

Herstellung, Eigenschaften und Anwendung von SiO₂-Beschichtungen auf Edelstahl

M. Mennig, K. Endres, N. Niegisch, M. Amlung, H. Schmidt

Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

1. Einleitung

Oberflächen aus Edelstahl sind aus unserem täglichen Alltag und aus vielen technischen Anwendungen nicht mehr wegzudenken. Neben seinem noblen Aussehen und seiner allgemein guten Korrosionsbeständigkeit weist Edelstahl aber auch deutliche Nachteile auf. Genannt seien seine Empfindlichkeit gegen Fingerabdrücke (saurer Angriff) und seine geringe Kratzfestigkeit. Das Sol-Gel-Verfahren bietet grundsätzlich die Möglichkeit, die Edelstahloberfläche durch SiO₂- oder auch durch ZrO₂-Schichten zu schützen [1,2]. Diese Beschichtungssole haben jedoch den gravierenden Nachteil, dass man mit ihnen nur Schichten mit Dicken von maximal 100 nm herstellen kann, so dass keine ausreichende Schutzwirkung erhalten wird. Bei höheren Schichtdicken kommt es beim thermischen Verdichten der Beschichtung zur Rissbildung. Daher wurden Untersuchungen zur Anwendung von nanopartikulären, organisch modifizierten SiO₂-Beschichtungssoles durchgeführt, von denen einige Ergebnisse hier vorgestellt werden sollen.

2. Experimentelles

Die Beschichtungssole wurden aus Tetraethoxysilan (TEOS) und Methyltriethoxysilan (MTEOS) mittels basischer Katalyse unter Verwendung von Na⁺- bzw. K⁺-Ionen entsprechend [3] synthetisiert. Der Alkaligehalt betrug dabei 0-15 Mol %. Die Beschichtungen wurden mittels Tauchverfahren auf Edelstahlblechstreifen (14301) und bei 500 °C in Luft- bzw. N₂-Atmosphäre thermisch verdichtet. Die Charakterisierung der Gele erfolgte über differentielle Thermoanalyse mit Thermogravimetrie (DTA/TG, Fa. Seiko, Modell SSC 5200). Die Beschichtungen wurden mittels Infrarotspektroskopie (FTIR-Spektrometer der Fa. Bruker (IFS60V), Reflexionsmessung) sowie mittels Härtemessungen (Universalhärte, dynamisches Ultramikrohärtemessgerät der Fa. Fischer, Lastbereich 0-25 mN auf beschichtetem Blech) untersucht.

3. Ergebnisse

Es wurden glatte, rissfreie Beschichtungen bei Schichtdicken von 4 µm erhalten. Bei Verdichtung in Luft zeigte der Edelstahl eine leicht bräunliche Anlaufarbe, die bei Verdichtung in N₂-Atmosphäre nicht zu erkennen war. Zunächst wurde das thermische Verhalten des Beschichtungsmaterials mittels DTA/TG untersucht. Das Ergebnis ist in Bild 1 dargestellt.

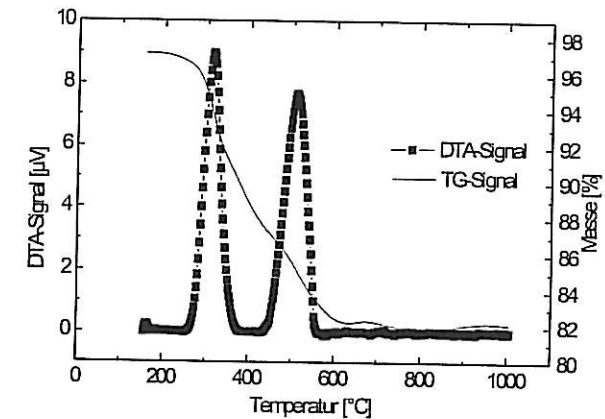


Bild 1: DTA/TG-Analyse von SiO₂/Na₂O-Xerogel im Bereich von 150-1000 °C bei einer Heizrate von 10 K/min

In Bild 1 kann man deutlich zwei exotherme Peaks erkennen, die beide mit einem deutlichen Gewichtsverlust verbunden sind, was auf das Ausbrennen organischer Restgruppen hinweist. Der Peak bei 300 °C wird der Abspaltung nicht hydrolysierter Alkoxygruppen, der Peak bei etwa 530 °C dem Ausbrennen der aus dem MTEOS herrührenden CH₃-Gruppen zugeordnet [4].

Um die Auswirkung unterschiedlicher Atmosphären auf die Verdichtung zu untersuchen, wurden in Luft bzw. N₂-Atmosphäre ausgeheizte Schichten mit IR-Spektroskopie charakterisiert. Das Ergebnis ist in Bild 2 gezeigt.

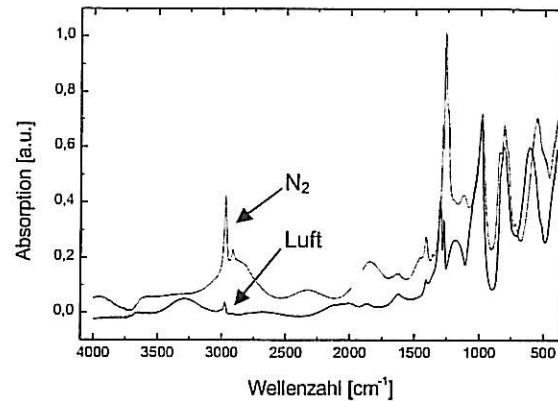


Bild 2: IR-Messungen an mit $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -beschichteten Blechen nach thermischer Verdichtung an Luft bzw. N_2 -Atmosphäre bis 500°C

Wie in Bild 2 zu erkennen ist, weist das Spektrum der unter N_2 -Atmosphäre verdichteten Schicht neben den für das SiO_2 -Netzwerk typischen Schwingungen bei 100 bis 500 cm^{-1} noch einen deutlichen Anteil an Si-C (1750 cm^{-1}) und ein deutliches C-H-Signal (3100 cm^{-1}) auf. Dies deutet auf einen wesentlich höheren CH_3 -Gehalt als im Fall der in Luft verdichteten Schicht hin und lässt den Schluss zu, dass in der unter N_2 verdichteten Schicht ein höherer Restorganikanteil und damit eine geringere anorganische Vernetzung als bei den unter Luft verdichteten Schichten vorliegt. Diese Hypothese wird auch durch Randwinkelmessungen gegen Wasser gestützt. Diese ergeben für die Verdichtung unter N_2 einen Wert von ca. 80° gegenüber $< 10^\circ$ für unter Luft verdichtete Schichten. Dies zeigt, dass man über die Verdichtungsatmosphäre den hydrophilen bzw. hydrophoben Charakter der Beschichtungen einstellen kann.

Es wurde vermutet, dass sich die geringere anorganische Vernetzung der unter N_2 -Atmosphäre auch in unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften widerspiegeln müsste. Deshalb wurden Universalhärtemessungen durchgeführt, deren Ergebnis in Bild 3 dargestellt ist.

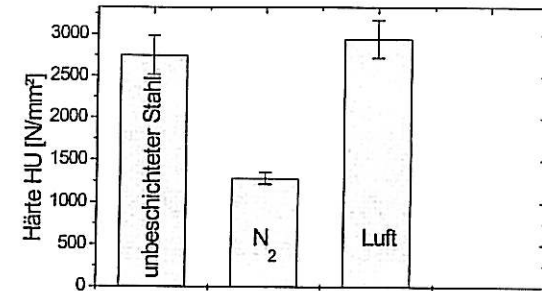


Bild 3: Universalhärte von $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Schichten auf Edelstahlblech nach Verdichtung bei 500°C in N_2 und Luft im Vergleich zu unbeschichtetem Stahl

Aus Bild 3 geht hervor, dass die unter N_2 verdichtete Schicht eine signifikant geringere Mikrohärtigkeit als die unter Luft verdichtete aufweist. Die bei einer Last von 25 mN erzeugten Eindrücke hatten eine Tiefe von etwa $0,5\text{ }\mu\text{m}$, so dass bei einer Schichtdicke von etwa $4\text{ }\mu\text{m}$ von einem deutlichen Substrateinfluss ausgegangen werden muss. Aufgrund des hohen Unterschiedes bei beiden Beschichtungen ist das Ergebnis zumindest qualitativ interpretierbar.

In weiteren Untersuchungen wurde der Na^+ -Anteil in der Beschichtung partiell (Molverhältnis $\text{Na}^+/\text{K}^+ = 1:1$) durch K^+ -Ionen ersetzt. In diesem Fall wurde nach thermischer Verdichtung an Luft eine Universalhärte von $3700 \pm 150\text{ N/mm}^2$ erzielt, was den Wert für die K-freie $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ -Schicht ($2900 \pm 150\text{ N/mm}^2$) signifikant übertrifft. Dies deutet auf einen möglichen Mischkalieffekt auch in den Sol-Gel-Schichten hin, muss aber künftig noch genauer untersucht werden.

Die hier vorgestellten $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ bzw. $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$ -Beschichtungen haben sich inzwischen in verschiedenen industriellen Anwendungen, so z. B. auf Laborgeräten sowie im Fahrzeug- und Hausgerätebereich, sehr gut bewährt.

- [1] M. Atik, P. de Lima Neto, L. A. Avaca, M. A. Aegerter, Sol-Gel Thin Films for Corrosion Protection, *Ceramics International* Volume 21, Issue 6, 1995, 403-406
- [2] O. de Sanctis, L. Gómez, N. Pellegrini, A. Durán, Behaviour in hot ammonia atmosphere of SiO_2 -coated stainless steels produced by a sol-gel procedure, *Surface and Coatings Technology*, Vol 70, Issues 2-3, Jan. 1995, 251-255
- [3] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt; Verfahren zum Versehen einer metallischen Oberfläche mit einer glasartigen Schicht; DE 19714949 A1, 15.10.98
- [4] M. Mennig, G. Jonschker, H. Schmidt, P. Kahaneck; *Glas-Ingenieur* 3 (1994) 54