

Glasdekors auf Basis schwermetallfreier Sol-Gel Matrices

M. Mennig, A. Kalleder, G. Jonschker, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, Saarbrücken

EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG

Zur Herstellung von Weißdekors auf Glas werden hoch fluoridhaltige Überfanggläser (CaF_2) eingesetzt. Neben diesen finden auch Emaillierungen auf Basis einer niedrigschmelzenden Fritte und einer farbgebenden Komponente, in den meisten Fällen TiO_2 , Verwendung. Die entsprechenden Fritten enthalten zur Einstellung der geeigneten Schmelztemperatur und der Rheologie größere Mengen an Schwermetalloxiden, wie beispielsweise PbO oder Bi_2O_3 . Neben der gesundheitlichen Bedenklichkeit der Verwendung schwermetallhaltiger Dekors bei geringer chemischen Resistenz treten auch in technologischer Hinsicht Schwierigkeiten auf. Dies sind die Fluoridabdampfung während der Herstellung der Überfanggläser und durch unkontrollierbare Redoxreaktionen verfärbte und somit unbrauchbare Dekors.

EXPERIMENTELLES

Das Basissol wurde aus Methyltriethoxysilan (MTEOS, 40,0 ml) und Tetraethoxysilan (TEOS, 12,0 ml) hergestellt. Nach Zusatz eines wäßrigen Kiesel sols (Bayer Levasil 300/30, 14,2 ml) erfolgt unter salzsaurer Katalyse (0,36 ml) die Hydrolyse und die Kondensation. Nach Kühlung im Eisbad und Filtration wird ein farbloses, transparentes Beschichtungssol erhalten. Die Pigmentierung erfolgte unter Verwendung von TiO_2 Pulvern (4,0 g Merck 808 und 2,0 g Degussa P25), die mittels Ultraschallintegration homogen mit diesem SiO_2 -Sol vermischt wurden. Die Dekors wurden im Muffelofen mit einer Heizrate von 1 K/min auf 280 °C erhitzt. Nach 30-minütigem Halten wurde die Temperatur mit einer Heizrate von 0,5 K/min auf 500 °C erhöht und eine Stunde gehalten. Alternativ dazu wurden die Dekors in einem Tunnelofen unter Verwendung eines emalltypischen Temperaturprofils mit einer Zieltemperatur von 560 °C eingebrannt.

ERGEBNISSE

Das Ziel der vorliegenden Studie war es, die bisher verwendeten Glaskomponenten durch eine Sol-Gel-Matrix zu ersetzen, die eine Einbettung von Partikeln bis zu 500 nm Durchmesser erlaubt, jedoch gleichzeitig keine Variation der zur Dekoration erarbeiteten Prozessparameter erfordert. Grundvoraussetzung für den Ersatz von Glasfritten in Emails durch ein anorganisches Sol-Gel-Material war ein für gängige Glassubstrate geeignetes Beschichtungsmaterial, das sich anwendungsbedingt durch eine hohe kritische Schichtdicke auszeichnen sollte. Brinker und Scherer [1], sowie F. Lange [2] ka-

men in diesem Zusammenhang in einem Review über die experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der Sol-Gel-Forschung zu dem Schluß, daß über einen einstufigen Tauchbeschichtungsschritt keine rißfrei verdichteten anorganischen Sol-Gel-Schichten mit Dicken oberhalb von 1 µm hergestellt werden können. Diese sogenannte kritische Schichtdicke t_c , oberhalb der Rißbildung erfolgt, ist nach Lange [2] durch die in der Schicht infolge der Schrumpfung während der Verdichtung auftretenden Spannungen limitiert.

In grundlegenden Untersuchungen zur Herstellung dicker SiO₂-Beschichtungen wurde ein Beschichtungssol entwickelt [3,4], das die Herstellung rißfreier Schichten auf Kalk-Natron-Glas mit Schichtdicken bis zu 10 µm erlaubt. Ursache dafür ist die Solzusammensetzung, die infolge des Anteiles an partikulärem Kieselzol zum einen einen erhöhten Feststoffgehalt aufweist und zum anderen durch den Einsatz eines methylsubstituierten Silans Beschichtungen mit verbesserter Flexibilität zugänglich macht. Dadurch ist die Reduzierung der in der Schicht während der Verdichtung auftretenden Spannung und somit die Erhöhung der kritischen Schichtdicke auf 10 µm möglich, während entsprechende, kieselsoffreie Beschichtungen lediglich kritische Schichtdicken um 2 µm aufweisen [5, 6]. Um das oben beschriebene Beschichtungssol als Matrix für hochbrechende Partikel nutzen zu können, müssen drei wesentliche praktische Voraussetzungen erfüllt werden. Dies sind

- die optische Qualität der Dekors,
- die Realisierung einer ausreichend schnellen Prozeßführung beim Einbrand
- und die Haftung und chemische Resistenz der Dekors.

Daher wurden zunächst Untersuchungen zur Einstellung eines geeigneten optischen Eindruckes der Dekors durchgeführt. In ersten Tauchbeschichtungsversuchen mit TiO₂ als hochbrechender Komponente mit einem mittleren Partikelradius von 10,5 nm stellte sich heraus, daß die Schichten im Durchlicht einen Rotstich aufwiesen.

Der sich aus der Streuung ergebende Farbeffekt kann anhand der von Rötger [7] für kleine, nicht absorbierende Partikel in einer farblosen und transparenten Matrix erweiterten Gleichung von van de Hulst [8] erklärt werden.

$$Q_s = 32\pi^4 \cdot c_p \cdot \frac{R^3}{\lambda^4} \cdot \left[\frac{n_p^2 - n_m^2}{n_p^2 + 2 \cdot n_m^2} \right] \quad \text{Gl. (1)}$$

Q_s: relativer Streuquerschnitt λ: Wellenlänge
 R: Partikelradius n_m: Brechungsindex der Matrix
 c_p: Volumenanteil der Partikel n_p: Brechungsindex der Partikel

Die Transmission kann unter Verwendung des Lambert-Beerschen-Gesetzes in Kenntnis der Schichtdicke d berechnet werden zu:

$$T = e^{-Q_s \cdot d} \quad \text{Gl. (2)}$$

Aus Gl. (1) und Gl. (2) kann abgelesen werden, daß sich die Abhängigkeit des relativen Streuquerschnittes Q_s von der Wellenlänge λ im Falle von Partikeln kleiner als die Wellenlänge zunehmend

dominant auf die Transmission auswirkt. Dies soll anhand von Bild 1 verdeutlicht werden, das die nach Gl. (1) und Gl. (2) berechnete Transmission als Funktion des Partikelradius unter der Annahme eines Nanokompostmaterials bestehend aus 15 Vol. % TiO₂ (ρ = 4,506 g cm⁻³, n_D = 2,47) in einer SiO₂-Matrix (ρ = 2,20 g cm⁻³, n_D = 1,46) von 10 µm Schichtdicke zeigt.

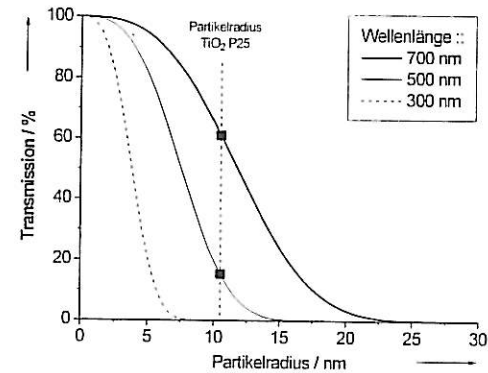


Bild 1: Abhängigkeit der Transmission vom Partikelradius in einem Nanokomposit nach Gl. (1) und Gl. (2) (Annahme: 15 Vol.% TiO₂ in einer Kieselglas-Matrix)

Man erkennt, daß sich im Falle von TiO₂-Partikeln von 10,5 nm Radius bei einer Wellenlänge von 700 nm eine Transmission von 60 % ergibt, woraus der experimentell beobachtete Rotstich entsprechender Dekors im Durchlicht resultiert. Dieser Rotstich konnte durch Verwendung einer Pigmentmischung bestehend aus 2 Teilen TiO₂ mit einem Partikelradius von 250 nm und einem Teil DEGUS-SA P25 (Partikelradius: 10,5 nm) beseitigt werden.

Der Einsatz dieser Pigmentmischung und die Optimierung des Matrix-Pigment-Verhältnisses auf einen Wert von 7:2 erlaubte die Herstellung deckend weißer Dekors. Zur Schichtverdichtung bzw. zum Einbrand der Dekors ist eine thermische Behandlung erforderlich, im Rahmen derer organische Restgruppen aus dem Matrixmaterial entfernt werden müssen. Zur Ermittlung der entsprechenden Zersetzungstemperaturen wurden DTA/TG Untersuchungen des SiO₂-Schichtmaterials angefertigt, die der Einstellung eines geeigneten Temperatur-Zeit-Profiles dienen sollten. Die dabei detektierten exothermen Signale bei 285 °C und 527 °C repräsentieren die Zersetzung restlicher Ethoxygruppen aus dem Precursor TEOS bzw. von Methylgruppen aus der Komponente MTEOS unter einem Gewichtsverlust von 11 %. Bild 2 zeigt das Temperaturprofil, das orientiert an diesen DTA-Ergebnissen zur Schichtverdichtung im Labormaßstab gewählt wurde. Die langsamen Aufheizgeschwindigkeiten von 0,5 K/min und 1 K/min waren zur Herstellung defektfrei verdichteter anorganischer Beschichtungen erforderlich. Sie bedingen bei einer Zieltemperatur von 500 °C eine insgesamt 23-stündige thermische Behandlung, die unter produktionstechnischen Aspekten untragbar wäre. Emailtypisch ist dagegen ein Einbrand im Tunnelofen unter Verwendung von Heizraten bis zu 20 K/min. In Vorversuchen zur Dekorverdichtung unter solchen Bedingungen wurden Weißdekors 12 min in einem auf 560 °C vorgeheizten Muffelofen verdichtet. Die resultierenden Dekors zeigten in ihrem optischen Eindruck und in ihrer Haftung keine Unterschiede zu den Dekors, die unter Verwendung kleiner Heizraten und Halttemperaturen eingebrannt wurden. An diese Vorversuche schloß sich aufgrund dieses positiven Ergebnisses ein Praxistest zum Dekoreinbrand in einem Tunnelofen an. Das verwendete Tempera-

turprogramm dieses Schnelleinbrandes ist in Bild 2 vergleichend dem Temperaturprofil unter Verwendung geringerer Heizraten gegenübergestellt.

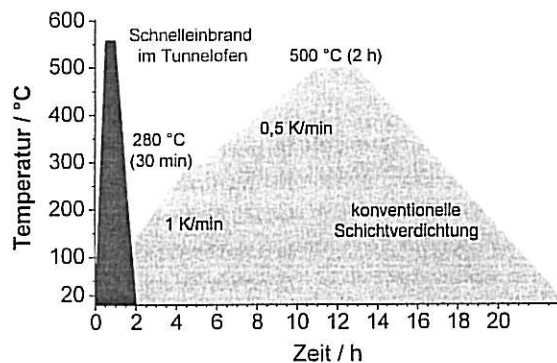


Bild 2: Vergleich der Temperaturprofile zur Verdichtung der Weißdekors (unter Laborbedingungen und in Praxistests) auf Kalk-Natron-Glas

Man erkennt, daß der Schnelleinbrand im Tunnelofen die Verkürzung der Prozeßdauer von 23 h auf 2 h erlaubt, die ohne eine Beeinträchtigung der Schichtqualität möglich war. Nach Sicherstellung einer guten optischen Schichtqualität und der Möglichkeit einer

schnellen Prozeßführung

betraf die letzte zu klärende Frage die Haftung und die chemische Resistenz des entwickelten Sol-Gel-Dekors nach Einbrand im Tunnelofen. Beide Anforderungen konnten erfüllt werden, wie anhand von Gitterschnitt- und Tape-Tests zur Schichthaftung und Kesternich-Tests (DIN 50018) zur Ermittlung der Schichtresistenz gezeigt wurde. Im Rahmen der Untersuchungen zur chemischen Resistenz lieferte das Sol-Gel-Dekor damit wesentlich bessere Ergebnisse als ein konventionelles Email auf Basis einer hoch bleioxidhaltigen Fritte. Die Verwendung der entwickelten, schwermetallfreien Sol-Gel-Matrix zur Dekoration von Glas erscheint angesichts dieser Eigenschaften und Vorteile aussichtsreich. Daher ist es das Ziel weiterführender Untersuchungen, dieses Material als Matrix für weitere Pigmente zu verwenden und gegebenenfalls zu modifizieren. Gleiches gilt für die Dekoration unterschiedlicher Gläser, wie beispielsweise Borosilikatglas.

- [1] C.J. Brinker, G.W. Scherer, „Sol gel science - The physics and chemistry of sol gel processing“, Academic Press Inc. 1990
- [2] F. Lange, Proceedings of the International Symposium on Molecular Level Designing of Ceramics 1991, S. 14
- [3] M.Mennig, G.Jonschker, H.Schmidt, P.Kahanek, Glas-Ingenieur 3 (1994) S. 54.
- [4] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt: SPIE Proc. Sol-Gel Optics 1758 (1992), S.125
- [5] P. Innocenzi, M.O. Abdirashid, M. Guglielmi, J. Sol-Gel Sci. Technol. 3 (1994), S. 47
- [6] Z. Zhang, Y. Tanigami, R. Terai, J. Sol-Gel Sci. Technol. 6 (1996), S. 273
- [7] H. Rötger: Silikatechnik 15 (1) (1964), S. 71
- [8] H.C.van de Hulst, Light Scattering by Small Particles (John Wiley and Sons Verlag 1957