

CeO₂-TiO₂-Schichten als Alkali- und UV-Schutz auf Natronkalk- und Borofloatglas

K. Endres, M. Mennig, M. Amlung, H. Schmidt,
Institut für Neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

Poster auf der DGG Jahrestagung 2002 in Bad Soden

1. EINLEITUNG

Besonders in der chemischen und pharmazeutischen Industrie ist die Korrosion und Alterung von Glas in Produktionsmaschinen, Laborausrüstungen und auch in Fenstern ein großes Problem. Nahezu alle Forschungen auf dem Gebiet resistenter Materialien beschäftigen sich mit einer hermetischen Versiegelung der zu schützenden Glasoberfläche mit Substanzen, die gegen korrosiven Angriff stabil sind. Nachteile der meisten Beschichtungen sind ihre geringe thermische Resistenz und/oder optische Undurchlässigkeit. So zeigen Polyethylene, -styrole oder -propylene eine gute Transparenz, sind aber auf Temperaturen bis maximal 150 °C begrenzt, was für viele Anwendungen zu niedrig ist [1]. Auch Polyurethane und -ester werden häufig verwendet, sind aber ebenfalls in ihrem thermischen Einsatzbereich limitiert [2]. Einige hochtemperaturstabile Materialien wie Ti-besputterte BN-Schichten sind extrem korrosionsunempfindlich, sind jedoch technisch aufwendig und damit sehr teuer, nicht transparent und können auch nicht auf geometrisch anspruchsvolle Gläser appliziert werden [3]. Weitere gebräuchliche Methoden des Alkali- und Korrosionsschutzes sind spezielle Glasmischungen, z.B. mit B₂O₃, BaO, CaO und Al₂O₃ [4] oder synthetische Saphir-Gläser [5,6]. Diese Gläser sind aufgrund ihres hohen Preises ebenfalls für Massenprodukte in der chemischen Industrie ungeeignet.

Die sich aus o. g. Gründen ableitende Zielstellung ist die Entwicklung einer transparenten Sol-Gel-Beschichtung, die Korrosionsschutz gegen Alkaliangriff bietet, bis 500 °C stabil ist und nach Möglichkeit auch UV-Schutz besitzt, um die UV-bedingte Alterung von Substanzen zu verhindern. Ausgangsbasis waren einige zuvor in grundlegenden Untersuchungen entwickelte Metalloxidschichten unterschiedlichster Zusammensetzungen [7, 8].

2. EXPERIMENTELLES

Für die Untersuchungen wurden Natronkalksilicat- und Borosilicat-Floatgläser (20 mm x 30 mm) verwendet, die in einer Spülmaschine mit Intensivprogramm hochalkalisch gereinigt wurden. Beschichtungssole waren Metalloxid-Systeme aus Sn, Zr, Al, Ti und/oder Ce. Im Falle der Borosilicatgläser wurde ein am INM entwickelter In-Primer als Haftvermittler zwischen Glas und Beschichtung eingesetzt. Die Applikation der Schichten erfolgte mittels dip-coating, im Falle des In-Primers mittels spin-coating. Die Schichten wurden anschließend bei 500 °C (Natronkalkgläser) bzw. 600 °C (Borosilicatgläser) verdichtet.

Die Alkaliresistenz der beschichteten Gläser wurde analog ISO 10629 („resistance to attack by aqueous alkaline solutions“) bei 30 °C bis 90 °C in 30 %iger NaOH getestet. Mittels Gewichtsbestimmung vor und nach dem Alkaliangriff konnte bei gleichzeitiger Kenntnis der Dichte der zu untersuchenden Beschichtung der Schichtdickenverlust bestimmt werden. Zusätzlich wurden zur Oberflächencharakterisierung HREM-, EDX-, AFM- und Lichtmikroskop-Untersuchungen durchgeführt. Die Schichtdicken wurden vor dem ISO-Test profilometrisch, die Absorption der Schichten UV-spektroskopisch bestimmt.

3. ERGEBNISSE

Die profilometrischen Messungen ergaben Schichtdicken von etwa 0,1 µm (SnO₂, ZrO₂, Al₂O₃, TiO₂) bis 0,25 µm (CeO₂-TiO₂). Der In-Primer (5-Schichter) hatte eine Gesamtdicke von 50 nm. In Bild 1 sind die Ergebnisse der Alkaliauslaugung der resistenteren Schichten (SnO₂ und CeO₂-TiO₂) im Vergleich zum unbeschichteten Glas nach ISO-Test dargestellt.

Der Test nach ISO 10629 zeigte bei den ZrO₂-, Al₂O₃- und TiO₂-Schichten bereits nach 1 - 2 h bei 90 °C ein Unterwandern der Beschichtung mit anschließendem Ablösen vom Borosilicatglas. Die SnO₂-Schicht widerstand dem Alkaliangriff länger, wurde aber auch nach mehreren Stunden vom Borosilicat abgelöst. Anschließend begann in allen Fällen die Auflösung des Borosilicates, was bei unbeschichtetem Glas sofort zu beobachten war (Auflöserate etwa 2 µm/h).

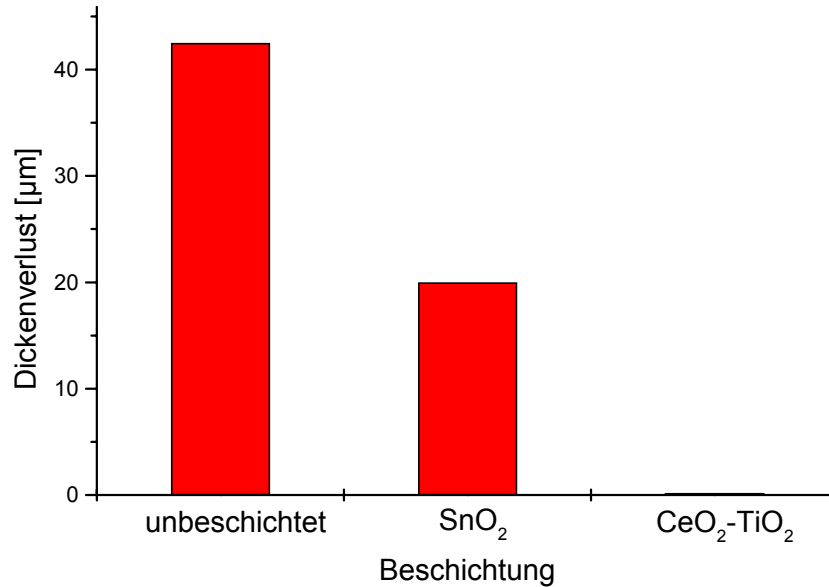


Bild 1: Schichtdickenverlust bzw. Glasverlust bei Alkaliangriff (30 gew.%ige NaOH, 1 d 90 °C) auf unbeschichtetes und beschichtetes Borosilicatglas.

Ausgezeichnet war dagegen das Verhalten der CeO₂-TiO₂-Schicht. Sie wurde weder unterwandert noch aufgelöst und zeigte nach ISO-Test keinerlei Schädigung. Da auch die Absorption der leicht gelblich gefärbten Schicht nach Alkali-Exposition nicht sank und durch AFM-Untersuchungen keine Unterschiede in der Oberflächenstruktur vor und nach ISO-Test festgestellt wurden, konnte der Schichtdickenverlust nur im nicht messbaren Bereich liegen.

Da neben der Korrosion von Gläsern durch Chemikalien auch der UV-Schutz der in Gläsern aufbewahrten Substanzen für bestimmte Anwendungen von großem Interesse ist, wurden die Transmissionsspektren von unbeschichtetem und CeO₂-TiO₂-beschichtetem Borosilicatglas sowie dem bisher für UV-zersetzliche Substanzen verwendeten Braunglas aufgenommen (s. Bild 2). Wie zu erwarten war, ist Borosilicatglas oberhalb 300 nm transparent. Die CeO₂-TiO₂-Schicht absorbiert UV-Strahlung unterhalb 380 nm komplett und bei 400 nm liegt die Transmission unter 20 %, während Braunglas zwar im Sichtbaren stark absorbiert, dafür aber bei 360 nm etwa 8 % Transmission besitzt. Mit CeO₂-TiO₂ kann daher unterhalb 380 nm ein umfassenderer UV-Schutz erhalten werden als mit Braunglas, wobei die Transparenz im Sichtbaren wesentlich höher ist. Die beschriebenen Untersuchungen wurden auch auf Natronkalkglas durchgeführt. Es zeigte sich, dass CeO₂-TiO₂ auf Natronkalkglas sogar ohne Primer-Schicht eine ausgezeichnete Haftung

aufwies. Die Alkali-resistenz war genauso gegeben wie der UV-Schutz bei deutlich vermindertem Applikationsaufwand. Mit der hier untersuchten Sol-Gel-Beschichtung wird daher eine umweltfreundliche Technologie zum Schutz von Glas vor Korrosion und UV-Strahlung angeboten.

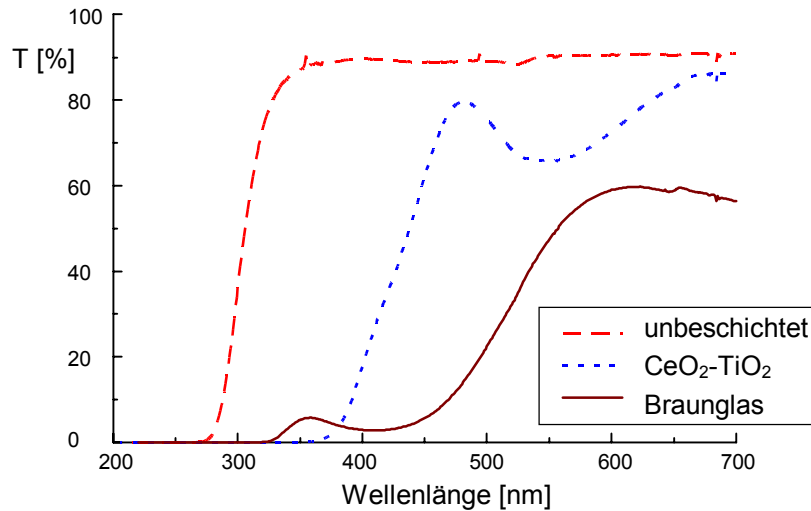


Bild 2: Transmissionsspektren von unbeschichtetem und CeO₂-TiO₂-beschichtetem Borosilicatglas sowie von Braunglas

4. LITERATUR

- [1] V. B. Losev, E. V. Uvarov, V. A. Kopylov; Plast. Massy 8 (1973), 64
- [2] K. Hauffe; Z. Werkstofftech. 15 (1984), 427
- [3] H. Dimigen, H. Huebsch, H. Luethje; DE 2236074 740207
- [4] Nippon Sheet Glass Co. Ltd; JP 01083538 A 890329
- [5] Ullmanns Enzyklopedia of Industrial Chemistry; A11, VCH, Weinheim (1988)
- [6] K. Hauffe; Z. Werkstofftech. 16 (1985), 259
- [7] P. Baudry, M. A. Aegerter, L. O. Bulhões; J. Non Cryst. Solids 121 (1990), 323
- [8] H. Schmidt, H. Krug, N. Merl, A. Moses, A. Berni; US 006005705A (1999)