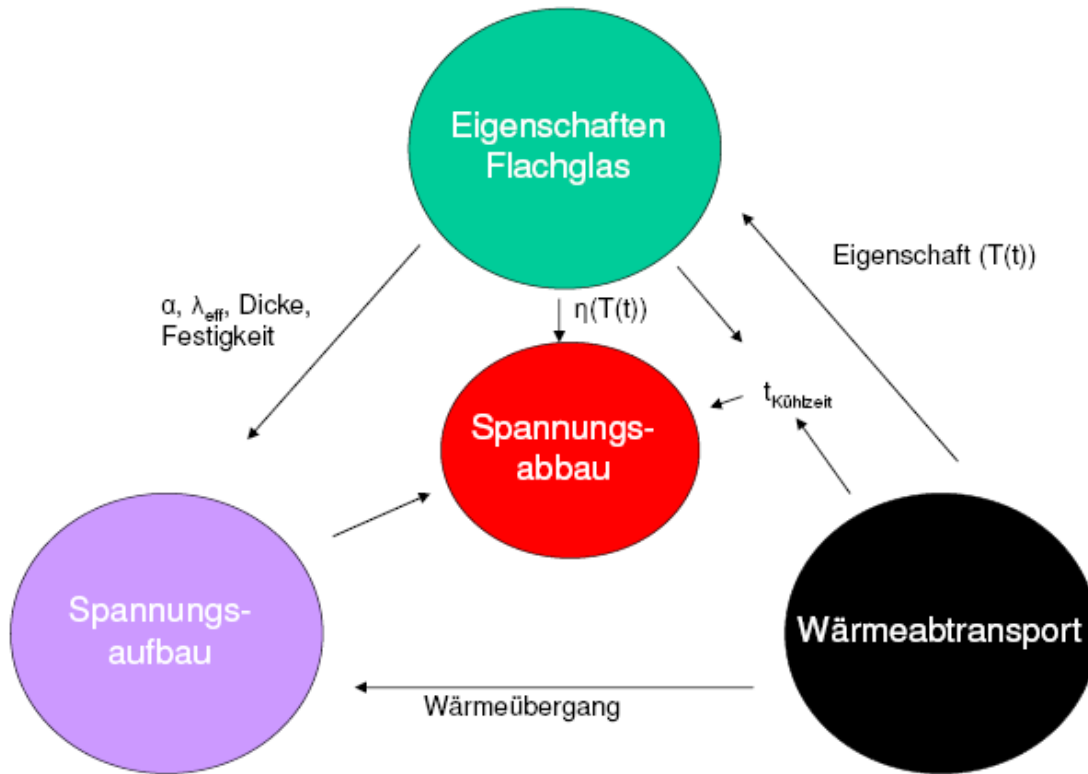


Abb. 2: Einflüsse auf die Entstehung der Größe der Zugspannungszone im Glas.

Die unterschiedlichen Einflüsse auf die Größe der Zugspannungszone können dabei mit Hilfe der Abbildung 2 und den zwei Aussagen qualitativ erfolgen.

#### Wärmeausdehnungskoeffizient $\alpha$

Der Wärmeausdehnungskoeffizient  $\alpha$  beeinflusst die bei der Abkühlung entstehenden Spannungen  $S_0$ , die oberhalb  $T_g$  nach Gleichung (1) aufgrund der Eigenschaften des Glases als visko-elastischer Festkörper relaxieren können.

$$S(t) = S_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

$S(t)$  ..Spannung im Glas zum Zeitpunkt  $t$

$S_0$  ... Anfangsspannung

$t$  ... Zeit

$\tau$  ... Zeitkonstante der Relaxation, wobei  $\tau = \eta / G$  ( $G$  ...Schermodul)

#### Festigkeit

Während des Abkühlens entstehen in Abhängigkeit vom Wärmeausdehnungskoeffizienten  $\alpha$  kurzzeitig an der Oberfläche Zugspannungen, welche zum Bruch führen können. Eine ausreichend hohe Festigkeit wird deshalb von dem Glas gefordert, wobei insbesondere die Kantenfestigkeit mit beachtet werden muss.

#### Dicke des Glases

Die Dicke des Glases beeinflusst die Größe des notwendigen Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha'$ , da bei gleichen Temperaturdifferenzen zwischen dem Kern und der Oberfläche bei dünneren Gläsern größere Temperaturgradienten

auftreten und so nach dem Fourier'schen Gesetz der Wärmeleitung ein höherer Wärmeabtransport notwendig ist.

Weiterhin wird die Abkühlung von dünneren Gläsern schneller geschehen, so dass abgeschätzt beim Vergleich von einem 2,8 mm dicken Glas mit einem 2 mm Glas das 2 mm Glas nach der Hälfte der Abkühlzeit des 2,8 mm dicken Glases auf gleiche Abkühltemperatur gelangt ist.

### *Wärmeleitfähigkeit $\lambda_{eff}$*

Die Wärmeleitfähigkeit des Glases beeinflusst den Temperaturgradienten im Glas und damit in Abhängigkeit von den anderen Parametern die Abkühlzeit der Glasplatte und die Größe der sich bildenden Spannungen im Glas, die dann während des Prozess abgebaut werden. Die Wärmeleitfähigkeit des Glases ist dabei von der Schmelzvergangenheit des Glases abhängig. Es gibt in der Literatur Werte für die Wärmeleitfähigkeit, die zwischen 0,9 und 1,4 W/m\*K schwanken. Diese Unterschiede entstehen durch die Strahlungsleitfähigkeit des Glases, welche von der Temperatur und für den Temperaturbereich des Thermischen Härtens von Gläsern von den OH-Banden und damit vom Wassergehalt des Glases abhängig ist.

### *Viskosität $\eta$*

Die Viskosität des Glases und damit verbunden die Relaxationskonstante des Glases führt während des Abkühlens dazu, dass entstehende Spannungen durch das Abkühlen abgebaut werden und dann bei Temperaturengleich mit der Umgebung (unterhalb  $T_g$ ) wieder als permanente Spannungen erscheinen können. Die Größe der Viskosität ist innerhalb des Glases nicht gleich, da der äußere Rand kälter als die Mitte ist. Für den Spannungsabbau während des thermischen Härtens ist dabei nur ein kleiner Bereich um den Kern des Glases von Bedeutung. Da sich die Viskosität in der Mitte des Glases durch die Abkühlung des Glases ändert, kann, sobald die Temperatur im Kern unter die Transformationstemperatur fällt, keine Spannung mehr abgebaut werden.

### *Wärmeübergangskoeffizient $\alpha'$*

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha'$  beeinflusst die Größe der entstehenden Spannung und die Zeitdauer in der diese entstandenen Spannungen abgebaut werden können.

Die genannten Größen beeinflussen im unterschiedlichen Maße die Größe der aufgebauten und wieder abgebauten Spannungen. Da aus physikalischer Sicht die Glasplatte in wenigen Sekunden auf die Temperatur des Kühlmediums abgekühlt wird, ist für den Spannungsabbau nur ein begrenzter Zeitraum zur Verfügung. Da dieser Zeitraum zum Spannungsabbau bei dünneren Gläsern durch die notwendig höheren Wärmeübergänge und die schnellere Abkühlzeit verkleinert wird, ist es denkbar, dass nicht mehr alle Spannungen oberhalb  $T_g$  abgebaut werden können und damit später nicht als permanente Spannungen vorliegen.

## **3. Technologische Probleme**

Aus den Grundlagen des thermischen Härtens von Gläsern können für das thermische Härten von dünnen Gläsern folgende Schlussfolgerungen gezogen werden.

1. müssen hohe Zugspannungen an der Oberfläche des Glases (Druckspannungen im Inneren) entstehen, um nach Gleichung 1 eine ausreichend große Anfangsspannung zu bekommen, die dann abgebaut werden kann. Um diese

hohen Spannungen zu erzeugen und um die erhöhten Wärmeströme aus dem Glas heraus zu erzeugen, muss die Kühlleistung oder der Wärmeübergang des Glases gesteigert werden.

2. müssen die entstandenen Zugspannungen in der Zeit des Abkühlens abgebaut werden. Da die Kühlleistung erhöht werden muss, kann nur die Ausgangstemperatur des Glases bzw. die Temperatur des Glases im Kern gesteigert werden, um a) eine niedrigere Relaxationskonstante  $\tau$  zu bekommen und b) um mehr Zeit für die Relaxation zur Verfügung zu haben.

Sollen diese beiden Punkte erreicht werden, dann müssen folgende technologischen Probleme gelöst werden:

- Steigerung der Festigkeit / der Kantenfestigkeit des Glases
- Aufbau einer variablen und gegenüber dem jetzigen Stand erhöhten Kühlleistung
- neues Temperaturmesskonzept
- Rollentransport

#### **4. Entwicklungskonzept im Projekt GLASING**

##### **a) Festigkeit**

Bei der Festigkeit des Glases muss zwischen zwei Themenkomplexen unterschieden werden. Dies sind die notwendige Festigkeit / Kantenfestigkeit des Glases für die Herstellung des thermisch gehärteten ESG und die Festigkeit des Glases für den Einsatzfall, wobei hier insbesondere die Langzeitfestigkeit von Interesse ist.

##### *Festigkeit für die Herstellung des thermisch gehärteten Glases*

Während der Herstellung von thermisch gehärtetem ESG entstehen kurzzeitig, während des Abkühlprozesses, Zugspannungen an der Oberfläche des Glases und können zum Versagen der Glasscheibe führen. Dadurch, dass für die Herstellung von 2 mm dickem ESG-Glas erhöhte Zugspannungen im Glas notwendig sind, muss die Festigkeit des Glases gesteigert werden. Die dabei beeinflussende Größe der Festigkeit ist die Qualität der Schnittkanten an der Glasscheibe, so dass für die Herstellung von 2 mm thermisch gehärtetem ESG die Kantenfestigkeit des Glases von Interesse ist.

##### *Langzeitfestigkeit*

Für die Anwendung des ESG muss die Festigkeit des Glases den Wert von 120 MPa nach DIN12150 über den gesamten Einsatzzeitraum des Glases aufweisen. Externe Einflüsse wie Hagelschlag und Tauangriff auf das Glas sollten dabei nicht dazu führen, dass die genannte Festigkeit oder die vom Kunden geforderte Festigkeit unterschritten wird und das Bauteil versagt.

Für die Beeinflussung der beiden Festigkeiten sollen verschiedene Oberflächenveredelungsverfahren untersucht und mit Laser geschnittenes Glas verwendet werden. Beim letzteren ist dabei die geschnittene Oberfläche bzw. die Kante nicht mit festigkeitsmindernden Mikrorissen überzogen (siehe Abbildung 3), so dass die Ausgangsfestigkeit des Glases steigt und einer verstärkten Kühlwirkung ausgesetzt werden kann.

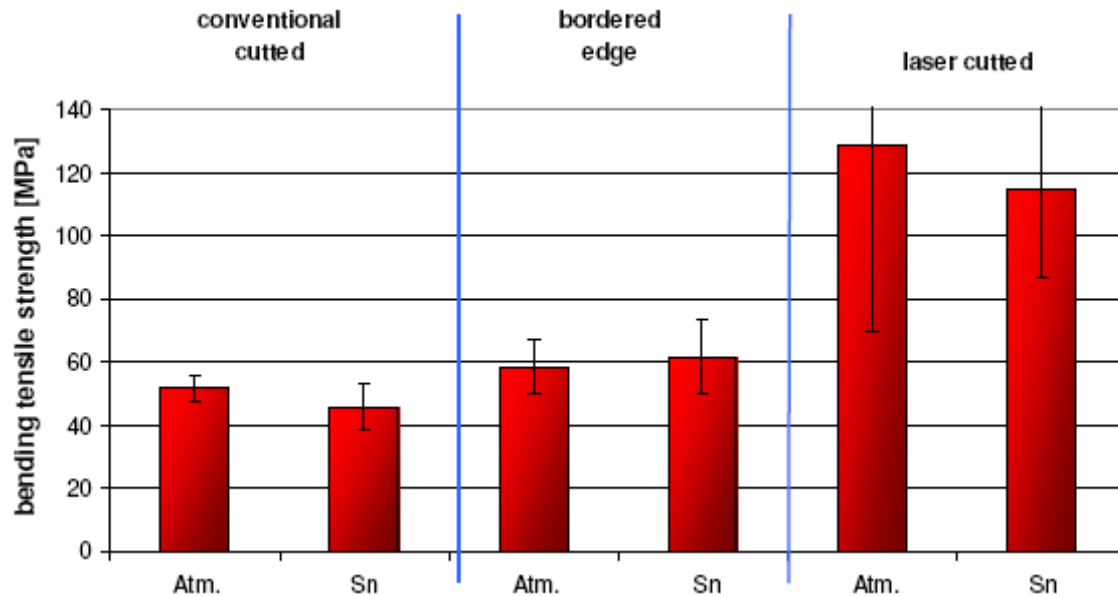


Abb. 3: Einfluss der Kantenbearbeitung auf die Festigkeit des Glases, wobei zwischen geprüfter Zinn- und Atmosphärenseite in der Floatwanne unterschieden wird.

Die Behandlung der Oberfläche soll mit  $\text{AlCl}_3$  geschehen, da hiermit die chemische Beständigkeit des Glases beeinflusst wird und somit der Tau-Angriff auf das Glas verringert wird und weiterhin die Festigkeit des Glases erhöht wird. Abbildung 4 und 5 zeigen hierzu die Wirkung von  $\text{AlCl}_3$  auf die genannten Eigenschaften.

Bei einer qualitativen Überlagerung aller genannten Maßnahmen zur Steigerung der Kanten- und der Langzeitfestigkeit von Glas sollte die Festigkeit über dem in der Norm geforderten Wert liegen. Unterschiedliche externe Einflüsse auf die Langzeitfestigkeit, die diesen Wert wieder erniedrigen, sollen aber im Projekt untersucht werden.

#### b) Kühlleistung

Um 2 mm thermisch gehärtetes ESG herzustellen, muss der Wärmeübergang an der Glasplatte erhöht werden, wenn die gleichen Temperaturdifferenzen zwischen dem Inneren und dem Kern wie gegenüber dem dickeren Glas auftreten sollen. Da zusätzlich die Zugspannungszone im Glas erhöht werden sollte, um einen Krümmelbruch zu erzeugen, ist auch hier ein erhöhter Wärmeübergang notwendig.

Nach Kiefer [5] kann die Größe der Druckspannung an der Oberfläche berechnet werden, wenn die dazu notwendigen Eigenschaften des Glases bekannt sind. Für erste Abschätzungen zeigt es sich, dass neben der Wärmeleitfähigkeit der Wärmeübergang einen signifikanten Einfluss hat. Sollen zum Beispiel bei einem bestehenden Wärmeübergang von  $200 \text{ W/m}^2\text{K}$  die entstehenden Druckspannungen an der Oberfläche um den Faktor 2 gesteigert werden und damit die Zugspannungszone im Kern des Glases vergrößert werden, dann muss im ungünstigsten Falle der Wärmeübergang auf  $700 \text{ W/m}^2\text{K}$  gesteigert werden.

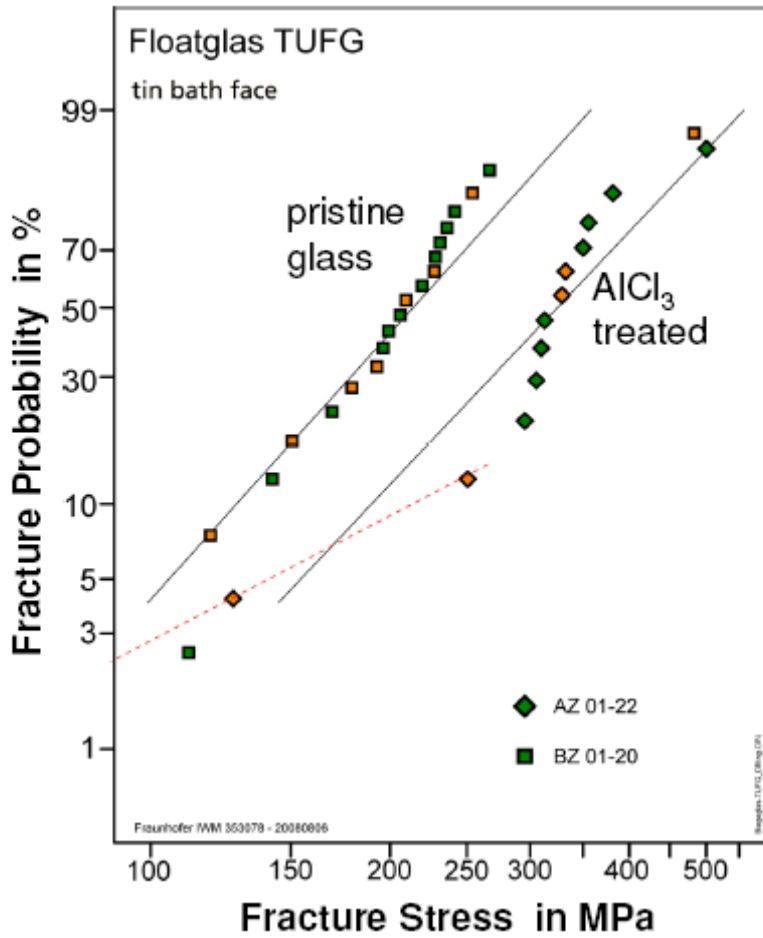


Abb. 4: Einfluss von  $AlCl_3$  auf die Festigkeit von Glas [4].

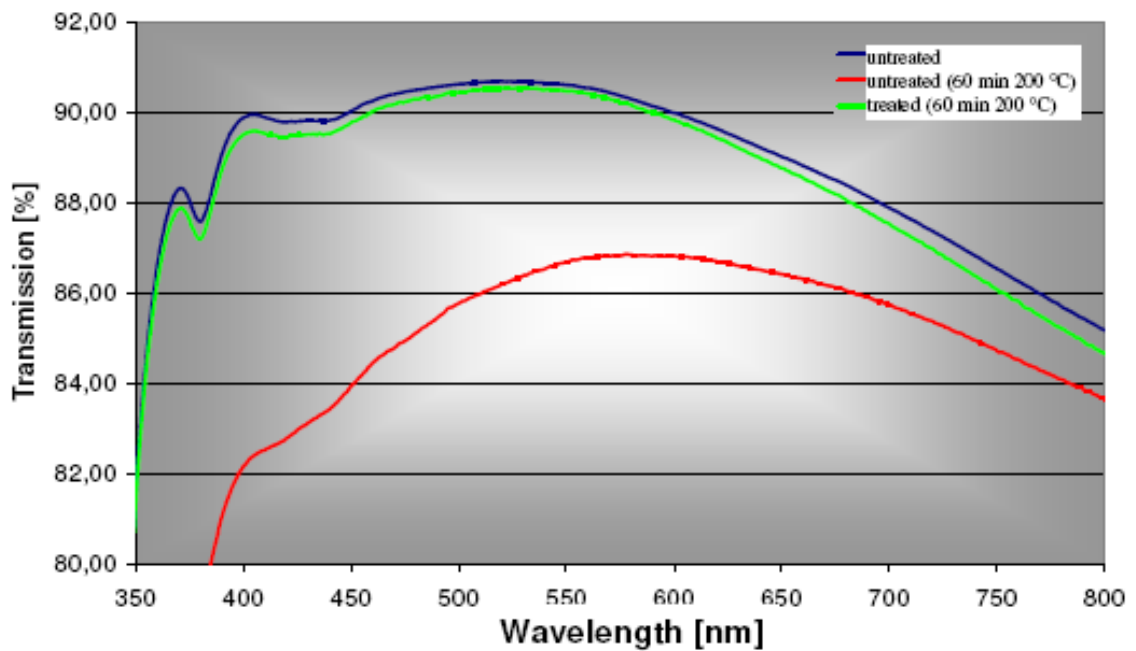


Abb. 5: Einfluss von  $AlCl_3$  auf die Transmission und damit auf die chemische Beständigkeit von Glas.

Der Stand der Technik beim Kühlen von Kalk-Natronsilikatflachglas ist die Verwendung von Luft. Dazu können im technischen Betrieb Anlagen verwendet werden, die Leistungen von 1 MW aufweisen. Nimmt man für den Wärmeübergang vereinfachend den Fall einer Prallströmung an, dann ist im günstigsten Fall der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha'$  von der Reynoldszahl mit  $\alpha' \sim Re^{0,7}$  abhängig. Das heißt für die Erzielung einer erhöhten Druckspannung um den Faktor zwei müsste die Geschwindigkeit der Luft bei ansonsten gleichen Bedingungen um den Faktor 6 gesteigert werden, was dazu führen würde, dass Gebläse mit einer Leistung von 36 MW notwendig wären. Aus diesem Grunde wird das thermische Härten von dünnem ESG-Glas nur unter erhöhtem Aufwand durchzuführen sein. Deshalb soll im Projekt GLASING die Kühlleistung mit Hilfe eines Wasser/Luftgemischs erzielt werden, wobei die hohe Verdampfungsenthalpie des Wassers für die Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha'$  genutzt werden kann.

Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha'$  von reiner Luft kann bei technischen Anwendungen zwischen 10-100 W/m<sup>2</sup>\*K liegen. Der Wärmeübergangskoeffizient  $\alpha'$  eines Wasser-Luftgemischs hingegen kann in Abhängigkeit von der Wasserbeaufschlagungsdichte und der Prozessführung bei experimentellen Untersuchungen zwischen 100 – 4000 W/m<sup>2</sup>\*K liegen [6], so dass eine Erhöhung des Wärmeübergangskoeffizienten  $\alpha'$  bei Verwendung dieser Methode im Projekt GLASING technisch möglich sein sollte. Die Optionen bei dickerem Glas diese im Projekt GLASING zu untersuchende Technologie einzusetzen, soll helfen die laufenden Kosten im Betrieb zu senken.

### c) neues Temperaturmesskonzept

Wie aus den Grundlagen zum thermischen Härten von Gläsern hervorgeht, sind die Temperatur im Kern des Glases und die Temperaturdifferenz zwischen Kern und Oberfläche für die Größe der sich ausbildenden Spannungen im Glas wichtig. Aus diesem Grunde ist die Kenntnis dieser beiden Temperaturen während des Aufheizens der Platte im Ofen und später beim Abkühlen der Platte für die Stabilität des Prozesses notwendig. Deshalb soll im Projekt GLASING ein hierzu passendes Temperaturmesskonzept entwickelt werden, mit dessen Hilfe die genannten Temperaturen gemessen werden können.

Bei Kenntnis dieser beiden Temperaturen kann der Ofen zum Aufheizen des Glases besser geregelt und die Kühlleistung der Anlage geregelt werden.

### d) Rollentransport

Beim thermischen Härten von insbesondere dünneren Gläsern kommt es unter Umständen während des Prozesses des thermischen Härtens zu einer Verschlechterung der Qualität der Glasoberfläche. Ob dieses Verziehen im Ofen geschieht oder erst während des Abkühlens wurde bis jetzt noch nicht wissenschaftlich untersucht, soll aber im Projekt GLASING durchgeführt werden.

Neben diesen Untersuchungen wird ein neues Transportsystem für Flachgläser im Projekt GLASING entwickelt, bei dem Transport mit Hilfe eines Luftkissens vonstatten gehen soll.



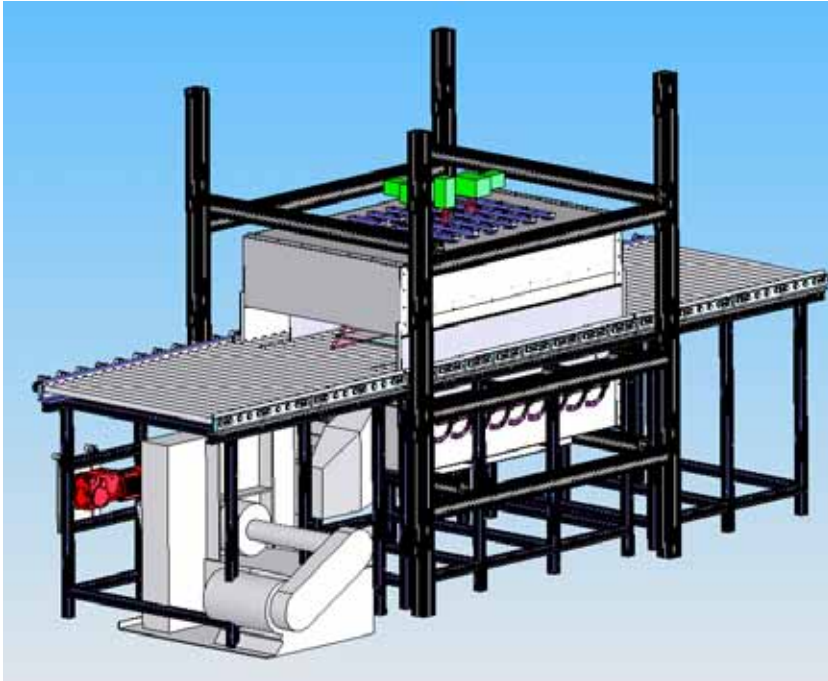


Abb. 6: Konstruktionszeichnung für die Entwicklung eines Luftkissentransports für Flachgläser.

## 5. Literatur

- [1] Illig, H.J.; Autorenkollektiv: ABC Glas. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1981.
- [2] Jepsen-Marwedel, H. (Hrsg.); Brückner, R. (Hrsg.): Glastechnische Fabrikationsfehler: „Pathologische“ Ausnahmezustände des Werkstoffes Glas und ihre Behebung. 3., völlig neu bearbeitete Auflage Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1980 -ISBN 3-540-09495-4.
- [3] Hennig, M.: Thermisches Härten dünner Kalk-Natron-Flachgläser mit einer kombinierten Oberflächenmodifikation, 82. Glastechnische Tagung, Hameln.
- [4] Manns, P.: Strength behavior of chemically and thermally treated glass sheets. Conference on Thin Thermal Toughened and Chemically Resistant Glass Panes for Architecture and Solar Applications. Fraunhofer-Institut für Werkstoff- Mechanik IWM Freiburg. Freiberg/Sachsen, 09. September 2008.
- [5] Kiefer, W.: Thermisches Vorspannen von Glaesern niedriger Wärmeausdehnung. Glastechnische Berichte \* Band 57 (1984) Heft 9, Seite 221-228 (8 Seiten, 7 Quellen).
- [6] Kühlung heißer Metalloberflächen durch Spritzkühlung. Forschungsbericht des Institut für Energieverfahrenstechnik und Brennstofftechnik der Technischen Universität Clausthal. Schlagwort: Spritzkühlung.