

Festigkeitserhöhende und festigkeitserhaltende Beschichtungen auf Glas

Dr. M. Mennig; Dipl. Ing A. Gier; Dr. K. Endres; Prof. H. Schmidt

Institut für Neue Materialien

Im Stadtwald, 66123 Saarbrücken

EINLEITUNG

Die geringe praktische Festigkeit von Glas, die nur einen Bruchteil der theoretischen Festigkeit beträgt, wird auf Mikrorisse in der Glasoberfläche zurückgeführt [1]. Bei einer Belastung des Glases im unterkritischen Bereich in feuchter Umgebung tritt an den Spitzen der Mikrorisse Spannungsrißkorrosion auf, die zur Ausbreitung der Risse in das Glasinnere und schließlich, bei einer überkritischen Rißausbreitungsgeschwindigkeit, zum Bruch des Glases führt [1]. Faktoren, die die Spannungskorrosion und damit die Rißausbreitung beeinflussen, sind die Zusammensetzung und Mikrostruktur des Glases, die Temperatur und die chemische Umgebung. Wie aus mehreren Untersuchungen bekannt ist [2,3], sind insbesondere an den Rißspitzen ablaufende Reaktionen und Mechanismen für die Rißausbreitung von Bedeutung. Untersuchungen an Kieselgläsern haben gezeigt [4-6], daß eine Erhöhung der Festigkeit der Gläser durch organische Polymerbeschichtungen zu erzielen ist, was auf eine Unterbindung des Wasserangriffs an den Rißspitzen zurückzuführen ist. Eine Verdopplung der Festigkeit von Gläsern wird durch Sol-Gel-Beschichtungen erreicht, wie von Fabes et al. [7,8] an Kieselglasstäben durch Aufbringen 0,2 bis 1 µm dicker SiO₂-Schichten nachgewiesen wurde. Eine Festigkeitserhöhung von Alkalisilikatgläsern mit SiO₂-, ZrO₂- bzw. SiO₂-ZrO₂-Beschichtungen bei einer Schichtdicke von 0,2 µm wird von Maddalena et al. [9] beschrieben. Ein direkter Nachweis, daß eine Erhöhung der Schichtdicke nicht mit einer Zunahme der Festigkeit verbunden ist, wurde ebenfalls erbracht [10,11]. An Flachgläsern wurden von Schmidt [12] durch Sol-Gel-Beschichtungen Festigkeitserhöhungen bis auf das Vierfache der Ausgangsfestigkeiten erzielt. Allerdings fehlen bislang detaillierte Kenntnisse über die Mechanismen, die für die erzielten Festigkeitserhöhungen verantwortlich sind. Im Rahmen eines von der AiF geförderten Projektes werden Untersuchungen durchgeführt, mit dem Ziel, auf naßchemischem Wege mikrorißfüllende bzw. druckspannungsaufbauende Systeme zur Festigkeitserhöhung von Floatgläsern zu entwickeln und die dabei wirkenden Mechanismen aufzuklären.

EXPERIMENTELLES

Die Untersuchungen zur Biegebruchfestigkeit wurden mit Alkalisilikat-Floatglasscheiben (10 cm x 10 cm x 0,2 cm) mit dem Doppelringbiegeversuch nach DIN 52292 durchgeführt und

bei einem Stichprobenumfang von 25 nach der Weibull-Statistik ausgewertet. Zur definierten Schädigung wurde das Sandrieselverfahren [13] eingesetzt. Vor der Beschichtung der Proben wurden sie in einer Laborspülmaschine bei 70 °C alkalisch gereinigt. Zur Beschichtung wurden sauer katalysierte Sole aus Tetraethoxysilan (TEOS) [14], sowie methylmodifizierte, nanopartikuläre SiO₂-Sole [15] (MTKS) eingesetzt. Alle Beschichtungen wurden bei 500 °C für 30 min. thermisch verdichtet (Heizrate 100 K/h, Kühlrate 150 K/h). Das Auffüllen der Mikrorisse wurde im hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop an Vickerseindrücken untersucht, die mit einer Kraft von 10 N erzeugt wurden.

Für die Untersuchungen zur Spannungsrißkorrosion wurden Kalknatronsilikat-Floatgläser (100 x 100 mm² x 2 mm) verwendet, die zur definierten Vorschädigung mit einem Vickersdiamanten unter einer Last von 10 N im Zentrum der Glasscheibe geschädigt wurden. Die durch die Indenterbelastung hervorgerufenen Zugspannungen konnten durch eine einstündige Temperaturbehandlung der Gläser bei 500 °C relaxiert werden. Diese geschädigten relaxierten Gläser wurden mit Sol-Gel-Systemen TEOS MTKS beschichtet, die wiederum bei 500 °C verdichtet wurden. Die erhaltenen Lebensdauern wurde mit den Zeiten unbeschichteter Gläser verglichen.

Um eine festigkeitserhaltende Wirkung zu untersuchen, wurden Experimente mit Hilfe eines Scratch-Testers, sowie mit einem Scheuertest durchgeführt. Bei den Scratch Versuchen wurde ein Rockwelldiamant mit einer Kraft von 2 N in die Schicht eingedrückt und 10 mm über das Glas bewegt. Für diese Untersuchungen wurden TEOS Sole sowie für keramische Schichten Sole aus den Alkoxiden Zirkon-iso-propylat (ZrO₂), Titan-iso-propylat (TiO₂), Aluminium-sec-butylat (Al₂O₃) synthetisiert und bei Temperaturen von 530 °C verdichtet. Anschließend wurde die verbleibende Rißtiefe profilometrisch bestimmt und mit unbeschichteten Gläsern verglichen. Um den Einfluß einer Beschichtung auf Schäden während eines Scheuerns zu untersuchen, wurden tribologische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden jeweils zwei MTKS beschichtete und unbeschichtete Gläser in einem Scheuertest plan aufeinander gedrückt (9 N) und translatorisch 50 mal hin- und herbewegt. Neben den bisher untersuchten anorganischen Beschichtungen, wurden organisch modifizierte Nanomere eingesetzt, die aufgrund ihres organischen Netzwerkes einen niedrigeren Reibkoeffizient besitzen sollten. Die entstehenden Schäden wurden makroskopisch miteinander verglichen.

ERGEBNISSE

Sol-Gel-Schichten mit Flaw-Healing Eigenschaften

Zu Beginn der Untersuchungen mußte der Ausgangszustand der Gläser als Basis für die alle weiteren Experimente charakterisiert werden. Zuerst wurden daher Aufnahmen mit einem

hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) durchgeführt. Dabei zeigte die Oberfläche der ungeschädigten Gläser eine griesartige Struktur mit fein zerklüfteten Linien im Bereich von etwa 100 nm, die als Indiz für eine mit Mikrodefekten übersäte Glasoberfläche gedeutet werden kann. Neben diesen Untersuchungen mit hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie wurden die Gläser in ihrem Anlieferungszustand auch bruchmechanisch charakterisiert. Um den Einfluß eines Reinigungsvorganges und einer Temperaturbehandlung, wie sie vor und nach einem späteren Beschichtungsvorgang notwendig sind abschätzen zu können, wurden unbeschichtete Gläser vor den Bruchuntersuchungen gereinigt und bei 500 °C getempert. Die erhaltenen Bruchfestigkeiten in Abhängigkeit von der Vorbehandlung sind in folgendem Bild dargestellt.

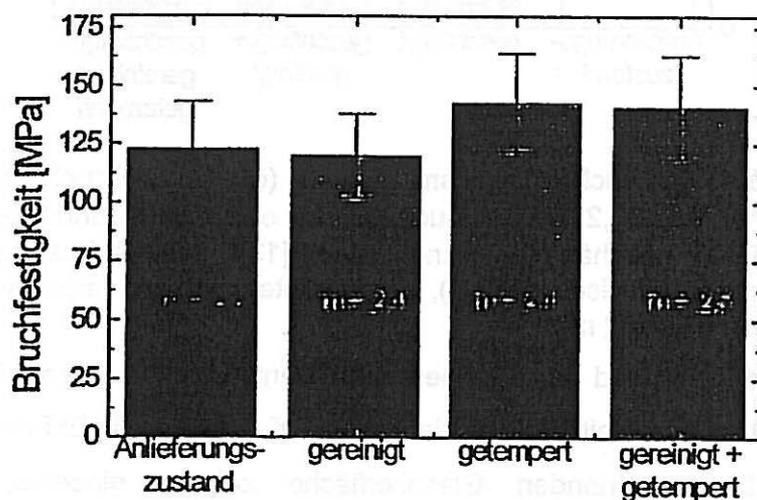


Bild 1: Ergebnisse der Biegebruchfestigkeitsmessungen (σ_0 = Biegebruchfestigkeit für eine Summenhäufigkeit von 63,2 %, Vertrauensbereich σ_0 für 95 % und Weibull-Modul m) von ungeschädigten, gereinigten (Laborspülmaschine, alkalisch, 70 °C), getemperten (500 °C, 30 min.), sowie gereinigt und getemperten Floatgläsern (Dicke 2 mm).

Man erkennt aus obigem Bild, daß sich durch die für eine Schichtverdichtung notwendige Temperaturbehandlung, die Bruchfestigkeit der ungeschädigten Gläser bei überlappenden Vertrauensbereichen leicht erhöht, wobei der Weibull-Parameter konstant niedrig bleibt. Dies könnte auf ein partielles Ausheilen der Mikrorisse durch die Temperung hindeuten und muß eventuell bei der Interpretation der Beschichtungsergebnisse berücksichtigt werden.

Die Ausgangsbruchfestigkeit der Luftseite von 123 MPa und vor allem der niedrige Weibull Koeffizient $m = 2,2$ scheint für systematische Untersuchungen zu gering, da somit mit einer großen Verteilung der Fehlergeometrie in der Substratoberfläche gerechnet werden muß. Daher wurde versucht, eine einheitliche Fehlergeometrie in der zu untersuchenden Glasoberfläche durch eine Sandrieselschädigung (500 g Korund P 30) zu erzeugen. Um auch hier den Einfluß einer Substratbehandlung (Reinigung und Temperung bei 500 °C) abschätzen zu können, wurden vor den Biegebruchuntersuchungen die unbeschichteten,

geschädigten Gläser gereinigt und getempert. In Bild 2 ist das Ergebnis der Doppelringbiegeversuche gezeigt.

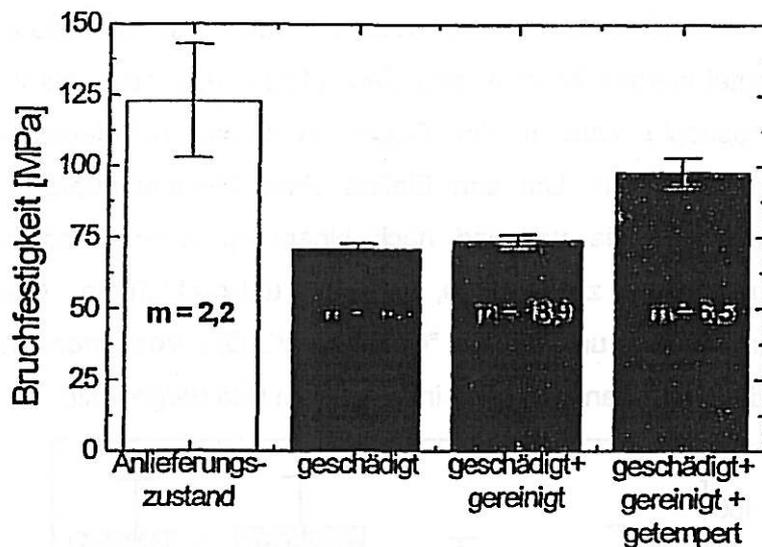


Bild 2: Ergebnisse der Biegebruchfestigkeitsmessungen (σ_0 = Biegebruchfestigkeit für eine Summenhäufigkeit von 63,2 %, Vertrauensbereich σ_0 für 95 % und Weibull-Modul m) von ungeschädigten, geschädigten (sandberieselte [13]), geschädigten und gereinigten (Laborspülmaschine, alkalisch, 70 °C), geschädigten und getemperten (500 °C, 30 min.) Floatgläsern (Dicke 2 mm)

Durch die Schäden, die während der Sandberieselung entstehen, sank die Bruchfestigkeit σ_0 auf etwa 65 MPa und der Weibull-Koeffizient stieg auf etwa 14. HREM-Aufnahmen der visuell ungeschädigt erscheinenden Glasoberfläche zeigten einzelne, kreisförmige Ausbrüche mit Durchmessern zwischen 10 und 100 μm , von denen feine Risse mit Breiten im Bereich von etwa 200 nm und Längen von etwa 10 - 50 μm ausgingen. Dies deutet darauf hin, daß die durch das Sandrieseln erzeugten Mikrorisse für die geringe Bruchfestigkeit verantwortlich sind, da die Streuung der für den Bruch verantwortlichen Fehlergeometrie sehr eng ist. Auch hier zeigte die vorgeschaltete Reinigung keinen signifikanten Einfluß auf die Festigkeit und die Defektstruktur. Im Gegensatz zu den ungeschädigten Gläsern bewirkt eine Temperaturbehandlung bei den vorgeschädigten Gläsern eine signifikante Erhöhung der Bruchfestigkeit von 71 MPa auf 98 MPa, während der Weibull-Koeffizient von 14 auf 6,5 sank, so daß von einer stärkeren thermischen Relaxation der kleinen Fehler während der Temperung ausgegangen werden kann. Durch den für Gläser hohe Weibull-Koeffizient $m = 14$ und die enge Verteilung der Bruchfestigkeit σ_0 kann von einer einheitlichen Fehlergeometrie ausgegangen werden, die bei Belastung zum Versagen der Proben führt. Es kann somit von einem einheitlichen Ausgangszustand ausgegangen werden.

Diese geschädigten Glasscheiben dienten als Ausgangspunkt für die weiteren Beschichtungsuntersuchungen. Bei den untersuchten sauer katalysierten TEOS Solen

wurde zuerst der Einfluß der Hydrolyse (R-Wert, $R = 0,5; 2$), des pH-Wertes des Sols (pH = 5; 4; 2), und der Einwirkzeit der Sole auf die Gläser (3 min., 30 min., 3h, 10 h, 24 h) auf die Bruchfestigkeit systematisch untersucht, wobei die Details hier nicht weiter diskutiert werden sollen. Es stellte sich heraus, daß mit einem R-Wert von 2 und einem pH-Wert von 2 die größte Steigerung der Bruchfestigkeit erzielt wurde. Da mit dem oben beschriebenen Sol nur SiO_2 -Schichten mit einer Dicke von ca. 100 nm rißfrei hergestellt werden können, wurde weiterhin eine Beschichtung mit einem methylmodifizierten, nanoskaligen SiO_2 Sol (MTKS, Schichtdicke ca 2 μm [15]) untersucht. Durch die gewählte CH_3 -Modifizierung und den erhöhten Feststoffgehalt können SiO_2 -Schichten mit einer Dicke von ca. 5 μm auf Glas rißfrei appliziert werden. Dieses Schichtsystem scheint daher aussichtreicher im Hinblick auf den Aufbau von Druckspannungen oder für eine Überdecken von Fehlern in der Glasoberfläche. Ein weitere Unterschied liegt in der Viskosität der beiden Sole, die im Falle der TEOS Sole bei ca. 7 mPa s und im Falle von MTKS bei ca. 25 mPa s liegt. Daneben wurden noch Doppelbeschichtungen aus TEOS und MTKS untersucht . Die Ergebnisse der Biegebruchuntersuchungen sind in Bild 3 dargestellt.

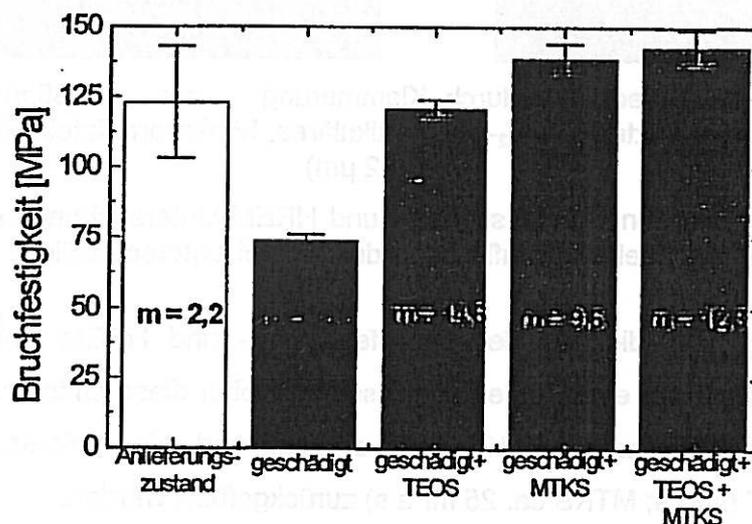


Bild 3: Ergebnisse der Bruchspannungsmessung von ungeschädigten, geschädigten und geschädigten, verschiedenen beschichteten (TEOS, MTKS und TEOS/MTKS) beschichteten Flaotgläsern (2 mm).

Man erkennt, daß die Bruchfestigkeit der geschädigten Gläser durch eine TEOS Beschichtung, die mit den zuvor bestimmten optimalen Parametern hergestellt und aufgetragen wurde, auf das Niveau des Anlieferungszustandes (120 MPa) gehoben werden konnte, bei Beibehaltung des hohen Weibullparameters ($m = 14$). Dies wird auf die vollständige Hydrolyse des Sols und die damit verbundene gute Anbindung an die Si-OH Gruppen der Glasoberfläche zurückgeführt.

Weiterhin kann man aus Bild 3 erkennen, daß es durch eine Beschichtung mit dem methylmodifizierten nanopartikulären SiO_2 -Sol (MTKS-Sol, Schichtdicke ca. 2 μm) [15]

gelang, die Bruchfestigkeit geschädigter Gläser auf etwa 140 MPa bei $m = 9,8$ zu erhöhen, was auch eine signifikante Verbesserung gegenüber dem ungeschädigten Zustand bedeutet, denn die Vertrauensbereiche überlappen nicht und der Weibull-Koeffizient steigt deutlich an. Eine Doppelbeschichtung aus TEOS und MTKS führt zu keiner weiteren Verbesserung der Bruchfestigkeit, lediglich der Weibullparameter m wird von 9,6 auf 12,3 erhöht. H-REM Untersuchungen zeigen, daß die 2 μm dicke MTKS Beschichtung aufgrund ihrer höheren Viskosität und des höheren Vernetzungsgrades nicht in die Fehler eindringt, sondern diese nur oberflächlich bedeckt. Dabei scheint es zu einer Klammerwirkung zu kommen, die einer Rißöffnung entgegenwirkt. Der leicht gesunkene Weibull-Koeffizient wird auf die Tatsache zurückgeführt, daß Risse mit einer Breite $> 5 \mu\text{m}$ nicht mehr vollständig überdeckt werden können.

Aus diesen bruchmechanischen und elektronenmikroskopischen Untersuchungen werden folgende 2 Mechanismen für eine Bruchfestigkeitssteigerung, abhängig von dem verwendeten Sole angenommen.



Beeinflussung der Rispitzengeometrie durch Klammerung der Riflanken durch niedrigviskose, niedervernetztes SiO_2 -Sol partikuläres, hhervernetztes SiO_2 Sol (Dicke ca. 100 nm) ca. 2 μm)

Bild 4: Darstellung der aus den Bruchfestigkeits- und HREM-Untersuchungen abgeleiteten Mechanismen für eine Fehlerbeeinflussung durch zwei unterschiedliche SiO_2 Sol-Gel Beschichtungen

Die obige Darstellung zeigt die aus den Bruchfestigkeits- und HREM Untersuchungen abgeleiteten Mechanismen für eine Fehlerbeeinflussung, wobei diese Unterschiede auf die Solstruktur (TEOS niedervernetzt, MTKS hochvernetzt) und die Unterschiede in der Viskosität (TEOS ca. 7 mPa s; MTKS ca. 25 mPa s) zurückgeführt werden.

Die obigen Ergebnisse für eine Bruchfestigkeitssteigerung durch TEOS, MTKS und TEOS + MTKS sollten in weiteren Untersuchungen auf ungeschädigten Flachglsern wiederholt werden, um diese in einer praxisnahe Anwendung zu testen. Dazu wurden Floatgläser in ihrem Anlieferungszustand einfach und doppelt beschichtet und wiederum in einem Doppelringbiegeaufbau gebrochen. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Bild 5 dargestellt.

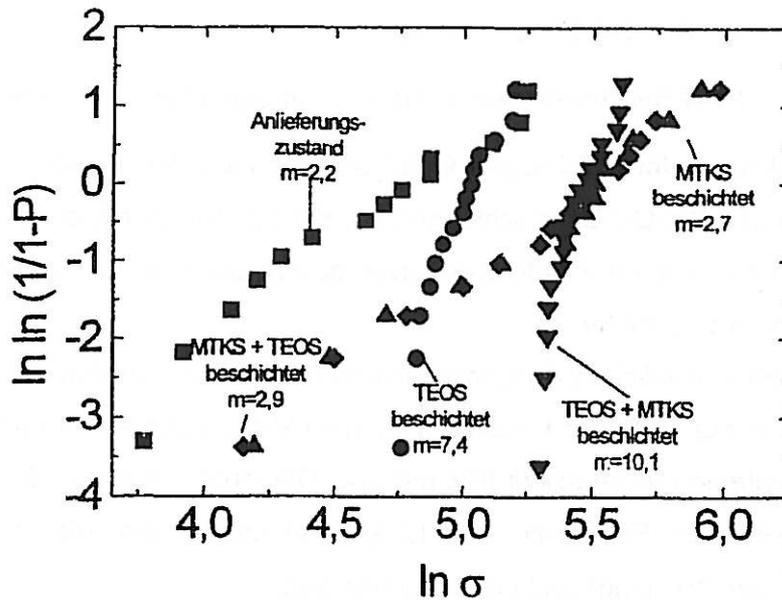


Bild 5: Ergebnisse der Bruchfestigkeitsuntersuchungen von ungeschädigten und ungeschädigten verschiedenen beschichteten (TEOS, MTKS, TEOS + MTKS, MTKS + TEOS) Floatgläser (Dicke 2 mm).

Aus den Untersuchungen ergibt sich, daß die Bruchfestigkeit von Gläsern im Anlieferungszustand durch eine TEOS-Schicht im Vergleich zur Temperung nur geringfügig erhöht werden, wobei der Weibull-Koeffizient aber deutlich steigt (von 2,2 auf 7,4), was wiederum auf ein partielles Füllen der Mikrodefekte hinweist. Durch die Beschichtung mit MTKS steigt die Bruchfestigkeit im Vergleich zur Temperung auf nahezu das Doppelte, der Weibull-Koeffizient bleibt jedoch niedrig ($m = 2,7$). Eine Kombination beider Effekte ist möglich. Dies zeigt sich dadurch, daß durch die Doppelbeschichtung aus TEOS und MTKS kann die Festigkeit von etwa 120 MPa auf etwa 240 MPa verdoppelt werden, wobei der Weibull-Koeffizient von etwa 2 auf 10 erhöht wird, was einer Steigerung der Zuverlässigkeit der Gläser entspricht. Sollten die in Bild 4 gezeigten Mechanismen richtig sein, so müßte eine Umkehrung der Beschichtungsreihenfolge (zuerst MTKS dann TEOS) zwar zu einer Erhöhung der Bruchfestigkeit führen, jedoch kann eine Beeinflussung der Risßspitzen durch das TEOS Sol nicht stattfinden, da die Fehler wegen einer vollständigen Überdeckung mit der MTKS Schicht nicht mehr zugänglich sein sollten. Aus Bild 5 erkennt man, daß durch eine Doppelbeschichtung MTKS + TEOS, in umgekehrten Reihenfolge, nur die MTKS-Schicht einen Einfluß durch die beschriebene Klammerwirkung auf die Bruchfestigkeit auszuüben scheint, was somit ebenfalls als Bestätigung der Beeinflussungstheorie angesehen werden kann. Ein nachträgliches Eindringen des TEOS Sols in die Risßspitzen findet nicht mehr statt, was am niedrigen Weibull-Koeffizient ablesbar ist ($m = 2,9$), so daß eine nachträglich aufgebraute TEOS Schicht ohne Wirkung bleibt.

Festigkeitserhaltende Sol-Gel-Beschichtungen

Einfluß von SiO₂-Sol-Gel-Beschichtungen auf die Spannungsrißkorrosion von Floatglas

Die hier beschriebenen Untersuchungen verfolgten das Ziel, den Einfluß der entwickelten festigkeitserhöhenden Sol-Gel-Beschichtungen auf die Spannungsrißkorrosion Floatgläsern zu bestimmen. Dafür wurden Floatgläser zuvor geschädigt und an Luft und in Wasser statisch oder dynamisch belastet.

Um auch hier einen einheitlichen Ausgangszustand zu erhalten, wurden die Floatgläser vor der Beschichtung in der Mitte der Luftseite mit einem Vickersdiamanten (10 N) geschädigt. Die Schädigung hinterließ Vickerseindrücke mit einer Diagonalen von ca. 50 µm und vier von den Ecken ausgehenden Risse mit einer Länge von ca. 80 µm, die in den folgenden Bruchuntersuchungen Ausgangspunkt des Bruches sind.

Die an Luft gemessene Bruchfestigkeit sank von $\sigma_0 = 145$ MPa ($m = 2,5$) vor der Schädigung auf $\sigma_0 = 85$ MPa ($m = 46,1$) nach Schädigung und thermischer Relaxation bei 500 °C. Die in Wasser gemessene Bruchspannung von gleich behandelten Gläsern betrug $\sigma_0 = 67$ MPa ($m = 48,1$).

Die Bruchspannungen der Sol-Gel-beschichteten, geschädigten Gläser in Wasser, wurde mit dem Wert von 67 MPa für unbeschichtete, geschädigte Gläser verglichen. Für MTKS- bzw. TEOS-beschichtete Gläser wurde eine deutliche Erhöhung von σ_0 auf 147 MPa bzw. 205 MPa erreicht. Dieser starke Effekt kann auf eine verhinderte Wasseranlagerung an den Rißflanken zurückgeführt werden, die im unbeschichteten Falle zu einer Absenkung der spezifischen Oberflächenenergie und somit durch einen geringeren Rißausbreitungswiderstand eine verringerte Bruchfestigkeit induziert. Interessanter als die Bruchfestigkeitsuntersuchungen sind Lebensdauerermessungen bei unterkritischer Belastung, die den Einfluß der Beschichtungen auf das langsame Rißwachstum in Anwesenheit von Wasser deutlicher zeigen sollten, da hier eine statische Ermüdung bedingt durch Auflösung des Si-O-Si Netzwerkes und Alkaliauslaugung auftritt. Dazu wurde die Lebensdauer der SiO₂-Beschichtungen bei verschiedenen unterkritischen Lasten ($0,6 \sigma_0$, $0,7 \sigma_0$, $0,8 \sigma_0$ und $0,9 \sigma_0$) in Wasser bestimmt und in folgendem Bild dargestellt.

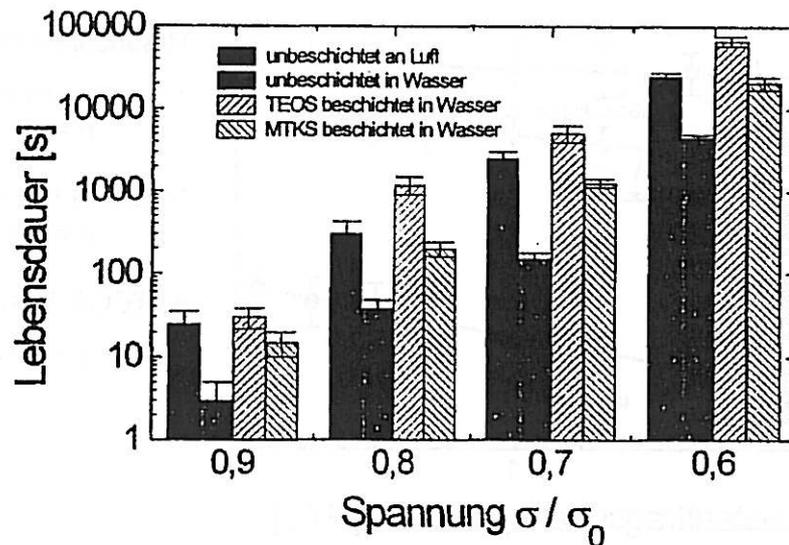


Bild 6: Lebensdauer, der unbeschichteten und beschichteten (TEOS, MTKS) und an Luft und in Wasser unterkritisch belasteten, geschädigten (Vickersdiamant, 10 N) Floatglaser (2 mm).

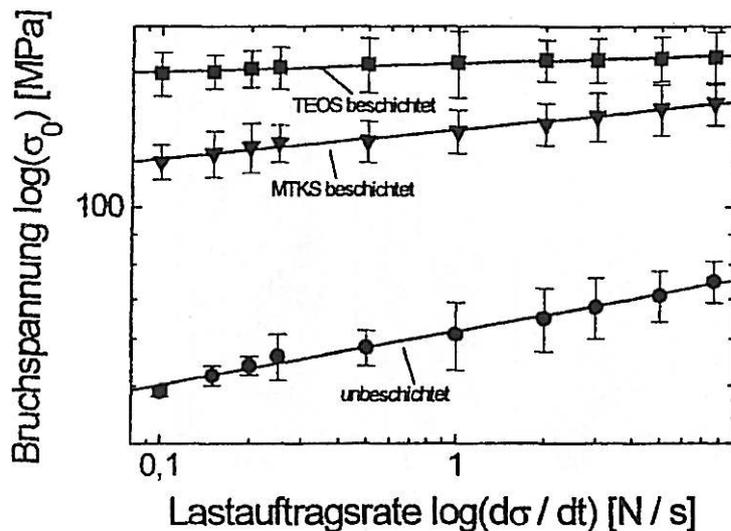
- Wie aus Bild 6 ersichtlich ist, konnte durch die MTKS-Beschichtung der Einfluß des Wassers völlig unterdrückt werden, so daß Lebensdauern wie an Luft gemessen wurden (z. B., $t_0 \approx 22000$ s bei MTKS in Wasser, $t_0 \approx 24000$ s ohne Beschichtung an Luft; $t_0 = 144$ s ohne Beschichtung in Wasser). Eine TEOS-Beschichtung führt bei unterkritischen Belastungen unter $0,8 \sigma_0$ zu signifikant längeren Lebensdauern als die der unbeschichteten Gläser, die an Luft belastet wurden (z.B. $t_0 \approx 68000$ s bei $0,6 \sigma_0$). Es scheint, daß auch der Einfluß der Luftfeuchtigkeit (bei der Messung ca. 45 % rel LF.) auf die Rißspitze und die verbundenen Auslaugungserscheinungen unterdrückt oder zumindest deutlich verlangsamt werden kann. Schlußfolgernd läßt sich sagen, daß die verwendeten SiO_2 -Sol-Gel-Beschichtungen in der Lage sind, Fehlerdimensionen auf Floatgläsern bis zu einer Größe von 10-N-Vickers-Indentern vor Spannungsrißkorrosion in Wasser zu schützen und die Lebensdauer in Wasser bei unterkritischer Belastung auf das Niveau von an Luft belasteten Scheiben zu heben. In weiterführenden Arbeiten soll genauer auf die Abhängigkeit der Festigkeitserhöhung von der Fehlerdimension eingegangen werden.

Ein weiteres Indiz für eine Schutzwirkung vor Spannungsrißkorrosion ist neben der statischen Bestimmung der Lebenszeit, die dynamische Bestimmung des Rißausbreitungsparameters nach der Beziehung

$$\sigma_0 = A \sigma^{\frac{1}{n+1}}$$

wobei σ = Lastauftragsrate; n = Rißausbreitungsparameter, σ_0 = Bruchspannung bestimmt werden.

Die Ergebnisse sind in folgender Darstellung gezeigt.



Rißausbreitungsparameter n

●: unbeschichtete Gläser:
 $n = 10,1 \pm 0,3$

▽: MTKS beschichtete Gläser:
 $n = 19,0 \pm 0,8$

△: TEOS beschichtete Gläser:
 $n = 70,4 \pm 0,7$

Bild 7: Betsimmung des Rißausbreitungsparameters durch Variation der Lastauftragsrate für unbeschichtete und TEOS bzw, MTKS beschichteter vickersgeschädigter Floatgläser (2 mm) in Wasser.

Aus Bild 7 erkennt man, daß bei MTKS beschichteten Gläsern zunächst ein ein Einfluß auf die Bruchfestigkeit, sichtbar durch eine Verschiebung der Kurve nach oben, deutlich wird. Die Steigung der Geraden erhöht sich leicht auf einen Wert $n = 19$ (unbeschichtet $n = 10$). Die Beschichtung scheint also einen Wasserangriff an der Rißspitze zu verlangsamen, aber nicht vollständig verhindern zu können. Ausgehend von einem Wert $n = 10,1 \pm 0,3$ bei unbeschichteten Floatgläsern konnte der Wert n durch eine TEOS-Beschichtung auf ca. 70,4 gesteigert werden. Dieser hohe Wert ist im Stand der Technik nur bei reinen Kieselgläsern beschrieben und schließt ein unterkritisches Rißwachstum auch bei Anwesenheit von Wasser fast vollständig aus.

Einsatz von Sol-Gel Beschichtungen als Schutzschichten vor mechanischer Schädigung

Ein Erhalt der Bruchfestigkeit kann neben der Beeinflussung bereits vorhandener Fehler durch Vermeidung weiterer Fehler in der Anwendung erreicht werden. Daher wurde bei ausgewählten Beschichtungen die Kratzfestigkeit bei unterschiedlicher Belastung untersucht. Zum einen wurde keramische Beschichtungen auf der Basis von ZrO_2 , TiO_2 und Al_2O_3 als Schutzschicht vor Schädigung gegenüber harten Gebrauchsgegenständen (wie zum Beispiel Sandkörnern) durch einen Scratch-Test mit einem Rockwell-Diamanten getestet. Die profilometrisch bestimmte Tiefe, der verbleibenden Kratzer sind in folgendem Bild dargestellt.

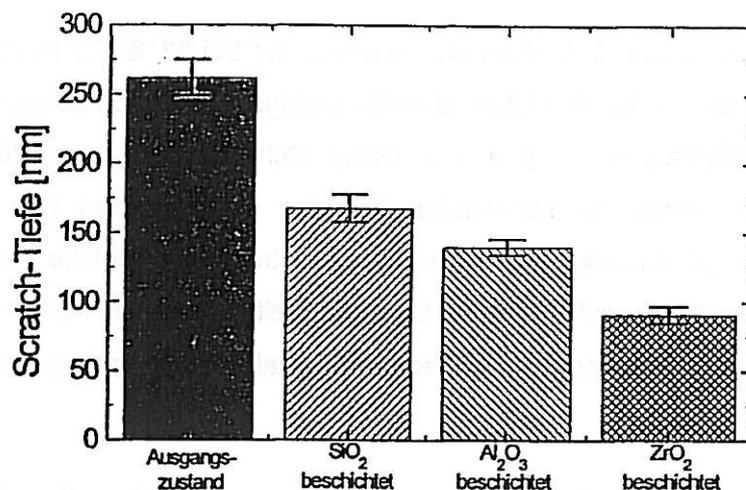
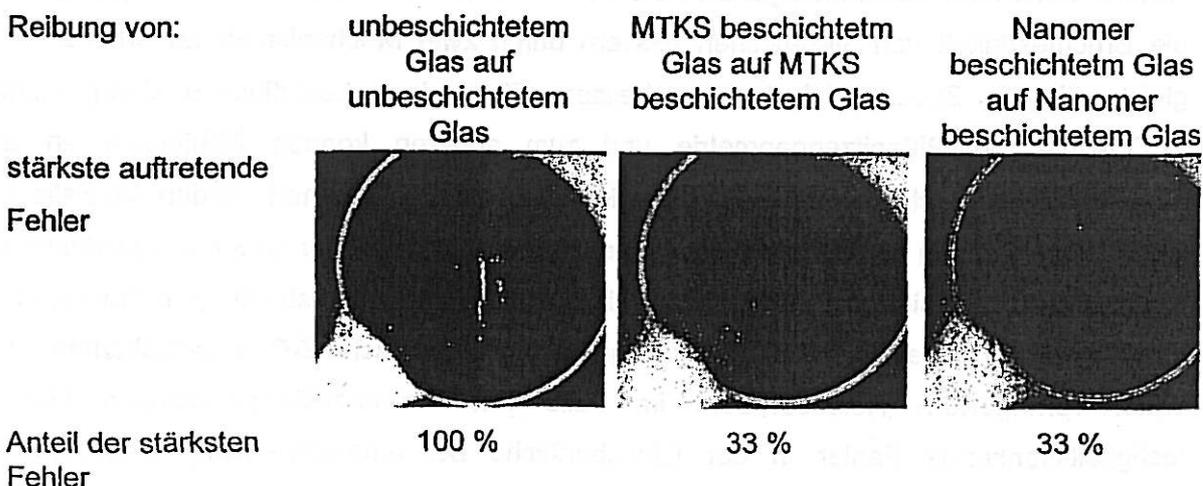


Bild 8: Profilometrische Bestimmung der verbleibenden Rißtiefe nach einer Scratch-Schädigung mit einem Rockwelldiamanten (2 N) an unbeschichteten und verschieden beschichteten Gläsern.

Man erkennt, daß die verbleibende Scratch-Tiefe durch eine keramische Beschichtung mit höherer intrinsischer Kratzfestigkeit signifikant verringert werden kann. So ist im Falle einer ZrO₂-Beschichtung die Tiefe halbiert worden. Eine solche Verringerung der Kratztiefe sollte sich bei Bruchuntersuchungen deutlich auswirken können, was in noch ausstehenden Untersuchungen gezeigt werden soll.

Desweiteren wurden MTKS und Nanomer-Beschichtungen als Schutzschicht untersucht, um die Schädigung bei aufeinander reibenden Glasscheiben zu vermindern, wie sie bei der Lagerung und beim Transport von Glasscheiben auftreten. Dazu wurden 2 unbeschichtete, bzw 2 MTKS oder Nanomer beschichtete Scheiben aufeinandergelegt, mit 9 N angepreßt und 50 mal flächig gegeneinander verschoben. Die auftretenden Schäden wurden makroskopisch untersucht und miteinander verglichen. Bild 9 zeigt die erhaltenen Schädigungen für die unterschiedlich behandelten Gläser.



Im Falle der unbeschichteten Gläser treten bei allen untersuchten Proben die links gezeigten stärksten Fehler auf. Durch eine MTKS Beschichtung nimmt zum einen die Stärke der Fehler

und zum anderen ihr Anteil deutlich ab, so waren nur bei 33 % der Proben diese Fehler zu finden, während die restlichen Gläser deutlich geringere Schäden zeigten. Die untersuchten Nanomer Beschichtungen zeigen die beste Schutzwirkung vor dieser mechanischen Schädigung. Der Anteil der schwersten Schäden lag wiederum bei nur 33 % und die Schäden hatten gleichzeitig die kleinste Geometrie. Eine solche Schicht sollte somit ebenfalls in der Lage sein Gläser vor festigkeitssenkenden Oberflächenschäden zu schützen. Sie kann somit ebenfalls als festigkeitserhaltend angesehen werden.

Zusatzfunktionen

Sol-Gel Beschichtungen auf Glas stellen eine interessante Alternative dar, weil neben den Hauptanforderungen, festigkeitserhaltende und festigkeitserhöhende Wirkung, die auch durch „klassischen“ Härtungsmethoden erzielt werden kann, eine variable Synthese und freie Wahl von verschiedenen modifizierten Alkoxiden ein breites Band von Zusatzfunktionen eröffnet. So kann zum Beispiel durch den Einbau von Fluorsilanen wasserabweisende und oleophobe Effekte erzielt werden und die beschichteten festigkeitserhöhten Gläser mit einer easy to clean Option versehen werden. Daneben können Mehrfachschichten auf Titansilikatbasis verwendet werden, die je nach Dicke und Brechzahl neben der festigkeitssteigernden Wirkung noch als absorbierende Filter im NIR oder UV dienen könnten. Durch die Modifizierung einer MTKS-Beschichtung, die die Bruchfestigkeit von 2 mm Floatgläsern um den Faktor 2 steigern kann, mit nanoskaligem TiO_2 , gelingt es, dekorative Weißbeschichtungen zu applizieren und die Festigkeit zu erhöhen, anstatt sie im Gegensatz zu Bleiemails aus dem Stand der Technik zu senken

SCHLUßFOLGERUNG

Abschließend kann zusammengefaßt werden, daß es durch Sol-Gel Beschichtungen gelingt, die Bruchfestigkeit von silikatischen Gläsern durch zwei Mechanismen zu erhöhen und gleichzeitig die Zuverlässigkeit zu verbessern. Zum einen beeinflussen niedrigviskose TEOS-Sole die Rißspitzengeometrie und zum anderen können Rißflanken an der Glasoberfläche durch eine ca. 2 μm dicke MTKS Schicht geklammert werden. Im Falle der TEOS Beschichtung bewirkt die vollständige Abdeckung der Fehler eine Schutzwirkung vor Spannungsrißkorrosion und verhindert somit eine langsame Rißausbreitung in Anwesenheit von Wasser. Durch eine erhöhte Kratzfestigkeit durch keramische ZrO_2 -Beschichtungen und einen verringerten Reibkoeffizient im Falle von Nanomer-Beschichtungen können festigkeitssenkende Fehler in der Glasoberfläche bei unterschiedlicher Belastungsart vermieden werden.

Neben diesen Haupteigenschaften eröffnet die Sol-Gel Chemie eine Vielzahl weiterer Zusatzfunktionen, die eine Anwendung in der Glasindustrie noch attraktiver machen.

DANKSAGUNG

Die Autoren danken der HVG / AiF Stiftung für die finanziellen Unterstützung, sowie der projektbegleitenden Arbeitsgruppe, im speziellen Prof. H. A. Schaeffer (DGG) , Fa. Pilkington / Flachglas, Fa. Heye-Glas, Fa. Oberland-Glas, Fa. Rodenstock und der Fa. Schott für die hilfreichen Diskussionen während der Untersuchungen.

- [1] A. A. Griffith; Phil. Trans. A221 (1920) 163
- [2] J. S. Jeon, D. H. Jeon; J. Corros. Sol. Soc. of Korea 19 (1990) 45 - 57
- [3] S. M. Wiederhorn; Corros. Fatigue: Chem., Mech. Microstrut., [Pap. Int. Corros. Fatigue Conf.] Meeting Date 1971, 731 - 742
- [4] J. E. Ritter; J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 402 - 403
- [5] T. T. Wang, H. M. Zupko; J. Mater. Sci. 13 (1978) 2241 - 2248
- [6] H. C. Chandan, K. Kalish; J. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) 171 - 173
- [7] B. D. Fabes, W. F. Doyle, B. J. J. Zelinski, L. A. Silverman, D. R. Uhlmann; J. Non-Cryst. Sol. 82 (1986) 349 - 355
- [8] B. D. Fabes, G. D. Berry; J. Non-Cryst. Sol. 121 (1990) 357 - 364
- [9] A. Maddalena, M. Guglielmi, A. Raccanelli, P. Colombo; J. Non-Cryst. Sol. 100 (1986) 461 - 465
- [10] F. Orgaz, F. Capel; Riv. Staz. Sper. Vetro 16 (1980) 147 - 152
- [11] Y. D. Blum, R. M. Platz, E. J. Crawford; J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 170 - 172
- [12] H. Schmidt; Presentation at Soc. of Glass Tech. Symp. on Glass Strength, Harrow-gate, 1988
- [13] M. Durcholz, B. Boer, G. Helmich; Glastechn. Ber. 68 (1995) No. 8, 251-258
- [14] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-GelScience, Academic Press, Inc. Boston, San Diego, New York, London, Sydney, Tokyo, Toronto, S. 97 ff
- [15] M. Mennig, G. Jonschker und H. Schmidt: Sol-gel derived thick SiO₂ coatings and their thermomechanical and optical properties. SPIE Proc. Sol-Gel Optics 1758 (1992) 125 - 134