

## Zum Einfluß von Sol-Gel-Beschichtungen auf die Spannungsrißkorrosion an Floatglasoberflächen

A. Gier, M. Mennig, K. Endres, H. Schmidt  
Institut für Neue Materialien INM; gem GmbH; Saarbrücken

### Einleitung und Zielstellung

Obwohl Glas einer der chemisch resistentesten Werkstoffe ist, treten beim Kontakt mit unterschiedlichen Medien chemische Wechselwirkungen auf [1]. Wie Untersuchungen von Wiederhorn [2] gezeigt haben, wird die Spannungsrißkorrosion und damit die statische Ermüdung von Glas durch das Zusammenwirken von mechanischer Belastung und Wasser aus der Umgebung begünstigt.

Aus dem Stand der Technik ist bekannt, daß bei der Herstellung von Glasfasern organische Polymerbeschichtungen eingesetzt werden, um die Diffusion von Wasser und Wasserdampf an die Glasoberfläche zu vermeiden [3]. Daneben sind viele Arbeiten aus der Sol-Gel-Chemie bekannt, die sich mit dem Einfluß von organischen Beschichtungen auf die Spannungsrißkorrosion beschäftigen [4, 5].

Die durchgeführten Untersuchungen verfolgten das Ziel, die Mikrorisse in Glasoberflächen durch naßchemische Behandlung vor einem korrosiven Angriff durch Wasser zu schützen. Die Beeinflussung der Lebensdauer sollte anhand von Zeitstandversuchen an geschädigten Gläsern nachgewiesen werden, sowie durch Bestimmung der Bruchfestigkeit als Funktion der Lastauftragsrate.

### Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden Kalknatronsilikat-Floatgläser (100 mm x 100 mm x 2 mm) verwendet, die zur definierten Vorschädigung mit einem Vickersdiamanten unter einer Last von 10 N im Zentrum der Glasscheibe belastet wurden. Die durch die Indenterbelastung hervorgerufenen Zugspannungen wurden durch eine einstündige Temperaturbehandlung der Gläser bei 500 °C relaxiert. Diese so vorbehandelten Gläser wurden mit SiO<sub>2</sub>-Sol-Gel-Systemen beschichtet, die aus Tetraethoxysilan (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTKS), Glycidylxypropyltrimethoxysilan (Nanomer) und Kieselisol synthetisiert und bei 500 °C (TEOS, MTKS) bzw. 180 °C (Nanomer) verdichtet wurden [6]. Die Bruch-

festigkeiten und Lebensdauern wurden mit dem Doppelringbiegeversuch (DIN 52292) bestimmt und nach Weibull hinsichtlich Bruchspannung  $\sigma_0$  (63,2 % Summenbruchwahrscheinlichkeit) und Weibull-Parameter  $m$  ausgewertet.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Schädigung der Floatglassubstrate mit einer Last von 10 N hinterließ Vickersseindrücke mit einer Diagonalen von ca. 50  $\mu\text{m}$  und vier von den Ecken ausgehende Risse mit einer Länge von ca. 80  $\mu\text{m}$ . Die erhaltenen Bruchfestigkeiten  $\sigma_0$  und die Weibullparameter  $m$  sind in Bild 1 graphisch dargestellt.

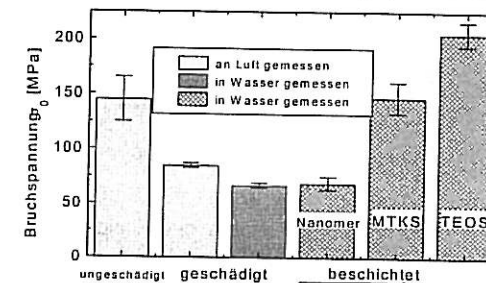


Bild 1: Darstellung der anhand von Doppelringbiegeversuchen ermittelten Bruchfestigkeiten  $\sigma_0$  beschichteter und unbeschichteter Substrate in Luft und Wasser.

In Bild 1 erkennt man, daß die an Luft gemessene Bruchfestigkeit 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 absinkt. Die in Wasser gemessene Bruchspannung von gleichbehandelten Gläsern beträgt  $\sigma_0 = 67$  MPa ( $m = 48,1$ ). Die mit Nanomer beschichteten Gläser zeigen keine Änderung der Bruchfestigkeiten. Für MTKS- bzw. TEOS-beschichtete Gläser wurde eine deutliche Erhöhung von  $\sigma_0$  auf 147 MPa bzw. 205 MPa erreicht, was im Falle der TEOS-Beschichtungen auf eine Veränderung der Rißspitzengeometrie und im Falle der MTKS-Beschichtungen auf eine Überdeckung und Klammern zurückgeführt werden kann, wie in begleitenden Untersuchungen gezeigt werden konnte [6]. Zur Untersuchung des Einflusses der Schichten auf die Rißausbreitung bei unterkritischer Belastung ( $\sigma = 70 \% \sigma_0$ ;  $80 \% \sigma_0$ ) in Wasser, wurde die Lebensdauer ( $t_0$ ) der Proben bestimmt. Bild 2 zeigt die an Luft und in Wasser erhaltenen Standzeiten.

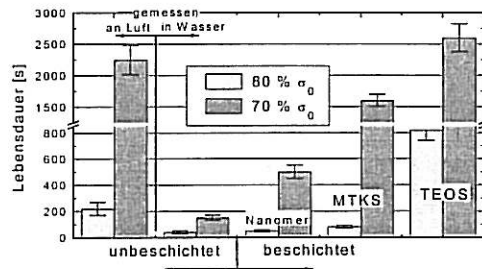


Bild 2: Darstellung der ermittelten Lebensdauerzeiten für beschichtete und unbeschichtete Glassubstrate bei unterkritischer Belastung.

Bild 2 zeigt, daß die hier untersuchten anorganisch-organische Nanomer-Beschichtung die geringste Schutzwirkung vor einem Wasserangriff bietet, was vermutlich durch eine hohe Permeabilität gegenüber Wasser begründet werden kann. Im Falle der MTKS-Beschichtungen wird der Einfluß des Wassers deutlich geschwächt, jedoch werden die Standzeiten, die an Luft gemessen wurden nicht erreicht. Durch TEOS Beschichtungen konnte der Einfluß des Wassers völlig unterdrückt werden. Dies scheint durch die völlige Bedeckung der Rißspitze durch die TEOS-Beschichtung bedingt. Ein weiteres Indiz hierfür, ist die Bestimmung der Abhängigkeit der Bruchfestigkeit von der Lastauftragsrate. Bestimmt wird dabei der Rißausbreitungsparameter  $n$ , der die Neigung eines Materials zum unterkritischen Rißwachstum in korrosiver Umgebung beschreibt. Zur Bestimmung von  $n$  wird die Abhängigkeit der Bruchspannung von der Belastungsgeschwindigkeit ausgenutzt [7]. Um den Einfluß einer TEOS-Beschichtung auf die Spannungsrißkorrosion zu untersuchen, wurden vickersgeschädigte Proben mit TEOS beschichtet und anschließend unter Wasser mit verschiedenen Lastraten  $d\sigma / dt$  zerstört. In Bild 3 ist der erhaltene Kurvenverlauf dargestellt.

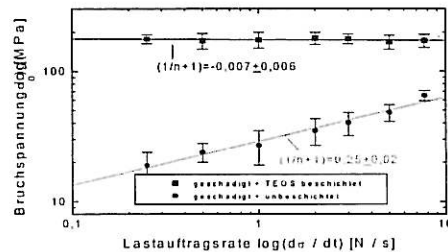


Bild 3: Abhängigkeit der Bruchspannung  $\sigma_b$  von der Lastauftragsgeschwindigkeit für unbeschichtete und TEOS-beschichtete Floatgläser (geschädigt).

Zuerst wird deutlich, daß auch bei großen Lastauftragsraten ( $7,7 \text{ N / s} =$  Lastauftragsrate bei den bisherigen Doppelringbiegeversuchen) die Bruchspannung der geschädigten, mit TEOS beschichteten Proben mit  $178 \text{ MPa}$  deutlich über der der geschädigten unbeschichteten Proben ( $65 \text{ MPa}$ ) liegt. Desweiteren erkennt man, daß die Bruchspannungswerte der geschädigten unbeschichteten Proben mit sinkender Lastauftragsrate abnehmen. Durch lineare Regression konnte eine Steigung von  $0,25 \pm 0,04$  mit einem sehr guten Bestimmtheitsmaß von  $98,4 \%$  ermittelt werden, was einem Rißausbreitungsparameter von  $n = 3$  entspricht. Dieser Wert, der geringfügig unterhalb der Literaturwerte liegt ( $n = 5-25$ ) [8], zeigt, daß das verwendete Floatglas ( $2 \text{ mm}$ ) bei Anwesenheit von Wasser und der gegebenen Rißgeometrie eine starke Neigung zur langsamen Rißausbreitung besitzt. Im Falle von geschädigten und mit TEOS beschichteten Proben wurde ebenfalls versucht, den Verlauf der Meßpunkte mit einer linearen Regression zu beschreiben. Dabei ergab sich eine Steigung von  $-0,007 \pm 0,007$  ( $n = 142$ , ähnlich keramischer Bauteile). Das dabei ermittelte Bestimmtheitsmaß von  $20 \%$  unterstreicht die Unabhängigkeit der Bruchfestigkeit von der Lastauftragsrate im betrachteten Bereich und schließt hier ein unterkritisches Rißwachstum aus. Eine mögliche Erklärung könnte sein, daß eine TEOS-Beschichtung die Rißgeometrie des Vickersindereindrucks so stark verändert, daß die angelegte Spannungsintensität  $K_I$  unterhalb  $K_{SCC}$  (Spannungsintensitätsgrenze für Spannungskorrosion:  $SCC = \underline{S}tress \underline{C}orrosion \underline{C}racking$ ) liegt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, daß die verwendete TEOS-Beschichtung in der Lage ist, im gewählten Modellfall (Vickerseindruck  $10 \text{ N}$ ) Schäden in Floatglasoberflächen vor Spannungsrißkorrosion in Wasser zu schützen und die Lebensdauer in Wasser bei unterkritischer Belastung auf das Niveau von an Luft belasteten Scheiben zu heben.

- [1] R. H. Doremus; J. Non-Cryst. Sol. **19** (1975) 137-144
- [2] M. Wiederhorn, Corros. Fatigue: Chem., Mech. Microstrut., [Pap. Int. Corros. Fatigue Conf.] Meeting Date 1971, 731 - 742; ed. by: Devereux, Owen F. Nat. Ass. Corros. eng.: Houston, Tex., 1972
- [3] H. Furuchi; Glass Technology Vol. 35 (No 6) 1994, 272-275
- [4] M. Mizuhashi, Y. Gotoh, K. Matsumoto, K. Adachi; Reports Res. Lab. Asahi Glass Co., Ltd., **36** [1] (1986), 1-14
- [5] T. Krajewski, C. Fink-Straube, H. Schmidt; 3<sup>rd</sup> Conference European Society of Glass science and Technology (ESG); Würzburg 1995
- [6] AiF-Abschlußbericht; M. Mennig, K. Endres, A. Gier, M. Amlung, H. Schmidt (Nr. 10651)
- [7] S. M. Wiederhorn; Corros. Fatigue: Chem. Mech. Microstruc.; 1971, 731-742 (1972)
- [8] H. Richter; Kurkijan "Strength of inorganic glass" (1985)