

Projektverbund für mehr Ressourceneffizienz in der bayerischen Wirtschaft
insbesondere für KMU und Handwerk – **ForCYCLE II**

Abschlussbericht

*Erhöhung der Nachhaltigkeit in der Behälterglasindustrie durch Vermeidung
von Beschichtungen – **VaporCoat***

Projektleiter und durchführende Hochschule

Prof. Dr.-Ing Thorsten Gerdes
Universität Bayreuth
Keylab Glastechnologie
Prof.-Rüdiger-Bormann-Str.1, 95447 Bayreuth
Tel.: 0921 / 55-6503, Fax: 0921 / 55-6502
E-Mail: glas@uni-bayreuth.de

Projektmitarbeiter und -mitarbeiterinnen

Barsheek Roy, UBT
Frank Bayer, UBT

Kooperationspartner

InVerTec - Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V.
Gottlieb-Keim-Straße 60
95448 Bayreuth
Tel.: +49 (0) 921 507 36-119
E-Mail: info@invertec-ev.de

Wiegand-Glas GmbH
Otto-Wiegand-Straße 9
96361 Steinbach am Wald
Tel.: +49 (0) 9263 80-0
E-Mail: mail@wiegand-glas.de

Projektlaufzeit

01. Juli 2019 bis 30. Juni 2022

Bayreuth, 20.06.2022



UNIVERSITÄT
BAYREUTH

keylab
glastechnologie


Wiegand-Glas

INVERTec

Abstract (Kurzzusammenfassung)

Das Projekt VaporCoat zielte in erster Linie auf eine Vermeidung von Zinn als Schichtwerkstoff in der Behälterglasindustrie, in zweiter Linie auf eine grundsätzliche Vermeidung einer Beschichtung der Glasoberfläche ab. Behälterglas wird derzeit mit einer zweistufigen Beschichtung aus Zinnoxid (Heißvergütung) und Polyethylen oder Wachs (Kaltvergütung) versehen, um Gebrauchseigenschaften wie Etikettierbarkeit und Kratzunempfindlichkeit zu verbessern. Gerade in Abfüllanlagen werden die Glasflaschen „Stoß an Stoß“ über Transportbahnen bewegt. Die beschriebene Beschichtung reduziert den Reibwert der Oberfläche und erleichtert das kratzfreie Gleiten der Glasoberflächen aneinander. Um auch ohne Beschichtung eine ausreichende Resilienz der Glasoberflächen zu erzielen, wurde in VaporCoat eine Konditionierung der Glasoberfläche mittels Heißdampfs untersucht. Ziel war dabei eine Härte- und Festigkeitssteigerung der Glasoberflächen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Glasoberfläche gehärtet wird, die Kratzbeständigkeit durch die Behandlung allerdings nicht verbessert werden konnte, sodass weitere Ansätze zur Steigerung der Kratzfestigkeit untersucht wurden. Als Alternative wurde eine einstufige zinnfreie Sol-Gel-Beschichtung beim Projektpartner Wiegand-Glas erprobt. Mit dieser Beschichtung versehene Flaschen sind kratzfest, robust und etikettierbar. Der Prozess hat im Projektverlauf bereits einen hohen technischen Reifegrad erreicht.

Inhaltsverzeichnis

Abstract (Kurzzusammenfassung).....	1
Inhaltsverzeichnis.....	2
1 Hintergrund, Aufgabenstellung und Zielsetzung.....	3
2 Analyse und Aufbereitung des Stands von Wissenschaft und Technik	5
3 Planung und Ablauf der Arbeiten.....	12
4 Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse	17
5 Praktische Anwendbarkeit der Ergebnisse und Darstellung der Kooperation mit Wirtschaftspartnern	33
6 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts	34
7 Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern und im Projektverbund	34
8 Zusammenfassung.....	35
9 Ausblick	36
Literaturverzeichnis.....	37
Anhang	40
Anlage 1: Abkürzungsverzeichnis.....	40
Anlage 2: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wissenschaft.....	41
Anlage 3: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wirtschaft	41

1 Hintergrund, Aufgabenstellung und Zielsetzung

Innerhalb der Glasindustrie Deutschlands ist die Behälterglasindustrie der zweitstärkste Sektor mit einem Umsatz von mehr als 2 Mrd. Euro und einer Produktionsmenge von mehr als 4 Mio. Tonnen Glas pro Jahr dar [1] [2]. Über 90% aller hergestellten Behältergläser werden beschichtet, um ihre Gebrauchseigenschaften zu verbessern. Durch die Beschichtung wird die Kratzbeständigkeit, Härte sowie Gleitfähigkeit erhöht und gleichzeitig die Etikettierbarkeit gewährleistet.

Die erste Beschichtung erfolgt direkt nach dem Formgebungsprozess. Zunächst erfolgt die Heißendvergütung, bei der eine Zinnoxidschicht mit einer Dicke von weniger als $0,01\ \mu\text{m}$ aufgebracht wird. [3] [4] [5]. Die Heißendvergütung, die durch eine Gasphasenabscheidung (engl. Chemical Vapor Deposition, kurz CVD) erfolgt, wird mit umweltgefährdenden und gesundheitlich nicht unbedenklichen Präkursoren wie z.B. Zinntetrachlorid oder Monobutylzintrichlorid (MBTC), durchgeführt. Außerdem entsteht während des Prozesses Chlorwasserstoff, was eine aufwändige Emissionskontrolle erforderlich macht [5] [6]. Die Abscheidung des Zinnoxids erfolgt auf der noch heißen Glasoberfläche [7]. Die Temperatur einer Weinflasche nach dem Formungsprozess beträgt etwa 500 bis 600 °C. Die Zinnoxidschicht soll einerseits die mechanische Festigkeit verbessern, andererseits dient sie als Haftgrund für die nachfolgende Kaltendvergütung der Glasoberfläche [5]. Obwohl Zinnoxid nur in sehr geringer Menge auf die Glasoberfläche abgeschieden wird (wenige mg pro Flasche), werden etwa 2% des weltweiten jährlichen Zinnbedarfs für die Glasbeschichtung benötigt.

Das bei der Beschichtung aufgebrachte Zinnoxid verbleibt beim Altglasrecycling auf den Scherben und wird beim Wiedereinschmelzen im Glas gelöst. Das bei der Glasbeschichtung verbrauchte Zinn wird somit dauerhaft dem Stoffkreislauf entzogen. Behälterglas ist oft ein kurzlebiges Produkt, das aufgrund des Sammelsystems für Altglas zu hohen Prozentsätzen wiederverwendet wird [8]. So kommt es aufgrund kurzer Produktzyklen und großer Stückzahlen zu einer nicht unerheblichen Dissipation von Zinn in Glas. Das Zinnoxid beeinflusst die Qualität des Glases nicht, kann jedoch nicht selektiv zurückgewonnen werden.

Zinn gilt als kritische Ressource [9]. Deutschland ist global gesehen ein großer Zinn-Verbraucher, aber kein Verarbeiter von Zinnerz. Deshalb wird dem Metall eine hohe Kritikalität (hohes Versorgungsrisiko, hohe Vulnerabilität) zugeordnet. Für die Nachhaltigkeitsbetrachtungen ist zudem wichtig, die die Umweltauswirkungen wie Abholzung, Bodendegradation und Gewässerbelastung in den fördernden Ländern, zu berücksichtigen [9] [10] [11].

Nach der Heißendvergütung und dem kontrollierten Abkühlen der Glasflaschen erfolgt die Kaltendvergütung. Hier werden auf die noch etwa 80-100°C warmen Flaschen meist mit polyethylenbasierten wässrigen Suspensionen besprüht (z. B. TEGOGLAS® 702, RP 40 u. a.) [3] [4]. Hauptweck der Beschichtung mit dem Polymer ist es, eine glatte Oberfläche mit geringen Reibungskoeffizienten zu generieren. Beim Transport der Flaschen und anderer Glasbehälter auf Transportbändern in den Fertigungs- und Abfüllanlagen besteht ansonsten die Gefahr, dass die Glasoberfläche sichtbar zerkratzt. Je besser die Vergütung der Flaschen desto besser ist die Kratzschutzwirkung. Die Kaltendvergütungsschicht wird bei Mehrwegflaschen u.a. beim Abfüllen, beim Transport sowie, beim Reinigen abgenutzt bzw. abgetragen und die Reste letztlich beim Wiedereinschmelzen zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) verbrannt.

Insgesamt ergibt sich durch die nicht rezyklierbaren Beschichtungsmaterialien sowohl von Heiß- als auch Kaltendvergütung ein Bedarf den bestehenden Beschichtungsprozess durch ressourcenschonendere und ökologisch unbedenkliche Alternativen zu ersetzen. Versuche anstelle von zinnorganischen Präkursoren andere metallorganische Verbindungen z.B. auf Titan-Basis zu verwenden, konnten aufgrund geringerer Effizienz und höherer Hydrolyseempfindlichkeit keinen Durchbruch erzielen; zudem mehren sich die Hinweise, dass nanoskaliges Titandioxid cytotoxisch und cancerogen ist [12] [13]. Im Projekt *VaporCoat* wurden daher Lösungen verfolgt, mit denen entweder ein vollständiger Verzicht auf Beschichtungen oder eine glasähnliche, silikatische Beschichtung ermöglicht wird. Beide Lösungen verfolgten zudem das Ziel, den bislang eingesetzten zweistufigen Beschichtungsprozess durch eine einfachere einstufige Oberflächenbehandlung zu substituieren.

Zusammen mit den Kooperationspartnern Wiegand-Glas und InVerTec waren die Aufgaben, wie in Abb. 1 dargestellt, verteilt.

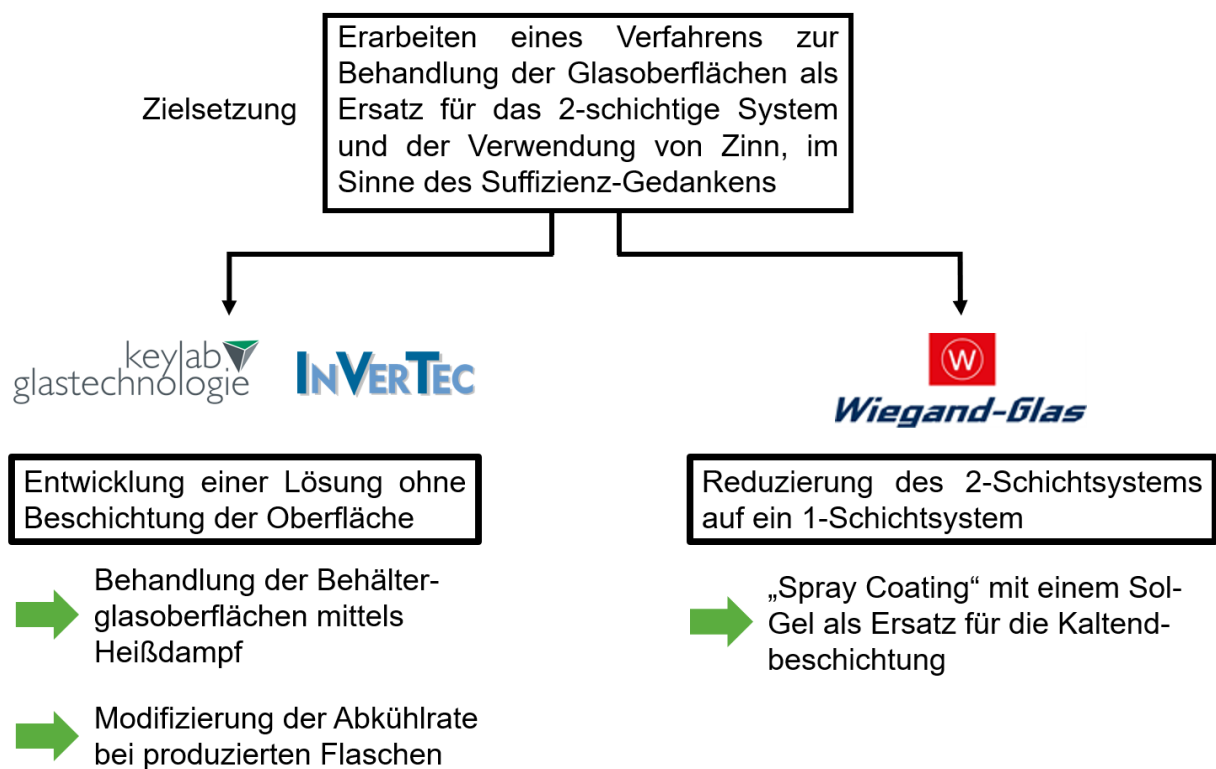


Abbildung 1: Zielsetzung des Projekts *VaporCoat* und Lösungsansätze der Projektpartner.

Während an der Universität Bayreuth eine Heißdampfkonditionierung der Glasoberfläche entwickelt wurde, welche ohne Schichtwerkstoffe auskommen sollte, lag der Schwerpunkt bei Wiegand-Glas in der Adaption einer Sol-Gel-Beschichtung sowie einer Reduzierung von einem 2-Schicht- zu einem 1-Schichtsystem. Die mittels Spray-Coating aufzutragende Sol-Gel-Schicht sollte am Kalten Ende aufgebracht werden und die Heißendvergütung, und somit den Einsatz von Zinn, obsolet machen.

Beide Lösungsansätze sollten sowohl die Härte als auch die Kratzbeständigkeit der juvenilen Oberfläche verbessern und somit vergleichbare Gebrauchseigenschaften wie bei der herkömmlichen Heiß- und Kaltendvergütung erzielen.

2 Analyse und Aufbereitung des Stands von Wissenschaft und Technik

Primärer Zweck von Heiß- und Kaltendvergütung von Glasoberflächen ist die Kratzbeständigkeit der Oberfläche bei Produktion, Lagerung, Transport, Befüllen und Benutzung zu erhöhen. Das menschliche Auge nimmt Oberflächenschädigungen als optisches Phänomen, wie Textur-, Glanz- und Farbunterschiede, aufgrund von Reflexion und Streuung des sichtbaren Lichts (350-750 nm) wahr. Bei transparenten Objekten ist vor allem die Lichtbrechung durch Kanten oder Welligkeiten sowie die Verschattung durch Risse, für das Auge wahrnehmbar. Die Sichtbarkeit hängt von der Intensität sowie vom Einfallswinkel der Lichtstrahlen ab [14] [15].

Mechanische Oberflächenschädigungen wie Kratzer sind die Folge des Zusammentreffens zweier Körper (kontaktierte Oberfläche und Eindringkörper = tribologisches System), die in einer Prozesszone aufeinander einwirken. Die Tribologie beschreibt hierbei mikro- und makroskopische Materialschädigungen, die durch Reibung und Verschleiß zweier aufeinander wirkender Oberflächen entstehen. Beobachtbare Schädigungen sind Risse, Späne oder Abplatzungen sowie Deformationen und Materialverwerfungen. Für den Werkstoff Glas sind die Mechanismen der Oberflächenzerrüttung und Abrasion entscheidend. Ersteres erfolgt durch eine Mikrostrukturänderung aufgrund von Materialermüdung durch mehrfach eingebrachte sich wiederholende Spannungen, die zu einer Rissbildung führen. Letzteres ist durch einen Materialabtrag oder plastische Verformung durch Aufwerfen von Furchungsrändern bestimmt (Abb. 2) [16] [17].

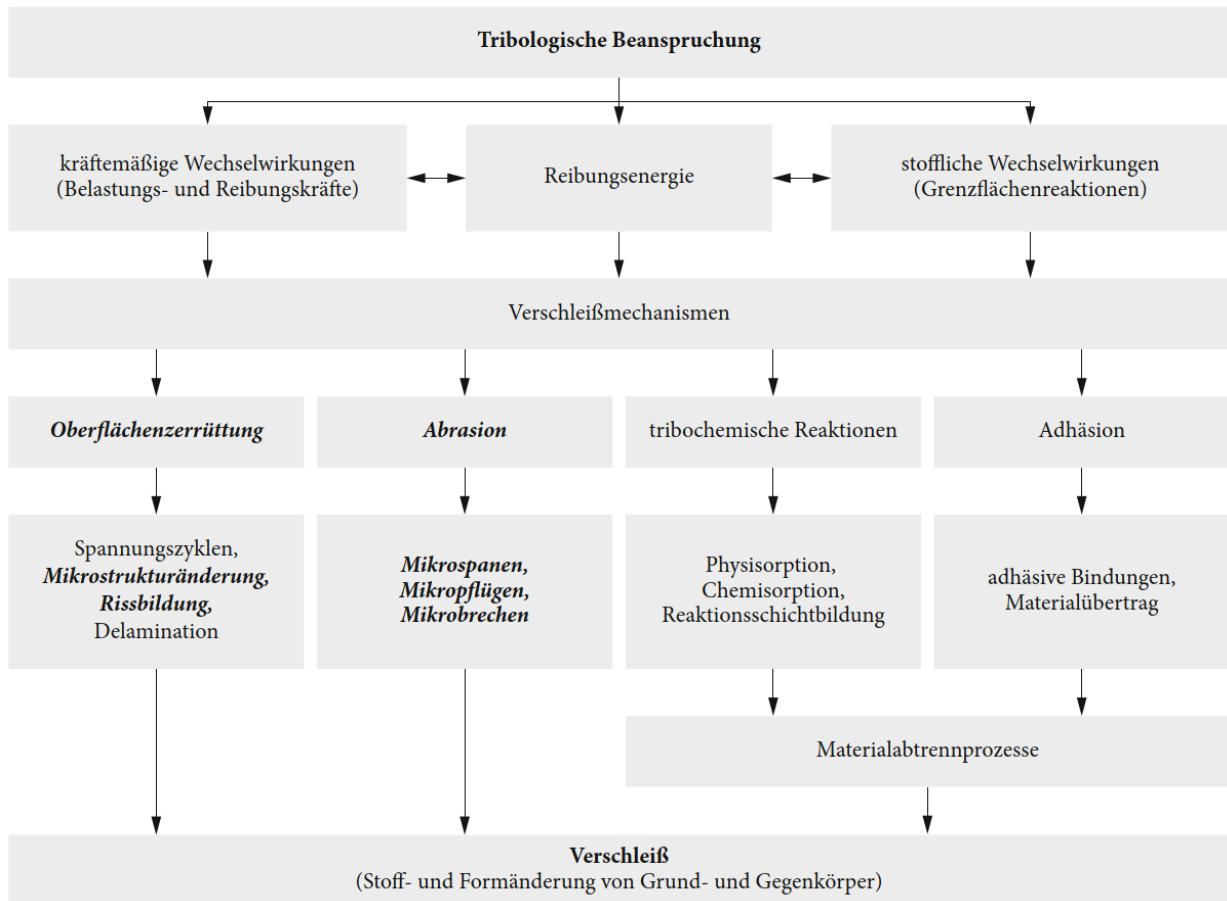


Abbildung 2: Tribologische Verschleißmechanismen: Übersicht über Stoff- und Formänderungsprozesse infolge tribologischer Beanspruchung; Hervorgehoben sind die Verschleißmechanismen für den Werkstoff Glas (aus [16], nach [17]).

Um Kratzer auf Glasoberflächen zu vermeiden, müssen die verursachenden Verschleißmechanismen vermieden werden. Dies lässt sich auf zwei Arten bewerkstelligen: Einerseits kann der direkte Kontakt von zwei Glasoberflächen verhindert und somit eine Materialschädigung vermieden werden. Dies ist bei Heiß- und Kaltendvergütung der Fall, da der das aufgesprühte Polymer sich als Kontaktwerkstoff anstelle der Glasoberfläche in der Prozesszone des tribologischen Beanspruchungsfalls befindet und abgerieben wird. Andererseits gibt es materialspezifische Eigenschaften, welche optimiert werden können, um den mechanischen Verschleiß zu verhindern. Für das Glas ist das vor allem die Härte, eine materialspezifische Kenngröße, die den mechanischen Widerstand darstellt, den ein Werkstoff dem Eindringen eines anderen Körpers entgegensetzt. Die Prüfung der Härte erfolgt durch Verformung eines Werkstoffs (elastisch und plastisch) durch einen definierten Eindringkörper. Aufgrund der spröden Materialeigenschaften des Werkstoffes Glas sind Materialkennwerte oberhalb der Biegezugfestigkeit normalerweise nicht ermittelbar. Die Härte muss aus primären Messgrößen wie Prüfkraft und Eindringtiefe eines Messindenters ermittelt werden [16]. Für die Untersuchung der Härte werden die Messverfahren in drei Anwendungsbereiche (Makro-, Mikro- und Nanobereich) eingeordnet (Tab. 1) [18].

Tabelle 1: Anwendungsbereiche moderner Härtemessverfahren (nach DIN EN ISO 14577-1);
F = Prüfkraft, h = Eindringtiefe

Anwendungsbereich	Kriterium
Makrobereich	$2 \text{ N} \leq F \leq 30 \text{ kN}$
Mikrobereich	$2 \text{ N} > F$; $h > 0,2 \text{ }\mu\text{m}$
Nanobereich	$h \leq 0,2 \text{ }\mu\text{m}$

Für die Verbesserung der Kratzbeständigkeit von Gläsern ist vor allem der Nanobereich, also der Bereich der Glasoberfläche bis zu einer Tiefe von 200 nm relevant. Auch wird zwischen Gläsern mit hohen und niedrigen Querkontraktionszahlen (Poissonzahl ν) unterschieden. Bei Gläsern mit hohen Querkontraktionseigenschaften ($\nu > 0,25$) stellt die Härte den Widerstand gegenüber volumenkonstantem plastischem Fließen dar. Hier kommt es zu einem inhomogenen, volumenkonstanten Verformungsverhalten in einem dünnen Bereich unterhalb des Eindringkörpers, wodurch sog. „Pileups“, also Materialaufwerfungen am Rande der Kratzfurche, erzeugt werden (Abb. 3).

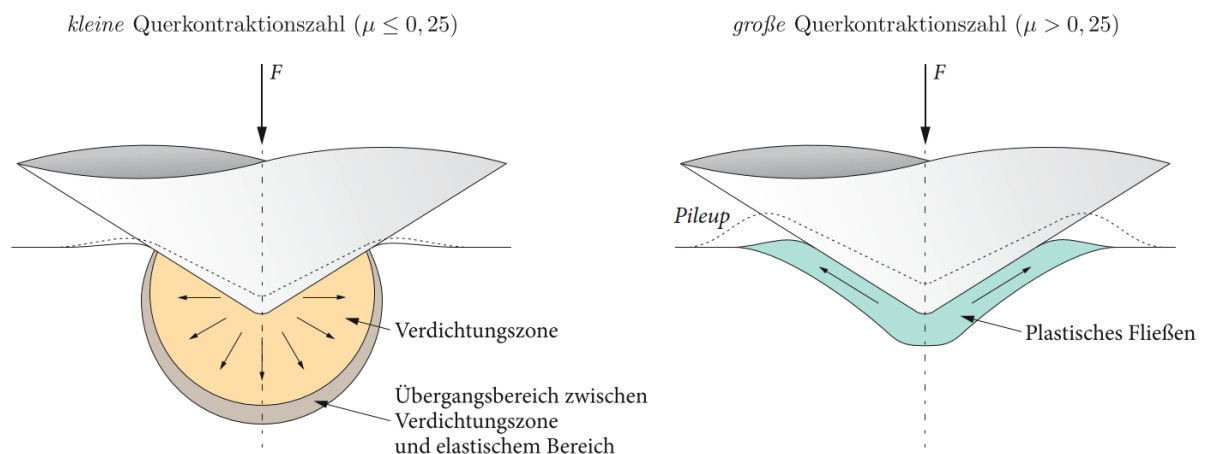


Abbildung 3: Schematische Darstellung inelastischer Verformungen unterhalb von Eindringkörpern in Glasoberflächen abhängig ihrer Querkontraktionszahlen; Die gestrichelte Linie gibt die Deformation der Oberfläche nach Entlastung durch den Eindringkörper an (aus [16], nach [19]).

Bei Gläsern mit niedrigen Querkontraktionseigenschaften ($\nu \leq 0,25$) entspricht die Härte dem Widerstand gegenüber einer Verdichtung des Glasnetzwerks. Vor allem Kalk-Natronsilikatgläser (also die meisten Behältergläser) weisen eine niedrige Querkontraktionszahl auf ($\nu = 0,2-0,23$) und besitzen deshalb ein ausgeprägtes Verdichtungsverhalten, welches vom Gehalt der Netzwerkmodifizierer (z.B. Calciumoxid (CaO), Kaliumoxid (K_2O), Natriumoxid (Na_2O)) abhängt. Die „nichtbrückenbindenden“ Netzwerkmodifizierer besitzen durch das Ausbilden „freier Enden“ das Potential für lokale plastische Versetzungen [16] [20] [19]. Dieses Verdichtungsverhalten von Kalk-Natronsilikatgläsern ist allerdings im Vergleich zu nicht-spröden Werkstoffen gering, welche viel größere Risszähigkeiten besitzen. Deshalb kommt es unterhalb dieser kleinen Zone der Verdichtung oft sofort zu Lateral- und/oder Tiefenrissen. Während Tiefenrisse sich meist kritisch

auf die Festigkeit eines Behälterglases auswirken und zu Glasbruch führen können, sind Laterallisse für Abplatzungen an der Oberfläche, sog. „Chipping“, verantwortlich. Damit Behältergläser bei Auftreten einer tribologischen Beanspruchung frei von Kratzern und Abplatzungen bleiben, muss das Glasnetzwerk in den äußersten Schichten der Oberfläche modifiziert werden, um einen größeren Widerstand aufbieten zu können. Unter der Voraussetzung, ein Verfahren zur Behandlung der Glasoberflächen, ohne die Verwendung von Schichtwerkstoffen zu erarbeiten, sollte die Glasoberfläche so verändert werden, dass die Eigenschaften wie Härte, Gleitfähigkeit und Kratzbeständigkeit gesteigert werden. Die im Rahmen von *VaporCoat* verfolgten Ansätze werden im Folgenden näher beleuchtet.

Heißdampfbehandlung von Glasoberflächen

In Analogie zum chemischen Vorspannen kann die Glasoberfläche durch Einlagern von Fremdionen in das Glasnetzwerk modifiziert werden. Das chemische Vorspannen der Glasoberfläche durch Austausch von Alkaliionen beispielsweise in einem Salzbad, ist aufgrund langer Standzeiten für die Behälterglasherstellung nicht wirtschaftlich umsetzbar. Allerdings können die mechanischen Eigenschaften von Glas durch die Beaufschlagung mit wasserhaltigem Heißgas verändert werden [21] [22], was gemäß verschiedener Berichte speziell bei Kalknatrongläsern zu einer Verbesserung des Verschleißverhaltens der Oberfläche führte [23] [24] [25]. Nach dem Modell der sich austauschenden Ionen von Doremus [26] geschieht folgendes (Abb. 4): Im Glasnetzwerk stellen Alkaliionen (z.B. Natriumionen (Na^+), Calciumionen (Ca^{2+})) die mobilsten Ladungsträger dar (1). Immobilere Anionen wie z.B. Sauerstoffionen halten diese im Glasnetzwerk. Befinden sich nun andere positiv geladene Ionen an der Grenzfläche, kann es zu einer Austauschdiffusion mit den Alkaliionen an der Glasoberfläche kommen. So werden durch Diffusionsprozesse Natriumionen durch Oxoniumionen ausgetauscht und in das Glasnetzwerk eingebaut (2). Da nun die Hydroxoniumionen (H_3O^+)-Ionen einen etwas größeren Ionenradius als Na^+ -Ionen besitzen, entstehen bei diesem Austausch Druckspannungen im Glasnetzwerk. Diese Spannungen stehen einer aufgebrachten Kraft durch das Eindringen eines anderen Körpers entgegen. So können die durch den Ionenaustausch ausgebildeten Druckspannungen die Härte und auch Festigkeit der oberflächennahen Schichten erhöhen [23] [27]. Prognostisch ergäbe sich hierdurch eine Verbesserung der Kratzbeständigkeit von Behälterglas.

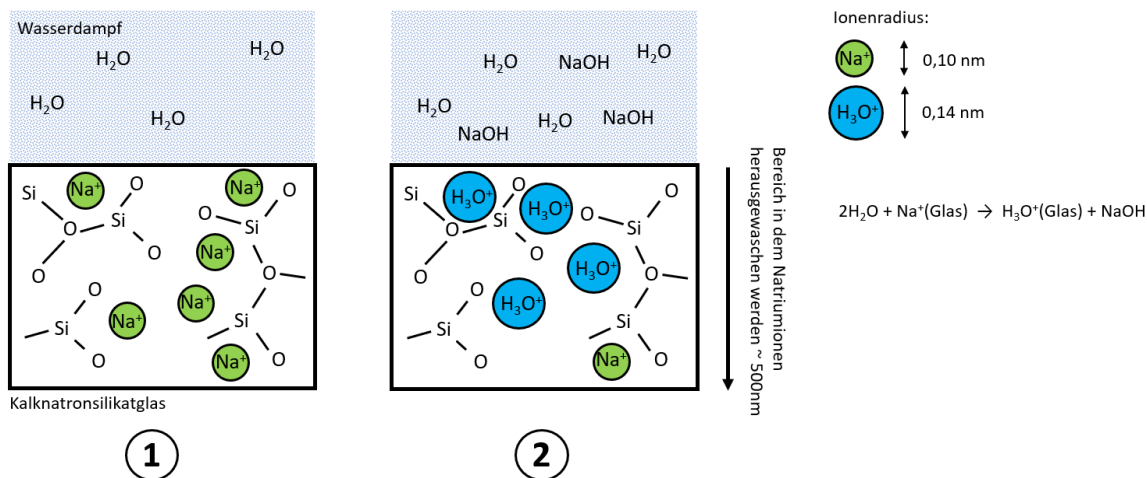


Abbildung 4: Ionenaustausch an der Oberfläche von Kalknatronsilikatglas (1) während und (2) nach der Beaufschlagung von Wasserdampf.

Die Oberflächenbehandlung mittels Heißdampf wurde für das Projekt *VaporCoat* genutzt, um Behälterglas entsprechend zu konditionieren. Während der Durchführung des Projekts wurde allerdings auch eine weitere Methode erprobt, um ohne die Anwendung eines Beschichtungssystems, die Kratzbeständigkeit der Behältergläser zu verbessern.

Reduzierung der Abkühlrate von Behälterglas zur Erzielung eines kompakteren Glasnetzwerks

Behälterglas wird bei etwa 1400 °C geschmolzen. Bei der Formung in der sog. IS-Maschine liegt die Verarbeitungstemperatur bei etwa 800-700 °C, gleichzeitig steigt die Viskosität an ($\eta > 10^4$ Pa·s, siehe Abb. 5, (1)). In diesem Bereich wird von einer unterkühlten Schmelze im metastabilen Zustand gesprochen, denn gemäß thermodynamischem Gleichgewicht müsste Glas nun in den kristallinen Zustand wechseln. Das tut es jedoch nicht, da es in diesem metastabilen Zustand aufgrund der hohen Viskosität „gefangen“ bleibt. Nach der Entnahme des geformten Glases aus der IS Maschine kühlt das Glas weiter ab, der metastabile Zustand wird weiter manifestiert. Bei etwa 600°C wird die Heißendvergütung durchgeführt (2) und die Gläser in Richtung Kühlband gefahren. Im Kühlband werden die Gläser in einem Temperaturbereich zwischen oberer Kühltemperatur („Annealing Point“, $\eta = 10^{13}$ Pa·s) und unterer Kühltemperatur („Strain point“, $\eta = 10^{14,5}$ Pa·s) abgekühlt (3), um Verspannungen, die durch Formgebung und rasches Abkühlen eingebracht wurden, abzubauen. Anschließend werden die Gläser der Kaltendvergütung unterzogen (4) und etikettiert (5) [5] [28] [29]. Bestimmte Glaseigenschaften wie die Transformationstemperatur T_g sind abhängig von der Abkühlrate. Das bedeutet, der Punkt, an dem die Viskosität so hoch ist, dass keine Umordnungen im Glasnetzwerk mehr stattfinden und die Struktur der „Schmelze“ praktisch eingefroren ist, kann mit schnellerem Abkühlen früher und mit langsamen Abkühlen später erreicht werden (Abb. 6). Wie bereits beschrieben, kühlen Behältergläser, während des Herstellungsprozesses, relativ schnell ab, weshalb auch die Glasstruktur an der Oberfläche sehr früh eingefroren wird. Das allerdings behindert die Umordnung und die Verbindung der Silizium-Sauerstofftetraeder, aus denen das Glasnetzwerk besteht. Hier setzt es sich aus überwiegend einfach (Q^1) und zweifach (Q^2) sowie seltener aus drei- (Q^3) bzw.

vierfach (Q^4) brückenbildenden Silizium-Sauerstoff-Tetraeder zusammen. Wenn man dem erstarrenden Glas theoretisch unendlich viel Zeit zum Abkühlen geben würde, so könnten die Struktur in mehr Q^4 -Anordnungen vernetzen und einen quasi-kristallinen Zustand annehmen.

Die Hypothese, die im Laufe des Projekts entworfen und untersucht wurde, beruht auf einer Absenkung der Abkühlrate an der Glasoberfläche, um eine dichtere, stärker vernetzte Glasstruktur an der Glasoberfläche zu schaffen, also mehr Q^3 - und Q^4 -Anordnungen im Glas zu generieren. Als Folge sollten die abrasiven Verschleißmechanismen gehemmt und die Kratzbeständigkeit des Glases erhöht werden.

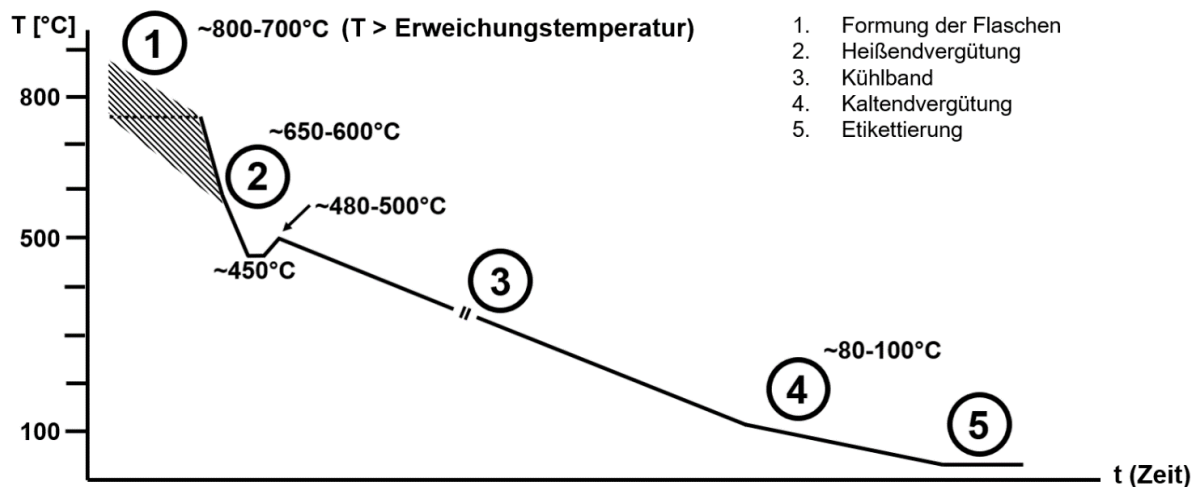


Abbildung 5: Verlauf der Temperatur bei der Herstellung von Behälterglas.

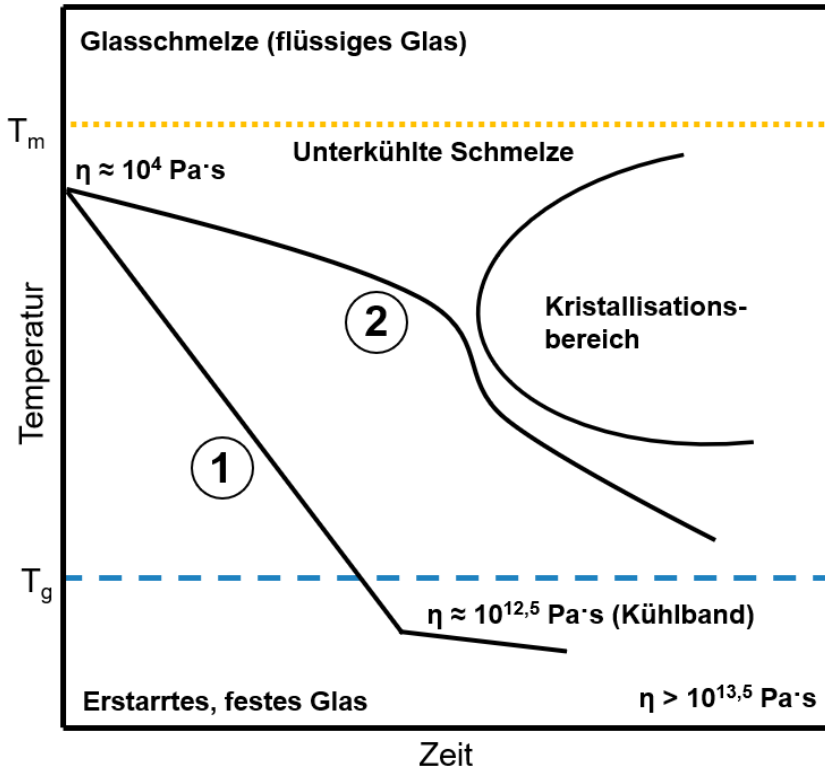
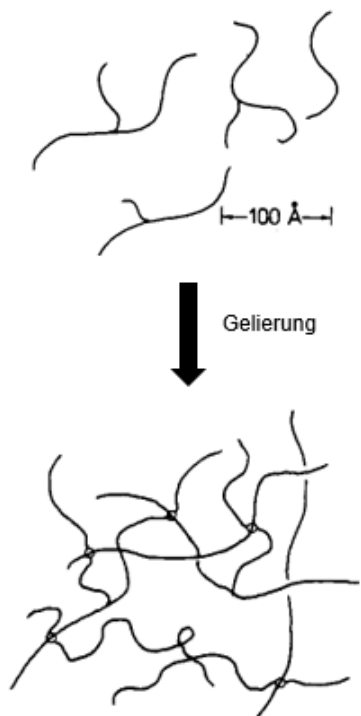


Abbildung 6: Temperaturverlauf eines Glases von seinem unterkühlten Zustand hin zur vollständigen Erstarrung; T_m = Schmelztemperatur des Glases ($\eta = 10^2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$); T_g = Glasübergangstemperatur; 1 = Standardmäßiger Verlauf der Abkühlrate (schnell) einer Flasche in industriellen Prozessen; 2 = Hypothetischer, modifizierter Verlauf einer langsameren Abkühlrate.

Erprobung eines 1-Schichtsystems auf der Basis eines Sol-Gels

Das Aufbringen von Sol-Gelen zur Funktionalisierung von Glasoberflächen ist für verschiedene Anwendungsfälle bekannt [30] [31]. Ein Gel ist ein hybridpolymeres Material, welches aus einer kolloidalen Dispersion (Sol) hergestellt wird. Sole werden aus Präkursoren wie beispielsweise Tetraethylorthosilikat (TEOS) gewonnen, die fein verteilt in einer wässrigen Lösung vorliegen. Über Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen entstehen aus den Monomeren erst Dimere, dann Oligomere und schließlich ein Netzwerk von polymeren Strukturen, meist mit niedriger Dichte aber homogener Verteilung. Diese Polymerisation kann auch auf Glasoberflächen stattfinden (z.B. Silanole). Bei der Vernetzung der Gele binden die Silikatstrukturen an der Glasoberfläche an, erst über Wasserstoffbrückenbindung und dann, bedingt durch Evaporation von Wasser, auch über kovalente Bindungen. Auf der Glasoberfläche entsteht ein Xerogel. Die Hydrolysereaktion von Kieselsäureestern wie z.B. TEOS läuft allerdings relativ langsam ab und muss durch Säure- oder Basekatalysatoren vorangetrieben werden (Abb. 7) [32] [33]. Je nach Katalysator können unterschiedliche Gelierungsvorgänge ablaufen, die wiederum die Beschichtung auf dem Glas beeinflussen. Zur Vermeidung von Kratzern muss die Auftragung sehr gleichmäßig erfolgen, damit nach der Vernetzung und Trocknung des Gels die Flaschenoberfläche gleichmäßig bedeckt und geschützt ist.

Säurekatalysatoren: Beschleunigung der Hydrolyse;
Verhakungen und Vernetzungen langer Moleküle



Basekatalysatoren: Beschleunigung der Kondensation;
Verbindung eng verzweigter Cluster kurzer Moleküle

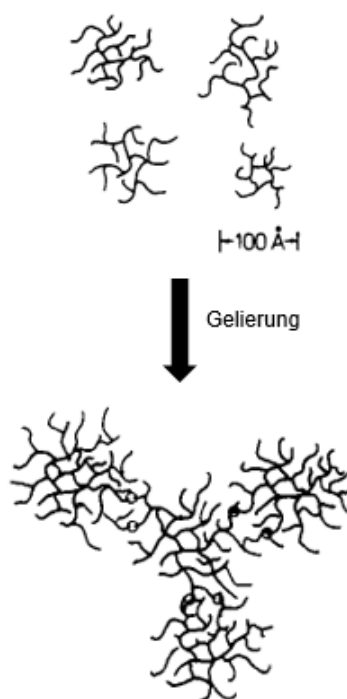


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Gelierung von Sol-Gel unter Einfluss von Säure- oder Basekatalysatoren; Å = Ångström; (nach [32]).

Der Ansatz des Projektpartners Wiegand-Glas im Projekt bestand darin, eine Sol-Gel Beschichtung auf Behältergläser zu applizieren. Idealerweise sollte die Schicht am kalten Ende der Pro-

duktionslinie über „Spray Coating“ auf die Flaschen aufgetragen werden. Die Herausforderungen lagen in der Wahl des Sols sowie der Steuerung von Benetzung und Anhaftung des Schichtsystems auf der Glasoberfläche und der apparativen Umsetzung.

3 Planung und Ablauf der Arbeiten

Die Arbeiten am Projekt *VaporCoat* verliefen bis zum Ende des zweiten Projektjahres gemäß dem ursprünglichen Arbeitsplan (Abb. 8). Juvenile Glasoberflächen von unbeschichteten Glasflaschen wurden ausgewählt, präpariert und analysiert. Die Literaturrecherche zur Konditionierung von Glasoberflächen wurde abgeschlossen. Parallel dazu wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner InVerTec, eine Laboranlage zur Beaufschlagung von Behälterglas mit Heißdampf entworfen und im Labor aufgebaut. Anschließend wurden Parameterstudien zum Prozess durchgeführt, heißdampfbehandelte Glasoberflächen untersucht und mit unbehandelten verglichen. In Zusammenarbeit mit dem Projektpartner Wiegand-Glas wurde die Etikettierbarkeit der konditionierten Gläser erprobt und Tests in einem Liniensimulator vorgenommen.



Abbildung 8: Projektzeitplan mit Meilensteinen (M 1 - M3) des Projekts *VaporCoat*; M1: Aufbau zur Durchführung der Heißdampfkonditionierung ist erfolgt; M2: Vergleichbare Eigenschaften hinsichtlich Härte, Kratzbeständigkeit, Etikettierbarkeit etc. sind erreicht; M3: Erfolgreiche Inbetriebnahme der Demonstratoranlage.

Da sich bei der Kratzprüfung zeigt, dass die dampfbehandelten Proben trotz höherer Härte eine geringere Kratzbeständigkeit aufwiesen (s. Abschnitt 4), wurde der Arbeitsplan noch um ein weiteres Untersuchungsfeld erweitert, indem durch Modifizierung der Abkühlrate versucht wurde eine höhere Kratzbeständigkeit zu erzielen. Dazu wurde ein weiterer Laboraufbau realisiert.

Im Vorgriff auf eine Erprobung der Dampfkonditionierung von Glasflaschen im Wiegand-Werk in Steinbach a.W. wurde mit InVerTec ein Konzept zur Übertragung des Prozesses auf eine Pilotlinie entwickelt. Dabei wurde auch die Option vorgesehen, denselben Ofenaufbau auch für eine Variation der Abkühlrate zu nutzen. Da die Laborergebnisse weder durch Dampfkonditionierung noch durch Reduzierung der Kühlrate eine hinreichende Steigerung der Kratzfestigkeit erbrachten, wurde auf eine Realisierung der Pilotlinie und die Durchführung von Tests bei Wiegand im dritten Projektjahr verzichtet. Die Entwicklung der Sol-Gel-Beschichtung wurde bei Wiegand Glas hingegen erfolgreich fortgeführt, so dass Versuche direkt an einer Produktionslinie erfolgt sind. In Zusammenarbeit von Uni Bayreuth und InVerTec wurde eine vergleichende LCA erstellt, um abschließend die Ressourceneffizienz und das ökologische Potential der Heißdampf-Konditionierung zu ermitteln.

Die nachfolgenden Abschnitte zeigen in Auszügen die wichtigsten Arbeiten zu den beschriebenen Arbeitspaketen.

Analyse juveniler Glasoberflächen

Da für die meisten Analysen planare Oberflächen benötigt werden, wurde mit Wiegand Glas eine Charge Glasflaschen mit rechteckiger Grundfläche gewählt, aus deren Flanken jeweils annähernd planare Glasproben präpariert werden konnten. Juvenile wie konditionierte Glasoberflächen wurden u.a. mittels REM-Mikroskopie, Raman-Spektroskopie (Bruker Senterra II), FTIR-Spektroskopie (Bruker Alpha II) bzw. Röntgendiffraktometrie (Bruker D8 Discovery A25) analysiert. Die Transformationstemperatur T_g des verwendeten Kalk-Natronsilikatglases wurde mittels Differenz-Thermoanalyse bestimmt (Netzsch STA 449 F3 Jupiter).

Labora Aufbau zu Heißdampfkonditionierung und Parameterstudie

Der Laboraufbau zur Dampfkonditionierung mit überhitztem Dampf wurde in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner InVerTec gestaltet. Der Aufbau besteht aus einem Dampfgenerator (bis 3 kg/h). Der gesättigte Dampf wird in einem zweiten Schritt bis etwa 400 °C überhitzt (Abb. 9, Abb. 10). Anschließend wird der überhitzte Dampf in einen Rohrofen geleitet, in dem sich die Glasproben befinden. Im Rohrofen wird die Versuchstemperatur eingestellt. Der Heißdampf umströmt die darin befindlichen Glasproben je nach Prozessbedingung mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten (mit steigender Temperatur erhöht sich die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes, die Reynolds-Zahl sinkt). Die Proben werden laminar vom Dampf umströmt. Nachdem Verlassen des Rohrofens wird der Dampf kondensiert.

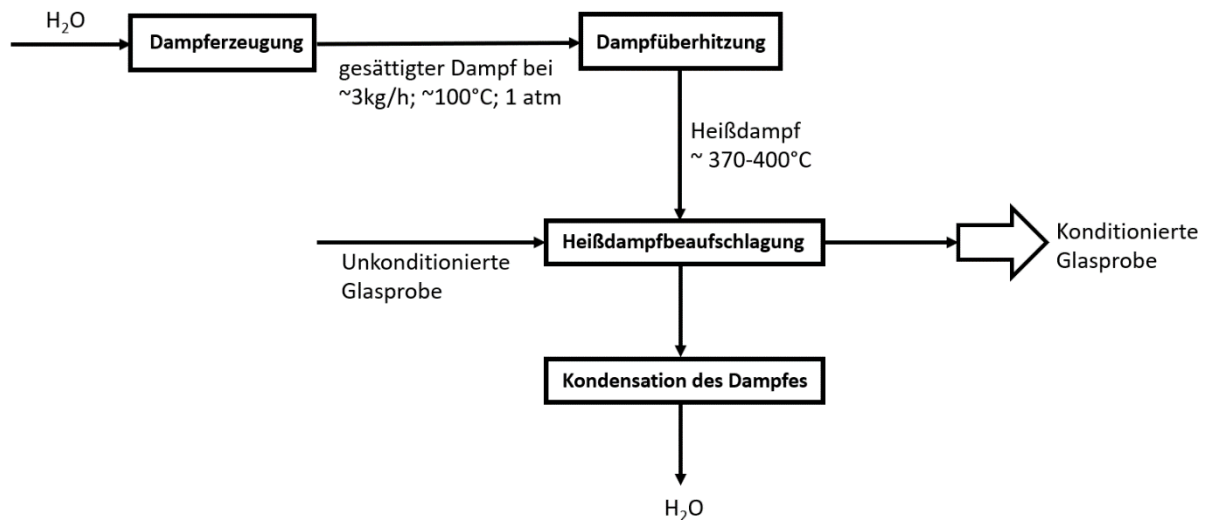


Abbildung 9: Grundfließbild des Laboraufbaus zur Beaufschlagung von Heißdampf auf eine Glasbehälterprobe.

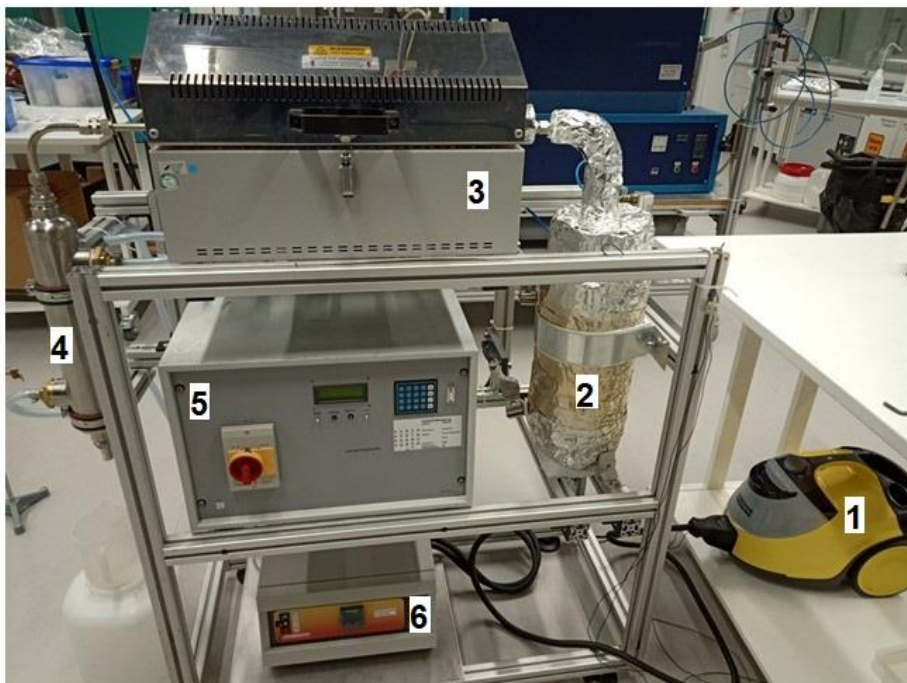


Abbildung 10: Aufnahme des Laboraufbaus zur Beaufschlagung von Heißdampf auf eine Glasbehälterprobe; (1) Dampfgenerator, (2) Überhitzer, (3) Rohrofen, (4) Kondensator, (5) und (6) Regelung des Überhitzers und des Rohrofens.

Die Martens-Härtemessungen erfolgten mittels Mikroindenter (Fischerscope H100, Fischer). Anschließend wurden Rauheitsmessungen mittels Laser-Scanning-Mikroskop (Keyence-VK-X1000) als auch Benetzungsversuche mittels Kontaktwinkelmessung mit Wasser durchgeführt. Durch Doppelringbiegeversuche an einer Universalprüfmaschine (Hegewald & Peschke) wurde die Bruchfestigkeit untersucht.

Untersuchung der Gebrauchseigenschaften bei Wiegand-Glas

Im Laufe der Parameterstudie wurden schließlich Glasbehälter mit Heißdampf beaufschlagt und mit den bei Wiegand-Glas erzeugten Sol-Gel-Schichten bezüglich der Gebrauchseigenschaften verglichen. Dazu wurde die Etikettierbarkeit durch Aufbringen von Papieretiketten mit einem Casein-Kleber und das Rissmuster (Faserriss = erwünscht – s. Abb. 11 links, Spiegelfriss = unerwünscht) durch anschließende Abreißtests geprüft. Die Kratzbeständigkeit wurde mittels eines sog. Liniensimulators (Abb. 11, rechts) geprüft, bei dem die Flaschen „Stoß an Stoß“ im Kreis geführt werden, um das Verhalten auf einem Transportband abzubilden. Die Gläser werden dabei mit einer definierten Geschwindigkeit bewegt. Nach Zeitintervallen von einigen Minuten wird ausgewertet, ob sich auf der Oberfläche sichtbare Kratzer ausgebildet haben. Eine herkömmliche heiß- und kaltendverglütete Flasche weist nach ca. 20 bis 30 Minuten Kratzer auf.

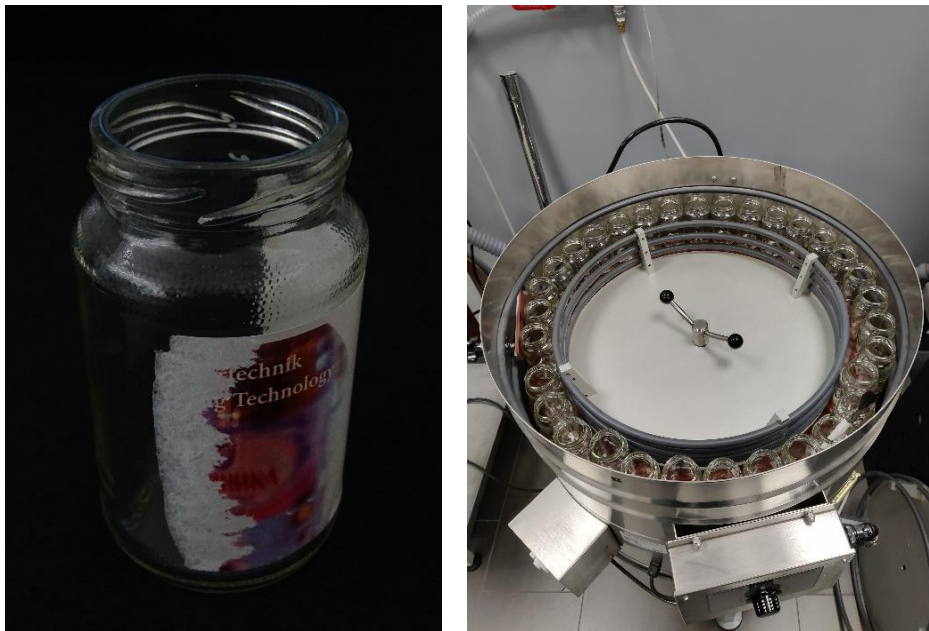


Abbildung 11; (Links) Darstellung eines teilweise abgerissenen Etiketts auf einer Flasche (Faserriss); **(Rechts)** Liniensimulator, gefüllt mit Gläsern, welche bei definierter Geschwindigkeit im Kreis transportiert werden; während der Fahrt stoßen sie dabei aneinander, so dass sich nach einigen Minuten Kratzer auf der Oberfläche bilden.

Labora Aufbau zur Veränderung der Abkühlrate

Der oben beschriebenen Hypothese folgend, wurde untersucht, ob sich durch Änderung der Kühlrate eine gegenüber äußeren Kräften widerstandsfähigere Oberfläche erzielen ließe. In ersten Laborversuchen über 48 h konnte ein solcher Effekt nachgewiesen werden. Für die Durchführung von Versuchen in einem praxisrelevanterem Zeitrahmen von wenigen Minuten wurde ein neuer Laboraufbau realisiert, bei dem die Glasoberfläche zunächst aufgeschmolzen wird, damit das Glas zunächst sein vorhandenes Struktur- „Gedächtnis“ verliert. Dazu wurden flache Glasproben mit einem Acetylen-Brenner (DuraloyPlus G3/8 LH G1/4 RH; IBEDA) erst aufgeschmolzen und dann in einem vorgeheizten Ofen (Abb.12) überführt. Dort wurden die Proben für eine vorgegebene Zeitspanne belassen, bevor sie dann entnommen und an Umgebungsluft gekühlt wurden. Die Haltephase bei einer Temperatur oberhalb von T_g sollte hierbei eine kontrollierte Kühlkurve ersetzen.

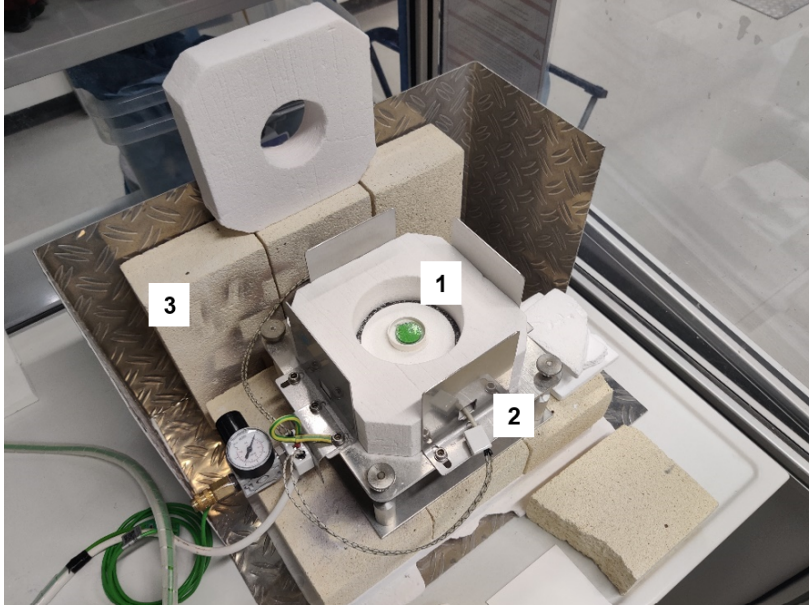


Abbildung 12: Laboraufbau zur Veränderung der Abkühlrate von Glasproben; (1) Glasprobe, in ein Keramikschiffchen, auf Aluminiumoxid-Pulver gebettet; (2) Siliziumnitrid-Heizplatte mit eingepasstem Isolationsmaterial; (3) Leichtfeuerfeststeine und Deckelstück der Platte.

Im Anschluss wurden die Proben in einem Ritzhärteprüfgerät (Lineartester 249; Erichsen) geritzt. Die dabei anliegende Kraft war auf 20 N eingestellt. Es wurde ein Stichel der Form „Clemen“ mit einer Halbkugelform gewählt (Radius = 1 mm) und mit einer Geschwindigkeit von 35 mm/s über die Proben gefahren. Die dabei entstandenen Kratzer wurden mit dem LSM vermessen und mit Kratzern auf juvenilen Glasoberflächen verglichen.

Konzeptentwicklung für das Verfahrens der Heißdampfvergütung im industriellen Umfeld

Im Vorgriff auf die Ergebnisse zur Heißdampfkonditionierung wurden bereits frühzeitig Ideen und Konzepte zur Übertragung der Dampfbehandlung ins industrielle Umfeld erarbeitet. Zusammen mit InVerTec wurde ein Ofendesign konzipiert, um Pilotversuche bei Wiegand-Glas fahren zu können. Das Ofendesign wurde so angepasst, dass auch eine Umsetzung mit veränderter Abkühlrate möglich ist. Die Realisierung des Konzepts wurde im dritten Projektjahr allerdings gestoppt, als sich zeigte, dass die Kratzbeständigkeit weder durch die Dampfbehandlung noch durch eine verminderte Kühlrate das gewünschte Niveau erreichen konnte. Die Konzeptstudie hat dennoch eine mögliche industrielle Umsetzung der Dampfbehandlung als Basis für die abschließende ökologische Bewertung erbracht.

Systematische Analyse der potentiellen Umweltwirkungen und Energiebilanzen

Zum Abschluss des Projekts wurde ein vergleichendes Life Cycle Assessment (LCA) in Zusammenarbeit mit InVerTec durchgeführt. Die Lebenszyklusanalyse diente vorrangig der Abschätzung des ökologischen Potentials und der Ressourceneffizienz der Heißdampfkonditionierung im Vergleich zu der herkömmlichen Vergütung. Ein- und ausgehende Stoffströme wurden analysiert und in Beziehung zum kumulierten Energieaufwand bzw. CO₂-Ausstoß gesetzt.

4 Darstellung und Bewertung der erzielten Ergebnisse

Untersuchung unbehandelter und konditionierter Glasoberflächen

Für die Durchführung der Versuche war zunächst die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g des verwendeten Behälterglas von Wiegand erforderlich. T_g steht für den Übergang vom Feststoff zum viskosen Fluid. Die Differenz-Thermoanalyse des Glases wies einen Temperaturbereich für den Glasübergang zwischen 560 und 575 °C auf (Abb. 13). Aus den Steigungsschnittpunkte ergibt sich eine Glasübergangstemperatur von 567 °C. Zum Vergleich: Der dilatometrische Erweichungspunkt T_d , d.h. der Punkt, an dem sich der Ausdehnungskoeffizient abrupt ändert, befindet sich bei 610 °C.

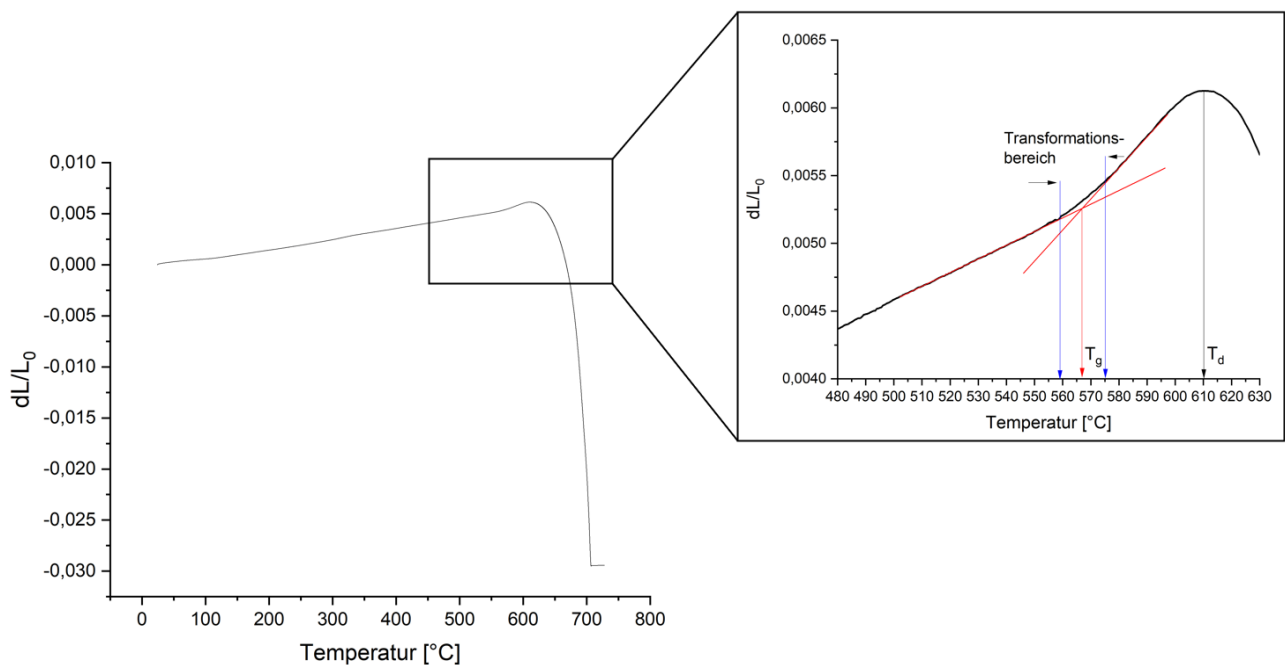


Abbildung 13: DTA-Kurve zur Bestimmung von T_g des verwendeten Behälterglases. Vergrößert: Bestimmung des T_g -Bereiches durch Ermittlung der Steigungsschnittpunkte bei Änderung der thermischen Ausdehnung: $T_g = 567^\circ\text{C}$; $T_d = 610^\circ\text{C}$; Messbereich: $20^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$; Heizrate: $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Gemäß Theorie sollte das Glasnetzwerk für einen Ionenaustausch starr und die netzwerkbildenden Siliziumtetraeder möglichst immobil sein. Dies ist theoretisch unterhalb von T_g der Fall. Gleichzeitig ist die Diffusion der gasförmig vorliegenden Moleküle in das Netzwerk des Glases stark temperaturabhängig. Dies zeigt die Arrhenius-Gleichung für den Diffusionskoeffizienten D (Gl. 1). Bei höherer Temperatur ist es den Molekülen durch die zugeführte thermische Energie leichter möglich in das Glasnetzwerk einzudringen. Das heißt, die Austauschdiffusion findet mit höherer Wahrscheinlichkeit statt.

$$D(T) = D_0 e^{\frac{-E_A}{kT}} \quad (\text{Gl. 1}) [29]$$

T = Temperatur (Kelvin)

D_0 = temperaturunabhängige Diffusionskonstante

E_A = Aktivierungsenergie

k = Boltzmann-Konstante

Für die Durchführung der Parameterstudien zur Ermittlung der optimalen Prozessparameter bedeutete dies, den Temperaturbereich einerseits unterhalb T_g , andererseits so hoch wie möglich anzusetzen.

Erste Laborversuche zeigten bereits einen Einfluss des Heißdampfes auf die Oberfläche der Glasproben. Untersucht wurden die Proben mittels FTIR-Spektrometrie (Abb. 14; links). Vergleichend wurden Versuche ohne Dampfbeaufschlagung durchgeführt. Die Intensität des Interferogramms der heißdampfbehandelten Glasprobe im Wellenzahlbereich von 3600 cm^{-1} bis 3750 cm^{-1} ist im Vergleich zu den anderen Kurven deutlich größer. Dieser Wellenzahlbereich wird der Bindung von Wasserstoff an nicht-brückenbildenden Sauerstoff zugeordnet [34] [35]. Ein Anstieg in diesem Bereich weist auf eine erhöhte Anzahl OH-Gruppen in den oberflächennahen Bereichen des Glasnetzwerks hin.

Der Einfluss der Heißdampfkonditionierung zeigte sich zudem durch eine veränderten Mikrohärtte der Glasoberfläche. Die Mikrohärtmessungen wurden mit einer geringen Prüfkraft von 10 mN durchgeführt (Tab. 1), um möglichst oberflächennah zu prüfen ($<200\text{ nm}$). Härtmessungen mit einer Prüfkraft von mehr als 50 mN dringen bereits bis in eine Tiefe von 500 nm ein. Hier überstieg die Eindringtiefe des Indenters die Wirkzone der Heißdampfkonditionierung, so dass keine signifikanten Unterschiede zu unbehandelten Proben festgestellt wurden. Bei einer Eindringtiefe $<200\text{ nm}$ ist allerdings eine signifikante Erhöhung der Härte im Randschichtbereich der heißdampfbehandelten Probe im Vergleich zu den anderen Proben feststellbar (Abb. 14; rechts). Es ist ein Härteanstieg von nahezu 25% durch die Konditionierung möglich. Dass nicht allein die Wärme für diesen Effekt verantwortlich ist, zeigt der Vergleich mit ausschließlich wärmebehandelten Proben.

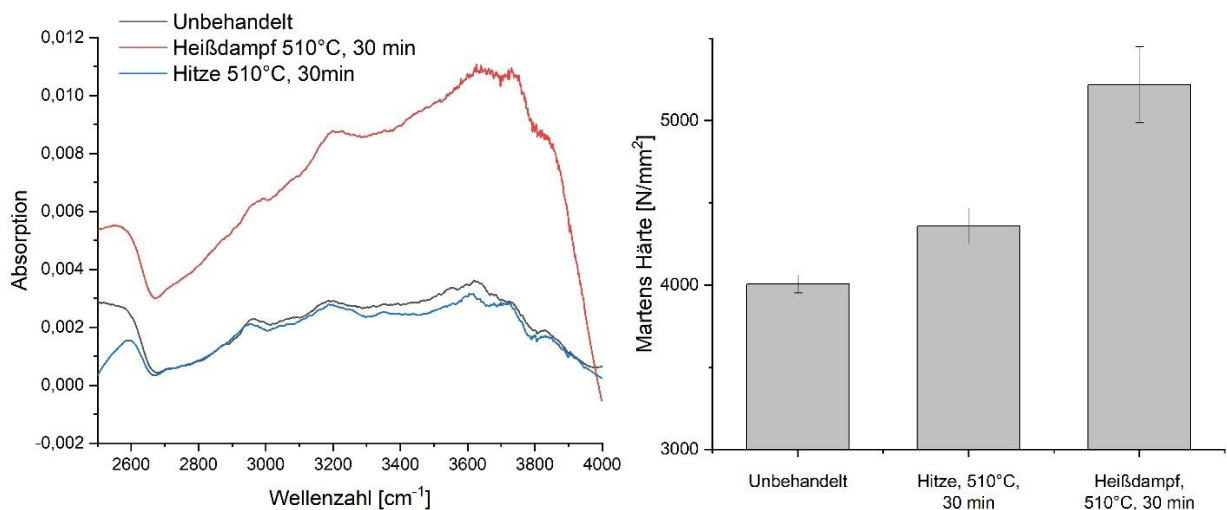


Abbildung 14: (Links) FTIR Analyse einer unbehandelten, einer wärmebehandelten und einer heißdampfbehandelten Probe (Wellenzahlbereich: $2500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$, Auflösung: 1 cm^{-1} , Modus: ATR): „Unbehandelt“ = nicht konditionierte Glasprobe; „Hitze 510°C , 30min“ = Wärmebehandlung bei 510°C für 30 Minuten, „Heißdampf 510°C , 30 min“ = Dampfkonditionierung bei 510°C für 30 Minuten; **(Rechts)** Vergleich der Oberflächenhärten (Martens) verschieden behandelter Glasproben.

Die behandelten Proben wurden einer Druckfestigkeitsprüfung mittels Doppelringbiegeversuch unterzogen (Abb. 15). Sowohl dampf- als auch wärmebehandelte Proben wiesen eine verbesserte Festigkeit (Steigerung um 20%) auf. Da die Steigerung in beiden Fällen etwa gleich groß

ist, wird das verbesserte Bruchverhalten allein der Temperaturbehandlung zugeschrieben. Die Dampfbeaufschlagung scheint hier im Gegensatz zur Härte keinen Einfluss zu nehmen.

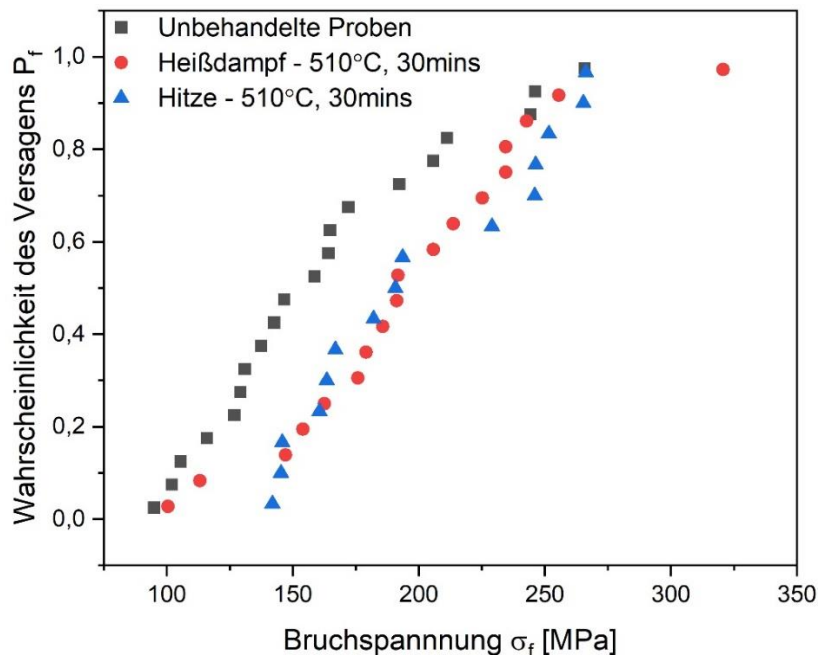


Abbildung 15: Statistische Druckfestigkeitsprüfung von Glasproben; „Hitze 510°C, 30min“ = einer Wärmebehandlung bei 510°C für 30 Minuten unterzogenen probe; „Heißdampf 510°C, 30 min“ = einer Dampfkonditionierung bei 510°C für 30 Minuten unterzogenen Probe; Probenanzahl pro Variabel: $n = 20$.

Erweiterte Parameterstudie zur Optimierung der Dampfbehandlung

Nachdem gezeigt werden konnte, dass die Heißdampfkonditionierung einen härtesteigernden Effekt besitzt, wurde eine Parameterstudie zur Optimierung des Prozesses durchgeführt. Das Temperaturfenster zu Heißdampfkonditionierung wurde den vorherigen Ergebnissen entsprechend auf einen Bereich von 480 bis 600°C festgelegt. Die Dauer der Konditionierungen betrugen 5 min, 30 min und 240 min. In den Versuchen zeigte sich, dass ab 510 °C ein signifikanter Anstieg der Oberflächenhärte bei Dampfbeaufschlagung feststellbar ist (Abb. 16; links). Bis 530 °C ist der Effekt bei 30 min und 240 min ausgeprägter, ab 550 °C bei 5 min Dauer. Ab 600 °C fällt der Härtewert nahezu auf den Ausgangswert ab, d.h. bei langen Behandlungszeiten und/oder Temperaturen über T_g findet vermutlich eine Strukturrelaxation im Glasnetzwerk statt, wodurch der härtesteigernde Effekt wieder abnimmt. Die höchste Steigerung der Härte (um 36%) wurde bei 510 °C/ 4 h ermittelt (Abb. 16; rechts). Mit Blick auf eine industrielle Umsetzung wurde eine möglichst kurze Behandlungsdauer bevorzugt. Bei einer Dampfkonditionierung über 5 min bei 550°C beträgt die Härtesteigerung immerhin 27%.

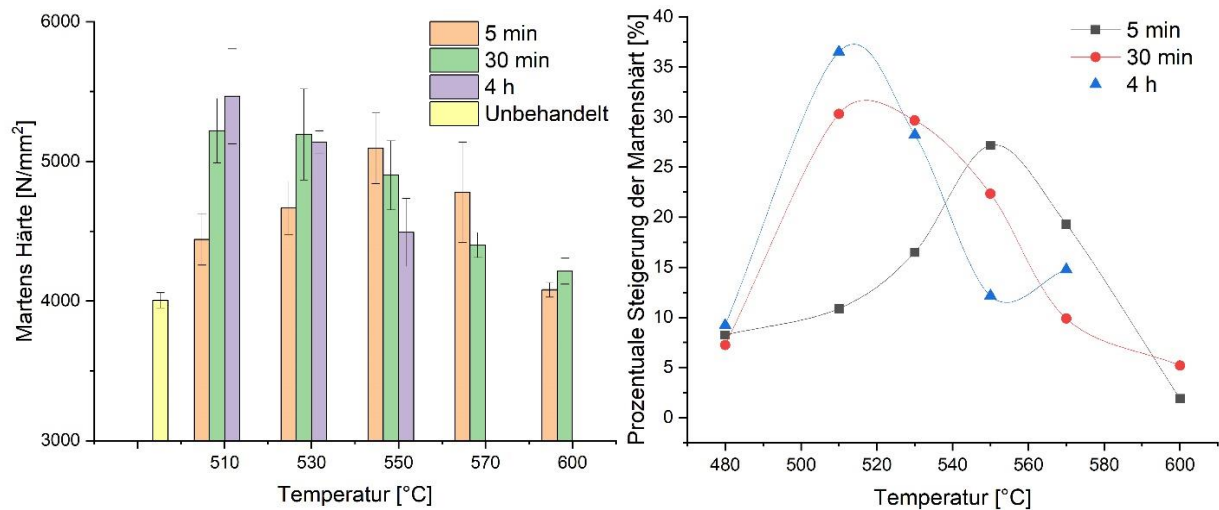


Abbildung 16: (Links) Änderung der Härte (Martens) an der Glasoberfläche in Abhängigkeit zur Temperatur (480°C, 510°C, 530°C, 550°C, 570°C und 600°C) und den Konditionierungszeiträumen (5 min, 30 min und 4h); **(Rechts)** Prozentuale Steigerung der Martens-Härte im Vergleich zu unbehandelten Proben in Prozent über die Temperatur (verbindende Linien als Hilfe für das Auge).

Fortlaufende Analysen an den Proben zeigten jedoch, dass der härtesteigende Effekt nach einigen Wochen abklingt. Der Härte-Wert fällt auf 5 bis 10 Prozent Reststeigerung gegenüber dem Ausgangswert ab. FTIR-Messungen (Abb. 17) zeigen, dass nach einem Monat die Anzahl detektierbarer OH-Gruppen in den oberflächennahen Schichten erheblich gesunken ist und nach zwei Monaten kein signifikanter Unterschied mehr zu unbehandelten Glasproben besteht. Die verbleibende Rest-Härtesteigerung könnten auf den rein thermischen Effekt der Behandlung zurückzuführen sein und mit dem Effekt beim thermischen Verspannen gleichgesetzt werden.

Für die Übertragung in die Produktion hätte dieser Verlust an Wirkung erhebliche Auswirkungen. Zwischen Flaschenherstellung und Erstbefüllung können für Transport und Lagerung mehrere Wochen verstreichen, so dass nicht gesichert ist, ob der beschriebene Effekt die Erstbefüllung abdecken könnte. Bei Mehrwegprodukten wäre das Abklingen des Effekts, aufgrund wiederholter Durchläufe in den Abfüllanlagen durchaus feststellbar. Da allerdings auch der Kratzschutz durch die Kaltvergütung beim Spülen der Flasche ebenfalls verloren geht, wiegt dieser Nachteil weniger schwer.

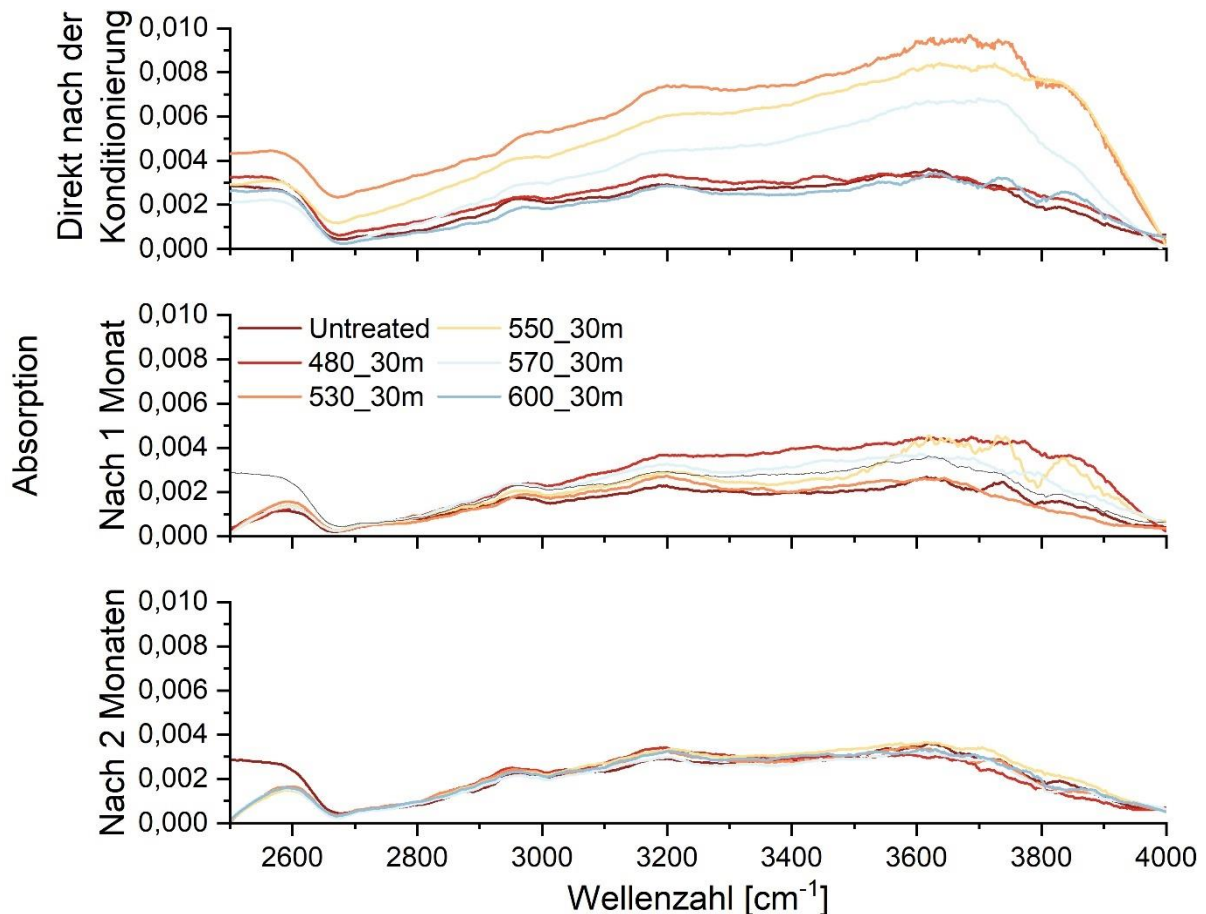


Abbildung 17: FTIR Analysen von Glasproben, die bei Temperaturen von 480-600°C mit Heißdampf für 30 Minuten behandelt wurden; Messungen wurden direkt danach, nach einem und nach zwei Monaten durchgeführt (Wellenzahlbereich: 2500-4000 cm^{-1} , Auflösung: 1 cm^{-1} , Modus: ATR).

Für weitere Analysen wurden auch komplette Glasbehälter im Labor mit Heißdampf behandelt. So wurde die Benetzbarkeit der Glasoberfläche vor und nach der Behandlung durch eine Kontaktwinkelmessung mit Wasser bestimmt. Die Benetzbarkeit der Glasoberfläche gibt an, wie das Glas in Kontakt mit anderen Werkstoffen wechselwirkt. Da jede Flasche mit einem (Papier-)Etikett versehen wird, ist die Etikettierbarkeit eine wichtige Gebrauchseigenschaft. Die unbehandelte Glasoberfläche wies einen Kontaktwinkel von $\sim 32^\circ$ auf und gilt mäßig „etikettierbar“. Bei heißdampfkonditionierten Glasbehälteroberflächen (hier: 550 °C/ 5 min) näherte sich der Kontaktwinkel 0° an (Abb. 18; links), d.h. die Glasoberfläche wurde durch die Behandlung superhydrophil. Etiketten-Abriss-Tests zeigten, dass durchgehend die erwünschten Faserrisse auftraten.

Eine weitere wichtige Gebrauchseigenschaft ist die Kratzbeständigkeit, die in einem Liniensimulator bei Wiegand-Glas untersucht wurde. Dabei zeigte sich, dass die dampfbehandelten Oberflächen deutlich kratzempfindlicher sind als herkömmlich vergütete Flaschen. Sogar im Vergleich mit nicht-vergüteten Glasflaschen, die als äußerst kratzempfindlich gelten, wiesen die dampfbehandelten Flaschen bereits früh sichtbare Kratzspuren auf. Sie zeigten bereits nach drei Minuten im Liniensimulator erste Kratzer auf (Abb. 18; rechts), während sich bei den unbehandelten Flaschen erste Kratzer nach fünf Minuten und bei vergüteten Flaschen frühestens nach 30 min zeigten.

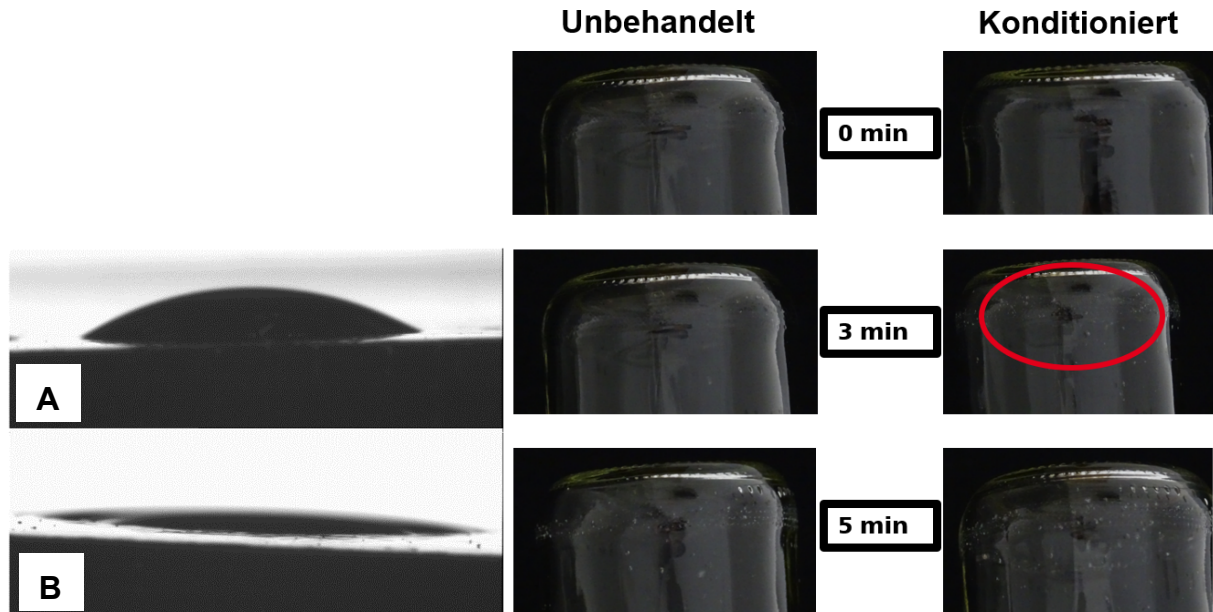


Abbildung 18: (Links) Bilder Kontaktwinkelmessung (A) eines unbeschichteten Glases ($\sim 32^\circ$) und (B) eines mit Heißdampf beschichteten Glases ($\sim 0^\circ$); (Rechts) Bilder der verschiedenen Behälterglasoberflächen nach 0, 3 und 5 Minuten im Liniensimulator (weiße Punkte = Kratzer an der Oberfläche); „Konditioniert“ = Heißdampfbehandlung bei 550°C ; 5 min.

Somit konnte trotz guter Ergebnisse hinsichtlich Härtesteigerung und Etikettierbarkeit das Ziel einer mit dem Stand der Technik vergleichbar kratzbeständigen Glasoberfläche mit der Heißdampfkonditionierung nicht erreicht werden, wodurch – bezogen auf die Dampfbehandlung – der zweite Meilenstein des Projekts nicht erreicht wurde. Eine Analyse und die Diskussion der Ergebnisse folgen weiter unten.

Untersuchung des Einflusses reduzierter Abkühlraten auf die Kratzbeständigkeit

Anders als bei der Heißdampfkonditionierung, bei der durch Einlagerung von externen Ionen Druckspannungen in der Glasoberfläche induziert wurden, soll durch eine Reduzierung der Abkühlgeschwindigkeit beim Erstarren von Glas das Glasnetzwerk an der Oberfläche stärker vernetzen, um so den Widerstand gegenüber Abrasionen zu erhöhen. Wie eingangs beschrieben bedeutet ein stärker vernetztes Glas eine Strukturverschiebung von überwiegend Q^1 - und Q^2 -Bindungen, d.h. weniger brückenbildende Sauerstoffionen im Silikat-Netzwerk, hin zu mehr Q^3 - und Q^4 -Bindungen, d.h. mehr brückenbildende Sauerstoffionen. Bei XPS-Messungen (X-ray photoelectron spectroscopy; dt.: Röntgenphotoelektronenspektroskopie) an ersten Proben konnte nachgewiesen werden, dass die Vernetzung des Glases über die Abkühlrate gesteuert werden kann (Abb. 19; links). Als Orientierungsgröße diente die sog. fiktive Temperatur T_f , die die Verschiebung des Glasübergangs in Abhängigkeit von der Kühlrate beschreibt. Es zeigte sich, dass die Anzahl nicht-brückenbildender Sauerstoffionen bei Gläsern, die eine niedrigere fiktive Temperatur T_f besitzen, niedriger ist als bei Gläsern mit höherem T_f .

Damit das Glas an der untersuchten Oberflächenstelle sein „Struktur-Gedächtnis“ verliert und einen Zustand wie nach der Flaschenformung einnimmt, wurden die Glasproben auf 750°C oberhalb des Littleton-Punkts ($\eta > 10^{7,6} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) erwärmt, für eine bestimmte Zeitdauer gehalten

und anschließend abgekühlt. Der Littleton-Punkt ist ein Temperaturniveau, ab dem das Glas schon viskos vorliegt und sich unter seinem Eigengewicht verformen kann. Die Eigenverformung spielte bei den durchgeführten Laborversuchen keine Rolle, da nur flache Glasproben benutzt wurden. Die Versuchsparmeter ergaben sich aus der Einstellung der Brennerflamme, des Abstands der Flamme zur Probe sowie die Zeitdauer der Flammenbeaufschlagung. Die Kühlrate wurde somit nicht direkt kontrolliert. Die Wirkung sollte durch eine verzögerte Abkühlung durch Anfahren einer Haltetemperatur über eine bestimmte Dauer simuliert werden. Die Zielgröße war die Kratzbeständigkeit der Glasoberflächen.

Untersucht wurden die behandelten Glasproben mittels Ritzhärteprüfgerät. Analysiert wurden die Mittenrauwerte R_a der Linienrauheitsmessungen der Kratzer (90°C zum Kratzerverlauf) mit Hilfe von LSM-Aufnahmen. Abb. 19 zeigt rechts den Vergleich von unbehandelten und dampf-behandelten Glasoberflächen. Es zeigte sich allerdings keine statistisch signifikante Absenkung der Rauheitswerte im Vergleich zu unbehandelten Proben. Auch bei verschiedenen Haltedauern konnten gleichbleibender abrasiver Verschleiß festgestellt und somit keine Verbesserung durch eine veränderte Abkühlrate festgestellt werden.

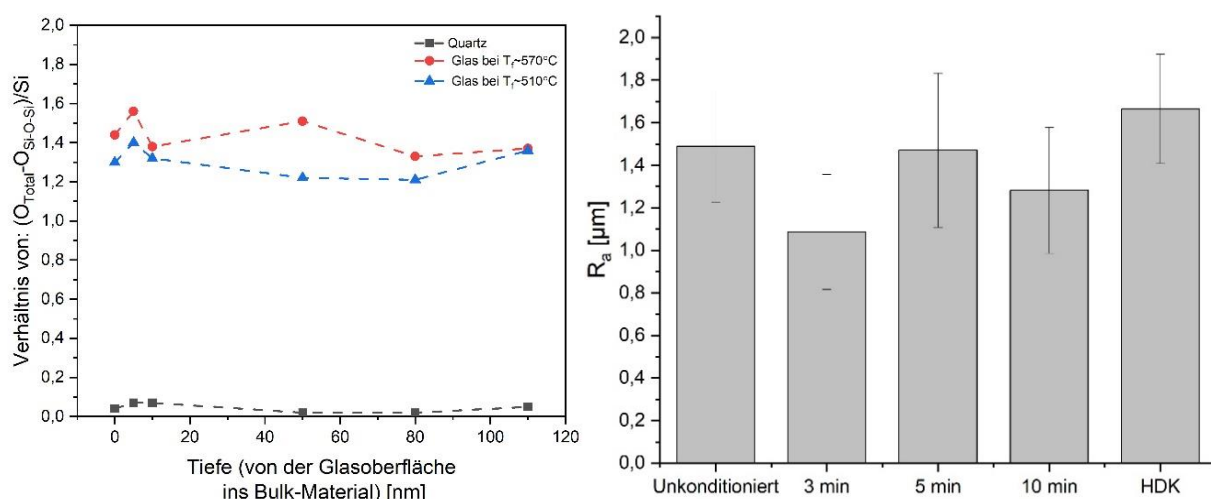


Abbildung 19: (Links) XPS-Messungen von zwei Gläsern mit verschiedenen fiktiven Temperaturen sowie eines Quarzes (nur Q^4 Anordnungen der Sauerstoff-Siliziumtetraeder, dadurch keine nicht-brückenbildenden Sauerstoffionen) zum Vergleich; Dargestellt ist die Anzahl der nicht-brückenbildenden Sauerstoffionen über die Tiefe des Materials; **(Rechts)** Analyse der Mittenrauwerte R_a der Linienrauheitsmessungen von Kratzern auf Glasproben mittels LSM-Aufnahmen; Unkonditioniert = Keine Behandlung der Glasoberfläche; 3, 5, 10 min = Gläser, die in dieser Zeitspanne auf $750^\circ C$ gehalten wurden, bevor sie abgekühlt wurden; HDK = heißdampfkonditionierte Proben ($550^\circ C/5min$).

Beim Vergleich von LSM-Aufnahmen der Kratzer von unbehandelten, dampfbehandelten und kühlratenmodifizierter Oberflächen (Abb. 20) erscheinen die Kratzer auf heißdampfkonditionierten Proben etwas schmaler, dafür gehen diese mit deutlich stärkeren plastischen Verformungen und Materialaufwerfungen (Abb. 21, B) einher als bei kühlraten-modifizierten Oberflächen (Abb. 20 C). Erhöhte Materialaufwerfung und Verformungen sind für das menschliche Auge leicht bemerkbar, da es zu einer stärkeren Reflexion und Streuung des sichtbaren Lichts führt. Bei unbehandelten Oberflächen tritt das sog. „Chipping“ auf, welches durch das Unterbinden der Ausbreitung von Lateralrissen im Glasnetzwerk durch Einbringen von Druckspannungen erklärbar

ist. Oberflächen mit veränderter Abkühlrate zeigen hingegen flache, gleichmäßig geformte Kratzriefen (Abb. 20 C). Eine Veränderung der Kratzerbildung ist somit feststellbar, aber eine erhöhte Kratzbeständigkeit war unter den beschriebenen Bedingungen nicht nachweisbar.

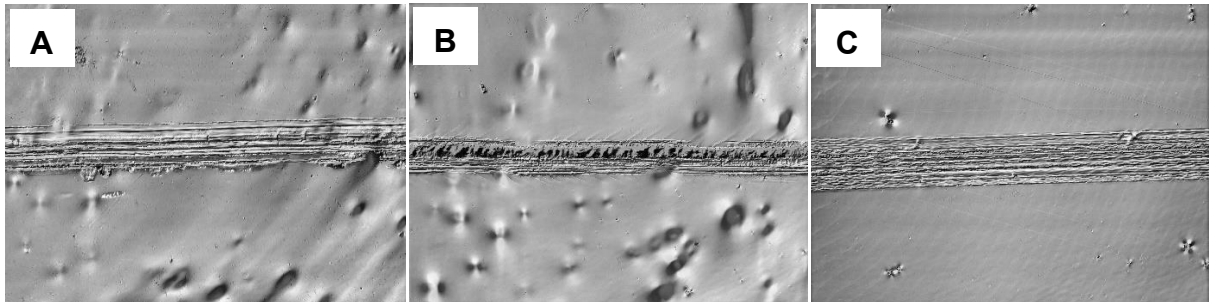


Abbildung 20: LSM-Aufnahmen von unterschiedlichen gekratzten Glasoberflächen; (Aufnahme: C-Laser DIC, Mag.: 10x); **(A)** unbehandelte Glasoberfläche; **(B)** mit Heißdampf (550°C, 5 min) konditionierte Glasoberfläche; **(C)** Glasoberfläche mit veränderter Abkühlrate (bei 750°C für 5 min gehalten, dann abgekühlt).

Diskussion der Ergebnisse aus Dampfbehandlung und Kühlratenmodifizierung

Die Kratzbeständigkeit von Glasoberflächen ist eine sehr wichtige Gebrauchseigenschaft, die Verkaufswert, Kundenakzeptanz und die Festigkeit nach längerem Gebrauch entscheidend beeinflusst. Die Härte der Glasoberfläche ist ein wichtiger Faktor für die Kratzeigenschaften eines Glases. Gemäß dem Mohsschen Grundsatz „harte Stoffe ritzen weiche“ würde eine gesteigerte Härte zu einer kratzfesteren Oberfläche führen [16]. Um zu klären, warum die durchaus beträchtlichen Härtesteigerungen der Glasoberflächen (Abb. 21; links) im Projekt kaum Einfluss auf die Kratzbeständigkeit haben, wird der Vorgang des „Aneinanderreibens“ näher betrachtet. Wie im Liniensimulator nachgestellt besteht die tribologische Gesamtbelastung (σ_{ges}) der Flaschen beim Stoßen und Reiben aneinander sowohl aus statischen (σ_{stat}) als auch dynamischen (σ_{dyn}) Belastungsanteilen. Die statische Belastbarkeit ist gemäß Gl.2 proportional zur Materialhärte [16] [36].

$$H = \frac{F_n}{A} \propto \sigma_{\text{stat}} = C_1 \left(\frac{F_n}{R^2} \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 2})$$

H = Härte

F_n = Prüfkraft, \triangleq Normalkraft

A = Kontaktfläche

C_1 = Konstante

R = Indenterradius

Die dynamische Belastbarkeit ist hingegen proportional zur wirkenden Reibkraft F_R , die sich aus dem Produkt des Reibungskoeffizienten μ und der Normalkraft F_n ergibt (Gl. 3) [36].

$$F_R = \mu \cdot F_n \propto \sigma_{\text{dyn}} = K' \frac{F_R}{C_2 (F_n^2 R^2)^{1/3}} \quad (\text{Gl. 3})$$

K' = Proportionalitätskonstante

C_2 = Konstante

Zusammengefasst ergibt sich aus beiden Gleichungen folgende Gesamtbelastung [36]:

$$\sigma_{ges} = \sigma_{stat} + \sigma_{dyn} = \left(C_1 + \frac{\mu K'}{C_2} \right) \left(\frac{F_n}{R^2} \right)^{1/3} \quad (\text{Gl. 4})$$

Da die Nennlast (z.B. im Liniensimulatortest) als nahezu konstant angesehen werden kann, ist auch die statische Belastung konstant. Die Kratzerbildung muss also abhängig vom dynamischen Anteil und somit vom Reibungskoeffizienten μ sein. Der Reibungskoeffizient ist ein materialspezifischer Wert, der für zwei Fälle, Haftreibung und Gleitreibung, zu unterscheiden ist. Für beide Fälle gilt, dass der Koeffizient bestimmt, wie groß die Reibkraft F_R im Verhältnis zur Normalkraft F_n ist, d.h. wie viel der Kraft, die senkrecht auf die Materialoberfläche wirkt, an der Reibung der Oberflächen beteiligt ist. Je kleiner der Koeffizient ausfällt, desto geringer ist dieser Anteil und desto schwächer ausgeprägt sind Kratzer an der Oberfläche. μ ist abhängig von verschiedenen Faktoren, wie Kontaktgeometrie, Temperatur, äußeren Kräften oder Viskosität [37]. Interessanterweise setzt genau hier die Wirkung der Kaltendvergütungsschicht von Behälterglas an. Sie wirkt wie „Schmiermittel“ auf der Glasoberfläche, d.h. das aufgesprühte Polymer reduziert den Reibungskoeffizienten der Glasoberfläche und die Flaschen bleiben bei Kontakt weitgehend kratzfrei [38]. Die darunterliegende Zinnschicht dient als Haftgrund.

Durch die hier untersuchte Dampfbehandlung konnte zwar die Härte (temporär) erhöht werden, jedoch scheint im selben Maß auch der Reibbeiwert der Oberfläche erhöht worden zu sein. Ähnlich verhält es vermutlich auch mit der Reduzierung Abkühlrate. Zwar gelingt mit den untersuchten Methoden eine Modifizierung des oberflächennahen Glasnetzwerks und eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, jedoch blieb in den Untersuchungen die Betrachtung der Reibeigenschaften als wichtige Zielgröße unberücksichtigt. Dem Suffizienz-Ansatz folgend wurde an der Uni Bayreuth eine mögliche Beschichtung zur Verbesserung der Gleiteigenschaften ausgeschlossen.

An dieser Stelle zeigt das parallel bei Wiegand Glas erprobte Beschichtungsverfahren einen deutlichen Vorteil. Die zinnfreie Sol-Gel-Beschichtung der Flaschen erfüllt auch den Zweck eines „Schmiermittels“ und kann die Kratzbeständigkeit der Flaschen deutlich erhöhen. Tests am Liniensimulator zeigten, dass das eingesetzte 1-Schichtsystem genauso effektiv ist wie die herkömmliche zweistufige Vergütung der Flaschen. Im Vergleich zu den an der Universität Bayreuth durchgeführten Prozessen wird die Oberflächenhärte der Flaschen durch die Sol-Gel-Beschichtung weniger deutlich erhöht (Abb. 21; links). Des Weiteren unterscheiden sich die gemessenen Rauheiten der Glasoberflächen (Abb. 21; rechts) dabei kaum, was bedeutet, dass die Rauheit der Oberfläche keinen entscheidenden Beitrag bei der tribologischen Beanspruchung leistet, sondern dass eine Absenkung des Reibungskoeffizienten hier entscheidend sein muss.

Das „Spray Coating“ der Sol-Gele auf Behälterglasflaschen konnte beim Projektpartner Wiegand-Glas bereits bis in den Pilotmaßstab übertragen werden und bereits einen hohen technischen Reifegrad erzielen. Die Übertragung in den industriellen Maßstab ist vorbereitet, aber noch nicht ganz abgeschlossen.

Bisher noch nicht geklärt werden konnte die Frage, ob eine Kombination von Dampfbehandlung und Sol-Gelbeschichtung eine Option wäre, um durch die Härtesteigerung z.B. leichtgewichtige Flaschen mit optimalen mechanischen und kratzbeständigen Eigenschaften zu erzielen.

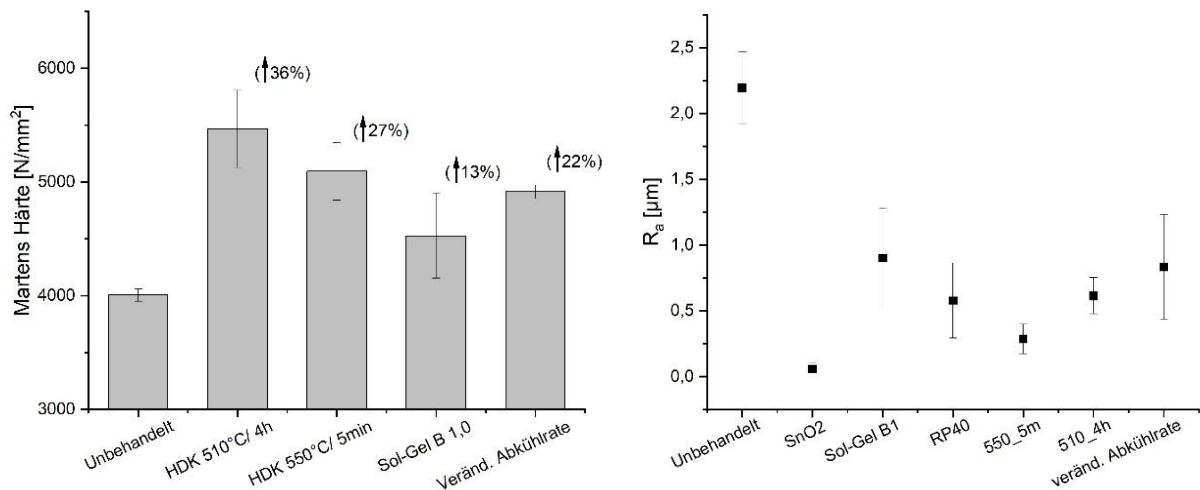


Abbildung 21: (Links) Vergleich der Oberflächenhärten (Martens) verschiedener Behältergläser; Darstellung der Härtesteigerung in Prozent; Unbehandelt = keine konditionierte Glasoberfläche, HDK 510°C/4h, sowie 550°C/5min = Heißdampfkonditionierung des Glases bei 510°C für 4h, sowie 550°C für 5 min, Sol-Gel B1,0 = mit Sol-Gel beschichtete Flasche; veränd. Abkühlrate (bei 750°C für 5 min gehalten, dann abgekühlt); **(Rechts)** Analyse der Mittenrauwerte R_a der Linienrauheitsmessungen von unterschiedlichen Glasoberflächen mittels LSM Aufnahmen; SnO₂ = nur eine mit Zinnoxid bedampfte Glasoberfläche, RP40 = standardmäßig beschichtete Glasoberfläche;

Konzeptentwicklung einer Pilotanlage

Gemäß Arbeitsplan wurde ein Konzept zur Übertragung der Heißdampfkonditionierung auf eine Pilotlinie direkt an der Produktionslinie bei Wiegand-Glas vom Projektpartner InVerTec vorbereitet. Die Planung umfasste einen 2-Kammerofen, in dem sowohl Versuche zur Heißdampfvergütung als auch zur reduzierten Abkühlrate durchgeführt werden könnten (Abb. 22). Die Kammern des Tunnelofen sind durch Schiebetüren unterteilt, welche durch Interlockschalter abgesichert sind. Die zu konditionierenden Flaschen (bis zu 0,75 l) werden auf einen Schlitten gestellt, der in die Kammern hineingeschoben werden kann. Das Konzept wurde für kleine Chargen von drei bis vier Flaschen ausgelegt. Die erste Kammer dient der Vorwärmung und als Schutz vor direktem Kontakt mit dem Heißdampf, die zweite Kammer dient der eigentlichen Konditionierung mit Heißdampf. Die Beheizung erfolgt über Flächen-IR-Strahler. Die Dampfeinleitung erfolgt in 2 Blasrohrreihen mit jeweils 4 Düsen. Der Dampf wird anschließend über Kopf abgeführt. Die zweite Kammer wird ständig unter Dampf gehalten, so dass lediglich der Verlust durch Ein- und Austrag der Flaschen bei geringem Dampfeinlass ausgeglichen wird. Das Setup würde eine Stellfläche von 6-7 m² direkt an der Formgebungsstation einnehmen.

Neben Dampfversuchen sollten auch Versuche mit reduzierter Kühlrate durchgeführt werden. Im Folgenden ist ein Ablauf einer Ofenfahrt mit reduzierter Abkühlrate beschrieben (Abb. 23):

1. Die Temperatur der heißen Flaschen (1), welche auf einem Schlitten abgestellt werden (2) werden mit einer IR-Kamera (Kontrolle der Temperatur) gemessen;
2. Flaschen werden durch die erste Schiebetür (A) in den Vorraum transportiert (3);
3. Schiebetür (A) wird geschlossen, Schiebetür (B) wird geöffnet;
4. Flaschen werden in die Heizkammer (4) geschoben, welche bereits auf die benötigte Temperatur (550°C) vorgeheizt ist;

5. Schiebetür (B) wird geschlossen und die Flaschen verweilen im Heizraum (4) für eine bestimmte Zeitdauer (5 min);
6. Schiebetür (B) wird geöffnet und die Flaschen können zurück in den Vorraum fahren;
7. Schiebetür (B) wird geschlossen, Schiebetür (A) wird geöffnet; Flaschen werden herausgefahren und ihre Temperatur mit der IR-Kamera gemessen; Flaschen können vom Schlitten (2) genommen werden.

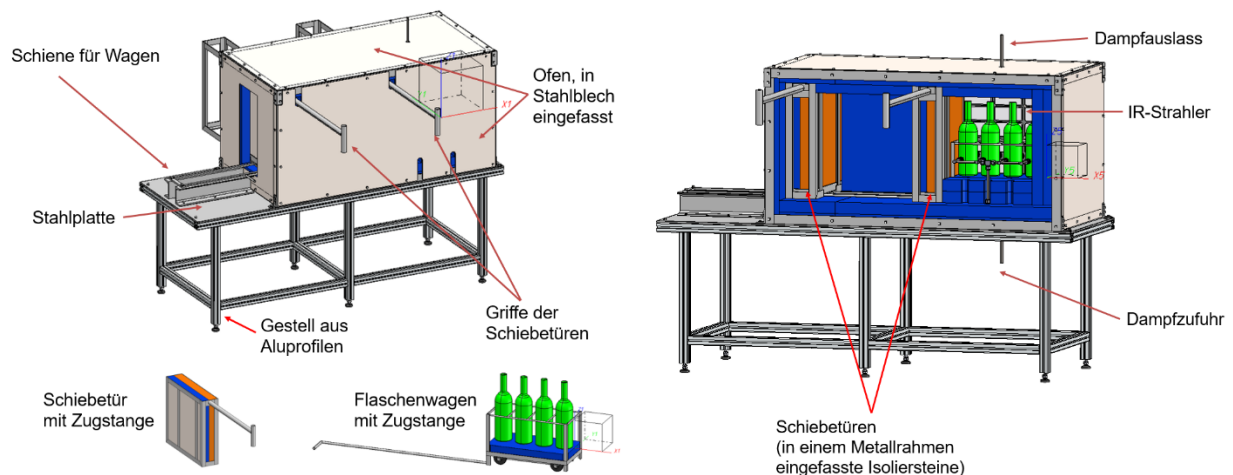


Abbildung 22: Darstellung eines Konzepts einer Pilotanlage bei Wiegand-Glas; **Ansicht-links:** Geschlossener 2-Kammer-Ofen; ein Flaschenwagen, der bei geöffneten Schiebtüren mit jeweils 4 Flaschen heraus und hineingefahren werden kann; **Ansicht-rechts:** In der zweiten Ofenkammer positionierter Flaschenwagen mit Flaschen; dort befinden sich sowohl IR-Strahler zum Aufheizen der Flaschen als auch Dampfdüsen, um eine gesättigte Dampfatmosphäre zu schaffen.

Eine Ofenfahrt zur Heißdampfkonditionierung würde ähnlich ablaufen (Abb. 23):

1. Die Temperatur der heißen Flaschen (1), welche auf den Schlitten gestellt werden (2) werden mit einer IR-Kamera gemessen;
2. Flaschen werden durch die erste Schiebetür (A) in den Vorraum transportiert (3);
3. Schiebetür (A) wird geschlossen, Schiebetür (B) wird geöffnet;
4. Flaschen können in den Heizraum (4) geschoben werden; dieser ist auf 550 °C vorgeheizt, eine Heißdampfatmosphäre herrscht vor;
5. Schiebetür (B) wird geschlossen, die Flaschen verweilen im Heizraum für 5 min (4);
6. Schiebetür (B) wird geöffnet und die Flaschen in den Vorraum geschoben;
7. Schiebetür (B) wird geschlossen, Schiebetür (A) wird geöffnet; Flaschen werden herausgefahren, die Temperatur mit IR-Kamera gemessen; Flaschen können vom Schlitten (2) genommen werden.

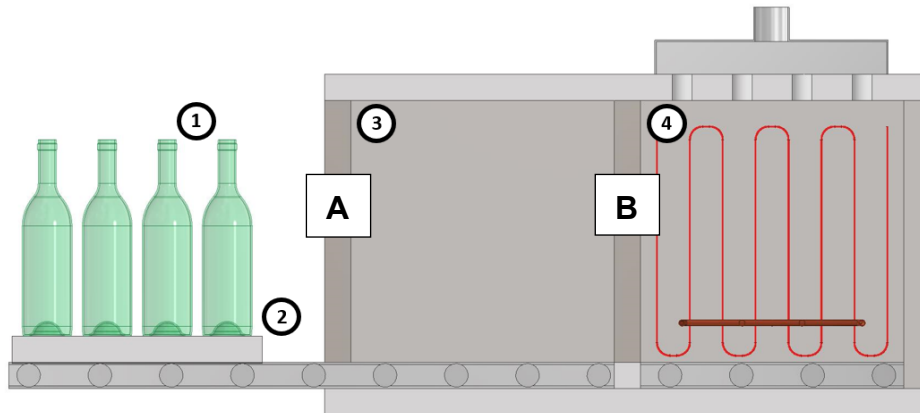


Abbildung 23: Heiße Flaschen (1) aus der Formgebung auf einem isolierten Schlitten (2) können in die erste Kammer (3) gefahren werden und von dort bei geschlossener äußerer Schiebtür (A) und offener Schiebtür (B) in die zweite Kammer mit den Heizelementen gelangen, um dort mit Heißdampf behandelt zu werden.

Für die abschließend durchzuführende LCA wurde ein provisorisches Ofendesign für eine kontinuierliche Heißdampfbeaufschlagung für eine Produktionslinie mit einer Tageskapazität von etwa 150 t pro Tag erstellt (Abb. 24). In Analogie zu Kühlbandöfen wurde ein Durchfahrtsofen konzipiert, indem 30 x 30 Flaschen Platz finden (Breite 3 m, Länge 3 m). Die Dampfbeaufschlagung erfolgt über Kopf am Ofeneingang. Am Ofenausgang wird der Heißdampf zwecks Wärmerückgewinnung (teilweise) zurückgeführt.

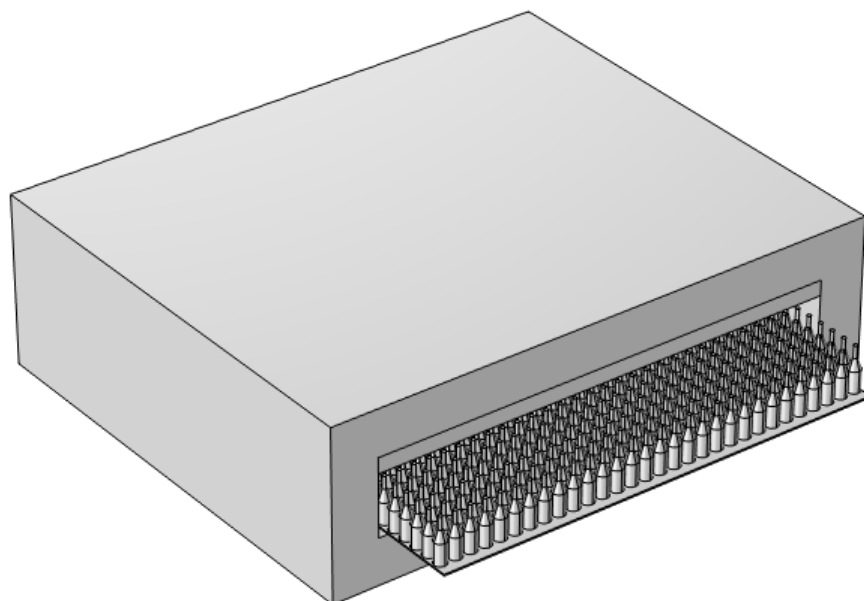


Abbildung 24: Mögliches Design für die Dampfbehandlung von Behälterglas im industriellen Maßstab mittels Durchlaufofen: Transport der Flaschen auf 3 m breitem Transportband bei 3 m Ofenlänge (Verweilzeit 5 min); Überkopf-Dampfbeaufschlagung am Eingang und Dampf-Rückgewinnung (70%) am Ausgang.

LCA – Life Cycle Assessment

Zusammen mit InVerTec wurde ein Life Cycle Assessment (LCA) durchgeführt, um den Prozess der Heißdampfkonditionierung mit der konventionellen Heiß- und Kaltendvergütung gemäß industrieller Praxis zu vergleichen und eine Bewertung hinsichtlich der Ressourceneffizienz vorzunehmen. Als Funktionelle Einheit wurde eine 0,75 l-Flasche mit einem Gewicht von 0,548 kg gewählt; die Produktionsrate beträgt 180 Flaschen pro Minute. Der Bilanzraum der LCA umfasst lediglich den Bereich der Oberflächenvergütung, d.h. im Falle des Referenzprozesses umfasst er die Heiß- und Kaltendvergütung exklusive Schmelzen, Formgebung, Kühlband und Qualitätssicherung, im Falle der Dampfkonditionierung den in Abb. 24 illustrierten Dampföfen inklusive Dampferzeugung, Überhitzer und Dampfrückgewinnung.

Für die Bilanzierung des Referenzprozesses wurden die ein- und ausgehenden Stoff- und Energieströme ermittelt. Angenommen wurde ein Verbrauch von 3 L Monobutylzintrichlorid (MBTC) pro Tag (Heißendvergütungsmittel) sowie ein Verbrauch von 860 L pro Tag an „RP40“ (wasserbasiertes Kaltendvergütungsmittel auf PE-Basis). Bei der Heißendvergütung wird eine Materialeinsatzeffizienz von 20% angenommen, bei der Kaltendvergütung von 50%. Die Energieverbrauchsdaten für den Referenzprozess konnten größtenteils aus einer veröffentlichten LCA der niederländischen Glasindustrie gewonnen werden [39]. Weitere Daten zur Reaktion des zinnhaltigen Präkursors wurden aus [40] entnommen. Nicht bekannt bzw. ermittelbar war der KEA-Wert von MBTC. Hier wurde folgende Abschätzung getroffen: als Einsatzstoffe werden Zinn, Buten und HCl verwendet, die Bildungsenthalpie von MBTC und seiner Vorprodukte wird vernachlässigt. KEA- und Umweltdaten der Edukt-Produktionsketten wurden aus einschlägigen Datenbanken entnommen. Für elektrische betriebene Verfahren wurde der deutsche Strommix von 2021 mit 46% regenerativer Stromerzeugung angewendet.

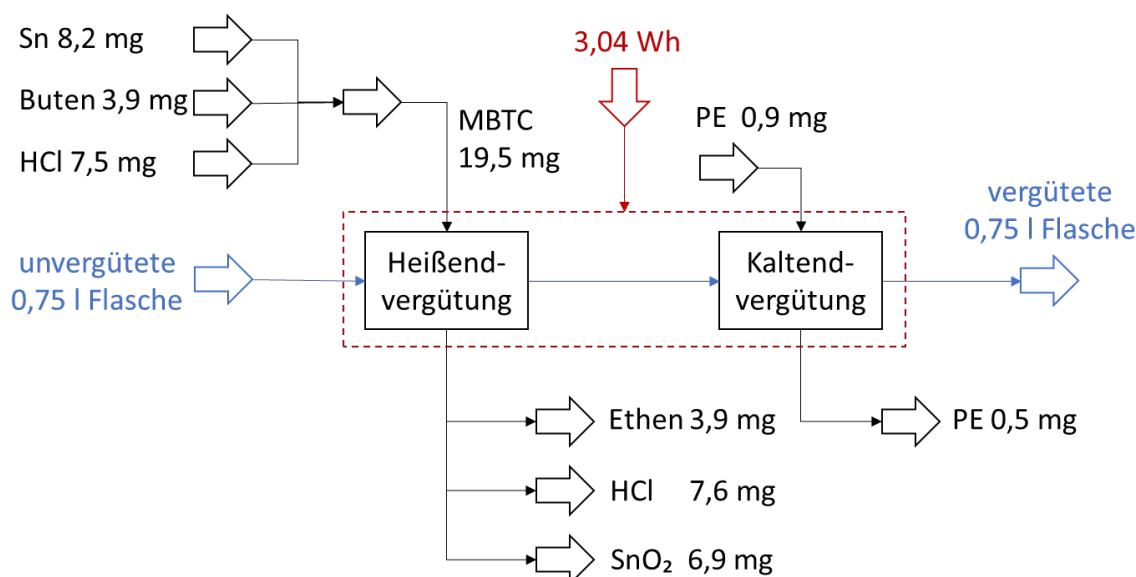


Abbildung 25: Stoffströme (schwarz) und Energieströme (rot) für die industrielle Heiß- und Kaltendvergütung einer 0,75l-Flasche (blau) bei einer Produktion von 180 Flaschen pro Minute.

Bei der Dampfkonditionierung wurde der Prozess zunächst vom Labor- bzw. Pilot- auf Industriemaßstab skaliert. Die Ungenauigkeiten bei der Prozessskalierung können bis zu 100% betragen und müssen dementsprechend bei der Bewertung berücksichtigt werden. Als Funktionseinheit dient wiederum eine 0,75 L-Flasche. Auslegungsbasis für die Skalierung ist der in Abb. 24 dargestellte Durchlauf-Ofen für die kontinuierliche Dampfbeaufschlagung von 180 Flaschen pro Minute. Als statischer Wärmebedarf für den Dampf-Durchlauf-Ofen wurden 32 kW berechnet, für die Dampferzeugung etwa 15 kW. In unsere Betrachtung gehen wir von einer rein strombasierten Wärmeerzeugung im HDK-Prozess aus. Abb. 26 stellt die veranschlagten Stoff- und Energieströme für die Heißdampfkonditionierung (HDK) einer Flasche vor.

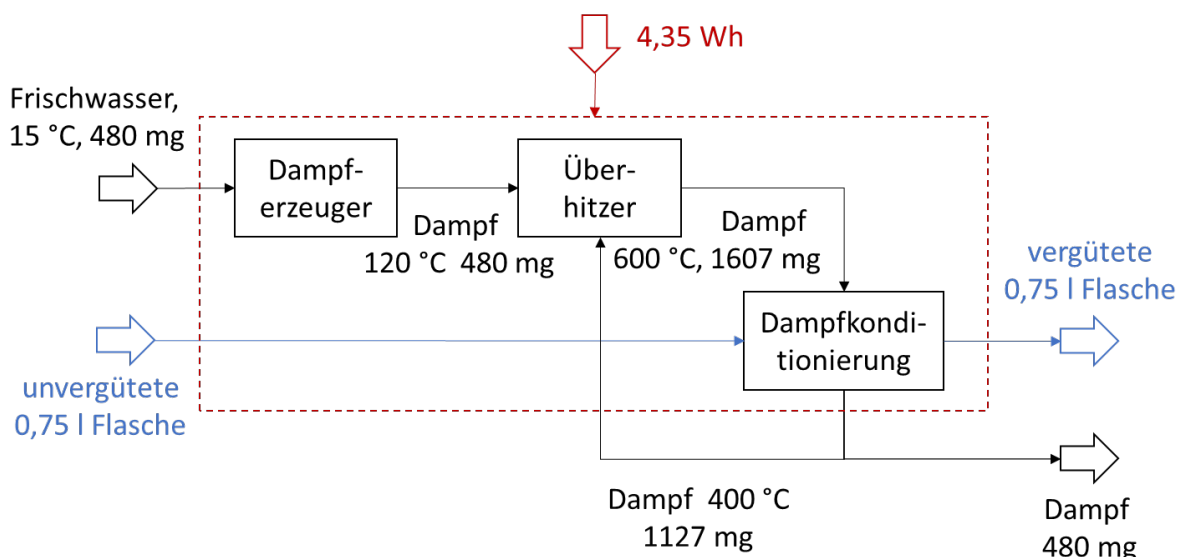


Abbildung 26: Stoffströme (schwarz) und Energieströme (rot) für eine mögliche industrielle Heißdampfkonditionierung einer 0,75L-Flasche (blau) bei einer Produktion von 180 Flaschen pro Minute.

Beim Vergleich von Abb. 25 und 26 wird der höhere Energiebedarf bei der Dampfkonditionierung deutlich. Außer Wasser werden jedoch keine weiteren Edukte im HDK-Prozess eingesetzt. Mit Hilfe einer software-gestützten Bewertung der Umweltauswirkungen (CO₂-Emissionen) und des Ressourcenverbrauchs (Energie, Rohstoffe) werden beide Prozesse auf ihren jeweiligen ökologischen Fußabdruck hin beleuchtet. In Abb. 27 ist der kumulierte Energiebedarf für beide Prozesse dargestellt (HDK = Heißdampfkonditionierung, konventionell = Heiß- und Kaltendvergütung nach Stand der Technik). Im direkten Vergleich weist der herkömmliche Vergütungsprozess einen geringeren kumulierten Energieaufwand auf (34,0 kJ pro Flasche) als der Heißdampf-Prozess (44,4 kJ/Flasche). Zum Vergleich: der Gesamt-Energieaufwand für die Herstellung einer 0,75L-Flasche mit demselben Gewicht beträgt 3,4 bis 3,6 MJ.

Der energetische Rucksack bei der Dampferzeugung wiegt demnach schwerer als der des herkömmlichen Beschichtungsverfahrens mit zinnorganischen Verbindungen. Einerseits ist die Dampferzeugung grundsätzlich ein energieintensiver Prozess, andererseits ist über die Umweltauswirkungen bei der Produktion von MBTC wenig bekannt. Die Reaktion basiert auf einer Umverteilungsreaktion zwischen Tetrabutylzinn und Zinnchlorid. Die Herstellung von MBTC erfolgt nach unseren Kenntnissen vorwiegend in Indien und China. LCA-Studien liegen nicht vor. Der kumulierte Energieaufwand für die Gewinnung von metallischem Zinn beträgt 321 MJ/kg [41], umgerechnet wären etwa 4,8 kJ Energieaufwand pro Flasche für die Zinngewinnung.

Da die Energien für die Herstellung von MBTC nicht bekannt sind, scheint ein sinnvoller Vergleich kaum möglich zu sein, angesichts der recht gut dokumentierten Umweltauswirkungen bei der Stromerzeugung. Für eine differenzierte Betrachtung haben wir daher folgende vergleichende Fallannahme getroffen: der HDK-Prozess würde allein mit Ökostrom betrieben. Das Ergebnis ist in der rechten Säule in Abb. 27 dargestellt. Der kumulierte Energieaufwand der HDK würde in diesem auf Fall auf 13,2 kJ sinken, und der Verbrauch an nicht-erneuerbarer Energie würde erheblich gesenkt werden. Dieses Beispiel zeigt deutlich, welchen erheblichen Anteil die Erzeugungsvorkette auf die finale Bewertung hat. Ohne eine gleichwertige Datengrundlage kann ein direkter Vergleich des kumulierten Energieaufwands irreführend sein. Trotz der unbefriedigenden Datenbasis gehen wir aber davon aus, dass der Heißdampf-Prozess unter den aktuellen Bedingungen bei der Stromerzeugung einen energetischen Nachteil gegenüber dem konventionellen Beschichtungsprozess besitzt, nicht zuletzt, weil die Menge an Vergütungsmittel pro Flasche gering ist (Abb. 25).

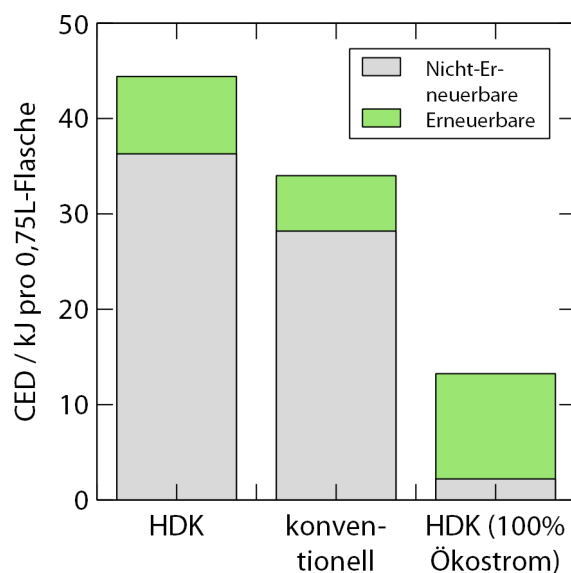


Abbildung 27: Ergebnis der software-gestützte LCA zum kumulierten Energieaufwand (cumulative energy demand; CED) für die Heißdampfkonditionierung (HDK) und Heiß-/Kaltendvergütung (konventionell) einer einzelnen 0,75L-Flasche, unterteilt in erneuerbare (grün) und nicht erneuerbare Energien (grau). Als zusätzliche Fallunterscheidung wird die HDK unter Nutzung von 100% Ökostrom betrachtet.

Analog zum Ergebnis zum kumulierten Energieaufwand fällt auch das Ergebnis der CO₂-Emissionen aus (Abb. 28). Für die Dampfkonditionierung einer 0,75L-Flasche wird mehr CO₂ ausgestoßen: etwa 2,37 g CO₂-Äquivalente im Vergleich zu etwa 1,84 g CO₂-Äquivalente bei herkömmlicher Heiß- und Kaltvergütung. Bei 100% Ökostrom fielen beim HDK hingegen nur 0,20 g CO₂ an. Zum Vergleich: der Gesamt-Ausstoß CO₂ je produzierter Flasche liegt zwischen 270 g und 380 g CO₂-Äquivalente [39].

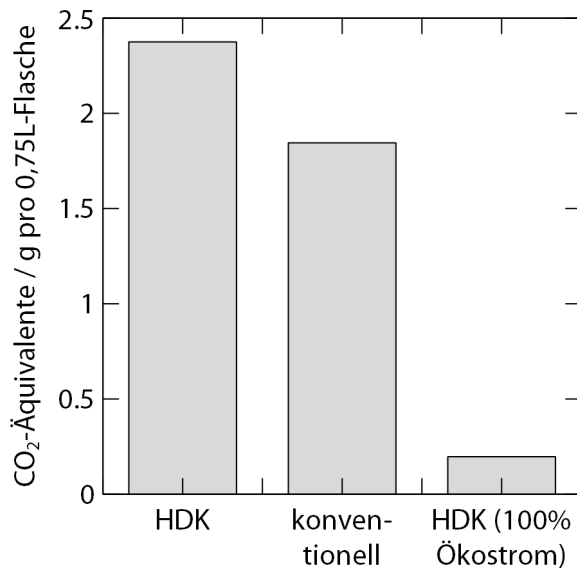


Abbildung 27: Software-gestützte LCA: CO₂-Äquivalent für Heißdampfkonditionierung (HDK) und Heiß-/Kaltendvergütung (konventionell) einer einzelnen 0,75L-Flasche. Zusätzliche Fallunterscheidung: HDK unter Nutzung von 100% Ökostrom.

In den Wirkungskategorien nach ReCiPe schneidet die konventionelle Beschichtung in 12 von 18 Kategorien ökologisch günstiger ab als die HDK. Allerdings liegt die HDK beim Zinnverbrauch (metal depletion) deutlich vor dem herkömmlichen Vergütungsprozess – ebenso bei Partikelemissionen, Versauerung von Böden oder Landverbrauch. Wenn anstelle des aktuellen Strommix 100% regenerativer Strom für die HDK eingesetzt würde, würde die HDK in 15 von 18 Wirkungskategorien deutlich besser abschneiden als die herkömmliche Beschichtung.

Abschließend bleibt derzeit festzuhalten, dass die, auf Basis der teils noch etwas ungenauen Prozessskalierung und der teils unvollständigen Datengrundlage, vorgenommene Bewertung der ökologischen und ressourcen-spezifischen Auswirkungen der betrachteten Prozesse einen ökologischen Nachteil bei der Heißdampfkonditionierung sieht. Dieser Nachteil ist einerseits auf den nachvollziehbarerweise höheren Energiebedarf der Heißdampfkonditionierung sowie die jahrelang optimierten Mengen an Vergütungsmitteln (MBTC, PE) pro Flasche zurückzuführen, andererseits ist bislang der ökologische Fußabdruck bei der Herstellung des zinnorganischen Vergütungsmittels nicht öffentlich verfügbar. Die Studie zeigt andererseits auch, welche Chancen eine Umstellung auf erneuerbare Energieträger für eine positivere ökologische Bewertung mit sich bringt.

Nicht in die LCA einbezogen wurde der von Wiegand-Glas erprobte Sol-Gel-Beschichtungsprozess.

5 Praktische Anwendbarkeit der Ergebnisse und Darstellung der Kooperation mit Wirtschaftspartnern

Zusammenarbeit mit dem Wirtschaftspartner

Während der gesamten Projektlaufzeit wurde eine intensive Zusammenarbeit des Keylab Glas-technologie mit Wiegand-Glas gepflegt. Zu Beginn des Projektes hatte Wiegand-Glas eine sowohl unbehandelte Flaschen für die Untersuchungen der Heißdampfkonditionierung als auch Flaschen mit Heißend-/Kaltendbeschichtung zum Vergleich bereitgestellt. Später folgten dann auch Flaschen, die mit der Sol-Gel Beschichtung vergütet waren. Bei regelmäßigen Projekttreffen wurden die Ergebnisse ausgetauscht und diskutiert. Zudem ermöglichte Wiegand-Glas den Zugang zu Messgeräten wie Liniensimulator oder Etikettierprüfung. Ohne die sehr konstruktive Zusammenarbeit wäre die Durchführung des Projektes nicht möglich gewesen.

Anwendbarkeit der Ergebnisse

Da sich im Verlauf des Projektes herausstellte, dass die Heißdampfkonditionierung einerseits aufgrund fehlender Kratzbeständigkeit der Gläser und andererseits hinsichtlich der energetischen und ökologischen Betrachtungen im Vergleich zum herkömmlichen Prozess schlechter abschneidet, ist momentan eine praktische Anwendbarkeit des Verfahrens nicht gegeben. Im Vergleich dazu ist der technische Reifegrad der von Wiegand-Glas entwickelten Sol-Gel-Beschichtung sehr viel weiter und steht kurz vor dem Einsatz in der Industrie. Hierbei steht vor allem die Sprühtechnik im Vordergrund der weiteren Optimierung. Die Umstellung der vorhandenen Anlagen auf das neue Vergütungsmittel bei vergleichsweise geringen Investitionsmitteln scheint möglich zu sein. Die Projektpartner sehen hier ein großes Potential, den Werkstoffes Zinn bleibt aufgrund seiner hohen Kritikalität dauerhaft zu substituieren. Eine Aufgabenstellung, die von der Behälterglasindustrie in den nächsten Jahren bewältigt werden muss, denn auch hier wird zukünftig ein Abwägen zwischen Energie- und Rohstoffverbräuchen erforderlich sein, um Stoffkreisläufe zu schließen.

Die mittels Heißdampfkonditionierung beobachteten positiven Effekte auf die Glasoberfläche lassen Raum für weitere Forschung und Entwicklung, um eine synergetische Kombination mit anderen Oberflächenprozessen zu erzielen. Zum Beispiel soll geprüft werden, ob das chemische Härten von Glas mit vorangehender Dampfbehandlung ressourcenschonender gestaltet werden kann.

6 Veröffentlichungen im Rahmen des Projekts

Am 12.5.2021 wurden die materialspezifischen Aspekte von *VaporCoat* unter dem Titel „Modification of soda-lime-silica glass surface by high temperature steam treatment“ auf der „94th Conference on Glass Technology“ des HVG-DGG (Deutsche Glastechnische Gesellschaft e.V. & Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie e.V.) coronabedingt online vorgestellt und diskutiert. Am 05.07.2022 werden zwei weitere Vorträge auf dem „26th international Congress on Glass“ des HVG-DGG und des SGT (British Societies of Glass Technology) in Berlin gehalten. Hier werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen zu den Effekten der fiktiven Temperatur auf Kalknatronsilikatglas im Vortrag „Effect of fictive temperature on surface structural chemistry of soda-lime-silica glass“ präsentiert. Im zweiten Vortrag „Transient subsurface hardening of soda-lime-silica glass accompanied by surface network depolymerization caused by superheated steam“ wird noch einmal die Härtesteigerung der Gläser durch die Heißdampfkonditionierung diskutiert.

Im dritten Projektjahr wurden folgende wissenschaftliche Veröffentlichungen eingereicht und teilweise bereits veröffentlicht:

- 1) Roy B., Rosin A., Gerdes T., Schafföner S.; Revealing the surface structural cause of scratch formation on soda-lime-silica glass. Sci Rep 12, 2681 (2022) (veröffentlicht in: Scientific Reports – Nature)
- 2) Roy B., Baier F., Rosin A., Gerdes T., Schafföner S.; Structural characterization of the near-surface region of soda-lime-silica glass by X-ray photoelectron spectroscopy; (im Review-Prozess: International Journal of Applied Glass Science)
- 3) Roy B., Rosin A., Gerdes T., Schafföner S.; Transient subsurface hardening of soda-lime-silica glass by superheated steam; (eingereicht in: Advanced Engineering Materials)

Der wissenschaftliche Aufsatz 2) sollte zeitnah im Sommer 2022 publiziert werden. Der wissenschaftliche Aufsatz 3) wurde kurz vor Projektende eingereicht.

7 Zusammenarbeit mit Kooperationspartnern und im Projektverbund

Die Bearbeitung des Projekts *VaporCoat* erfolgte über den gesamten Projektzeitraum hinweg in stetiger Zusammenarbeit zwischen dem Keylab Glastechnologie und seinen Kooperationspartnern Wiegand-Glas und InVerTec, sowie dem Projektverbund ForCycle II.

Zusammenarbeit mit dem Wissenschaftspartner

Das Keylab Glastechnologie stand über den gesamten Projektzeitraum von drei Jahren in einem regelmäßigen Austausch mit InVerTec als Entwicklungspartner. Bei Projekttreffen im ersten Jahr wurde die Entwicklung der Laboranlage besprochen und umgesetzt. InVerTec realisierte einen Laboraufbau, mit dem Flaschen und Glasproben mittels Heißdampf konditioniert werden konnten. Im zweiten Projektjahr wurde das Design einer Flaschentransportbahn sowie einer Demonstrator-Anlage bei Wiegand-Glas diskutiert. InVerTec konzipierte eine Anlage zur Übertragung des Verfahrens der Heißdampfkonditionierung vom Labor- in den Pilotmaßstab, mit variablen Optionen was Temperatur- und Dampfführung betrifft. Im dritten Projektjahr wurde in Zusammenarbeit mit dem Keylab Glastechnologie ein Life Cycle Assessment durchgeführt und der Prozess der Heißdampfkonditionierung mit dem herkömmlichen Beschichtungsverfahren hinsichtlich Ressourceneffizienz verglichen.

Zusammenarbeit im Projektverbund

Der Corona-Situation der letzten Jahre geschuldet, war ein Austausch im Projektverbund meist nur eingeschränkt via Zoom und anderer Besprechungsplattformen möglich. Trotz dieser Herausforderung wurden zwei Statusseminare am 04.11.2020 und am 11.11.2021 mit allen Projektpartnern im Verbund, unter der Leitung der Technischen Hochschule Amberg-Weiden, abgehalten. Hier kam es zu einem informativen Austausch der Ergebnisse in den jeweiligen Einzelprojekten.

Außerdem wurde im zweiten Projektjahr ein Image-Film für das Projekt *VaporCoat* in Zusammenarbeit mit dem Keylab-Glastechnologie produziert (über folgenden Link abrufbar: https://www.youtube.com/watch?v=nKGc_OTU8-U). Im letzten Halbjahr des zweiten Projektjahres wurden, durch die Corona Situation etwas verspätet, Arbeitskreise innerhalb des Projektverbundes eingerichtet, um eine bessere Vernetzung und den Austausch an Informationen, zwischen den Projekten untereinander zu ermöglichen. *VaporCoat* ist im Arbeitskreis „Kunststoffe und Verpackungen“ engagiert. Themenschwerpunkte sind hier Ressourceneffizienzbewertung und Markteinführung. In den einzelnen Treffen im zweiten und dritten Projektjahr wurden bekannte und verwendete Kennzahlen zur Ressourceneffizienz, deren Vor- und Nachteile erörtert und ihre möglichen Anwendungsbereiche diskutiert. Auch verwendete oder theoretische Methoden solche Kennzahlen im Markt zu integrieren, sowie mögliche markttypische Hindernisse wurden besprochen.

8 Zusammenfassung

Das primäre Ziel von *VaporCoat* war es, Zinn als Beschichtungswerkstoff für Behältergläser mit einer neuen, einfach zu applizierenden Oberflächenkonditionierung überflüssig zu machen. Für diese Zielsetzung wurden im Projekt zwei Lösungsansätze verfolgt: einerseits eine Konditionierung mittels Heißdampf, die das Glasnetzwerk der Glasoberfläche „härten“ sollte, andererseits eine Reduzierung des 2-Schichtsystems auf ein einschichtiges Sol-Gelsystem, dass die Heiß-

dampfvergütung überflüssig machen sollte. In beiden Fällen stand die Kratzfestigkeit der Oberfläche als Zielgröße im Vordergrund. Für die Durchführung der Versuche zur Heißdampfkonditionierung wurde eine Laboranlage errichtet und eine Parameterstudie durchgeführt. Schwerpunkt war dabei, die Wirkung des Heißdampfs auf die Glasoberfläche zu ermitteln und zu verstehen. Dazu wurden analytische Methoden wie z.B. XPS-, Raman- oder Infrarot-Spektroskopie herangezogen. Die Durchführung der Versuch mit der Sol-Gel-Beschichtung erfolgte bei Wiegand-Glas bereits im produktionsnahen Umfeld.

Die Ergebnisse zeigten, dass die Heißdampfkonditionierung von Glasoberflächen ein wirksames Werkzeug zur Modifizierung der Glasoberfläche ist. Die Oberflächenhärte der Gläser wurde gesteigert, und auch weitere Zielparameter wie Etikettierbarkeit sowie Transparenz wurden eingehalten. Allerdings zeigte sich, dass die Kratzbeständigkeit leicht abnahm und die Veränderung der Oberflächenhärte nur temporär ist – nach 2 bis 4 Wochen verschwindet der härtesteigende Effekt wieder. Der Härteanstieg konnte mit der Einlagerung von Oxoniumionen korreliert werden, die mit der Zeit entweder weiter in das Glasnetzwerk eindringen oder an der Oberfläche zu Wasser rekombinieren und damit den Rückgang der Härte auf das ursprüngliche Niveau verantworten. Auch die tribologische Widerstandsfähigkeit konnte nicht verbessert werden, was wiederum auf eine erhöhte Oberflächenreibung der dampfbehandelten Oberflächen zurückzuführen ist. Deshalb wurde im letzten Projektjahr ein bereits geplante und fertig konzipierte Pilotlinie nicht realisiert. Stattdessen wurde an der Uni Bayreuth ein neues Konzept mit reduzierter Kühlrate getestet, um das Glasnetzwerk kratzfester zu machen. Aber auch hier waren die Ergebnisse nicht zufriedenstellend, da eine nahtlose Temperaturkontrolle vom geschmolzenen zum erstarrten Zustand nicht möglich war.

Als erfolgversprechend stellte sich schließlich der bei Wiegand-Glas erfolgte Ansatz heraus, die herkömmliche Heiß- und Kaltendvergütung durch eine einstufige Sol-Gel Beschichtung zu ersetzen. Das primäre Projektziel einer Zinn-freien Vergütung von Behältergläsern ist somit realisierbar. Der technische Reifegrad des Verfahrens ist bereits sehr hoch. Eine Umsetzung in die industrielle Praxis könnte demnächst gelingen. Die Heißdampfkonditionierung bleibt als Tool zur Modifizierung von Glasnetzwerken, zum Beispiel in Kombination mit anderen Oberflächenmodifizierungen, für die Forschung ein interessantes Betätigungsfeld.

9 Ausblick

Die Vulnerabilität und das Versorgungsrisiko des Werkstoffes Zinn ist nach wie vor hoch und seine Kritikalität wird sich voraussichtlich in den nächsten Jahrzehnten noch verschärfen. Dadurch, dass die Glasindustrie in Deutschland mit 2% des nationalen Verbrauchs von Zinn direkt von dieser Situation betroffen ist und in Konkurrenz zu anderen Industrien (Halbleiter-, Elektroindustrie) steht, ist die Schaffung eines alternativen Weges unumgänglich. Das Projekt *VaporCoat* konnte dazu mögliche Lösungen zur Vermeidung von Zinn als Beschichtungswerkstoff in der Glasindustrie aufzeigen. Hier leistet es einen wesentlichen Beitrag zur Ressourceneffizienz und Kreislaufwirtschaft, mit dem Schwerpunkt Substitution, vor allem für die bayerische Glasindustrie. Das Projekt *VaporCoat* zeigt Möglichkeiten für einen Paradigmenwechsel hin zu einer Suffizienz-basierten Weiterentwicklung von Commodity-Produkten auf.

Literaturverzeichnis

- [1] statista, „de.statista.com,“ Statista GmbH, [Online]. Available: <https://de.statista.com/themen/3092/glasindustrie-in-deutschland/#dossierKeyfigures>. [Zugriff am 25.04.2022].
- [2] „www.bvglas.de,“ Bundesverband Glasindustrie e. V., [Online]. Available: https://www.bvglas.de/media/Facts_and_figures_Jahresberichte/Produktion_von_Glas.pdf. [Zugriff am 25.04.2022].
- [3] G. Robertson, Food packaging. Principles and practice, Boca Raton Fla.: CRC Taylor & Francis, 2006.
- [4] K. Czarnacki und J. Wasylak, „Coating Methods for the Strength Increase of containers: New Results on Nano Particle Alumina Coatings,“ *Processing, Properties, and Applications of Glass and Optical Materials: Ceramic Transactions*, pp. 135-144, 2012.
- [5] B. M. Scalet, S. Roudier, M. G. Munoz, L. D. Sancho und A. Q. Sissa, „Best available techniques (BAT) reference document for the manufacture of glass,“ Industrial emissions Directive 2010/75/EU: integrated pollution prevention and control Publications Office, Luxembourg, 2013.
- [6] M. Allendorf, W.G., Houf, A. H. McDaniel und a. Y. Chae, „On-Line Coating of Glass with Tin Oxide by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition,“ Sandia National Laboratories, Pittsburgh, PA 15238, Nov. 2006.
- [7] H. U. Rashid, K. Yu, M. N. Umar, M. N. Anjum, K. Khan und N. A. a. M. T. Jan, „Catalyst Role in Chemical Vapor Deposition (CVD) Process: A Review,“ *Rev. Adv. Mater. Sci.* **40**, pp. 235-248, 2015.
- [8] M. Heinen und C. Bildstein, „Glasrecycling,“ in *Praxishandbuch der Kreislauf- und Rohstoffwirtschaft*, Springer Vieweg, 2018, pp. 297-310.
- [9] L. Erdmann und S. Behrendt, „Kritische Rohstoffe für Deutschland,“ Institut für Zukunftsstudien und Technologiebewertung (IZT), Berlin, 2011.
- [1] R. e. al., „Umwelt- und Sozialauswirkungen der Zinnengewinnung in Bangka-Belitung, 0] Indonesien,“ adelphi, Berlin, 2014.
- [1] G. F. Jürgen Vasters, „www.bgr.bund.de,“ Juli 2020. [Online]. Available: https://www.bgr.bund.de/DE/Gemeinsames/Produkte/Downloads/Informationen_Nachhaltigkeit/zinn.pdf?__blob=publicationFile&v=3. [Zugriff am 27.04.2022].
- [1] M. Skocaj, M. Filipic, J. Petkovic und S. Novak, „Titanium dioxide in our everyday life; is it safe?,“
[2] *Radiology and oncology*, vol. 45, no. 4, p. pp. 227–247, 2011.
- [1] „Proposal for Harmonised Classification and Labelling - Substance Name: Titanium dioxide.
[3] Based on Regulation (EC) No 1272/2008 (CLP Regulation) , Annex VI, Part 2, Anses ((on behalf of the French MSCA)) (Hrsg.),“ Climate and Pollution Agency (Norway) ,

<https://echa.europa.eu/de/harmonised-classification-and-labelling-previous-consultations/-/substance-rev/13832/term>, 2016.

- [1 C. J. Barr, L. Wang, J. K. Coffey und F. Daver, „Influence of surface texturing on scratch/mar
4] visibility for polymeric materials: a review,“ *J Mater Sci*, p. 52:1221–1234, 2017.
- [1 H. Jianga, R. L. Browninga, M. M. Hossaina, H.-J. Suea und M. Fujiwarab, „Quantitative
5] evaluation of scratch visibility resistance of polymers,“ *Applied Surface Science* 256, p. 6324–6329, 2010.
- [1 S. Schula, Charakterisierung der Kratzanfälligkeit von Gläsern im Bauwesen (Mechanik,
6] Werkstoffe und Konstruktion im Bauwesen Band 43), Dissertation Technische Universität Darmstadt: Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 2015.
- [1 P. D.-I. D. h. c. H. Czichos und P. D. r. n. M. Hennecke, Hütte Das Ingenieurwissen, 33.
7] aktualisierte Auflage, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [1 *DIN EN ISO 14577-1:2002; Instrumentierte Eindringprüfung zur Bestimmung der Härte und
8] anderer Werkstoffparameter*, Deutsche Fassung EN ISO 14577-1:2002; Teil 1: Prüfverfahren (ISO 14577-1:2002), Mai 2003.
- [1 T. Rouxel, J. P. G. H. Ji und e. al., „Indentation deformation mechanism in glass: Densification
9] versus shear flow,“ *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 107, 094903, 2010.
- [2 T. Rouxel und P. Sellappan, „Mechanical damage at glass surface,“ *COST Action TU0905, Mid-
0] term Conference on Structural Glass – Belis, Louter & Mocibob (Eds)* , 2013.
- [2 P. Lezzi und M. Tomozawa, „Strength increase of silica glass fibers by surface stress relaxation:
1] A new mechanical strengthening method,“ *American Ceramic Society Bulletin*, pp. vol.93, no.4, pp. 36-39, 2014.
- [2 P. Lezzi und M. Tomozawa, „An Overview of the Strengthening of Glass Fibers by Surface
2] Stress Relaxation,“ *International Journal of Applied Glass Science*, pp. vol.3, pp.458-463, 2012.
- [2 L. Bradley, Z. Dilworth, A. Barnette, e.Hsiao, A. Barthel, C. Pantano und S. Kim, „Hydronium
3] Ions in Soda-lime Silicate Glass Surfaces,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. vol.3, pp. 458-463, 2013.
- [2 H. He, L. Quian, C. Pantano, S. Kim und J. Mauro, „Mechanochemical Wear of Soda Lime Silica
4] Glass in Humid environments,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, pp. vol 97, no. 7, pp. 2061-2068, 2014.
- [2 A. Alazizi, A. Barthel, N. Surdyka, J. Luo und S. Kim, „Vapors in the ambient - A complication in
5] tribological studies or an engineering solution of tribological problems ?,“ *Friction*, pp. vol.3, no.2, pp. 85-114, 2015.
- [2 R. Doremus, „Interdiffusion of Hydrogen and Alkali Ions in a Glass Surface,“ *Journal of Non-
6] Crystalline Solids*, pp. 19; 137-144, 1975.
- [2 W. Lanford, K. Davis, P. Lamarche, T. Laursen, R. Groleau und R. Doremus, „Hydration of Soda-
7] Lime Glass,“ *Journal of Non-Crystalline Solids*, pp. 33; 249-266, 1979.
- [2 U.-P. D.-I. K.-C. Thienel, *Werkstoffe des Bauwesens Glas*, Universität der Bundeswehr
8] München : Institut für Werkstoffe des Bauwesens , Frühjahrstrimester 2018.

-
- [2] H.Salmang und H.Scholze, *Keramik*, 7., vollständig neubearbeitete und erweiterte Auflage, 9] Berlin Heidelberg : Springer-Verlag, 2007.
- [3] H. E. Camurlu, Ö. Kesmez, E. Burunkaya, N. Kiraz, Z. Yesil, M. Asiltürk und E. Arpac, „Sol–gel 0] thin films with anti-reflective and self-cleaning properties,“ *Chemical Papers* 66 (5), p. 461–471, Mai 2012.
- [3] S. A. Mahadik, M. S. Kavale, S. Mukherjee und A. V. Rao, „Transparent Superhydrophobic silica 1] coatings on glass by sol–gel method,“ *Applied Surface Science* 257 , p. 333–339, 2010.
- [3] C. Brinker und G. Scherer, „SOL - GEL - GLASS: I. Gelation and Gel Structure,“ *Journal of Non- 2] Crystalline Solids* 70, pp. 301-322 , 1985.
- [3] H. Schmidt, „Multifunctional inorganic-organic composite sol-gel coatings for glass surfaces,“ 3] *Journal for Non-Crystalline Solids* 178, pp. 302-312, 1994.
- [3] T. Uchino, T. Sakka und M. Iwasaki, „Interpretation of Hydrated States of Sodium Silicate 4] Glasses by Infrared and Raman Analysis,“ *J Am Ceram SOC*, 74 [2], pp. 306-13 , 1991.
- [3] S.-i. Amma, S. H. Kim und C. G. Pantano, „Analysis of Water and Hydroxyl Species in Soda 5] Lime Glass Surfaces Using Attenuated Total Reflection (ATR)-IR Spectroscopy,“ *J. Am. Ceram. Soc.*, 99 [1] , p. 128–134, 2016.
- [3] R. D. Southwick, J. S. Wasylyk und J. B. K. E. C. S. G. L. Smay, „The Mechanical Properties of 6] Films for the Protection of Glass Surfaces,“ *Thin Solid Films*, 77, pp. 41-50, 1981.
- [3] P. J. Blau, „The significance and use of the friction coefficient,“ *Tribology International* 34, p. 7] 585–591, 2001.
- [3] M. Beauvais, B. Piezel, F. Hamidi, M. Villalobos, C. D. Silva, E. Martin, D. Dalmas und E. Barthel, 8] „Film formation mechanism in glass lubrication by polymer latex dispersions,“ *Thin Solid Films* 518, p. 1689–1697, 2010.
- [3] I. Papadogeorgos und K. Schure, „Decarbonisation Options for the Dutch Container and 9] Tableware Glass Industry,“ PBL Netherlands Environmental Assessment Agency, Den Haag, 2019.
- [4] M. Allendorf, W. Houf, A. McDaniel, Y. Chae, M. Li, J. Sopko und J. McCamy, „On-Line Coating 0] of Glass with Tin Oxide by Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition,“ Sandia National Laboratories, Albuquerque, 2006.
- [4] P. Nuss und M. J. Eckelman, „Life Cycle Assessment of Metals: A Scientific Synthesis,“ *PLOS 1] ONE*, Bd. 9, Nr. 7, pp. 1-12, 7 Juli 2014.

Anhang

Anlage 1: Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
ATR	„attenuated total reflection“ (abgeschwächte Totalreflexion): Messtechnik der Infrarotspektroskopie; Intensität einer Lichtreflexion wird gemessen, um Rückschlüsse auf das absorbierende Medium zu ermöglichen;
CVD	Chemical Vapor Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DTA	Differenz-Thermoanalyse; thermisches Verfahren zur Materialanalyse;
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektrometer; Messgerät zur Infrarotspektroskopie;
LSM	Laser scanning microscope; Lichtmikroskop, bei dem ein fokussierter Laserstrahl ein Präparat abrastert;
MBTC	Monobutyltin trichloride (Monobutylzinntrichlorid)
Q ² , Q ³ , Q ⁴ Anordnungen	Q ⁿ steht für einen Siliziumtetraeder, der im Glasnetzwerk n Verbindungen zu anderen Tetraedern besitzt ($0 \leq n \leq 4$)
RP40	Standardbeschichtungswerkstoff für die Kaltend-Beschichtung bei Behältergläsern; bestehend aus Polyethylenen;
TEOS	Tetraethylorthosilikat; Präkursor für die Sol-Gel Herstellung
T _g	Transformationspunkt; theoretisch zu ermittelnder Punkt, an dem sich die Wärmeausdehnung von Glas abrupt ändert; Im Realen kein Punkt sondern ein Transformationsbereich; Beim Abkühlen geht das Glas hier von einem plastisch verformbaren Zustand in einen starren Zustand über;
VP410	Standardbeschichtungswerkstoff für die Kaltend-Beschichtung bei Behältergläsern; bestehend aus Polymerwachsen;

Anlage 2: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wissenschaft

Stand: 30.05.2022

InVerTec - Institut für Innovative Verfahrenstechnik e.V.
Gottlieb-Keim-Straße 60
95448 Bayreuth
Telefon: +49 (0) 921 507 36-119
E-Mail: info(at)invertec-ev.de

Anlage 3: Auflistung der Kooperationspartner aus der Wirtschaft

Stand: 30.05.2022

Wiegand-Glas GmbH
Otto-Wiegand-Straße 9
96361 Steinbach am Wald
Telefon: +49 (0) 9263 80-0
E-Mail: mail@wiegand-glas.de