

## Entwicklung von flußsäureresistenten Hartschichten für Floatglas

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

Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken, Germany

### Einleitung

In der chemischen, pharmazeutischen und Kunststoffindustrie stellt die Korrosion von Produktions- und Laborartikeln aus Glas bei Verwendung von Fluorwasserstoffsäure (HF) ein großes Problem dar. Sowohl die verwendeten Borosilikatgläser als auch Kieselgläser sind gegen Fluorwasserstoffsäure nicht resistent ( $\text{SiF}_4$ -Bildung). HF-beständige Polymere (Polyethylene, Polystyrole, Polypropylene, Polyurethan- und Polyesterbeschichtungen) [1-4], die als Schutzschichten auf Glasoberflächen aufgebracht werden können, zeigen eine hohe Transparenz, ihr Einsatz ist aber auf Temperaturen von 100 bis 150 °C beschränkt. Andere hochtemperaturstabile, korrosionsresistente Materialien wie Ti-besputterte BN-Beschichtungen [5] werden als Schutzmaterial gegen HF im Elektronikbereich eingesetzt. Allerdings ist das hierfür verwendete Sputterverfahren kostenintensiv und die Schichten sind nicht transparent. Andere Lösungen sind spezielle HF-resistente Gläser aus  $\text{B}_2\text{O}_3$ , BaO, CaO in Kombination mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  [6] oder synthetische Saphirgläser [7,8]. Diese Gläser sind jedoch für eine industrielle Anwendung oft zu teuer und finden nur im Elektronikbereich Verwendung. Kohlenstoffbeschichtungen [9] werden ebenfalls zum Schutz von Glas vor aggressiven Chemikalien benutzt, sind aber nicht transparent und schwierig zu applizieren. Die Einschränkungen bei den bestehenden Verfahren zum Aufbringen HF-resistenter Beschichtungen sind somit sehr vielfältig, so daß bislang keine transparenten, hochtemperaturstabilen, HF-resistenten Beschichtungen für Glasgeräte zur Verfügung stehen.

### Zielsetzung

Ziel der beschriebenen Untersuchungen war die Entwicklung von hochverdichteten, rißfreien und chemikalienbeständigen, anorganischen Sol-Gel-Schutzschichten für Floatglas, wobei insbesondere die Resistenz gegen Flußsäure zu berücksichtigen

war. Die zu entwickelnden, säurebeständigen Beschichtungssysteme sollten transparent und bei Temperaturen > 200 °C einsetzbar sein. Als Lösungsansatz wurden keramische, HF-resistente Schichten ausgewählt, wobei durch gezielte Wärmeleitung an die beschichtete Glasoberfläche ein möglichst hoher Verdichtungsgrad der Schichten erreicht werden sollte.

### Experimentelles

Die verwendeten anorganischen Sol-Gel-Beschichtungen ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ) wurden nach in der Literatur beschriebenen [10-14] Synthesvorschriften hergestellt. Die Beschichtung (Floatglas, Zinnseite) erfolgte mittels dip-coating bei einer Ziehgeschwindigkeit von 4 mm/s. Nach Trocknung für 1 h bei 100 °C wurden die Schichten bei 600 °C ( $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 550 °C ( $\text{SnO}_2$ ) bzw. 500 °C ( $\text{TiO}_2$  und  $\text{WO}_3$ ) verdichtet. Die thermische Nachbehandlung der Beschichtung erfolgte auf vorgewärmten Scheiben ( $T = 500$  °C) mit einem Gasbrenner ( $T = 800$  °C) für 30 s mit anschließender Abkühlung im Kühllofen. Die Brechzahl der Schichten wurde vor und nach thermischer Nachbehandlung spektralellipsometrisch bestimmt. Zur Untersuchung der HF-Resistenz wurde der in Bild 1 dargestellte Aufbau verwendet.

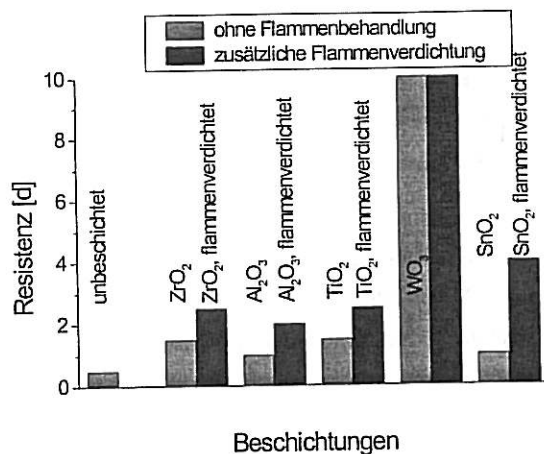
Die beschichtete Seite der Gläser wurde gemäß dem in Bild 1 gezeigten Aufbau einer gesättigten Gasphase einer 5%igen HF-Lösung ( $T = 25$  °C) ausgesetzt. Kriterium für die Resistenz gegen HF war ein visuell zu erkennendes Auflösen bzw. Ablösen der Beschichtung auf dem Glas bzw. eine Trübung der Gläser.



**Bild 1: Testaufbau: Glas mit Beschichtung auf der Unterseite (Sn-Seite) in der gesättigten Gasphase einer 5%igen HF-Lösung bei 25°C**

### Ergebnisse

Die Ergebnisse der Untersuchungen zur HF-Beständigkeit der nach den in der Literatur beschriebenen Verfahren verdichteten anorganischen Schichten ( $\text{ZrO}_2$  [10] und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [12]: verdichtet bei 600 °C,  $\text{SnO}_2$  [13]: verdichtet bei 550 °C;  $\text{TiO}_2$  [11] und  $\text{WO}_3$  [14]: verdichtet bei 500 °C) und nach thermischer Nachbehandlung mit einer Brennerflamme sind in Bild 2 zusammengefaßt.

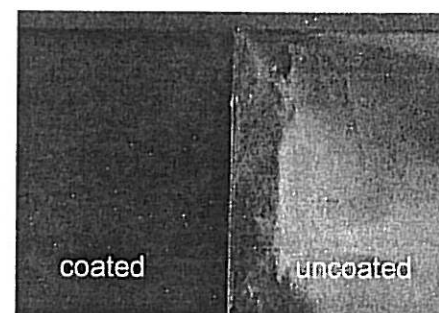


**Bild 2:** Resistenz der getesteten Beschichtungen gegen HF (5%ige HF-Lösung, 25 °C) in Tagen (vor und nach thermischer Nachverdichtung mit einem Brenner bei 800 °C für 30 s)

Im Unterschied zum unbeschichteten Glas, das bereits nach 0,5 Tagen in HF-Atmosphäre eine deutliche Trübung aufwies, konnte mit den bei 500 °C, 550 °C bzw. 600 °C verdichteten ZrO<sub>2</sub>-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, TiO<sub>2</sub>- und SnO<sub>2</sub>-Schichten die Standzeit der Gläser auf 1 bis 1,5 Tage erhöht werden. Nach dieser Expositionszeit war bei allen Schichten eine leichte Trübung zu beobachten und die Schichten begannen sich abzulösen. Lediglich die WO<sub>3</sub>-Schichten überstanden eine 10tägige Lagerung in der HF-Atmosphäre ohne Auflösung, zeigten aber nach 1-2 d eine zunehmende Trübung.

Um eine höhere Verdichtung der Schichten zu erreichen, wurden die ZrO<sub>2</sub>-, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-, TiO<sub>2</sub>-, WO<sub>3</sub>- und SnO<sub>2</sub>-Schichten einer Flammenverdichtung bei etwa 800 °C (ca. 30 s) unterzogen, wobei farblos transparente, rißfreie Schichten erhalten wurden. Mit Ausnahme der WO<sub>3</sub>-Schichten, die auch nach der Flammenverdichtung die beschriebene Trübung in HF-Atmosphäre aufwiesen, zeigten alle Beschichtungssysteme anschließend eine erhöhte Resistenz gegen HF (Bild 2), wobei ein besonders deutlicher Effekt beim SnO<sub>2</sub>-System (s. Bild 3) zu beobachten war. Dies wird darauf zurückgeführt, daß durch die thermische Nachbehandlung der Verdichtungsgrad der Schichten erhöht wird. Im Fall des SnO<sub>2</sub> konnte dies durch Brechzahlmessung bestätigt werden ( $n_{D,SnO_2}$  vor Nachbehandlung = 1,719;  $n_{D,SnO_2}$  nach Nachbehandlung = 1,836). Bild 3 zeigt eine Aufnahme einer teilweise mit

SnO<sub>2</sub> beschichteten (flammenverdichtet) Floatglasscheibe nach Lagerung in HF-Atmosphäre.



**Bild 3:** Aufnahme von Floatglas mit (links) und ohne (rechts) Beschichtung (SnO<sub>2</sub>, mit Flammenverdichtung) nach 5 Tagen HF-Angriff (HF Atmosphäre, 25 °C)

Während auf dem beschichteten Teil (links) des Natronkalkglases keine Defekte zu erkennen waren, zeigte der nicht beschichtete Teil deutliche Angriffsspuren durch HF. Die Resistenz gegen HF konnte durch die flammenverdichtete SnO<sub>2</sub>-Schicht von 1,5 d ohne Flammenverdichtung auf 4 d erhöht werden.

### Schlußfolgerung

SnO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Schichten sind insbesondere nach Verdichtung mit einer Brennerflamme zur Herstellung von HF-Schutzschichten für Floatgläser geeignet. Das Ziel weiterer Untersuchungen ist es, durch Optimierung der Flammenverdichtung bzw. Dotierung der SnO<sub>2</sub>-Schichten höhere Verdichtungsgrade und damit gesteigerte Schutzwirkung zu erreichen. Die einfache Applikation der Sol-Gel-Schichten (dip- u. spray-coating) ermöglicht das Beschichten geometrisch anspruchsvoller Substrate.

### Literatur

- [1] V. B. Losev, E. V. Uvarov, V. A. Kopylov; Plast. Massy 8 (1973), 64
- [2] K. Hauffe; Z. Werkstofftech. 15 (1984), 427 - 435
- [3] R. Krzikalla; Kunststoffe 68 (1978), 825
- [4] V. S. Zotikov, L. A. Pyankova, M. A. Akishina; Chem. Industrie; Moskau (1975), 914
- [5] H. Dimigen, H. Luethje; DE 2236074 740207
- [6] Nippon Sheet Glass Co., Ltd; JP 01083538 A 890329 (8919)
- [7] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A11, VCH, Weinheim (1988)
- [8] K. Hauffe; Z. Werkstofftech. 16 (1985), 259 - 270
- [9] Heraeus Quarzglas GmbH, Shin-Etsu Quartz Products Co., Ltd; EP 763504 A1 970319
- [10] A. Bahtat, M. Bouazaoui, M. Bahtat, C. Garapon, B. Jaquier, J. Mugnier; J. Non Cryst. Sol. 16 (1996) 202
- [11] R. Naß, H. Schmidt; in Ceramic Powder Processing Science, Hrsg. H. Hanser; Dt. Keram. Gesell. Köln (1989) 69
- [12] interne Mitteilung A. Berni, INM
- [13] interne Mitteilung M. Amlung, INM
- [14] B. Munro, S. Krämer, P. Zapp, H. Krug; J. Sol-Gel Sci. Technol. 13 (1998) 673-678