

## Sol-Gel-Schichten mit Flaw-Healing Eigenschaften

M. Mennig, K. Endres, A. Kalleder, A. Gier, H. Schmidt

Institut für Neue Materialien, 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 SiO<sub>2</sub>-Schichten nachgewiesen wurde. Eine Festigkeitserhöhung von Alkalisilikatgläsern mit SiO<sub>2</sub>-, ZrO<sub>2</sub>- bzw. SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-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, mikrorißfüllende bzw. druckspannungsaufbauende Systeme zur Festigkeitserhöhung von Floatgläsern zu entwickeln und die dabei ablaufenden 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. Ein Teil der Proben wurde mit 5 %iger HF für 2 min. bei Raumtemperatur geätzt. 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) eingesetzt [14], wobei der Einfluß der Hydrolyse (R-Wert,  $R = 0; 0,5; 2$ ) der Einfluß des pH-Wertes des Sols ( $pH = 5; 4; 2$ ) und der Einwirkzeit der Gläser im Sol (3 min., 30 min., 3 h, 10 h, 24 h) auf die Bruchfestigkeit untersucht wurden. Weiterhin wurden methylmodifizierte, nanopartikuläre  $SiO_2$ -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 worden waren.

#### ERGEBNIS

Die Oberfläche der ungeschädigten Gläser zeigte im hochauflösenden Rasterelektronenmikroskop (HREM) eine griesartige Struktur mit fein zerklüfteten Linien im Bereich von etwa 100 nm, die durch HF-Ätzung verfeinert wurde (Strukturgröße ca. 50 nm) und daher nicht als elektronenmikroskopischer Artefakt sondern als Indiz für eine mit Mikrodefekten übersäte Glasoberfläche gedeutet werden kann. Die Ergebnisse der Biegebruchfestigkeitsbestimmungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1:** Ergebnisse der Biegebruchfestigkeitsmessungen ( $\sigma_0$  = Biegebruchfestigkeit für eine Summenhäufigkeit von 63,2 %, Vertrauensbereich  $\sigma_0$  für 95 % und Weibull-Modul  $m$ ) von ungeschädigten, geschädigten (sandberieselte [13]), geätzten (5 % HF, 2 min.), geschädigten und gereinigten (Laborspülmaschine, alkalisch, 70 °C), geschädigten und getemperten (500 °C, 30 min.) und mit verschiedenen  $SiO_2$ -Solten (siehe oben) beschichteten und dann getemperten, geschädigten und ungeschädigten gereinigten Floatgläsern (Dicke 2 mm)

	Behandlung	Bruchfestigkeit $\sigma_0$ / MPa	Vertrauensbereich $\sigma_0$ / MPa	Weibull-Modul $m$
1	ungeschädigt	123	106 - 143	2,2
2	ungeschädigt + geätzt	270	251 - 290	4,7
3	ungeschädigt + gereinigt	120	102 - 138	2,5
4	ungeschädigt + getempert	143	124 - 165	2,4
5	geschädigt	71	69 - 73	14,4
6	geschädigt + gereinigt	74	72 - 76	13,9
7	geschädigt + getempert	98	93 - 103	6,5
8	geschädigt + TEOS*	119	116 - 122	14,6
9	geschädigt + MTKS**	139	134 - 144	9,6
10	geschädigt + TEOS* + MTKS**	143	138 - 148	9,8
11	ungeschädigt + TEOS*	159	152 - 166	7,4
12	ungeschädigt + MTKS**	244	216 - 277	2,7
13	ungeschädigt + TEOS* + MTKS**	241	233 - 249	10,1

\* Synthese mit  $R = 2$ ,  $pH = 2$ , Einwirkzeit 30 min.

\*\* Synthese nach [15]

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß durch die HF-Ätzung (5 %, 2 min.) die Festigkeit des Glases im Anlieferungszustand von etwa 123 MPa auf etwa 270 MPa erhöht wurde, wobei der Weibull-Koeffizient na-

hezu unverändert blieb, was auf eine gleichmäßigen Abtrag der mit Mikrorissen behafteten Oberfläche hindeutet und die Aussage der elektronenmikroskopischen Untersuchung stützt. Durch die Sandrieselbehandlung sank die Bruchfestigkeit  $\sigma_0$  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  $\mu m$ , von denen feine Risse mit Breiten im Bereich von etwa 200 nm und Längen von etwa 10 - 50  $\mu m$  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. Die der später vorzunehmenden Beschichtung vorgeschaltete Reinigung hatte keinen signifikanten Einfluß auf die Festigkeit und die Defektstruktur sowohl der ungeschädigten Gläser (vgl. Zeilen 1 und 3 von Tab. 1) als auch der geschädigten Gläser (vgl. Zeilen 1 und 3 von Tab. 1). Aufgrund der niedrigen Weibull-Moduli  $m$  der ungeschädigten Floatgläser ( $m = 2 - 3$ ) wird angenommen, daß die Glasoberflächen eine Vielzahl unterschiedlicher Fehlergeometrien aufweisen, die bei Belastung zum Bruch führen.

Aus Tab. 1 geht weiter hervor, daß sich durch die thermische Behandlung, die zur Verdichtung der später untersuchten Beschichtungen verwendet wurde, die Bruchfestigkeit der ungeschädigten ( vgl. Zeile 1 und 4 in Tab.1) als auch der geschädigten Gläser (vgl. Zeile 5 und 7 in Tab. 1) signifikant erhöhte, wobei der Weibull-Koeffizient bei den ungeschädigten Gläsern konstant niedrig blieb und bei den geschädigten Gläsern von etwa 14 auf 6,5 sank. Dies deutet auf ein partielles Ausheilen der Mikrorisse durch die Temperung hin und muß bei der Interpretation der Beschichtungsversuche berücksichtigt werden.

Nachdem festgestellt wurde, daß durch eine Behandlung der Glasoberfläche mit nicht hydrolysiertem Tetraethoxysilan (TEOS) selbst nach Immersion über 24 h bei Raumtemperatur und bei 60 °C im Vergleich zur Temperung bei 500 °C keine signifikante Rißausheilung möglich ist, wurden Untersuchungen zur Beschichtung (Dicke ca. 100 nm) mit sauer katalysierten TEOS-Solten begonnen. Dabei wurde der Einfluß der Hydrolyse (R-Wert,  $R = 0,5; 2$ ), des pH-Wertes des Sols ( $pH = 5; 4; 2$ ), und der Einwirkzeit der Gläser im Sol (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. Es wurde die Biegebruchfestigkeit ungeschädigter Gläser (120 MPa) bei Beibehaltung des hohen Weibullkoeffizienten ( $m = 14$ ) geschädigter Gläser erzielt (vgl. Zeile 1 und 8 in Tab. 1). Dies wird auf die vollständige Hydrolyse des Sols und die damit verbundene gute Anbindung an die Si-OH-Gruppen der Glasoberfläche zurückgeführt. Die Untersuchungen zum Einfluß der Einwirkzeit ergab bisher noch kein interpretierbares, einheitliches Bild und muß im Kontext mit Glaskorrosionsprozessen weiter verfolgt werden.

Weiterhin kann man aus Tab. 1 erkennen, daß es durch eine Beschichtung mit dem methylmodifizierten nanopartikulären  $SiO_2$ -Sol (MTKS-Sol, Schichtdicke ca. 2  $\mu m$ ) [15] gelangt, die Bruchfestigkeit geschädigter Gläser auf etwa 140 MPa bei  $m = 9,8$  zu erhöhen (vgl. Zeile 5 und 9 in Tab. 1), was auch eine signifikante Verbesserung gegenüber dem ungeschädigten Zustand bedeutet (vgl. Zeile 1 und 9

in Tab. 1), denn die Vertrauensbereiche überlappen nicht und der Weibull-Koeffizient steigt deutlich an.

Auf ungeschädigten Substraten kann durch eine TEOS-Schicht die Bruchfestigkeit im Vergleich zur Temperung nur geringfügig erhöht werden, wobei der Weibull-Koeffizient aber deutlich steigt (vgl. Zeile 4 und 11 in Tab. 1), 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 (vgl. Zeile 4 und 12 in Tab. 1). Durch die Doppelbeschichtung aus TEOS und MTKS die Festigkeit von etwa 120 MPa auf etwa 240 MPa verdoppelt werden, wobei der Weibull-Koeffizient von etwa 2 auf 10 erhöht wird, so daß durch die Beschichtung eine im Vergleich zur HF-Ätzung ähnlich hohe Festigkeit, jedoch bei deutlich erhöhter Zuverlässigkeit erzielt werden kann. Die deutlichen Unterschiede in der Auswirkung der Beschichtungen aus TEOS und MTKS könnten sowohl auf Unterschiede in der Solstruktur als auch auf Schichtdickeneinflüsse zurückzuführen sein. Aus den vorliegenden Daten ist noch keine abschließende Interpretation möglich. Zur Klärung der Mechanismen sind weitere Untersuchungen zum Einfluß der Solsynthese- und Beschichtungsparameter erforderlich.

Gleichzeitig wurde mit HREM an Vickers-Eindrücken (10 N) untersucht, inwiefern SiO<sub>2</sub>-Beschichtungen in Mikrorisse eindringen können. Es zeigte sich, daß die SiO<sub>2</sub>-Schichten aus dem TEOS-Sol zwar in Risse von etwa 400 nm Breite eindringen, sie jedoch nicht vollständig füllen. Risse von ca 200 nm Breite werden auf der ganzen Breite jedoch nicht bis zur Glasoberfläche hin gefüllt. Risse von ca. 100 nm Breite werden so gut ausgefüllt, daß sie im HREM kaum noch detektierbar sind. Die Beschichtungen auf MTKS-Basis können Risse mit Breiten bis zu ca 1 µm vollständig überdecken. Wie tief dieses Sol in die Risse eindringt, muß künftig noch untersucht werden.

- 
- [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. Durholz, B. Boer, G. Helmich; Glastech. Ber. 68 (1995) No. 8, 251-258  
[14] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, 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 SiO<sub>2</sub> coatings and their thermo-mechanical and optical properties. SPIE Proc. Sol-Gel Optics 1758 (1992) 125 - 134