

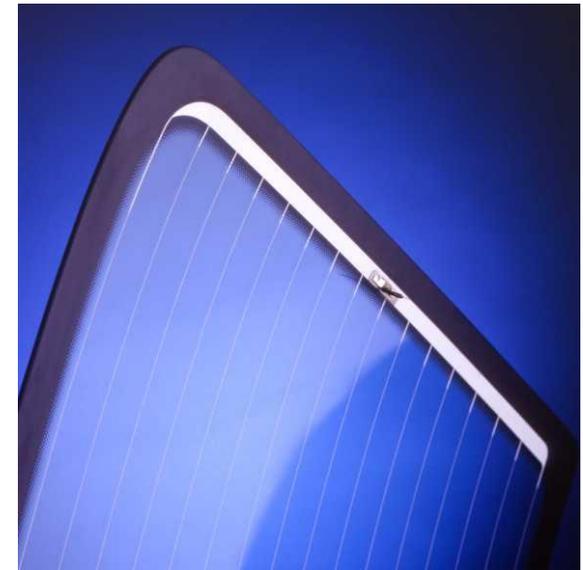
# Verwendung von Bismutgläsern in der Automobil-, Flachglas-, Hohlglasindustrie

Dr. Dieter Gödeke



# Gliederung

- Warum Bismut? Besondere Eigenschaften
- Herstellung von keramischen Farben
- Autoglas
  - ▶ Chemischer Aufbau der Farben
  - ▶ Floatglas als Basis für Autoverglasung
  - ▶ Einbrand und Biegeprozesse für Autoglas
  - ▶ Eigenschaften von Antistickfarben
- Flachglas
  - ▶ Bi haltige Koll.(S1de ONE ) vs Zn-haltige Koll.
  - ▶ Ergebnisse Korrisonstest
- Spezialglas
  - ▶ Einsatz als Lotgläser und Anforderungen



# Warum Bismut?

## Besondere Eigenschaften von Bismut Gläsern:

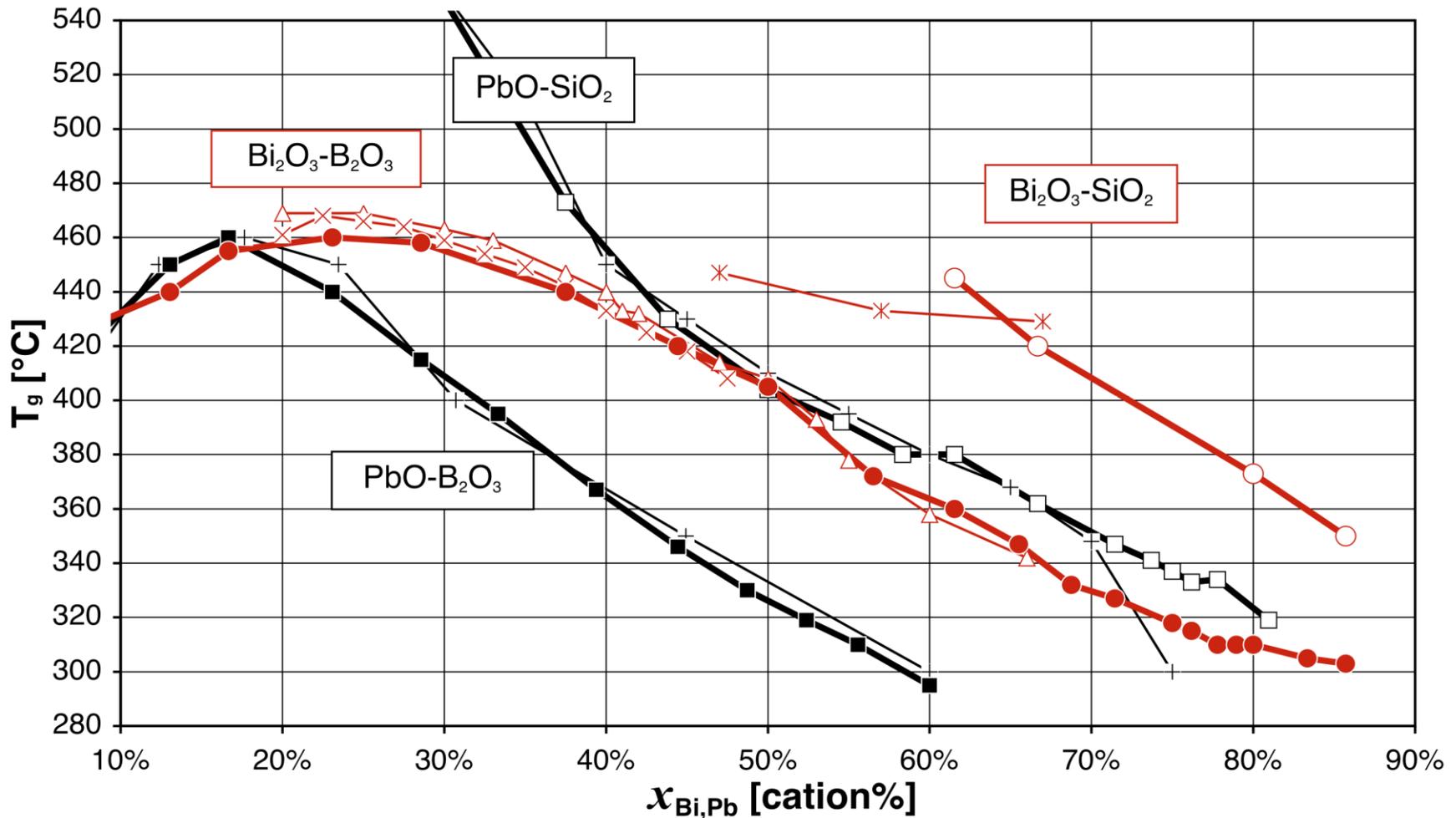
- EC Directive 2000/53/EC: „member states shall ensure that materials and components of vehicles put on the market after 1.7. 2003 do not contain lead, mercury, cadmium, hexavalent chromium..“
- Bismuth hat ähnliche Eigenschaften wie Blei
- Niedrig schmelzende Flüsse sind herstellbar
- Großer Glasbildungsbereich im System  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - $\text{ZnO}$ - $\text{B}_2\text{O}_3$
- Gute chemische Beständigkeit gegenüber Wasser, besser als  $\text{PbO}$
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient gut an Floatglas anpassbar

## Ganz so einfach ist es dann doch nicht, denn Bismutgläser

- Sind aggressiv zu Feuerfestmaterialien
- bilden sehr „kurze“ Gläser, technologisch anspruchsvoll
- neigen zur Entglasung, wenn nicht extrem schnell gequenchet
- sind reduktionsempfindlicher als  $\text{PbO}$ :  $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Bi}^0$



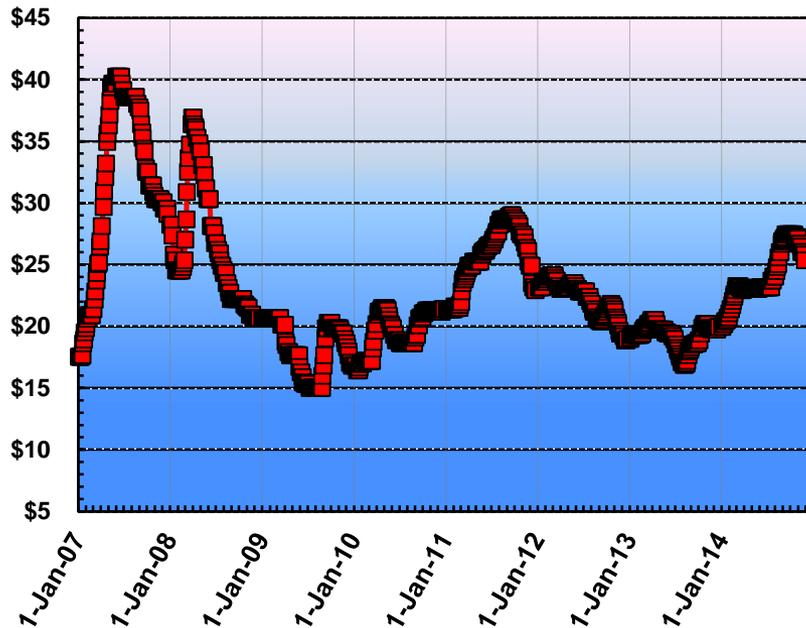
# Besondere Eigenschaften von Bismuth Gläsern



Glass transition temperatures  $T_g$  of binary systems according to George et al. 2018 (heavy lines), Quelle: Maeder IMR 2013: Review on Bismuth glasses

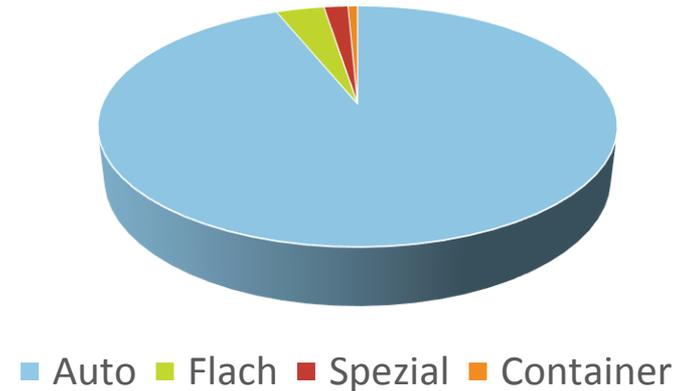
# Anteil an Bismut Gläsern bezogen auf die Anwendungen

Bismuth \$ USD / KG

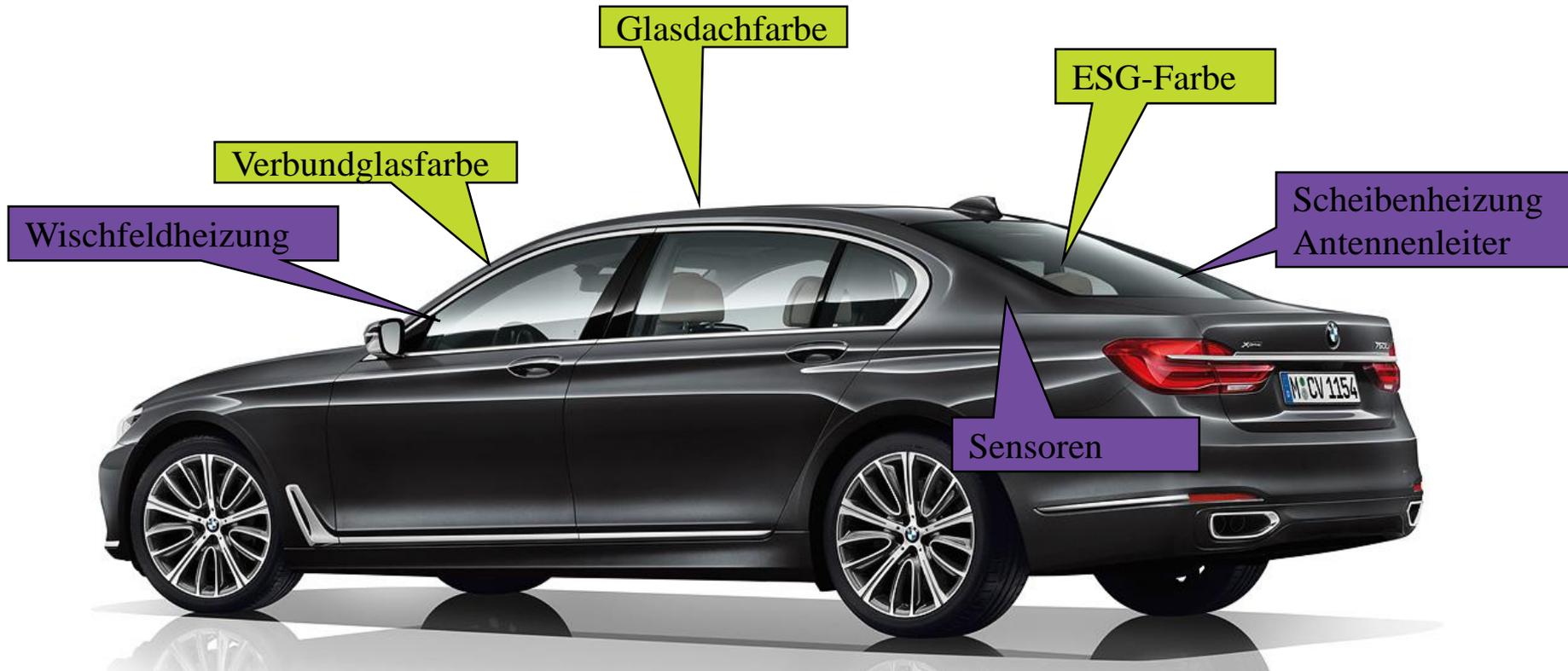


Source Metall Bulletin

Anteil Bismuthgläser über die Anwendung [%]



# Siebdruck Produkte für Automobilglas



Quelle: BMW

Silberpasten

Siebdruckfarben

# Historisches

- Seit den 80er Jahren werden Scheiben mit der Karosserie verklebt
- Die keramischen Farben erfüllen wichtige Funktionen im Klebstoffverbund:
- Schutzfunktion:
  - ▶ Stabiler Langzeitschutz der Verklebung gegen UV-Licht
- Designfunktion:
  - ▶ Optische Abdeckung der Verklebung und anderer Karosserieteile nach außen

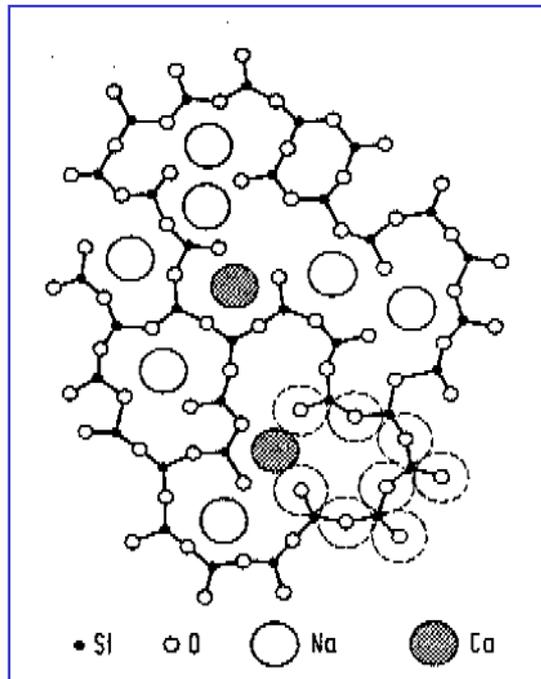
## Zusammensetzung von Autofarben

<b>Gew.-%</b>	<b>Funktion</b>	<b>Chemie</b>
Glasfluss 60 – 85	Glasmatrix	Tiefschmelzendes Silicatglass (Bi, Zn, Bi/Zn-haltig)
Pigment 15 – 40	Opazität, Schwärze	Cu, Fe, Mn, Cr, Co- oxide
Additive 0 – 10	Antistick, Silver-hiding	Oxide, Sulphide, Silicate, Titanate, Metalle

# Chemie Floatglas vs Email

- Silikatisches Netzwerk domiert

» Angaben in mol%



Float glass		Bi-Flux <sup>1</sup>		Zn-Flux <sup>2</sup>	
SiO <sub>2</sub>	72,0	71,6		44,0	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,2	0,3		1,5	
R <sub>2</sub> O	13,5	12,1		14,5	
CaO	11,8	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,0	ZnO	15,0
MgO	1,5			B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,0
				TiO <sub>2</sub>	6,0

1: US Patent 2002004443

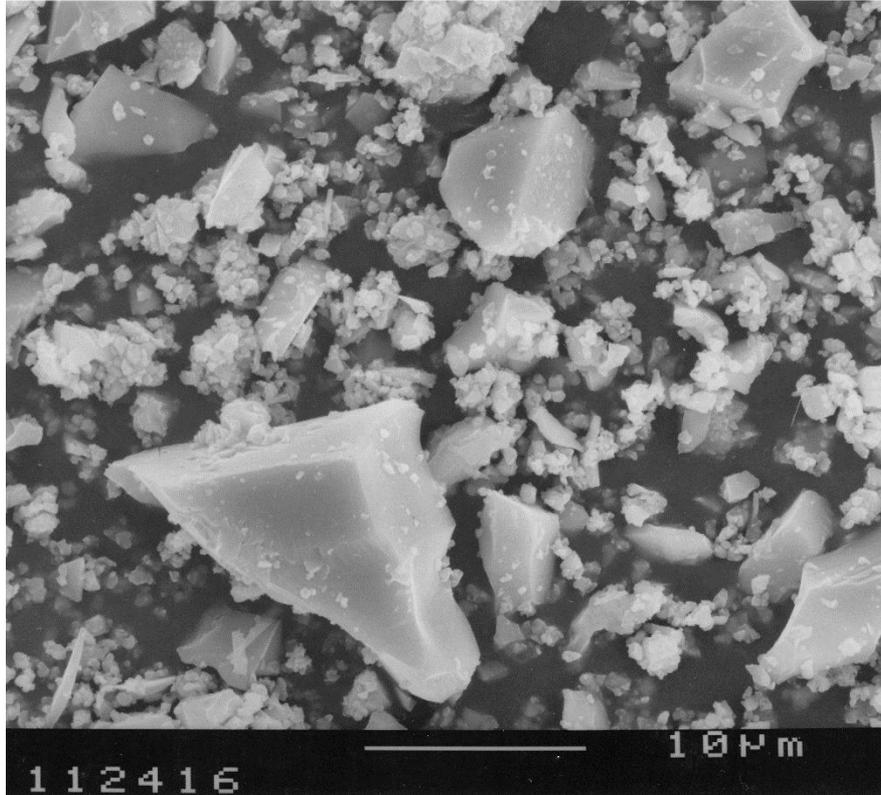
2: US Patent 5843853

# Herstellung

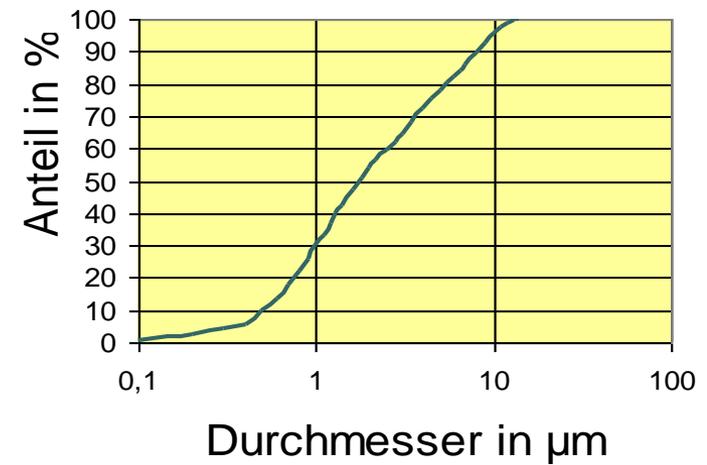


- **Spezialglas aus Zn/Bi-Borosilicat**
- **Schmelze bei 1200°C**
- **Abschrecken in Wasser**
- **Feinmahlung**
- **Anpastung**

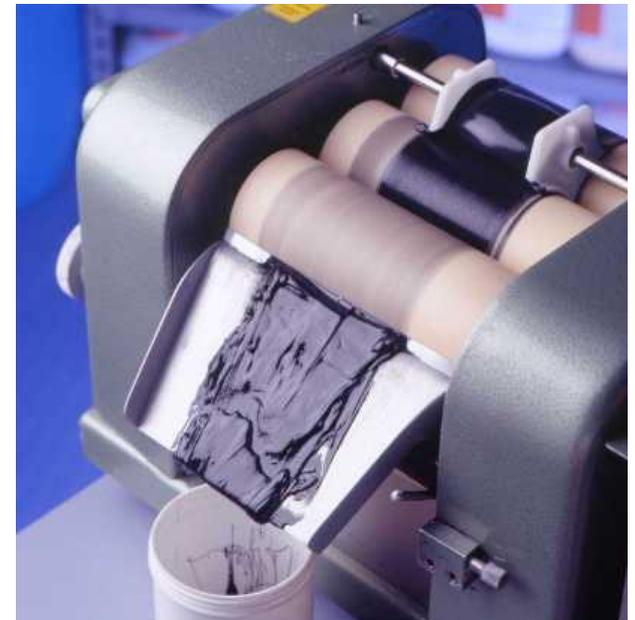
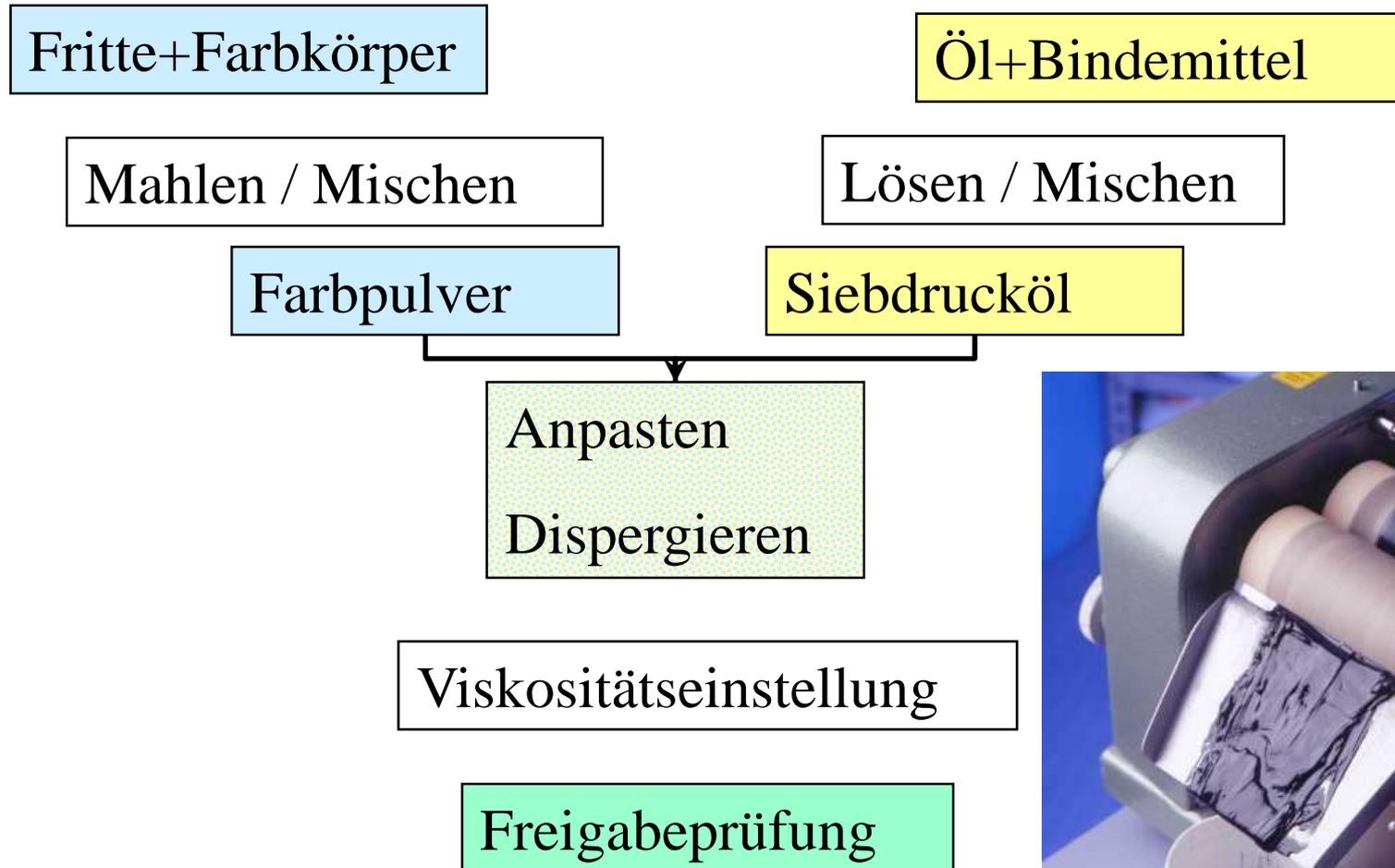
# Farbpulver



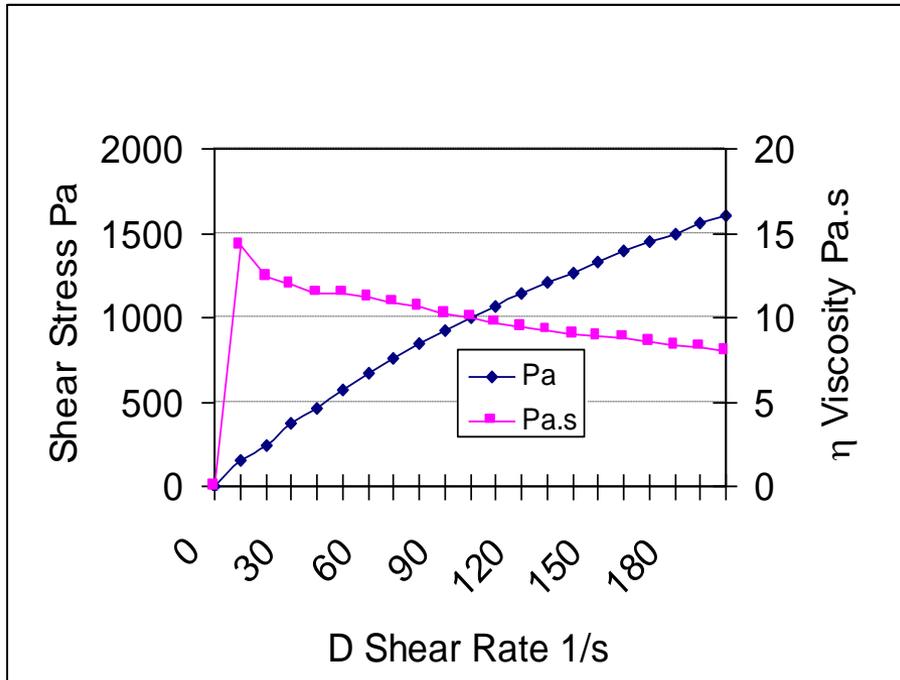
## Typische Kornverteilung



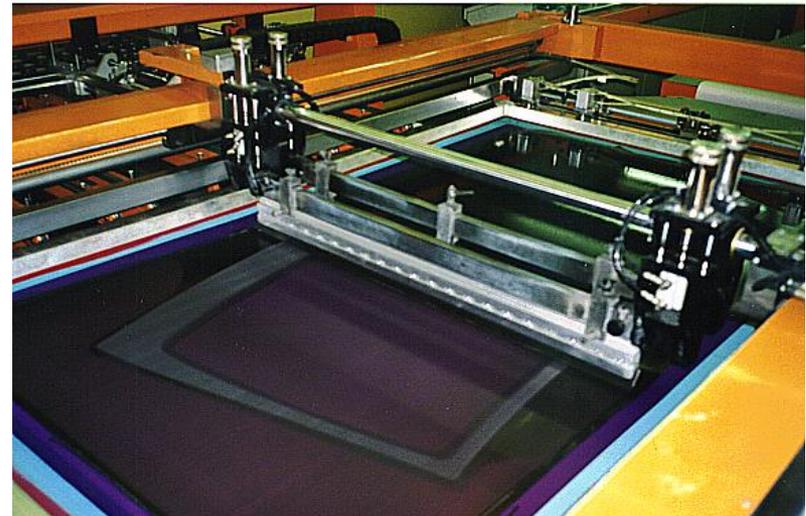
# Ablauf der Farbherstellung



# Siebdruckverfahren für Autoglas

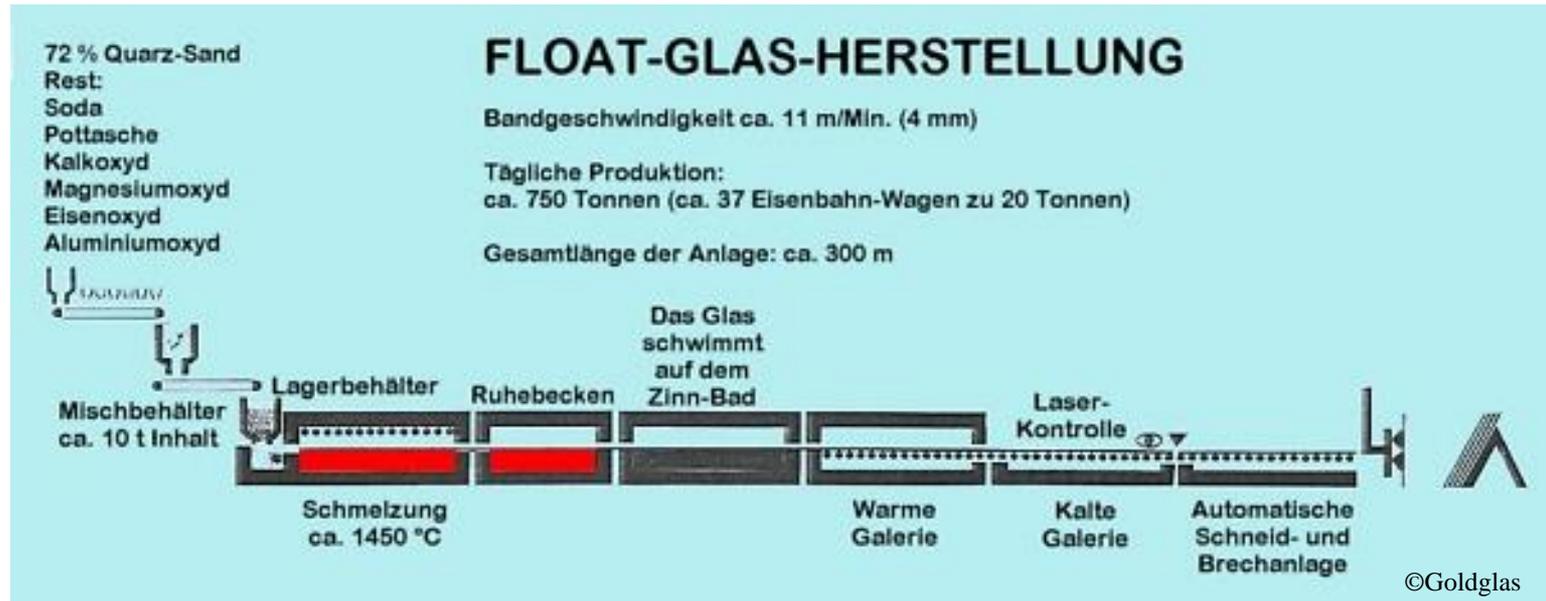


← Typische Viskositätskurve mit thixotropem Verlauf



Siebdruckmaschine →

# Glas für Autoscheiben

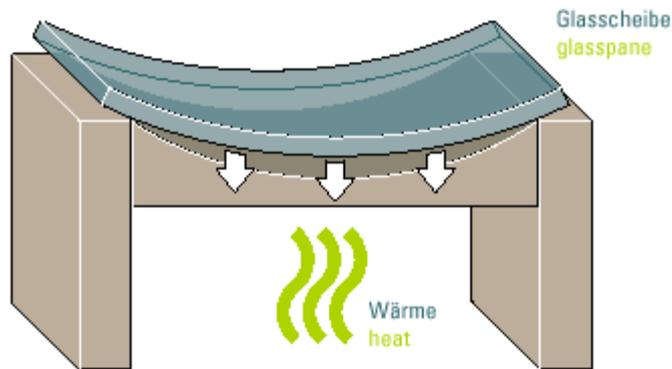


- Autoglas wird aus Fensterglas hergestellt
- Klares Glas abgelöst durch eingefärbte Varianten

# Was für Biegeverfahren gibt es für Glas ?

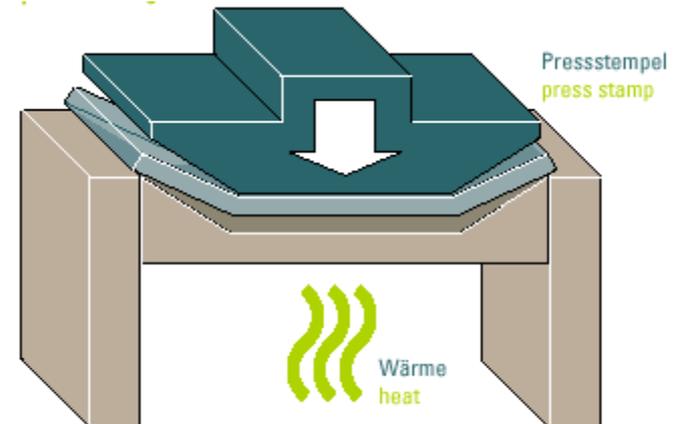
## VSG-Schwerkraftbiegen

starke  
Temperaturdifferenzen auf  
dem Glas

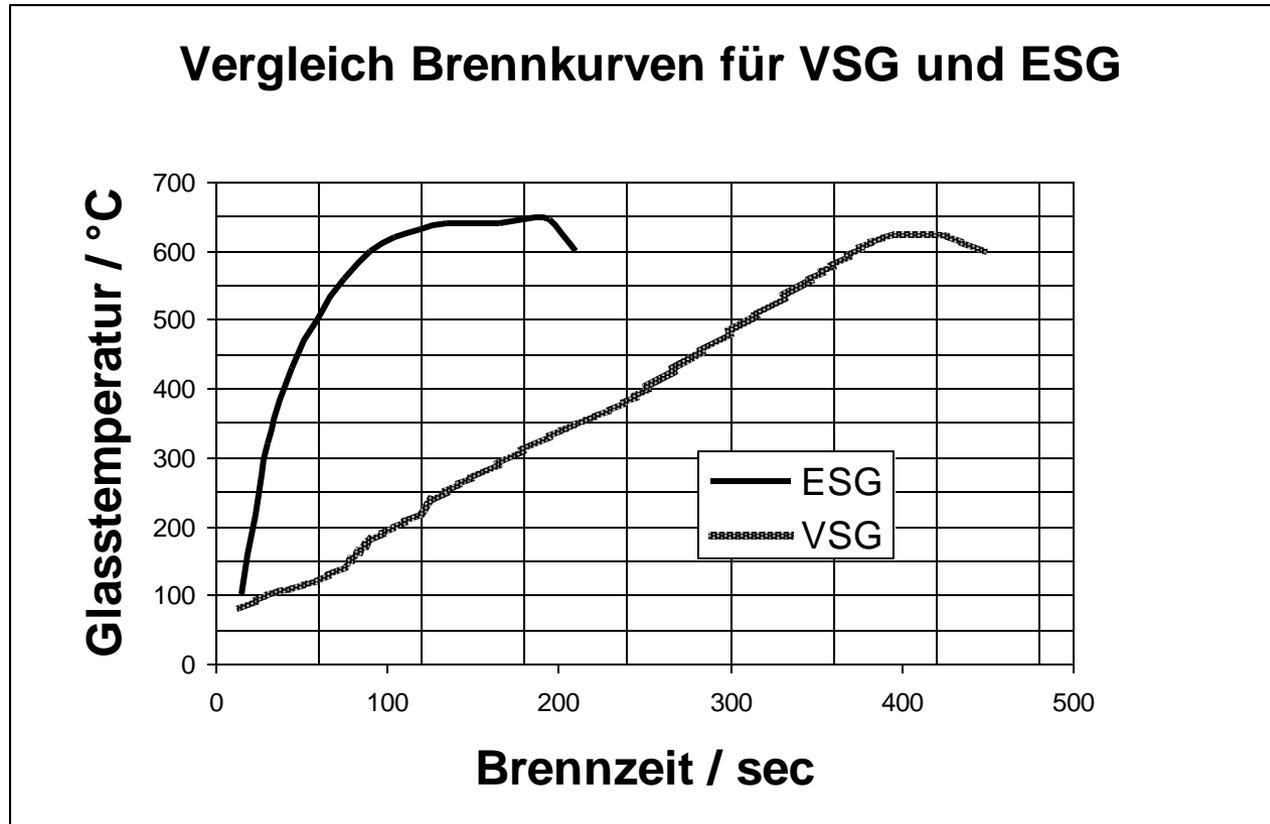


## VSG/ESG-Pressbiegen

Farbe kommt in  
Kontakt mit  
Presswerkzeug



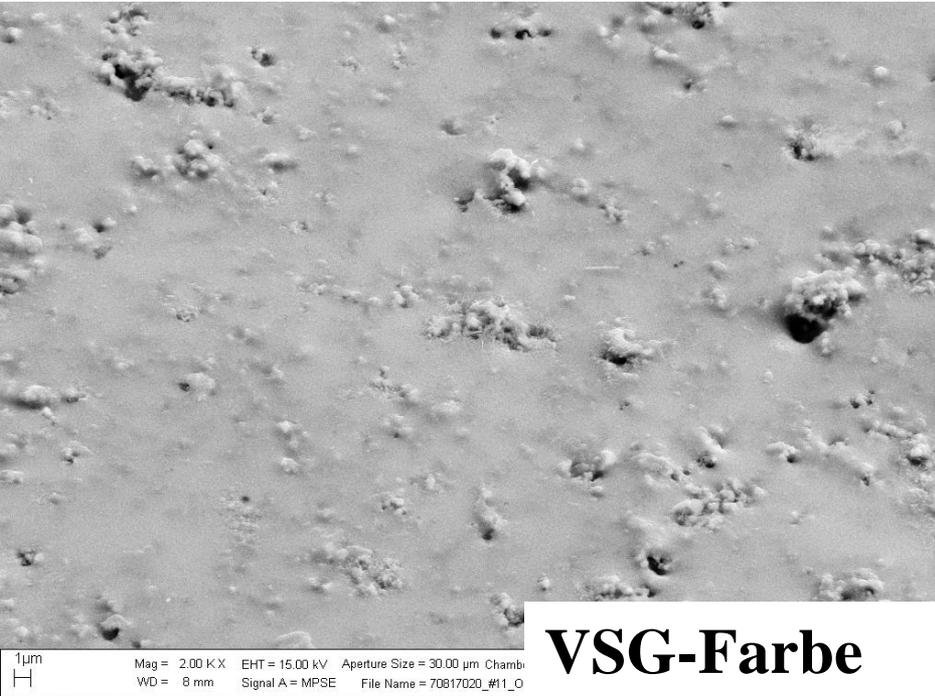
# Typische Einbrennkurven von Autoglas



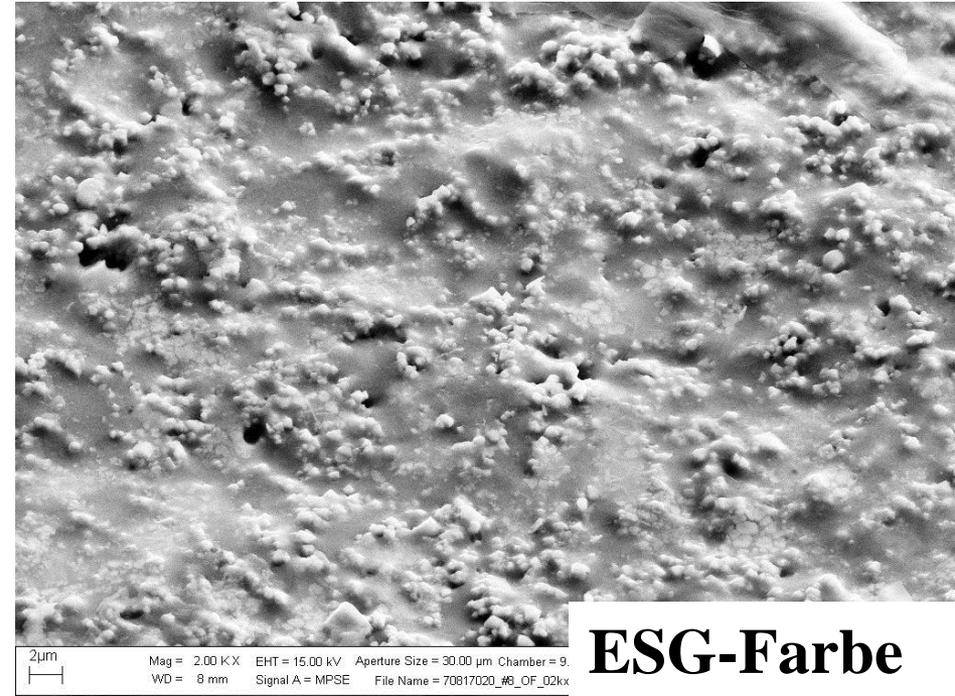
# Hauptanforderungen

- Farbe darf beim Pressbiegen nicht kleben
- Opazität zum Schutz der Verklebung
- Farbton so schwarz wie möglich
- Silberundurchlässigkeit
- Witterungsbeständigkeit
- Oberflächenrauigkeit und Kratzfestigkeit
- Verklebbarkeit

# Oberflächen von keramischen Farben



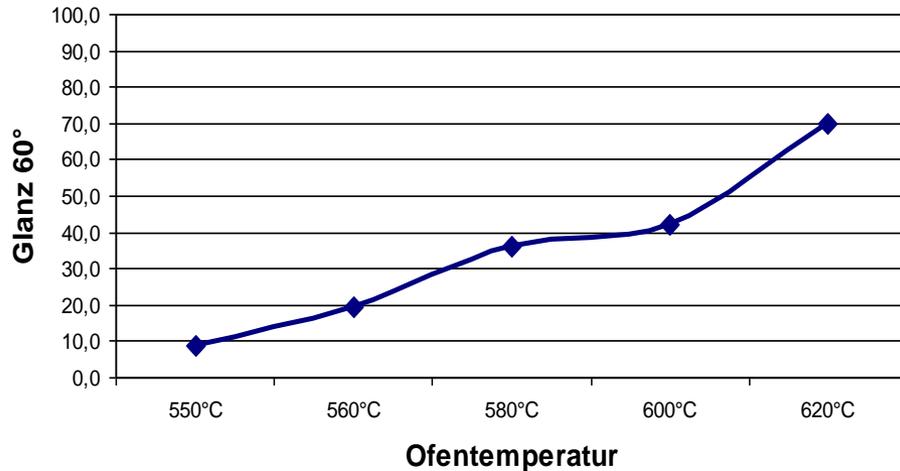
Mittelrauhwert  $R_a < 1$  ;  
Rauheitsprofilhöhe  $R_z < 5$



Mittelrauhwert  $R_a < 1,5$   
Rauheitsprofilhöhe  $R_z < 15$

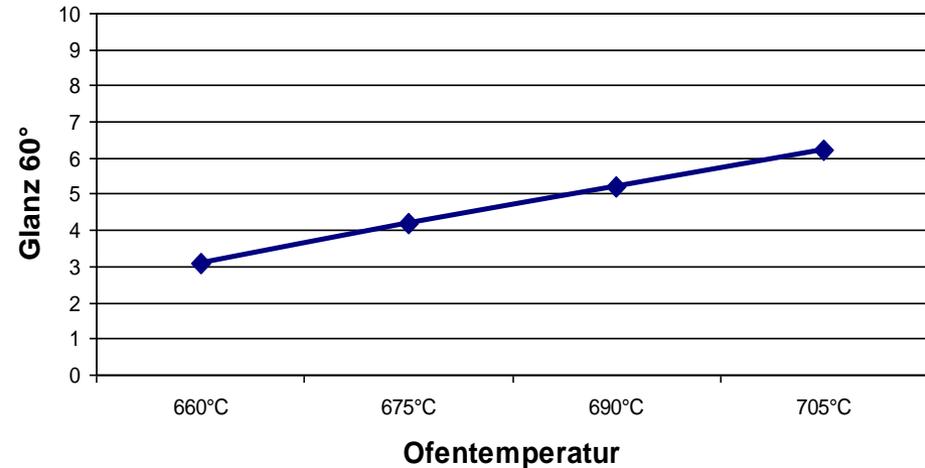
# Oberflächen von keramischen Farben

Glanz einer VSG-Farbe als Funktion der Temperatur bei 8 min Einbrennzeit



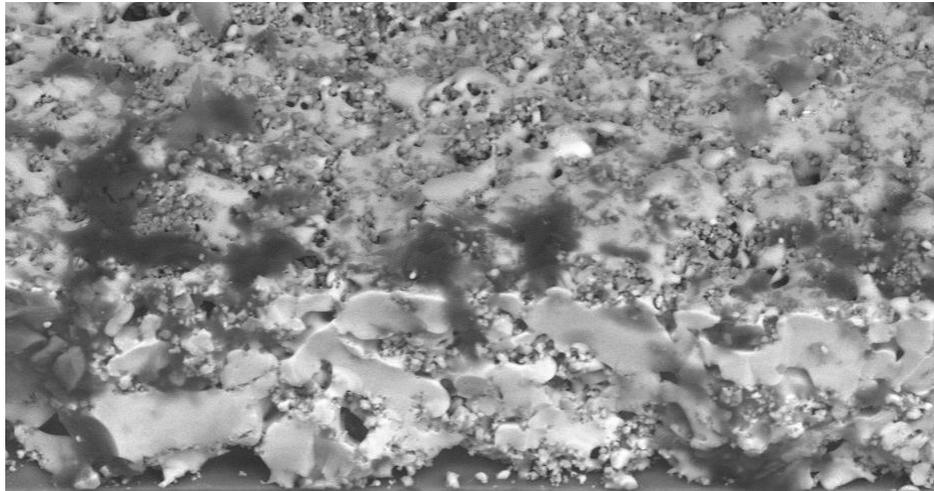
VSG Farben glänzend

Glanz einer ESG-Farbe als Funktion der Temperatur bei 3 min Einbrennzeit

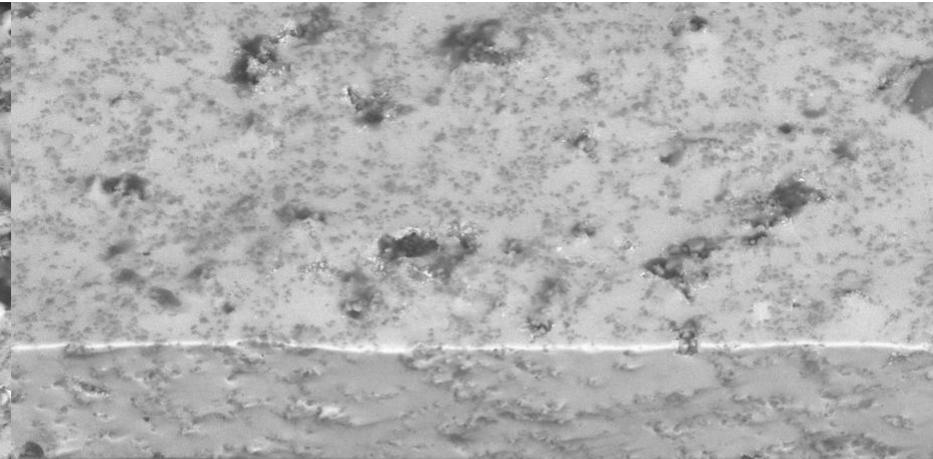


ESG matte Oberfläche

# Aufschmelzverhalten von keramischen Farben



530°C



580°C

2µm  
Mag = 2.00 KX EHT = 10.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Chamber = 5.95e-005 mBar LEO 1530 VP Date :17 Sep 2007  
WD = 7 mm Signal A = QBSD File Name = 70817020 14279IR #10 BK 2kx.tif Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf

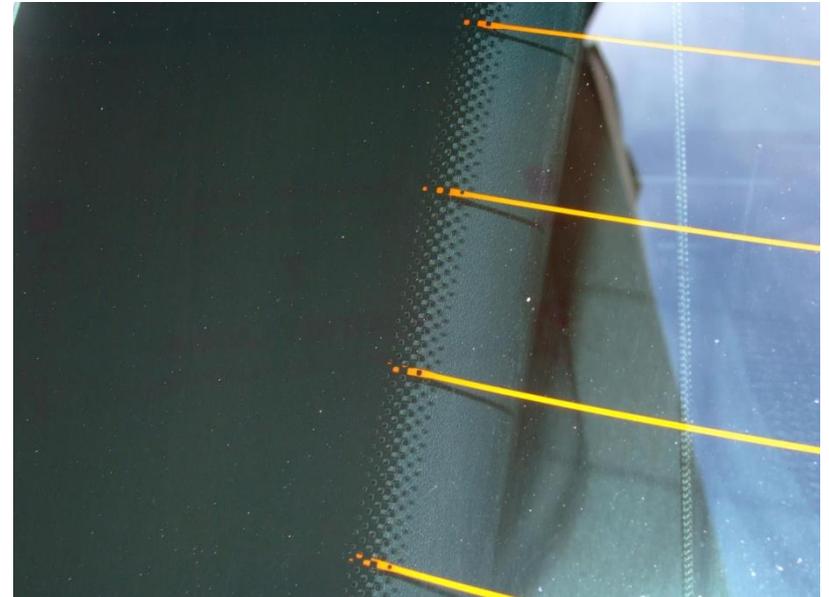
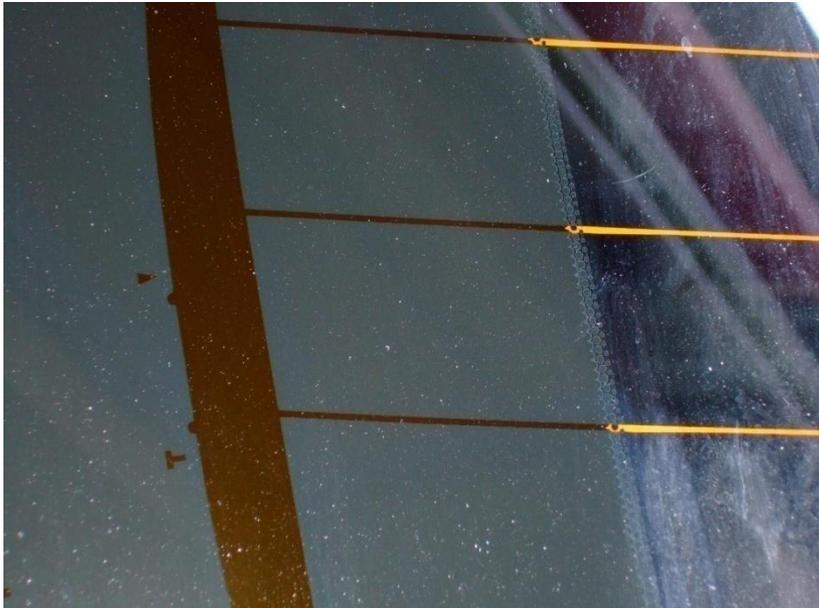
1µm  
Mag = 2.00 KX EHT = 10.00 kV Aperture Size = 30.00 µm Chamber = 3.61e-005 mBar LEO 1530 VP Date :17 Sep 2007  
WD = 7 mm Signal A = QBSD File Name = 70817020 14279IR #11 BK 2kx.tif Zentrum für Werkstoffanalytik Lauf

Unterfeuert - porös

guter Einbrand

## Silberdurchlässigkeit

- Ag<sup>+</sup> Ionen aus der Leiterbahn diffundieren beim Einbrand in das Glas und färben es gelb-braun
- Spezielle Technologie der Farben verhindern die Silberdiffusion



# Chemische Beständigkeit

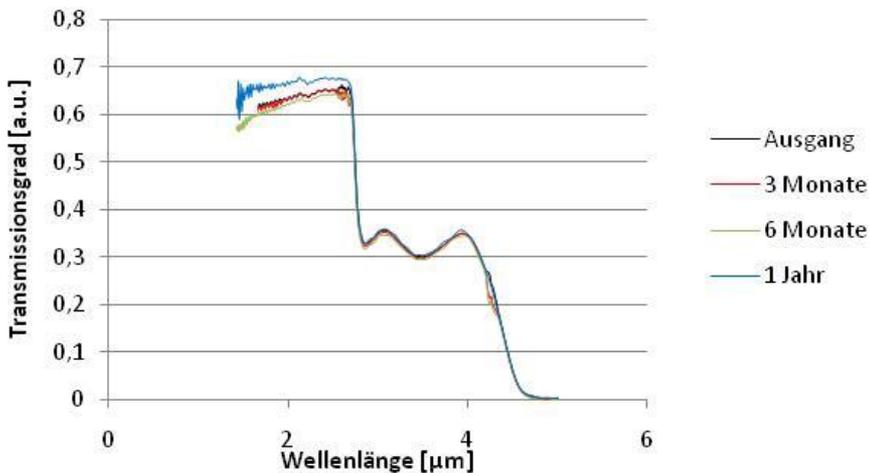
- Test mit verschiedene Säuren, Laugen, Salzlösungen und Testflüssigkeiten
- 3 % HCl / 0,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / 10 % Zitronensäure / 10 % NaOH
- RT von 5 min bis 2 h
- 4, 24, 48, 72 und 140 h bei 80 °C mit 0,1n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Toyota-Test)
- Cataplasma Test – 100% Feuchtelagerung 70°C, 7d
- Wasserlagerung 7- 14 d RT

Keramische Farben sind generell bei saurem Angriff empfindlicher als bei alkalischem

# Flachglas

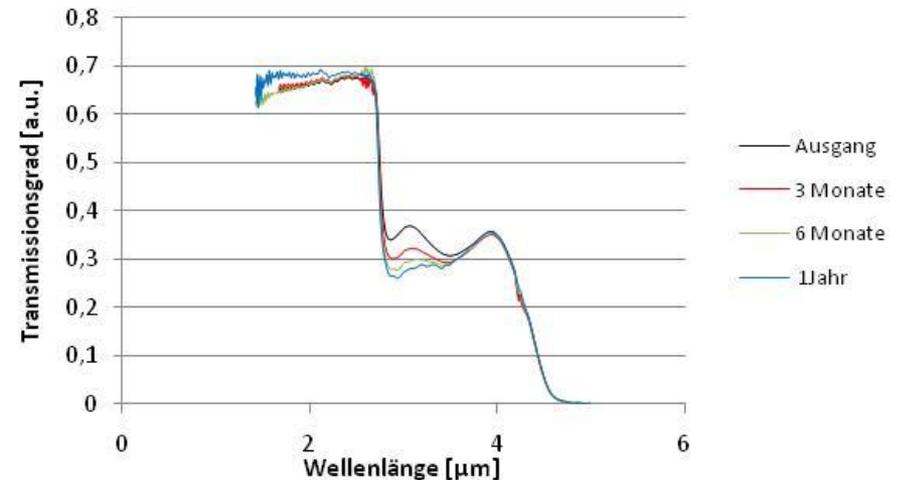
in Zusammenarbeit mit TU Ilmenau

Fritte TDF 9065a (Bi) nach Bewetterung auf Dach



- bzgl. Transmission keine Veränderung gegenüber Ausgangszustand

Fritte 104001 (Zn) nach Bewetterung auf Dach



- gleichlaufende Kurven, wobei Transmission im mittleren IR mit der Zeit abnimmt

- **Generell ist der Angriff bei Bi-Fritten geringer als bei Zn Fritten**
- **Wechselwirkungstiefe 50 nm (S1de ONE) vs. 800 nm**
- **11 Jahre Garantie für S1de ONE !**

# Zusammenfassung

- Hautanwendung für Bi-Gläser liegen im Bereich „Automotive“
- Einbrand mit verschiedenen Biegetechnologien, Temperaturen und Zeiten
- Verschiedene Oberflächen von glasig-glatt bis rauh und kristallin
- Hohe Anforderungen an die chemische Beständigkeit
- Verträglichkeit mit Silberpasten