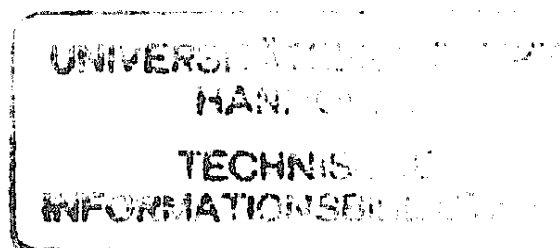


66. GLASTECHNISCHE TAGUNG

Fulda

vom 25. bis 27. Mai 1992

Kurzreferate



Deutsche
Glastechnische Gesellschaft e.V.

Erhöhung der Temperaturfestigkeit von Glas durch Sol-Gel Beschichtungen.

M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

Die Temperaturbeständigkeit von Flachgläsern wird durch deren Temperaturwechselbeständigkeit (TWB) und ihren T_g bestimmt. Während die TWB für die Thermoschockbeständigkeit ausschlaggebend ist, ist der T_g für die Standfestigkeit entscheidend. Die Thermoschockbeständigkeit läßt sich durch die Erhöhung der mechanischen Festigkeit, z.B. durch thermische Härtung oder anderweitiges Aufbringen von Druckspannungen auf Glasoberflächen (Ionenaustausch, Sol-Gel Schichten) /1-3/ verbessern. Die Frage, inwieweit sich die Standfestigkeit mit solchen Schichten verbessern läßt, war Ziel der vorliegenden Untersuchungen.

Dabei erscheint es sinnvoll, Beschichtungssysteme einzusetzen, die bei Erwärmung zur Kontraktion neigen, da dadurch z.B. bei senkrecht stehenden Scheiben der Erdanziehung entgegengewirkt werden kann. Dies sollte durch Sol-Gel Schichten zu erzielen sein, die noch nicht vollständig verdichtet sind und dadurch bei Temperatureinwirkung schrumpfen. Da eine derartige Wirkung von der Schichtdicke abhängen sollte, wurde im ersten Schritt Untersuchungen zur Erzielung diecker ($> 1 \mu\text{m}$) Tauchschichten durchgeführt /4/. Einen Ansatz dazu bietet die Herabsetzung der beim Trocknen auftretenden Kapillarkräfte, einen anderen die Reduzierung der Sprödigkeit des Gels, so daß Risse während des Trocknens unterdrückt werden /5-8/. In der Literatur wurden dazu Trocknungshilfsmittel verwendet (DCCA's, wie Tenside, Formamid, Glycol oder Glycerin), die größere Poren und eine enge Porengrößenverteilung bewirken.

Für die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Versuche mit SiO_2 und $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Solen wurden zwei Prinzipien kombiniert. Zum einen wurde durch den Einsatz eines alkylmodifizierten Precursors eine Erhöhung der Plastizität des Gels bewirkt, zum anderen wurden, um die Porengröße zu erhöhen, partikelhaltige Sole eingesetzt.

Im Rahmen der Optimierung der Synthese wurde Tetraethoxysilan (TEOS) als SiO_2 -Precursor schrittweise durch Methyltriethoxysilan (MTEOS) ersetzt. Damit kann eine rasche vollständige dreidimensionale Vernetzung der Schichten reduziert werden. Zusätzlich verringert die Methylgruppe die beim Trocknen auftretenden Kapillarkräfte

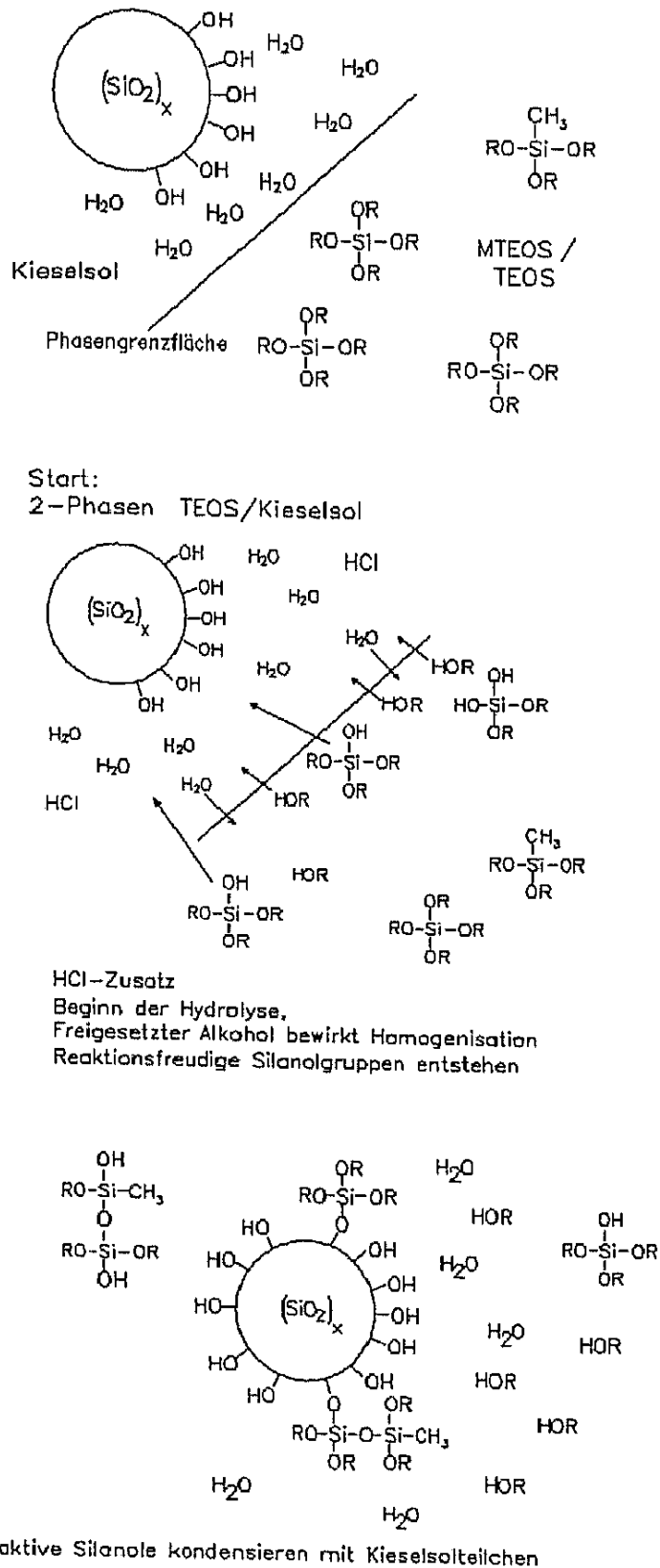


Bild 1: Synthese eines Beschichtungssols mit Kieselsoleilanteilen

durch einen Hydrophobieeffekt. Die Verwendung von Dispersionen mit nanoskaligen SiO_2 -Partikeln (Bayer-Kieselsole) mit einem gesteigerten Gehalt von bis zu 45 Gew.% an SiO_2 schließt die Anwesenheit von anderen Lösungsmitteln als Wasser im Ansatz aus, da sonst Koagulation eintritt. Die Reaktion startet als 2-Phasen System und wird durch den bei der Hydrolyse freigesetzten Alkohol homogenisiert. In Bild 1 ist dieser Prozeß schematisch dargestellt.

Durch den bei der Hydrolyse freigesetzten Alkohol wird das System homogen und der Kondensationsprozeß von Silanolen an der Oberfläche der SiO_2 -Teilchen ermöglicht. Nach abgeschlossener Reaktion kann beliebig mit Lösungsmitteln verdünnt werden, ohne daß Koagulations- oder Separationserscheinungen auftreten. Dies läßt auf eine Oberflächenmodifikation der SiO_2 Partikel schließen. So hergestellte Sole sind über einen Zeitraum von mindestens 6 h stabil und für Beschichtungen geeignet. Die maximal rißfrei erreichbare Schichtdicke ist stark vom Mischungsverhältnis MTEOS/TEOS abhängig. Die in die-

sem System erreichbare Schichtdicke von ca. $2 \mu\text{m}$ konnte durch Einbinden der Kieselsole in den Herstellungsprozeß auf bis zu $8 \mu\text{m}$ mit einmaliger Tauchbeschichtung gesteigert werden.

Die Verdichtungstemperatur betrug bei allen Proben 500°C . Dabei traten keine Risse auf und die Schichten waren klar und transparent.

Bei den folgenden Untersuchungen zum Einfluß der Beschichtung auf die Temperaturfestigkeit von Kalknatronsilicatglas wurden Objektträger (1 mm Dicke) im Vergleich zu unbeschichteten mit einer Lötbrennerflamme (1700°C) bis zum Schmelzen erhitzt. In allen Fällen zerschmolz der unbeschichtete Objektträger früher als der beschichtete. Bei Beschichtungen mit über $1 \mu\text{m}$ Dicke zeigte sich, daß der Objektträger der Flamme bis zu 25 fach länger standhielt, als der unbeschichtete. Auch bei dickeren Glassubstraten ist der Effekt deutlich sichtbar. Beschichtete Gläser verformen sich bei hohen Temperaturen signifikant weniger als unbeschichtete. Zur Veranschaulichung dieses

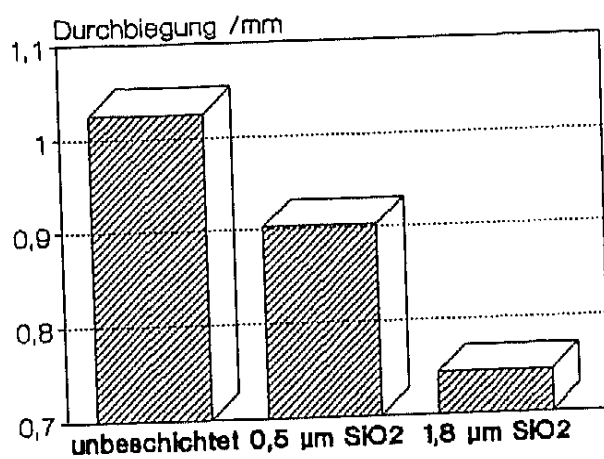


Bild 2: Durchbiegung von unbeschichtetem und unterschiedlich dick beschichtetem 4 mm dickem Floatglas bei 630°C in einem Balkenbiegeviskosimeter

Effektes dienen die in Bild 2 wiedergegebenen Messungen der Durchbiegung von unterschiedlich beschichteten Proben aus 4mm dickem Floatglas bei 630°C in einem Balkenbiegeviskosimeter. Die Tatsache, daß alle Beschichtungen bei Hochtemperaturbelastung deutliche Ribbildung zeigten, bestärkt die Vermutung, daß die durch den Verdichtungsprozeß der Schicht erzeugten Zugspannungen eine entscheidende Rolle spielen.

In weiterführenden Arbeiten ist geplant, den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und des Gefüges der Schicht auf das thermomechanische Verhalten von beschichtetem Flachglas systematisch zu untersuchen. Aus den bisher durchgeführten Voruntersuchungen zum Zusatz von Zirkoniumalkoxiden in die oben beschriebene Solsynthese deutet sich an, daß es in damit hergestellten $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ Schichten (nach einer Temperaturbehandlung von nur 500°C werden auch mit ZrO_2 -Zusatz klare und rißfreie Schichten mit Dicken im unteren μm -Bereich erzielt) während der thermischen Belastung (1700°C) zu Phasenseparations- bzw. Kristallisationserscheinungen kommt. Dies ist zu erwarten, da bekanntlich in erschmolzenen $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Systemen keine Glasbildung beobachtet

wird. Röntgendiffraktogramme dieser Schichten zeigen deutlich kristalline Bestandteile von ZrO_2 , die Kristallsymmetrie läßt sich aber nicht eindeutig bestimmen. Die Kristallitgröße kann mit etwa 2 nm abgeschätzt werden. Da Zirkonoxid als Feuerfestmaterial eine sehr hohe thermische Beständigkeit besitzt, wird erwartet, daß durch die weitere zielgerichtete Gestaltung der Materialeigenschaften der vergleichsweise dünnen Sol-Gel Beschichtungen noch größere Effekte für die Erhöhung der Temperaturfestigkeit von Glas erreicht werden können.

Literatur:

- /1/ James, P. F. : The gel to glass transition: Chemical and microstructural evolution. *J. Non-Cryst. Sol.* 100 (1988), 93-114
- /2/ Schmidt, H. : Mechanisms of glass strengthening by sol-gel coatings. Proc. of the ICG conference Harrogate, 1988, in print
- /3/ Fabes, B. D., et al. : Strengthening of Silica Glass by Gel-Derived Coatings. *J. Non-Cryst. Sol.* 82 (1986), 349
- /4/ Garino, T. J. : The cracking of Sol-Gel films during drying. *Mat. Res. Soc. Symp.* Vol. 180
- /5/ Mizumo, T. : Attempts to avoid cracks during drying, *J. Non-Cryst. Sol.* 100 (1988) 236-240
- /6/ Schmidt, H. : Chemistry of material preparation by the Sol-Gel process, *J. Non-Cryst. Sol.* 100 (1988) 51-64
- /7/ Kistler, S. S. : Aerogele, *J. Phys. Chem.* 36 (1932) 52
- /8/ Melpolder, S. , M. et al : Optimization of Sol-Gel film properties, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 120 (1988) 811