

Abschlußbericht

zum AiF-Projekt

Untersuchungen zur Festigkeit von Glas:
Festigkeitserhaltende und festigkeitserhöhende
Beschichtungen auf Glas

AiF Projekt 11685 N

Institut für Neue Materialien (INM) Saarbrücken

Bearbeiter: A. Gier, D. Anschütz

Projektleitung: M. Mennig, H. Schmidt

Bearbeitungszeitraum : 01.09.1998 - 31.08.2000

Institut für Neue Materialien
Name der Forschungsstelle(n)

11685N / I.3
AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

01.09.98 bis 31.08.00
Bewilligungszeitraum

Schlußbericht für den Zeitraum : 01.09.98 bis 31.08.00

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

Forschungsthema : Untersuchungen zur Festigkeit von Glas: Festigkeitserhaltende und festigkeitssteigernde Beschichtungen auf Glas

Saarbrücken, den 24.01.01

Ort, Datum

Unterschrift der/des Projektleiter(s)

Kurzzusammenfassung zum AiF-Projekt 11685N:

Untersuchungen zur Festigkeit von Glas: Festigkeitserhaltende und festigkeitserhöhende Beschichtungen auf Glas

Im Projekt wurde das Ziel verfolgt, festigkeitserhaltende Schichten zu entwickeln, die in der Lage sind Glasoberflächen wirksam vor mechanischen Schäden zu schützen und dabei keinen negativen Einfluss auf die Recyclingeigenschaften des Glases haben. Ausgangspunkt für die Untersuchungen war ein von der projektbegleitenden Gruppe ausgewähltes Floatglas (Fa. Pilkington Flachglas) der Dimension 100 mm x 100 mm x 4 mm. Die Bruchfestigkeit wurde mittels Doppelringbiegeversuch nach DIN 52292 bestimmt. Dabei wurde eine Ausgangsbruchfestigkeit von 174 MPa (Vertrauensbereich 163 - 186) mit einem Weibull-Parameter (m) von 4,9 (3,7 - 6,0) gefunden. Um die Gläser einer praxisnahen Schädigung zu unterziehen, wurde ein Sandrieseltest mit 500 g Korund durchgeführt. Die geschädigten Scheiben zeigten einen Abfall der Bruchfestigkeit auf 60 MPa (59 - 61) mit einem hohen Weibull-Koeffizient m von 33,4 (25 - 40,7). Es wurde eine Nanomer-Beschichtung auf Organosilanbasis entwickelt, die über einen Tauchprozeß aufgetragen und bei 120 °C für 10 min verdichtet wurde. Durch systematische Variation der Synthese- und Prozessparameter gelang es, die Beschichtung so zu optimieren, dass die Gläser vor der Sandrieselschädigung perfekt geschützt wurden. Die beschichteten Gläser (Schichtdicke 25 μ m) zeigten nach Schädigung eine Bruchfestigkeit σ_0 von 170 MPa (159 - 181) und einen Weibull-Parameter von 5,2 (3,9 - 6,3).

In einem anschließenden Praxisversuch wurden ca. 30 heißendvergütete 1 l-Softdrinkflaschen einer Formnummer untersucht. Die Flaschen wurden am Kühllofen entnommen, über dipcoating beschichtet, für 10 min bei 120 °C wärmebehandelt und anschließend in einem Liniensimulator (5 min, 7 min und 15 min trocken, sowie 5 min nass) getestet. Während Flaschen mit herkömmlicher Kaltendvergütung bereits nach 7 Minuten einen inakzeptablen Verlust der Berstdruckfestigkeit zeigen, ist im Fall der Nanomerschicht auch nach 15-minütiger Liniensimulation keine signifikante Abnahme der Berstdruckfestigkeit zu verzeichnen. Auch bei wässriger Liniensimulation ist die Nanomerschicht der traditionellen Kaltendvergütung deutlich überlegen und erhält die geforderte Mindestberstdruckfestigkeit von 16 bar für mehr als 5 Minuten. Die mit Nanomer® beschichteten Flaschen zeigten untereinander Haftreibung (Abgleitwinkel 80 ° gegenüber 20 ° bei herkömmlicher Kaltendvergütung), was erfahrungsgemäß zu Stau in Abfüllanlagen führt. Mit ²⁹Si bzw. ¹³C Festkörper NMR Analysen konnte gezeigt werden, dass die zu hohe Haftreibung auf unzureichende organische Vernetzung der Beschichtung zurückzuführen war. Durch Zugabe von ca. 2,5 % (MA) ZrO₂-Nanopartikel bzw. 0,5 % (MA) Aluminiumalkoxid zum Sol konnte der organische Vernetzungsgrad von 60 % auf 90 % erhöht werden, wodurch sich der Abgleitwinkel auf 20 ° verringerte, was dem praxistauglichen Wert der herkömmlichen Kaltendvergütung entspricht. Um die Haltbarkeit der Beschichtung in der Praxis zu untersuchen, wurden beschichtete Floatglasscheiben einem Klimatest unterzogen. Dabei wurde deutlich, dass durch die Erhöhung der organischen Vernetzung auch die Beständigkeit der Beschichtungen stark verbessert wurde. Die Lebensdauer bei Klimabedingungen von 70 °C und 85 % rel. Luftfeuchte stieg von < 1 h auf bisher mehr als 20 h. Die untersuchten Modifizierungen zeigten keine Verschlechterung der Schutzwirkung der Beschichtungen im Sandrieseltest. Im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung gelang es, das Beschichtungsverfahren auf spray-coating umzustellen. Das Beschichtungssol wurde sowohl auf kalte, als auch auf ca. 80 °C warme Substrate aufgebracht. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei Erreichen einer Schichtdicke von ca. 25 μ m eine ausreichende Schutzwirkung auch bei Sprühapplikation erreicht werden kann. Durch den, ohne Beeinträchtigung der Schutzwirkung, geglückten Einbau von zusätzlichen Faktoren wie Farbe oder UV-Schutz konnte eine zusätzliche Aufwertung der Beschichtung erzielt werden. In einem zweiten Praxisversuch konnte das optimierte Solsystem auch beim spray-coating auf warme Flaschen erneut seine Überlegenheit gegenüber der herkömmlichen Kaltendvergütung unter Beweis stellen. Fallen bei der Kaltendvergütung vom Typ II fast alle Probenspezies unter die Ausschlussgrenze von 16 bar, kann eine nur 7 μ m dicke Schicht der entwickelten Beschichtung alle Flaschen einer Probenserie sicher vor den Schädigungen einer 2-minütigen nassen Liniensimulation schützen. Durch den hohen Siliziumanteil und den sehr geringen Kohlenstoffanteil (40 Gew%) der Beschichtung erscheint den Projektpartnern ein Recycling der beschichteten Flaschen unkritisch. Legt man die Chemikalienkosten für Kleingebinde zugrunde, beträgt der Materialpreis der Beschichtung ca. 0,15 DM pro Flasche. Bei größeren Gebinden kann dies erfahrungsgemäß auf ca. 0,01 - 0,02 DM reduziert werden.

Damit kann festgestellt werden, dass das Forschungsziel in allen Punkten erreicht wurde.

Die Forschungsarbeiten wurden mit der freundlichen Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen (AiF), Köln (AiF-Nr. 11685N), und der Hüttentechnischen Vereinigung

der Deutschen Glasindustrie (HVG), Frankfurt/M. durchgeführt. Finanziert wurde das Projekt mit Mitteln des Bundesministers für Wirtschaft, Bonn. Wir danken allen genannten Institutionen.

1	EINLEITUNG	3
2	STAND DER TECHNIK	5
3	ZIELSTELLUNG UND LÖSUNGSANSATZ	9
3.1	Sol-Gel Hartschicht als Kratzfestbeschichtung	9
3.2	Hartelastische NANOMER [®] Beschichtung als Pufferschicht	11
4	EXPERIMENTELLER TEIL	14
4.1	Verwendete Glassubstrate	14
4.2	Substratreinigung	14
4.3	Chemikalien	14
4.4	Synthese der Beschichtungssole	16
4.4.1	Herstellung des Solsystems GPTS mit SiO ₂ Füllpartikeln	17
4.4.2	Herstellung des Solsystems GPTS / APTES	17
4.5	Beschichtungsverfahren	18
4.5.1	Tauchbeschichtung	18
4.5.2	Sprühbeschichtung	18
4.6	Schichtverdichtung	18
4.7	Bestimmung der Schichtdicke	19
4.8	Schädigung der beschichteten Substrate	19
4.8.1	Sandrieseln	19
4.8.2	Liniensimulation	20
4.9	Auslagerung in definierter Klimaumgebung	20
4.10	Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften	20
4.10.1	Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls	20
4.10.2	Bruchfestigkeitsuntersuchungen durch Doppelringbiegeversuch	20
4.10.3	Berstdruckuntersuchung	21
4.10.4	Statistische Auswertung nach Weibull	22
4.11	Charakterisierung der Bindungseigenschaften	24
5	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	26
5.1	Ermittlung der Ausgangsbruchfestigkeit	26

5.2	Schädigung der Substrate durch Sandrieseln	26
5.3	System GPTS mit SiO ₂ Füllpartikel	27
5.4	System GPTS mit SiO ₂ Füllpartikel und ECMECC	28
5.5	System GPTS / APTES	29
5.6	ESA modifiziertes System GPTS / APTES	31
5.7	1. Praxisversuch	36
5.8	Übertragung der erzielten Ergebnisse auf Floatglasscheiben von 4 mm Dicke und auf Borofloatglasscheiben von 2 mm Dicke	44
5.9	Modifizierung des GAM Sols hinsichtlich des Abgleitwinkels	46
5.10	Sprühversuche	50
5.11	Einbau einer zusätzlichen Funktion	52
5.12	2. Praxisversuch	53
5.13	Bewitterungsversuche	56
5.14	Recyclingverhalten	58
5.15	Kosten der Beschichtung	58
6	ZUSAMMENFASSUNG	60
7	LITERATURVERZEICHNIS	65

1 EINLEITUNG

Die Herstellung von Glas ist immer mit defekterzeugenden Vorgängen verbunden, die in Verbindung mit Spannungen zur Ausbildung von Mikrorissen in der Glasoberfläche führen. Derartige Oberflächendefekte sind dafür verantwortlich, dass die praktische Festigkeit von Glas um Größenordnungen geringer als die theoretische Festigkeit ist [1] und die Festigkeit wird somit maßgeblich von der Güte der Glasoberfläche bestimmt. Durch mechanische Einwirkung (hier insbesondere der Transport von Hohlglasprodukten auf einer Linie) zusätzlich hervorgerufene Defekte wie Kratzer oder Risse bewirken eine weitere Erniedrigung der Festigkeit. Bei unterkritischer Zugbelastung setzen sich die Risse ins Glas fort und können zum Bruch des Glases führen [2]. Neben der mechanisch und thermisch aufgebrachten Spannung spielen Umgebungsfeuchte, Zusammensetzung des Glases und chemische Umgebung eine Rolle [3-5]. Ein rapider Festigkeitsabbau wird bei mechanischer Belastung in Verbindung mit hoher Umgebungsfeuchte durch das Auftreten von Spannungsrissskorrosionsprozessen an den Rissspitzen beobachtet [5].

Eine Festigkeitserhöhung des Glases kann erwartet werden, wenn es gelingt, die in der Glasoberfläche vorliegenden Defekte zu heilen [6] oder die Ausbreitung ins Glasinnere zu verhindern. Die einmal vorhandene Festigkeit kann aufrechterhalten werden, wenn die Neubildung von Oberflächendefekten oder der Zutritt von Komponenten an die Rissspitzen ausgeschlossen werden kann, die Spannungsrissskorrosionsprozesse fördern [7-9]. Wie Untersuchungen gezeigt haben, ist es prinzipiell möglich, durch Sol-Gel-Beschichtungen eine Rissfüllung zumindest teilweise zu erzielen, durch die die Rissgeometrie verändert und somit die an den Rissspitzen wirksam werdenden Spannungen minimiert werden [10-16]. Des Weiteren kann durch eine Rissfüllung der Zutritt von korrosionsfördernden Komponenten verhindert und eine Ausbreitung der Risse erschwert werden. Zusätzlich können durch derartige Beschichtungen Druckspannungen in der Glasoberfläche erzeugt werden, die einer Rissöffnung entgegenwirken und somit die Festigkeit der Gläser erhöhen [17, 18].

Wie bereits erwähnt, sind Oberflächenfehler im Glas verantwortlich für die geringe Festigkeit von Glaserzeugnissen. Untersuchungen von Ernsberger [19, 20] zeigen, dass in Floatglas ca. 50.000 Defektstellen pro cm^2 nachweisbar sind, welche u. a. durch mecha-

nische Belastungen hervorgerufen werden. Durch abrasive Kontakte (Stöße und Reibung) verursachte Oberflächenverletzungen während der Handhabung (Reinigung, Abfüllung, Verpackung, Transport) der Glaserzeugnisse nimmt die Festigkeit rapide auf einen Bruchteil der ursprünglichen Festigkeit ab [21]. Bei mechanischer Zugbelastung im unterkritischen Bereich, kommt es in Abhängigkeit von der Umgebungsfeuchte, der Glaszusammensetzung, der chemischen Umgebung und der Temperatur zu Spannungsrisskorrosionsprozessen, die schließlich zum Bruch des Glases führen. Dies ist theoretisch und experimentell auch unter Berücksichtigung der Mikrostruktur des Glases untersucht und bestätigt worden [22]. Besonders der Einfluss des Wassers auf Spannungsrisskorrosionsprozesse wurde eingehend untersucht und Wiederhorn [4] kam zu dem Schluss, dass die Rissausbreitung in Wasser um 3 Größenordnungen schneller verläuft als in wasserfreier Umgebung. Andererseits konnte Tomozawa [23] eine Festigkeitszunahme an geschädigten, hoch SiO_2 -haltigen Glasstäben bei belastungsfreier Lagerung in Wasser nachweisen, und er führte dies auf eine Verrundung der Rissspitzen zurück, die bereits 1962 von Charles und Hillig [10] theoretisch untersucht wurde. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass nur solche Moleküle Spannungsrisskorrosionsprozesse und damit eine Erniedrigung der Festigkeit fördern, die freie Elektronenpaare besitzen, als Protonendonator fungieren und deren Molekülgröße $< 0,5 \text{ nm}$ beträgt [4,11]. Ein weiterer Mechanismus, der die Festigkeit erniedrigt und der auch ohne mechanische Einwirkung abläuft, sind Ablagerungen aus der Atmosphäre wie z. B. Staubpartikel [24], die meist in Verbindung mit Feuchtigkeit zu Oberflächendefekten führen.

2 STAND DER TECHNIK

Zur Erhöhung der Festigkeit werden Verfahren beschrieben [10, 17, 21, 23, 25-29], durch die in der Glasoberfläche vorliegende Risse ausgefüllt oder überlagert werden oder die durch Aufbau von Druckspannungen einer Ausbreitung der Defekte ins Glasinnere entgegenwirken. Zum Aufbau von Druckspannungen in der Glasoberfläche zur Festigkeitserhöhung werden Ionenaustauschverfahren [25] beschrieben, die aber wegen der aufwendigen Prozessführung und der langen Prozesszeiten nur in Spezialfällen anwendbar sind.

Unter Verwendung von auf TEOS-basierenden Sol-Gel-Schichten wurde von Fabes [6, 26] mit Schichtdicken von 0,2 - 1 μm eine Verdopplung der Festigkeit erreicht und Madalena und Guglielmi [14] erzielten mit $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ -Schichten vergleichbare Ergebnisse. Schmidt [17] konnte durch Sol-Gel-Beschichtung von Floatgläsern eine Festigkeitserhöhung um das Vierfache der Ausgangsfestigkeit erzielen, wobei Systeme mit unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten verwendet wurden. Neuere Untersuchungen [30] zur Rissheilung mit molekularen oder oligomeren „Glasbestandteilen“ haben gezeigt, dass sowohl Rissausheilung als auch Defektgröße und -verteilung durch Sol-Gel-Schichten beeinflusst und sowohl die Biegebruchfestigkeit (σ_B) als auch der Weibull-Modulus (m) deutlich verbessert werden können.

Durch Beschichtung optischer Kieselglasfasern mit organischen Polymeren [7-9] konnte deren Festigkeit erhöht werden, was auf eine Unterbindung des Wasserzutritts an die Rissspitzen zurückgeführt wird. Auch durch Hydrophobierung der Glasoberfläche unter Verwendung von Silikonölen oder von kationischen Tensiden [22] kann ein Zutritt von Wasser kurzfristig unterbunden werden.

Zur Vermeidung von mechanischen Defekten sind verschiedene Verfahren entwickelt worden. Bei Hohlglas wird zum Erhalt der Festigkeit die Glasoberfläche durch die Kombination einer spraypyrolytisch [31] aufgetragenen anorganischen festigkeitserhöhenden und einer organischen festigkeitserhaltenden Schicht direkt nach der Herstellung des Glases vergütet [21, 27]. Im ersten Schritt, der sogenannten Heißendvergütung [21, 32, 33] werden SnCl_4 , TiCl_4 oder organische Sn- bzw. Ti-Verbindungen vor dem Kühllofen auf die 400 bis 500°C heißen Flaschen aufgesprüht, und es werden Sn-Oxid- bzw. Ti-Oxid-Schichten mit einer Schichtdicke von 2 bis 20 nm erhalten. Die Beschichtungen führen durch Verringerung der Rissausbreitung zu einer Erhöhung der Berstdruckfestigkeit um

ca. 30% und der Möglichkeit einer deutlichen Gewichtsreduktion. Durch Erhöhung der Schichtdicke auf 1 μm und Beschichtung bei Temperaturen zwischen 550 und 700°C [34] ist zusätzlich eine verbesserte Alkalistabilität solcher Beschichtungen zu erreichen. Gleichzeitig dienen die SnO_2 - bzw. TiO_2 -Schichten als Haftvermittler für die nachfolgende Kaltendvergütung [21, 32]. Die Beschichtung am kalten Ende erfolgt mit Wachsen bzw. organischen Polymeren bei Temperaturen von 80° bis 150°C und sie schützt die SnO_2 - bzw. TiO_2 -Schichten und erfüllt daneben eine festigkeitserhaltende und kratzfestigkeits-erhöhende Funktion [32]. In mehreren Arbeiten und Patenten werden organische Beschichtungen beschrieben, die zu einer deutlichen Erhöhung der Kratzfestigkeit führen.

Der Begriff der „Kratzfestigkeit“ wird häufig zur Beschreibung einer Schichteigenschaft verwendet, die sich auf deren Resistenz unter bestimmter mechanischer Belastung bezieht. Die Arten der Belastung sind jedoch vielfältig. Die Begriffsdefinition ist uneinheitlich, da „Kratzfestigkeit“ keine genormte Bezeichnung ist [35, 36]. Übereinstimmend wird der Begriff „Kratzfestigkeit“ als Maß für die Abriebbeständigkeit gegenüber einem abrasiven Medium wie beispielsweise Korund gebraucht. Maßgebende Größen für die Kratzfestigkeit einer Beschichtung sind somit allgemein deren Härte, die elastischen bzw. viskosen Eigenschaften und die Gleiteigenschaften. Die entsprechenden Meßmethoden, wie die Bestimmung des Gleitwertes, Scratch-Tests, die Bestimmung der Universalhärte, Taber-Abrader-Belastungen in Verbindung mit Streulichtmessungen oder mit der Ermittlung des Gewichtsverlustes und Sandriesel-Tests sind gängige Meßmethoden zur Quantifizierung der „Kratzfestigkeit“. Die Frage jedoch, welche Meßmethode die praxisrelevantesten Ergebnisse liefert, muss im Einzelfall entschieden werden, da sowohl extrem harte als auch rein elastische Materialien theoretisch hohe Kratzfestigkeit aufweisen.

Mit Rücksicht auf die genannten, die Kratzfestigkeit bestimmenden Parameter existieren verschiedene Untersuchungen zur Herstellung von kratzfesten Beschichtungen auf unterschiedlichsten Substratmaterialien [37-41]. Auf Glaserzeugnissen wird durch Polyethylenbeschichtungen [21, 42] auf zuvor mit SnO_2 oder TiO_2 -beschichteten Flaschen eine Verdopplung der Abriebbeständigkeit und eine Verringerung der Gleitreibung erreicht. Ebenfalls zur erhöhten Kratzfestigkeit führen Ethylen-Methacrylsäure-Copolymerbeschichtungen [28], die im Unterschied zu reinen Polyethylenbeschichtungen auch nach Autoklavieren (1 h, 120°C) bzw. auch nach Alkalibehandlung ihre Schutzwirkung beibehalten. Polyurethane werden in [43, 44] als festigkeitserhaltende Polymere beschrieben. Die Beschichtungen ermöglichen eine Gewichtsreduktion bei Behälterglas um 8 % bei verbesserter Berstinnendruckfestigkeit und sind beständig gegen Wasser und Alkaliangriff. Ebenfalls durch ein Polyurethan, das auf eine zuvor aufgebrauchte

gummiartige, styrenbasierende elastische Beschichtung aufgetragen wird [45], werden alkalibeständige, festigkeitserhaltende Schichten erzeugt, die eine Gewichtsreduktion von 40% und eine Zyklenzahl dieser leichtgewichtigen Flaschen erlaubt, die der konventioneller dickwandiger Mehrwegflaschen gleichkommt. Auch Epoxidharzbeschichtungen werden als Schutzschichten vor abrasiver Schädigung verwendet, wobei eine Gewichtsreduktion bei 1 l Flaschen um 20% erzielt wurde [21]. Eine um das Vierfache verbesserte Kratzfestigkeit wird durch Bedampfen von Glasoberflächen mit Ölsäure [21, 46] bei ca. 140°C erreicht.

Organische Polymerbeschichtungen ohne vorherige Heißendbeschichtung werden u. a. von Wagner und Mitarbeitern [47] beschrieben. Eine direkte Ankopplung organischer Polymere, insbesondere hochmolekularer Polyole, an silikatische Oberflächen wird durch Verwendung stark alkalischer Reaktionsmedien erreicht und es bilden sich klare, hochalkalibeständige, verschleißfeste harte Schichten mit erhöhter Mikrohärtigkeit und im Vergleich zu SnO₂-Polyethylenschichten verbesserter Kratzfestigkeit bei einer Schichtdicke von 0,3 µm. Augustsson [48] beschreibt ein Verfahren, bei dem die Doppelbeschichtung von Glasflaschen mit einer elastischen Polystyren- und einer harten Polyurethanschicht zu einer erhöhten Kratzfestigkeit bei Schichtdicken von 100 µm führt. Die durch Tauchen und Rotieren aufgebraute alkalibeständige Doppelschicht bietet einen UV-Schutz und verringert die Splitterbildung beim Bruch des Glases. Industriell weit verbreitet sind mittels Sprühprozess aufgetragene sogenannte Kaltendvergütungen (Wachse, Fettsäuren, Fettsäureester, teilweise auch polysiloxanhaltig) die neben einer Verbesserung der Gleitreibung auch einen wirksamen Schutz der Glasoberfläche darstellen. [49-52]

In [53] wird die Beschichtung mit thermisch oder UV-härtbaren Acrylatschichten mit Ammoniumstearat als Adhäsionsverbesserer beschrieben, deren Schlagfestigkeit um 30% gegenüber mit Polyethylen beschichteten Flaschen erhöht ist und die ebenfalls hohe Kratzfestigkeiten und Abriebbeständigkeiten aufweisen sollen. Das erläuterte Beschichtungsverfahren (Spray-coating) erlaubt die Beschichtung von 500 Flaschen pro Minute. Mit modifizierten Silanen (Amino-, Epoxid- oder Stearylsilane) als Haftvermittler [54] werden Polyethylenschichten erhalten, die bei Schichtdicken von 100 µm erhöhte Kratzfestigkeit aufweisen und die Gleitreibung verbessern. Zu einer Verdopplung der Festigkeit kommen McCarthy et al. [29] durch Aufbringen einer 100 µm dicken Polyurethanschicht, die mit 6 - 9 % SiC verstärkt ist. Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wird auf die Überbrückung der in der Glasoberfläche vorliegenden Risse durch die kompositierte Polymerschicht zurückgeführt.

Alle beschriebenen Verfahren zur Festigkeitserhöhung und zum Festigkeitserhalt von Gläsern erfüllen die gestellten Anforderungen wie Schutz des Glases vor mechanischer Schädigung, Wasser- und Alkalibeständigkeit nur teilweise. Ionenaustauschprozesse sind wegen der oben genannten Nachteile für einen großtechnischen Einsatz wenig geeignet und die Sol-Gel-Beschichtungen bieten nur unzureichenden Schutz vor mechanischer Schädigung. Der Einsatz organischer Polymerschichten ist in vielen Fällen für eine breite Anwendung immer noch problematisch, wenn hohe mechanische Belastungen, hohe chemische Belastungen, hohe Feuchte oder Kombinationen dieser Parameter auftreten. Die Probleme können in der unzureichenden Haftung auf der Glasoberfläche begründet sein, da die Anbindung von Polymeren auf Glasoberflächen unter Feuchtigkeitseinfluss beeinträchtigt wird. Dies rührt daher, dass Polymere die Diffusion von H_2O an die Glasoberfläche nicht ausschließen können und der Ionenaustauschprozess (H^+ gegen R^+), der zum Abbau der Glasstruktur und zum Verlust an Haftung führt, auch bei Anwesenheit von Haftvermittlern nicht verhindert, sondern nur verzögert werden kann. Zudem sind beim Recycling der organisch beschichteten Glaserzeugnisse aufwendige Abtrenn- und Zerkleinerungsverfahren notwendig. So werden z. B. die Scherben bis auf eine Partikelgröße zermahlen, die der Dicke der Polymerbeschichtung entspricht ($50 \mu m$) [55] und die Polymerpartikel werden durch Rütteln abgetrennt. Durch Polymerbeschichtungen sind zwar eindeutig Fortschritte erzielt, eine grundsätzliche Lösung der Problematik ist jedoch noch nicht erzielt worden.

3 ZIELSTELLUNG UND LÖSUNGSANSATZ

Das allgemeine Ziel dieses Forschungsvorhabens war es, grundlegende Eigenschaftsprofile für Schichtsysteme auf Glasoberflächen (sowohl Hohl- als auch Flachglas) zur Verbesserung und zum Erhalt der Bruchfestigkeit zu entwickeln. Für die Hohlglasanwendung wurden die Stabilitätsanforderungen für 1 l-Softdrinkflaschen (Einwegflaschen) präzisiert. Die entwickelten Systeme sollten zur Herstellung spezieller Beschichtungen genutzt werden und der prinzipiellen Nachweis ihrer Realisierbarkeit geführt werden. Dies sollte auch und insbesondere vor dem Hintergrund einer prinzipiellen technologischen Machbarkeit erfolgen. Die zu entwickelnden Beschichtungssysteme sollten die Glasoberfläche vor Beschädigungen, die festigkeitsemiedrigende Wirkung haben, weitgehend schützen.

In bezug auf mechanistische Fragen zur Festigkeit bzw. zur Festigkeitserhaltung baut das geplante Vorhaben auf den Ergebnissen des laufenden AiF-Vorhabens Nr. 10561N mit dem Titel „Untersuchungen zur Festigkeit von Glas: Verhalten und Heilen von Mikrorissen unter gezielten chemischen, atmosphärischen und mechanischen Bedingungen“ [56] auf. Bereits dort hat es sich schon gezeigt, dass mit Molekülen, von denen angenommen werden kann, dass sie bis zur Rissspitze vordringen und dort eine Art „Glasstruktur“ aufbauen können, nicht nur die Festigkeit maßgeblich erhöht werden kann, sondern, was fast noch wichtiger ist, der Weibul-Modulus bis um den Faktor 7 gegenüber unbeschichtetem Flachglas erhöht werden kann. Diese Grundlagen sollen für die Herstellung und Anwendung neuer Schichtmodelle systematisch herangezogen werden.

Prinzipiell erschienen dazu zwei unterschiedliche Lösungswege denkbar.

3.1 Sol-Gel Hartschicht als Kratzfestbeschichtung

Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung von Kratzfestbeschichtungen unter Verwendung des Sol-Gel-Verfahrens beschäftigen sich mit deren Einsatz für verschiedene Substratmaterialien wie Glas, Kunststoff, Metall und wurden auch für lackierte Oberflächen entwickelt [57-61]. Aufgrund der bereits beschriebenen Vielfalt an Belastungsmechanismen ist die Frage der Kratzfestigkeit dieser Beschichtungsmaterialien im Vergleich zu Glasoberflächen nicht pauschal zu beantworten. Während Glas nach Taber-Abrader-

Belastung geringere Streulichtanteile liefert als alle organisch-anorganischen- und alle Polymerbeschichtungen, zeigen diese im allgemeinen bessere Ritzhärten. So liegt die mit einer Diamantnadel bestimmte Ritzhärte von Alkalisilikatglas unter 1 g und von Kunststoff (z. B. PMMA) wenige g, wähen mit organisch-anorganischen Schichten auf Glas mehr als 30 g erreicht werden können [62].

Die Verbesserung der Oberflächeneigenschaften im Sinne einer Erhöhung der Gebrauchskratzfestigkeit wurde durch Nanomer[®]-Beschichtungen von Kunststoff erreicht. Das am INM entwickelte Nanomer[®]-Konzept beruht auf der Kombination von organisch-anorganischen Sol-Gel-Matrizes mit grenzflächenmodifizierten nanoskaligen Füllstoffpartikeln, durch die die mechanischen, optischen und chemischen Werkstoffeigenschaften nahezu unabhängig voneinander in weiten Bereichen eingestellt werden können. Die entsprechenden, hart elastischen Beschichtungen sind subjektiv (Optik, Berührungsempfinden) von einer Glasoberfläche fast nicht zu unterscheiden. Im Vergleich zu anorganischen Beschichtungen können Interferenzeffekte vermieden werden, da Schichtdicken oberhalb eines Mikrometers erreicht werden können. Zudem ist der Brechungsindex n_d der Beschichtungen bei unveränderter Schichtqualität und Eigenfarbe im Bereich zwischen 1,48 und 1,59 einstellbar [63, 64] und kann somit an verschiedene Substratmaterialien adaptiert werden. Ein weiterer Vorteil der Beschichtungen liegt in der im Vergleich zu anorganischen Materialien relativ niedrigen Verdichtungstemperatur, die im allgemeinen unterhalb von 200 °C liegt bzw. in der Möglichkeit zur lichtinduzierten Härtung.

Dieses Nanomer-Konzept kann prinzipiell auf Glassubstrate übertragen und angewendet werden, wie in orientierenden Untersuchungen zur Beschichtung von Flaschen nachgewiesen wurde [61]. Durch Auftrag einer 10 µm dicken, transparent farblosen Beschichtung auf Basis von γ -Glycidyloxypropyltrimethoxysilan (GPTS) und nanoskaligem Böhmit konnte der Berstinnendruck von Flaschen von 18 bar auf 30 bar erhöht werden. Weiterführende Untersuchungen zur Alkaliresistenz der Beschichtungen, einer unabdingbaren Eigenschaft für Einsätze in der Kreislaufwirtschaft, ergaben, dass durch Zusatz eines Aminosilans die Resistenz der Beschichtung gegenüber 2 %-iger Natronlauge bei 85°C durch eine verbesserte Haftung der Schicht mehr als verdoppelt und dem Anforderungsprofil angepasst werden konnte. Inwiefern die aufgetragenen Beschichtungen festigkeitserhaltende Funktion besitzen, wurde in dieser Studie nicht näher untersucht. Dennoch stellte dieses Material einen aussichtsreichen Ausgangspunkt zur Durchführung des Vorhabens dar.

Untersuchungen zur Ritzhärte von Glas ergaben, dass diese unter Verwendung von thermisch verdichteten GPTS-Beschichtungen von 1 g auf 2 g erhöht werden. Dieser Wert konnte durch Zusatz eines cycloaliphatischen Bisepoxids bei Schichtdicken um 15 µm auf 15 g gesteigert werden. Die thermische Verdichtung der Beschichtungen erfolgte jeweils unter Einsatz eines organischen Amins als Starter bei 100 °C. Der Übergang zur Nanomer[®]-Beschichtung erlaubte durch Zusatz von nanoskaligem SiO₂ bei Schichtdicken um 25 µm eine weitere Verbesserung dieses hohen Ausgangswertes auf bis zu 34 g [62].

3.2 Hartelastische Nanomer[®] Beschichtung als Pufferschicht

Als Modellsysteme sind anorganisch-organische Nanokompositmaterialien denkbar, da diese angesichts ihrer elastomechanischen Eigenschaften von spröde bis elastisch eingestellt werden können, durch ihren anorganischen Anteil eine gute Haftung an Glasoberflächen ermöglichen, UV- und thermisch härtbar sind, bei Recycling keine Probleme erwarten lassen, durch ihren Anteil an keramischen Nanoteilchen sehr abriebfest gemacht, mit rissheilenden Komponenten ausgestattet [17,61, 30] und relativ einfach mit weiteren Funktionen kombiniert werden können. Dies bezieht sich z.B. auf den Einbau von farbgebenden organischen Molekülen und von UV- Absorbern.

Während der Herstellung, der Befüllung und im Falle von Mehrwegflaschen während der Reinigung werden die Glasoberflächen von Hohlglasprodukten durch den Transport auf Laufbändern mechanisch beansprucht. Durch Glas-Glas-Kontakt in produktionstechnischen Anlagen kann der Verschleiß der Glasoberfläche neben dem Einfluss der Reibung Glas auf Glas durch beispielsweise Staubpartikel, die sich in der Glas-Glas-Kontaktfläche befinden können, verstärkt werden. Es erscheint daher sinnvoll, diese festigkeitsschädigenden Einflüsse durch Auftrag einer geeigneten Sol-Gel-Beschichtung zu minimieren.

Bei ruhender Lagerung von Glasprodukten unter Normalatmosphäre kann die Umgebungsfeuchte zur Glaskorrosion führen. Die Kombination von Umgebungsfeuchte und mechanischer Belastung kann zudem zu einem beschleunigten Festigkeitsabbau, der sogenannten Spannungsrisskorrosion führen. Dieser Angriff von Wasser bzw. Wasserdampf kann durch eine Sol-Gel-Permeationsspererschicht vermieden werden.

Im Gebrauch können Glasprodukte mit harten und/oder spitzen Gegenständen in Kontakt kommen, die eine Beschädigung der Glasoberfläche und damit einen Festigkeitsverlust bewirken. Eine extreme oder wiederholte mechanische Beanspruchung kann damit zur Zerstörung des Glasproduktes führen, die infolge der Splitterbildung mitunter eine Gefahr darstellt. Diese Zerstörung ist besonders dann problematisch, wenn visuell für den Laien unbeschädigte Glasprodukte in Folge einer vorangegangenen Beschädigung zeitlich verzögert zu Bruch gehen. Zur Vermeidung dieses Glasbruchs erscheint der Auftrag einer Sol-Gel-Beschichtung sinnvoll, welche die darunter liegende Glasoberfläche vor mechanischer Beschädigung schützt und somit die Ausgangsfestigkeit erhält.

Die Entwicklung festigkeitserhaltender Beschichtungen muss selbstverständlich von Bestimmungen dieser Festigkeit in Abhängigkeit von entsprechenden praxisnahen Belastungen (z.B. Sandriesel-Belastung, Auslagerung in Luftatmosphäre definierter Feuchte, Scheuertests Glas auf Glas) des Glaserzeugnisses begleitet werden. Dazu wurden Untersuchungsmethoden verwendet, die der Ermittlung der jeweilige Praxistauglichkeit verschiedener Glassubstrate angepasst werden können. Im Falle von Flachglasprodukten erscheint beispielsweise die Bestimmung der Festigkeit im Rahmen von Doppelringmessungen sinnvoll, bei Hohlglasprodukten sollte der Berstinnendruck bestimmt werden.

Sich daran anschließenden Untersuchungen mußten sich mit der Einsetzbarkeit der Beschichtungsmaterialien in der Kreislaufwirtschaft beschäftigen. Es wurde erwähnt, dass hohe Polymeranteile Probleme beim Wiedereinschmelzen von Glaserzeugnissen verursachen, weshalb sie im Vorfeld derzeit noch abgetrennt werden müssen. Im Rahmen dieser Studie sollte versucht werden, den Gehalt an organischen Komponenten in der Schicht und die Schichtdicke dahingehend anzupassen, dass ein Recycling ohne vorherige Abtrennung des Schichtmaterials möglich ist. Die erfahrungsgemäss maximal möglichen Obergrenzen an organischen Komponenten sollten in enger Zusammenarbeit mit der projektbegleitenden Arbeitsgruppe festgelegt bzw. abgestimmt werden.

An den am geeignetsten erscheinenden Beschichtungsmaterialien sollten orientierende Untersuchungen zum Einbau weiterer Funktionalitäten durchgeführt werden. Geplant war ein Einbau von organischen UV-Absorbern, die einerseits die Beschichtung selbst vor der Degradation schützen sollen, zum anderen aber auch einen Beitrag zum Produktschutz leisten können. Der Zusatz von UV-Absorbern ist eine gängige Methode zum Schutz von Polymerbeschichtungen vor beschleunigter Alterung [65]. Je nach Wahl des Absorbermaterials liegen der Schutzfunktion unterschiedliche Mechanismen zugrunde, die allge-

mein darauf beruhen, die UV-Strahlung durch konkurrierende Absorption zu eliminieren und möglichst schnell und vollständig in Form von Wärme oder Strahlung abzugeben. Wichtige Vertreter sind beispielsweise Penztriazole und Benzophenone, die sich durch breite, über die Wahl der Substituenten einstellbare Absorptionskanten auszeichnen und deren Funktion auf intramolekularen Protonenübergängen (Tautomerie) beruht. An dieser Stelle bot sich insbesondere der Einsatz von Radikalscavengern mit Silananteil an, da bei diesen die Möglichkeit zur Anbindung an die Sol-Gel-Matrix besteht.

Optional sollte der Einbau organischer Farbstoffe an ausgewählten Beispielen (z. B. 3 Grundfarben) grundlegend untersucht werden, da hier künftiges Potential für flexibel zu realisierende dekorative Effekte gesehen wird.

Ein weiterer wichtiger Punkt im Hinblick auf die Entwicklung festigkeitserhöhender und -erhaltender Beschichtungen ist der Einfluss des Auftragsverfahrens und der Vor- und der Nachbehandlung auf die Schichteigenschaften. Dazu sollten die beschriebenen Untersuchungen zum Einfluss der mechanischen, thermischen und der chemischen Belastung der Beschichtung auf die Glasfestigkeit in Abhängigkeit des Beschichtungsverfahrens (Tauch- oder Sprühbeschichtung) durchgeführt werden. Es sollten möglichst Beschichtungsverfahren entwickelt werden, die in bestehende Anlagen integriert oder ohne hohen finanziellen Aufwand von möglichen industriellen Anwendern verwirklicht werden können.

Nach abgeschlossener Materialentwicklung sollte sich im nächsten Projektschritt eine Technologieentwicklung anschließen, deren Ziel die Erarbeitung kostengünstiger, einfach anwendbarer Verfahren (z. B. über Tauch- oder Sprühbeschichtung) zur Applikation von Beschichtungen im Pilotmaßstab ist, die einen umfassenden Festigkeitserhalt garantieren.

4 EXPERIMENTELLER TEIL

4.1 Verwendete Glassubstrate

Für die Versuche wurden von der projektbegleitenden Arbeitsgruppe folgende Gläser zur Verfügung gestellt

100 x 100 x 2 mm	Floatglas	Fa. Pilkington Flachglas
100 x 100 x 4 mm	Floatglas	Fa. Pilkington Flachglas
100 x 100 x 2 mm	Borofloatglas	Fa. Schott Mainz
1 l Softdrinkflaschen		Fa. Oberlandglas

4.2 Substratreinigung

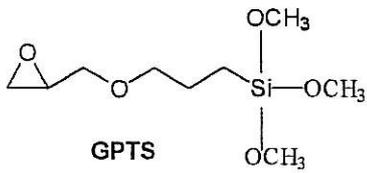
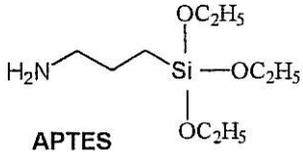
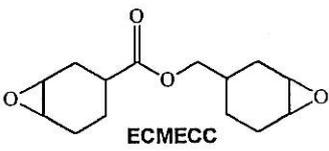
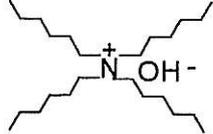
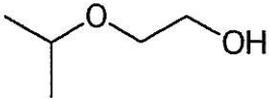
Für alle Versuche mit Flachglassubstraten wurden die Gläser von Hand mit einem handelsüblichen Geschirrspülmittel vorgereinigt und abschließend mit VE-Wasser nachgespült. Eine Untersuchung von jeweils 2 x 50 ungereinigter und so gereinigter Floatglas-scheiben zeigte keine relevanten Unterschiede in der Bruchfestigkeit.

Für die Sprühversuche an der Flachsprühanlage wurden die Scheiben mit einer Substanzspülmaschine (Miele Professional IR 6001) gereinigt. Dabei wurden die Substrate erst alkalisch vorgereinigt und anschließend 30 min mit deionisiertem Wasser nachgespült.

Für die Tauchbeschichtung der ersten Charge Softdrinkflaschen (Handlingversuche) war eine Vorreinigung der Substrate nicht notwendig. Bei den Handlingversuchen zur Sprühbeschichtung wurde eine zweite Charge Flaschen verwendet, die mit i-PrOH vorgereinigt werden musste.

4.3 Chemikalien

In Tabelle 1 sind die zur Synthese der Beschichtungssole benutzten Edukte aufgelistet.

Name	Strukturformel	Lieferfirma	Abkürzung
3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilan	 <p>GPTS</p>	Hüls	GPTS
Aminopropyltriethoxysilan	 <p>APTES</p>	Hüls	APTES
3,4 Epoxycyclohexancarbonsäure-(3,4)-epoxycyclohexylmethylester	 <p>ECMECC</p>	Ciba	ECMECC ARALDIT CY 179
Essigsäureanhydrid	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	Fluka	ESA
Kieselzol, 30 % Massenanteile SiO_2 in Wasser	$(\text{SiO}_2)_x$	Bayer	Kieselzol 300 / 30
Kieselzol, 30,5 % Massenanteile in Isopropanol	$(\text{SiO}_2)_x$	Nissan	IPA-ST
Tetrahexylammoniumhydroxid 40 Gew. % in H_2O		Fluka	THAH
2-Isopropoxy-ethanol		Fluka	IPE

Zirkon, bzw, Titan -isopropylat	$ \begin{array}{c} \text{OCH(CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH(CH}_3)_2\text{O} - \text{Zr / Ti} - \text{OCH(CH}_3)_2 \\ \\ \text{OCH(CH}_3)_2 \end{array} $	Fluka	Zr-iPrOH bzw. Ti-iPrOH
Aluminium-sec.-butylat	$\text{Al(C}_3\text{H}_7\text{OH)}_3$	Aldrich	Al-sec-But
Additive	Mittel zur Verbesserung der Oberflächeneigenschaften	BYK-Chemie	Byk-306 BYK 310 BYK 341 BYK 359
Methanol	MeOH		
Ethanol	EtOH		
Isopropanol	i-PrOH		
Butanol	ButOH		
Farben	Rot	Ciba-Geigy	Filester Filamid
	Grün	Hoechst	Hostatint-Grün
	Blau	Ciba-Geigy	Blau 10336
	Blau	Hoechst	Hostaperm Blau B2G
UV-Schutz			TINUVIN

Tabelle 1: Auflistung der benutzten Chemikalien

4.4 Synthese der Beschichtungssole

Zur Herstellung der benutzten Sole ist eine Vorhydrolyse der eingesetzten Edukte notwendig.

GPTS: Zu 354 g GPTS gibt man 40,5 g Wasser und lässt 24 h am Rückfluss kochen. Das erhaltene Produkt wird über einen 1 µm Filter mittels Druckfiltration abfiltriert und ist länger als 9 Monate haltbar.

APTES: Zu 388 g APTES gibt man 49 g Wasser und rührt bis die Lösung klar wird und lässt abkühlen. Das erhaltene Produkt ist länger als 6 Monate haltbar.

4.4.1 Herstellung des Solsystems GPTS mit SiO₂ Füllpartikeln [66, 67]

Das bei der Vorhydrolyse des GPTS entstehende Methanol wird am Rotationsverdampfer vollständig abgezogen. Zu 195 g Kieselol gibt man 468 mg Tetrahexylammoniumhydroxid (das entspricht 2,4 mg THAH pro g Kieselol) und lässt 30 min rühren. Die erhaltene Lösung wird unter starkem Rühren innerhalb 30 min zu 190 g des vorhydrolysierten GPTS zugetropft. Nach Entfernen des Lösungsmittels (Isopropanol) erhält man 253 g lagerfähiges Beschichtungssol.

Zur Beschichtung kann das Sol mit Lösungsmittel auf eine gewünschte Viskosität (→Schichtdicke) eingestellt werden. Bei Bedarf können Thermo- bzw. UV-Starter zugesetzt werden.

4.4.2 Herstellung des Solsystems GPTS / APTES [68]

185 g des GPTS Vorhydrolysates und 50 ml i-PrOH werden im Eisbad auf 5 °C abgekühlt. Unter Rühren im Eisbad werden dazu innerhalb 5 min 50 g APTES Vorhydrolysat zugegeben.

4.4.2.1 Herstellung des ESA modifizierten GPTS / APTES Sol [68]

185 g des GPTS Vorhydrolysates und 50 ml i-PrOH werden im Eisbad auf 5 °C abgekühlt. Unter Rühren im Eisbad werden dazu innerhalb 5 min 50 g APTES Vorhydrolysat zugegeben. Man erwärmt auf 20 °C und lässt weitere 20 min rühren. Man kühlt im Eisbad auf 20 ° ab und gibt schnell 4,7 ml Essigsäureanhydrid zu.

4.4.2.2 Herstellung des hinsichtlich seines Abgleitwinkel optimierten Sols [68]

In 50 ml i-PrOH werden 2,62 g Al-sec-Butylat vorsichtig und unter Vermeidung von Kontakt mit der Luftfeuchtigkeit gelöst und diese Mischung wird anstatt der üblichen Menge an i-PrOH zur Herstellung des Sols benutzt.

4.4.2.3 Herstellung der mit Zusatzfunktion (Farbe, UV-Schutz) modifizierten GPTS / APTES Sole [68]

Zu 185 g des GPTS Vorhydrolysats werden 50 ml i-PrOH, in dem 500 mg des Farbstoffes oder 2 g des UV-Schutzmittels gelöst sind, zugegeben. Die weitere Synthese verläuft wie oben beschrieben.

4.5 Beschichtungsverfahren

4.5.1 Tauchbeschichtung

Sowohl die Flachglassubstrate als auch die Softdrinkflaschen wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 5 mm/s und ohne Wartezeit beschichtet.

4.5.2 Sprühbeschichtung

Die Sprühbeschichtung wurde von Hand mit einer handelsüblichen Sprühpistole der Marke Sata (Modell Sata-Jet; Düse 14E) ausgeführt. Dabei wurden die Einstellparameter so gewählt, dass glatte, geschlossene Schichten entstanden.

Bei den Untersuchungen zur prinzipiellen Technologiefähigkeit wurden Flachglassubstrate auf einer Flachsprühanlage beschichtet. Auch an dieser Anlage wurden die Einstellparameter so gewählt, dass glatte, geschlossene Schichten entstanden. [69]

4.6 Schichtverdichtung

Die Beschichtungen wurden in einem Heraeus Labor - Trockenschrank bei Temperaturen von 100 °C bis 200 °C und Zeiten zwischen 5 - 180 min. verdichtet.

4.7 Bestimmung der Schichtdicke

Die erhaltenen Schichtdicken wurden mittels eines Profilometers (Fa. SAS Technologies, Auswerteprogramm Nanosurf 500) vermessen. Dabei wurde an 3 Stellen auf den Substraten die Beschichtung manuell entfernt und die erhaltenen Werte gemittelt.

4.8 Schädigung der beschichteten Substrate

4.8.1 Sandrieseln

Die Glasscheiben wurden in Anlehnung an DIN 52 348 mit Korund (Körnung P30, 0,5 kg sandgeriesel, wie es im Bild 1 dargestellt ist.

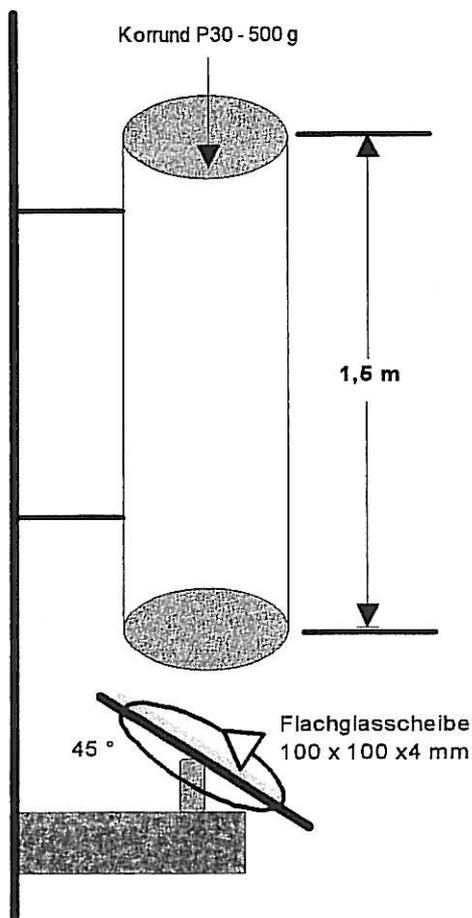


Bild: 1 Skizze der Sandrieselapparatur zur Schädigung beschichteter Substrate

4.8.2 Liniensimulation

Die in den Praxisversuchen 1 und 2 beschichteten Flaschen wurden bei der Fa. Oberlandglas in Neuburg a. d. Donau mittels eines Liniensimulators (Fa. AGR) geschädigt.

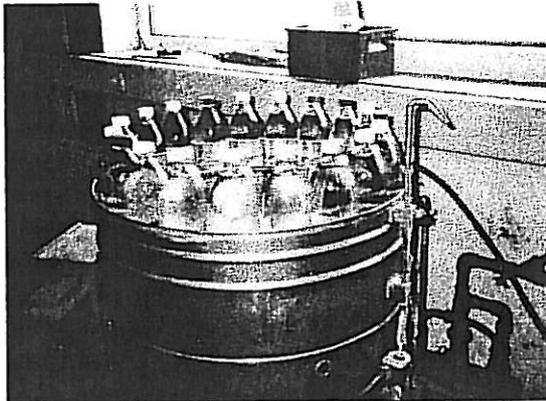


Bild: 2

Liniensimulator

(Fa. AGR)

QS – Labor

Fa. Oberlandglas

Neuburg a. d. Donau

Es wurden im ersten Praxisversuch Liniensimulationen von 5, 7 und 15 min trocken und 5 min nass und im zweiten Praxisversuch von 5 min trocken und 2, 5, 10, und 12 min nass durchgeführt. Pro Versuchsreihe wurden 19 Flaschen (Aufnahmekapazität des Liniensimulators) geschädigt und anschließend im Berstdruckprüfgerät getestet.

4.9 Auslagerung in definierter Klimaumgebung

Um den Einfluss einer Lagerung unter bestimmten Klimabedingungen simulieren zu können, wurden die Proben über 1, 2, 4, 8, 12 und 24 Stunden in einem Klimaschrank (Fa. Noske-Kaeser; Modell CPC 100) bei definierter Umgebung (70 °C und 85 % rel. Feuchtigkeit) gelagert.

4.10 Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften

4.10.1 Bestimmung der Härte und des Elastizitätsmoduls

Zur Bestimmung der Härte und des E-Moduls der Schichten wurde ein Universalhärtemessgerät (Marke Fischerscope Modell HLU 100) verwendet.

4.10.2 Bruchfestigkeitsuntersuchungen durch Doppelringbiegeversuch

Für die Biegebruchuntersuchungen wurden die von der projektbegleitenden Gruppe Flachglassubstrate mit einer Kantenlänge von 100 mm und einer Dicke von 2 mm zur

Verfügung gestellt. In Anlehnung an DIN 52 292 (sie schreibt eine Mindestdicke von 4 mm vor) wurde an diesen Proben die Bruchfestigkeit ermittelt. Da sich im Verlauf der Untersuchungen zeigte, dass die erzielten Bruchfestigkeiten außerhalb des linearen Bereiches der DIN 52 292 lagen, wurden dem INM neue Substrate mit einer Kantenlänge von ebenfalls 100 mm aber mit einer Dicke von 4 mm zur Verfügung gestellt. Die gemessenen Bruchfestigkeiten dieser Proben lagen innerhalb des linearen Bereiches der DIN. Beim Doppelringbiegeversuch bewirkt der Doppelring, dass ausschließlich ein kreisförmig begrenztes Flächenstück und nicht die Berandung der maximalen Spannung unterliegt. Somit werden Randfehler ausgeschlossen und nur die Biegebruchfestigkeit der Glasoberfläche bestimmt. Während des Versuches wird die Kraft mit konstanter Geschwindigkeit (7,7 N/s) bis zum Bruch der Probe gesteigert. Die Biegebruchfestigkeit σ einer Probe ist dabei die Zugspannung, die zum Bruch führt. Sie ist nach DIN 52 292 aus der Höchstkraft F und der Probendicke s wie folgt zu bestimmen:

$$\sigma = 3 \cdot \frac{(1+\mu)}{2 \cdot \pi} \cdot \left[\ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{(1-\mu)}{(1+\mu)} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2r_3^2} \right] \cdot \frac{F}{s^2} \quad \text{Gleichung 1}$$

wobei: μ :	Poisson Zahl, ($\mu = 0,22$)	r_3 :	Probenradius
r_1 :	Radius des oberen Lastringes	F :	maximale Kraft
r_2 :	Radius des unteren Lastringes	s :	Probendicke

Zur Ermittlung der Bruchfestigkeit einer Probenserie wurde die Bruchfestigkeit von 15 bis 30 auswertbaren Proben bestimmt. Zur Auswertung wurden dabei nur die Versuche herangezogen, bei denen die Bruchquelle innerhalb des oberen Lastringes liegt.

4.10.3 Berstdruckuntersuchung

Die in den Praxisversuchen 1 und 2 beschichteten Flaschen wurden mit einem Ramp Pressure Tester (Fa. AGR) direkt im QS-Labor der FA. Oberland Glas in Neuburg a. d. Donau getestet.

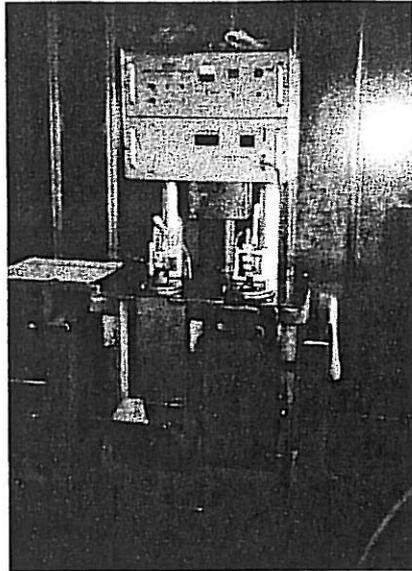


Bild: 3

Ramp Pressure Tester

(FA. AGR)

QS - Labor

Fa. Oberland Glas Neuburg
a. d. Donau

Pro Versuchsreihe wurden mindestens 2 Serien mit 19 Flaschen geprüft und ausgewertet.

4.10.4 Statistische Auswertung nach Weibull

Zur Auswertung der Festigkeitsmessungen wurde die Weibull-Statistik [70] verwendet. Mit dem Doppelringversuch wurden an N Proben die Bruchfestigkeit σ_i ($i = 1, \dots, N$) bestimmt. Dem i-ten Wert der nach der Größe der Bruchfestigkeit geordneten Stichprobe wurde der Rang i und die relative Bruchwahrscheinlichkeit

$$h_i = (i - 0,5) / N$$

Gleichung 2

wobei: i: Probennummer bzw. Rang

N: Gesamtprobenzahl

zugeordnet.

Trägt man diese relative Bruchwahrscheinlichkeit gegen die jeweilige Bruchfestigkeit σ_i auf, so erhält man einen Kurvenverlauf (Sigmoide) wie er als Beispiel in Bild dargestellt ist.

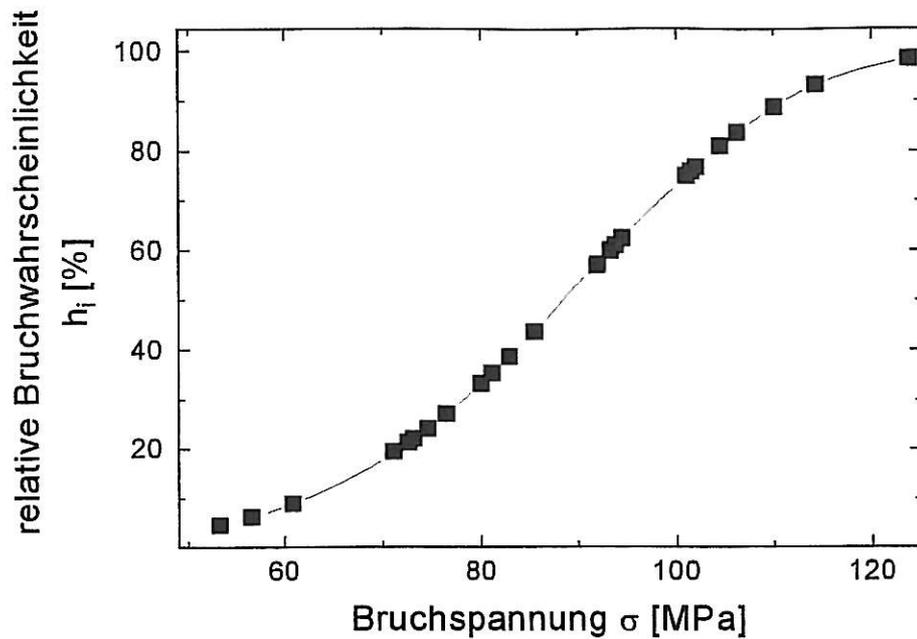


Bild 4: Darstellung der relativen Bruchwahrscheinlichkeit, aufgetragen gegen die dazugehörige Bruchfestigkeit.

Dieser Kurvenverlauf kann durch eine zweiparametrische Weibullverteilung der Form, wie sie in Gleichung angegeben ist, beschrieben werden.

In Bild 5 ist beispielhaft gezeigt, wie durch doppeltes Logarithmieren die Parameter m und σ_0 ermittelt werden können.

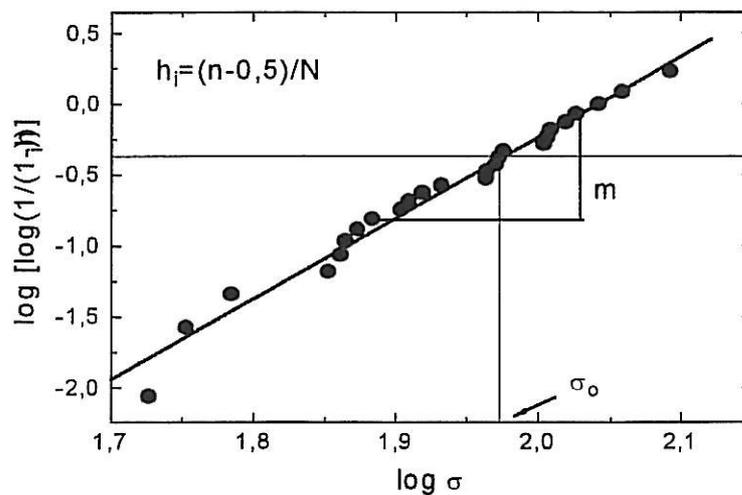


Bild 5: Durch Doppel-Logarithmieren erhaltene graphische Darstellung von Bild zur Ermittlung der Weibullparameter σ_0 und m .

Zur Bestimmung der Parameter m und σ_0 der Weibullverteilung wurde nicht die graphische, sondern die Maximum-Likelihood-Methode verwendet. Um einen Vertrauensbereich der σ_0 -Werte anzugeben, wurde ein Vertrauensniveau von 90 % angenommen, d. h., bei einer Wiederholung des Versuch liegen 90 % der neu ermittelten Bruchfestigkeiten in diesem Intervall. Der Parameter m gibt die Verteilung der Fehlerdimensionen an, die zum Bruch führen. Bei Serien mit kleinem m ($2 \leq m \leq 7$) muß in der Praxis mit vielen Proben gerechnet werden, die weit unterhalb der ermittelten Spannung σ_0 ausfallen. Bild 6 zeigt beispielhaft ein Ergebnis für zwei Probenserien mit derselben Bruchspannung σ_0 , aber unterschiedlichem Parameter m .

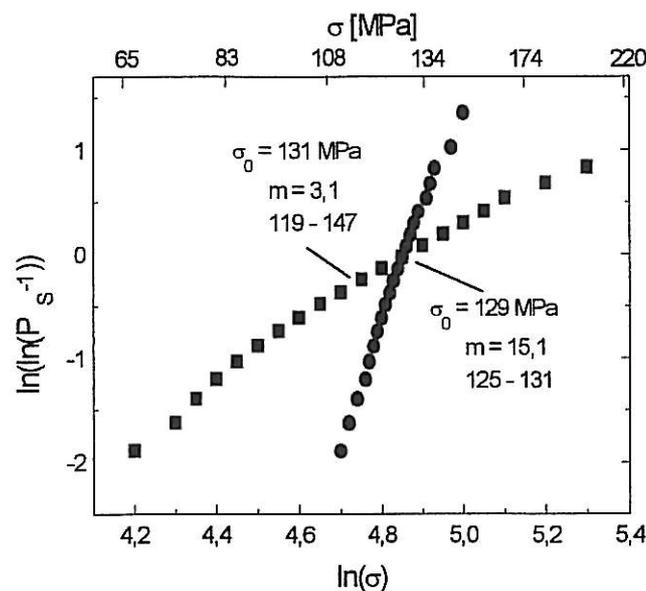


Bild 6: Weibull-Auftrag der Bruchfestigkeiten zweier Messserien mit gleichem σ_0 und unterschiedlichem Parameter m .

Obwohl beide Serien nahezu die gleiche Bruchspannung (130 MPa) σ_0 zeigen, die für die Praxis eventuell ausreichend wäre, muss bei der schwarz dargestellten Probenserie mit einem Versagen einzelner Proben bei vergleichsweise niedrigen Lasten gerechnet werden. In diesem Sinne ist der Weibullparameter m ein Maß für die Zuverlässigkeit der Glasproben.

4.11 Charakterisierung der Bindungseigenschaften

Um die Bindungseigenschaften des GPTS / APTES Solystems bestimmen zu können, wurden Festkörper NMR Untersuchungen (^{13}C und ^{29}Si) durchgeführt. Dazu wurde ein

NMR Gerät der Fa. Bruker Modell MSL 200 verwendet, dessen Magnetfeldstärke 4,7 Tesla beträgt.

5 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Nach einigen Voruntersuchungen an Flachglassubstraten die von einem Glasgroßhändler mit unterschiedlichen Bezugsquellen geliefert wurden, entschied die projektbegleitende Arbeitsgruppe, aus Gründen besserer Reproduzierbarkeit der Ergebnisse, für die Untersuchungen eine Charge Floatgläser (Fa. Pilkington Flachglas; 6000 Stück; 100 x 100 x 2 mm) zur Verfügung zu stellen.

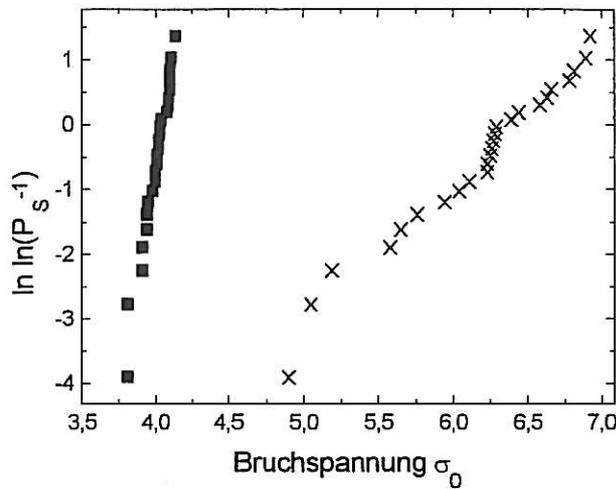
5.1 Ermittlung der Ausgangsbruchfestigkeit

An den gelieferten Substraten wurden an je 5 Reihen zu 25 Proben die Ausgangsbruchfestigkeit ermittelt. Im Hinblick auf eine spätere Anwendung in der Hohlglasindustrie wurde, wie auch bei den Messungen von beschichteten und geschädigten Scheiben, nur die Luftseite der Scheiben betrachtet. Die ermittelte Bruchfestigkeit lag mit 628 MPa (566-698 MPa, bei einem m-Wert von 3,4) weit über dem erwarteten Wert und nicht mehr im linearen Gültigkeitsbereich nach DIN 52292. Der gefundene hohe Wert für die Ausgangsbruchfestigkeit lässt auf eine relativ unbeschädigte Oberfläche schließen, der relativ niedrige m-Wert deutet jedoch auf eine breite Verteilung von Defektdimensionen hin, die zum Bruch der Gläser führen können. Trotz des Verlassens des linearen Gültigkeitsbereichs nach DIN 59 292 sollte nach übereinstimmender Meinung der Projektpartner jedoch erste Versuche an diesen Scheiben durchgeführt werden und nach Entwicklung eines geeigneten Schichtsystems die erhaltenen Ergebnisse an Substraten mit 4 mm Dicke verifiziert werden. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der Hohlglasindustrie empfahl die projektbegleitende Arbeitsgruppe, auf eine Uniformierung der Substrate durch definierte Vorschädigung zu verzichten.

5.2 Schädigung der Substrate durch Sandrieseln

Um die Wirksamkeit einer festigkeitserhaltenden Beschichtung bestimmen zu können, müssen die beschichteten Substrate einer definierten Schädigung zugeführt werden. In einer dieser Studie vorgeschalteten Arbeit [56] wurde die Schädigung durch Sandrieseln eingehend untersucht und diese Art der Schädigung in Absprache mit der projektbegleitenden Arbeitsgruppe als Modell für praxisrelevante Beschädigungen ausgewählt. Die

nachfolgend beschriebenen Untersuchungen zum Festigkeitserhalt wurden daher an mit 500 g Korund (Körnung P30) geschädigten Glassubstraten durchgeführt.



Unbeschichtet:

$\sigma_0 = 628 \text{ MPa}$
 (566-689 MPa)
 $m = 3,4$

Unbeschichtet und
 geschädigt

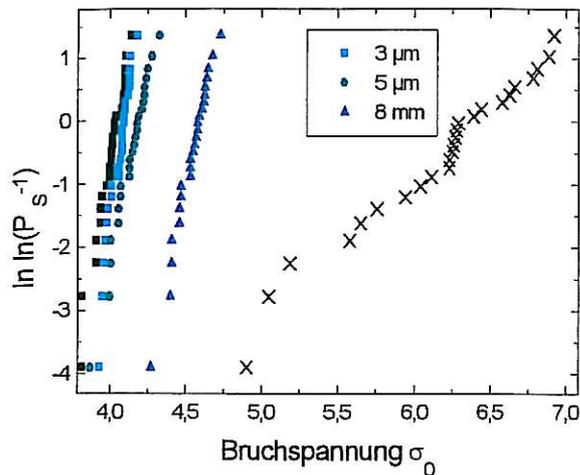
$\sigma_0 = 57 \text{ MPa}$
 (56-58 MPa)
 $m = 14,6$

Bild 7: Bruchfestigkeit von Floatglas (2 mm) im Anliefer- und im geschädigten Zustand

Bild 7 zeigt die Auswertung der gefundenen Bruchfestigkeiten mittels Weibull für Gläser im Anlieferzustand und nach Schädigung mit 500 g Korund. Nach Schädigung der Substrate wurde für 5 x 25 Proben eine Bruchfestigkeit von nur noch 57 MPa (56-58 MPa, bei einem m-Wert von 14,6) gefunden. Aufgrund des engen Vertrauensbereiches für σ_0 und des hohen m-Wertes lässt sich schließen, dass nach der Schädigung bei allen Scheiben eine vergleichbare Fehlerdimension zum Bruch führt und dass die Streuung der für den Bruch verantwortlichen Fehlerdimension auf einen engen Bereich reduziert wird.

5.3 System GPTS mit SiO₂ Füllpartikel

In einer ersten Versuchserie wurden die Substrate mit einer Beschichtung des GPTS/SiO₂ Systems (siehe auch Kapitel 4.1.4) versehen. Durch Zugabe von i-PrOH wurde die Viskosität des Soles verändert und die erhaltenen Schichtdicken von 3 über 5 zu 8 μm variiert. Schichtdicken über 8 μm konnten nicht rissfrei hergestellt werden. Bild 8 zeigt die Zusammenfassung der erhaltenen Bruchfestigkeiten.



X: $\sigma_0 = 628 \text{ MPa}$; $m = 3,4$
 ■: $\sigma_0 = 57 \text{ MPa}$; $m = 14,6$

GPTS + SiO₂-Füllpartikel:

1 μm : $\sigma_0 = 60 \text{ MPa}$
 (59-61 MPa); $m = 17,8$

3 μm : $\sigma_0 = 66 \text{ MPa}$
 (64-68 MPa); $m = 11,6$

5 μm : $\sigma_0 = 100 \text{ MPa}$
 (96-103 MPa); $m = 11,5$

Bild 8: Zusammenfassung der Ergebnisse mit dem System GPTS/SiO₂-Füllpartikel

Die erhaltenen Ergebnisse zeigen deutlich, dass die Beschichtung nicht in der Lage ist, einen wirksamen Schutz zu bieten. Bruchfestigkeiten von 60 bis 100 MPa und ähnlich hohe m-Werte wie bei den nicht beschichteten Proben lassen darauf schließen, dass durch die Schädigung mit Korund die Schutzschicht durchschlagen wird und fast ebenso viele Schäden auf das Substrat eingebracht werden, wie bei ungeschützten Scheiben. Die Überprüfung der Härte ergab einen Wert von $448 \pm 12 \text{ N / mm}^2$ und ein E-Modul von $19,5 \pm 0,5 \text{ GPa}$.

5.4 System GPTS mit SiO₂ Füllpartikel und ECMECC

Da mit dem getesteten System keine Schichtdicken über 8 μm realisierbar waren, sollte durch den Einbau einer zweidimensional vernetzenden Komponente versucht werden, eine größere Schichtdicke zu erreichen. Außerdem sollte durch den Einbau dieser Komponente die Härte bzw. das E-Modul so variiert werden, dass die Beschichtung besser in der Lage wäre, Schädigungen in der Schicht aufzufangen. So wurden in einer weiteren Versuchsreihe in das bestehende Solssystem ein zweifach vernetzendes Epoxid ECMECC in 15, 20 und 25 Mol% (bezogen auf GPTS) eingebaut. Auch mit diesen Beschichtungen waren keine Schichtdicken über 8 μm möglich und die erhaltenen Bruchfestigkeiten wichen nur geringfügig von den oben geschilderten ab. Eine Überprüfung der Härten und der E-Module der erzeugten Beschichtungen zeigte Werte von $448 - 280 \text{ N / mm}^2$ für die Härte und $19,5 - 11,4 \text{ GPa}$ für das E-Modul.

Bild 9 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

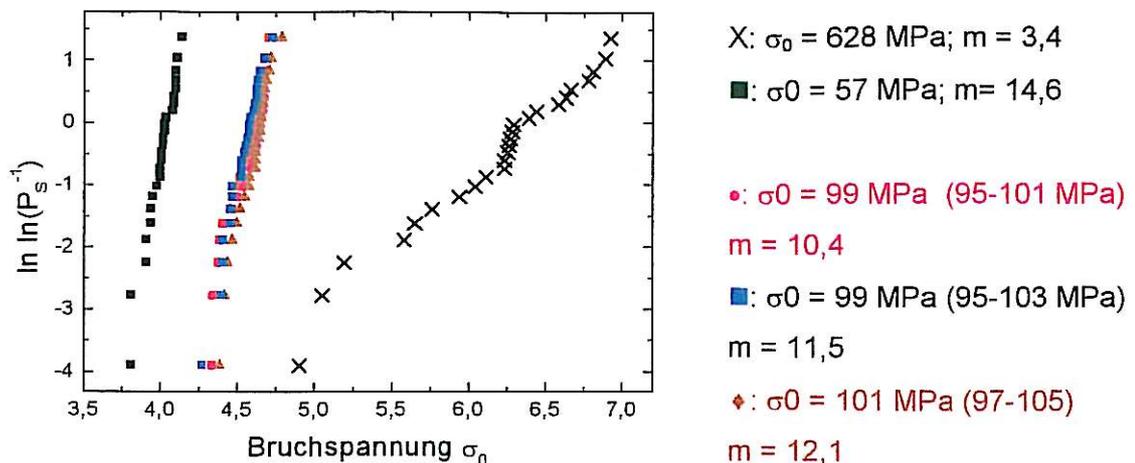
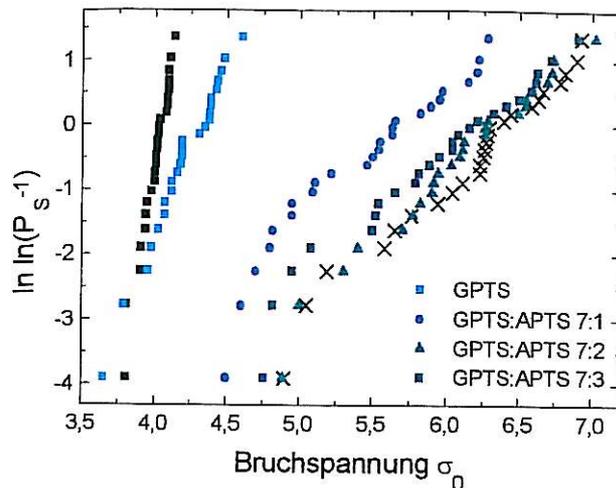


Bild 9: Zusammenfassung der Ergebnisse der Versuche mit dem System GPTS / SiO₂ / ECMECC

Wie aus Bild 9 deutlich hervorgeht, ist auch eine mit ECMECC modifizierte GPTS / SiO₂ Beschichtung nicht in der Lage eine Scheibe vor den Beschädigungen eines Sandrießels mit 500 g Korund zu schützen. Wie im ersten Fall lassen die gefundenen Bruchfestigkeiten und m-Werte darauf schließen, dass ein großer Teil der Schäden einfach durch die Beschichtung hindurch gehen bzw. sich ins Glas fortzupflanzen und die Glasoberfläche nicht mit einem solchen Beschichtungssystem nicht geschützt werden kann.

5.5 System GPTS / APTES

Nachdem mit GPTS / SiO₂ keine ausreichend dicken Schutzschichten hergestellt werden konnten, wurde das Beschichtungssystem auf die Komponenten GPTS / APTES umgestellt. In einer ersten Versuchsreihe wurden die Stoffmengenanteile GPTS zu APTES im Verhältnis 7:0; 7:1; 7:2 und 7:3 variiert. Als Lösungsmittel wurde Isopropoxyethanol (IPE) verwendet und die beschichteten Substrate wurden bei 100 °C für 30 min verdichtet. Die Auswertung der Bruchfestigkeiten zeigte eine deutliche Steigerung der erhaltenen Werte gegenüber dem System GPTS / SiO₂. Bild 10 zeigt die Zusammenstellung der erhaltenen Werte für die gemessenen Bruchfestigkeiten.



X: $\sigma_0 = 628 \text{ MPa}$; $m = 3,4$
 ■: $\sigma_0 = 57 \text{ MPa}$; $m = 14,6$

GPTS + APTS:

7 : 0: $\sigma_0 = 75 \text{ MPa}$
 (70-80 MPa); $m = 5,3$

7 : 1: $\sigma_0 = 304 \text{ MPa}$
 (261-354 MPa); $m = 2,2$

7 : 2: $\sigma_0 = 571 \text{ MPa}$
 (494-661 MPa); $m = 2,3$

7 : 3: $\sigma_0 = 502 \text{ MPa}$
 (425-594 MPa); $m = 2$

Bild 10: Zusammenfassung der Ergebnisse des Systems GPTS / APTES bei unterschiedlichen Stoffmengenanteilen

Wie Bild 10 deutlich zeigt, erreichen die gefundenen Bruchfestigkeiten nach Schädigung mit 571 MPa fast wieder den Anlieferungszustand. Dies und der relativ niedrige m-Wert lassen darauf schließen, dass es gelungen ist, alle Schäden in der Schicht aufzufangen, sodass nur schon im Glas vorhandene Schäden als Bruchquelle in Frage kommen. Die erzielten Ergebnisse, hier insbesondere die Beschichtungen mit den Stoffmengenanteilen von 7:2 und 7:3, lassen auf eine Eignung des Systems als festigkeitserhaltende Beschichtung für Flachglassubstrate gegen Schädigung mit 500 g Korund hoffen. Die Verteilung der einzelnen Probenspezies und auch die gefundenen m-Werte lassen den Schluss zu, dass, geschützt durch die Beschichtung, keine weiteren Fehler in die Glasoberfläche eingebracht werden konnten und die Defekte, die zum Bruch der Scheiben führen, die gleichen sind, die schon im unbeschichteten Substrat vorhanden waren. Aus diesem Grund wurde das System GPTS / APTES 7:2 weiter untersucht.

Ein Nachteil des entwickelten Beschichtungssystems besteht in der relativ kurzen Topfzeit von ca. 60 Minuten. Durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel konnte die Topfzeit auf 200 Minuten ausgedehnt werden, dies allerdings auf Kosten der erzielten Schichtdicken. Wurden bei dem ursprünglichen Ansatz mit 180 g GPTS und 44 g APTES 50 ml IPE verwendet, kamen in einer weiteren Versuchsreihe 75, 100, 125 und 150 ml Lösungsmittel zum Einsatz. Wie bereits erwähnt, wurde die gestiegene Topfzeit durch Einbußen in der Schichtdicke gewonnen, was eine negative Auswirkung auf die Schutzwirkung zur

Folge hatte. In Bild 11 sind die Zusammenhänge zwischen Topfzeit, Schichtdicke und Schutzwirkung zusammengestellt.

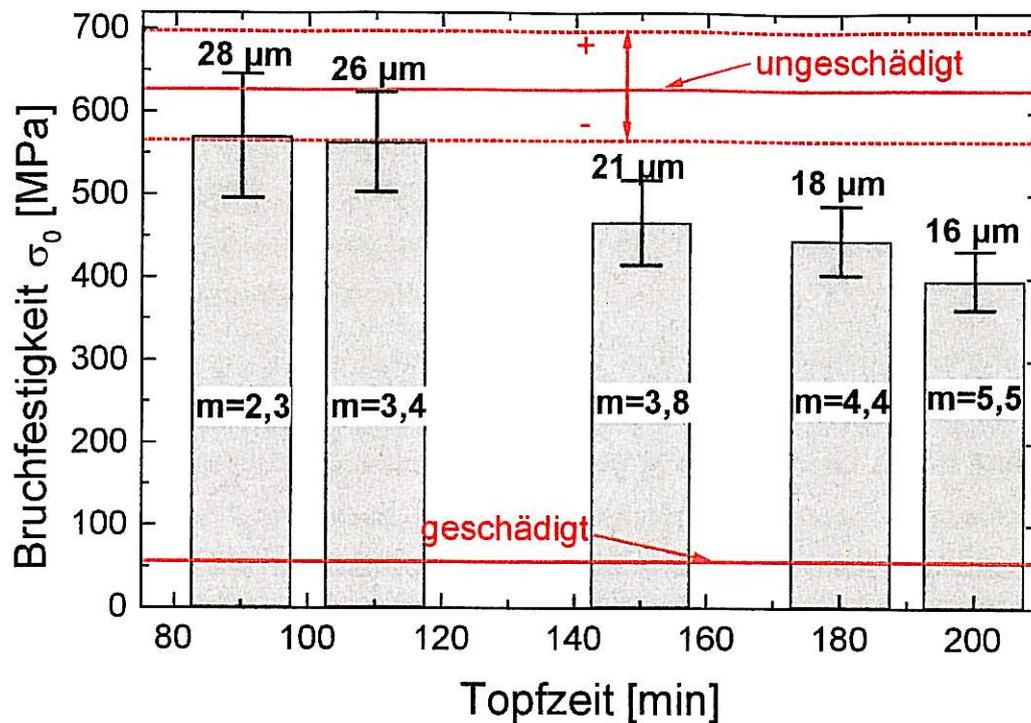


Bild 11: Zusammenstellung der Versuchsreihe zur Topfzeit, Zusammenhänge zwischen Topfzeit, Schichtdicke und Schutzwirkung gegen Sandrieselschädigung mit 500 g Sand

Wie man in Bild 11 erkennt, nehmen mit verlängerter Topfzeit (durch Zugabe von weiterem Lösungsmittel) die Schichtdicken deutlich ab. Bis zur Erhöhung auf 110 min Topfzeit ist keine signifikante Veränderung der Bruchfestigkeit zu verzeichnen. Bei einer weiteren Zugabe von Lösungsmittel kommt es zu einer starken Abnahme der Schichtdicke und proportional dazu zu einer starken Abnahme der Schutzwirkung. Eine aus Sicht der Schutzwirkung vertretbare Zugabe von Lösungsmittel führt zu einer Topfzeit von ca. 110 min und einer Schichtdicke von ca. 25 µm, die einen ausreichenden Schutz vor Schädigung mittels Sandrieseln mit 500 g Korund bietet.

5.6 ESA modifiziertes System GPTS / APTES

Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung des gefundenen Beschichtungssystems in der Industrie, war ein Upscaling der Ansatzgröße notwendig. Mit steigender Ansatzgröße ging ein Verminderung der Topfzeiten einher und ab Ansatzgrößen von 1000 ml war auch bei

Zugabe größerer Lösungsmittelmengen keine homogene Beschichtung von Substraten mehr möglich. Davon ausgehend, dass es im System GPTS / APTES sowohl zu einer Kondensation der anorganischen der anorganischen Komponenten als auch zu einer Reaktion der organischen Komponenten kommt, wurde nach einer Substanz gesucht, die beide Reaktionen verlangsamen evtl. sogar stoppen kann. Als aussichtsreichste Substanz wurde Essigsäureanhydrid angesehen, da es sowohl durch den Entzug von Wasser aus dem System und Veränderung des pH Wertes, Einfluss auf die anorganische Kondensation, als auch durch Reaktion mit der Aminogruppe des APTES Einfluss auf die Reaktion der organischen Komponente hat.

Um dies Vermutung zu verifizieren, wurde für eine weitere Versuchsreihe ein GPTS / APTES Ansatz mit verminderter Lösungsmittelzugabe hergestellt. Der Ansatz wurde geteilt und ein Teil mit Essigsäureanhydrid (9,45 g entsprechend einem Molverhältniss APTES / ESA von 2:1) versetzt. Während der Ansatz ohne Zusatz nach bereits 60 Minuten unbrauchbar war, konnten vom modifizierten Ansatz noch nach 240 Minuten auf Objektträgern intakte geschlossene Schichten gezogen werden. Bei einem weiteren Ansatz konnte durch Zusatz von 18,9 g ESA (Molverhältniss APTES / ESA von 1:1) die Topfzeit auf über 20 Stunden ausgedehnt werden. Damit war sicher gestellt, dass es sich bei ESA um eine Komponente handelt, die in der Lage ist, die Topfzeit des GPTS / APTES Systems auch bei größeren Ansätzen zu verlängern.

Um den Einfluss der Komponente ESA im Beschichtungssystem zu überprüfen, wurden in einer Versuchsreihe jeweils 25 Scheiben (Molverhältnisse ESA / APTES 1:1; 1:5; 1:10) beschichtet und anschließend bei 100 °C über 30 min getrocknet. Die beschichteten Scheiben wurden sandgeriesel und im anschließenden Doppelringbiegeversuch wurden die Biegebruchfestigkeiten ermittelt.

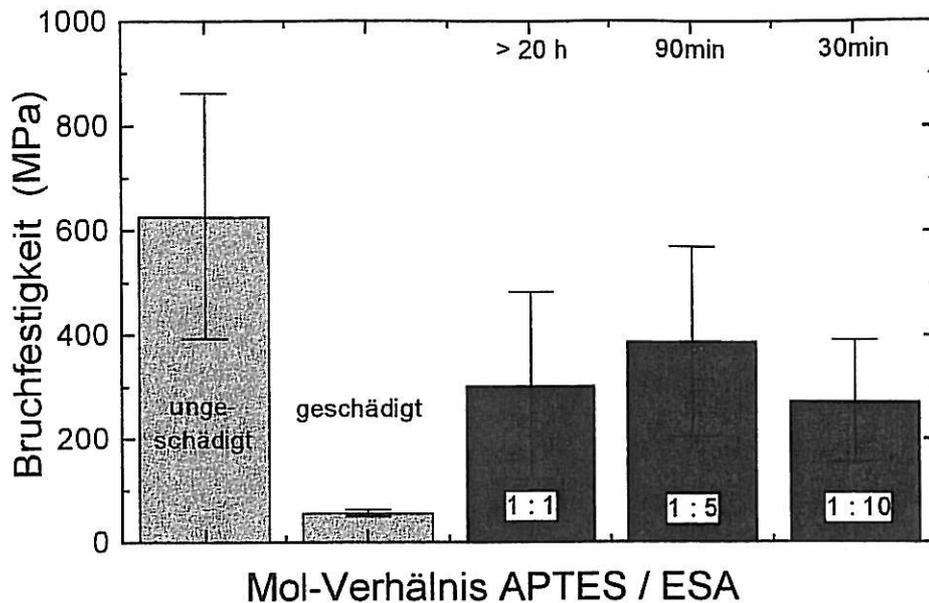


Bild 12: Zusammenstellung der Bruchfestigkeiten beschichteter Floatglasscheiben nach Sandrieselbelastung mit 500 g Sand in Abhängigkeit vom Mol-Verhältnis ESA / APTES (Synthese siehe 4.4.2)

Es ist ein deutlicher Einfluss von ESA auf das Beschichtungssystem zu erkennen. Eine Zugabe im Molverhältnis 1:1 (ESA / APTES) reicht aus, um die Topfzeit auf über 20 Stunden zu verlängern, führt jedoch zu einer starken Abnahme der Schutzwirkung der Schicht. Eine Zugabe im Molverhältnis 1:10 kann das System nicht lange genug stabilisieren und auch die erzielten Bruchfestigkeiten können keine befriedigende Werte erreichen. Eine Zugabe im Molverhältnis 5:1 stellt ein Optimum zwischen erreichbarer Topfzeit und erhaltenen Bruchfestigkeitswerten dar. Somit konnte die Topfzeit durch die Zugabe von Essigsäureanhydrid ohne einen Verlust an Wirkung auf 90 Minuten erhöht werden. Durch eine gezielte Veränderung der Reaktionsführung bei der Solsynthese (siehe auch Kapitel 4.4.2.1) konnte eine weitere Verlängerung der Topfzeit auf ca. 110 Minuten erreicht werden.

In Anbetracht einer möglichen industriellen Anwendung der Beschichtung wurde nach einem Optimum aus erzielter Bruchfestigkeit und Ausheizzeit und -temperatur gesucht. Die gewählte Temperatur sollte möglichst nicht über 120 °C liegen (Temperatur am Ende eines Abkühlofens in der Hohlglasindustrie), und die Ausheizzeit sollte möglichst kurz gehalten werden. Dabei sollte ein Minimum an aufgewendeter Energie zum Aushärten der Schicht mit einem Maximum an Schutzwirkung einher gehen. Zu diesem Zweck wur-

den in mehreren Versuchsreihen Substrate mit dem ESA modifizierten Sol (GAM) beschichtet und die Gläser bei verschiedenen Temperaturen und Zeiten ausgehärtet. Bild 13 zeigt die Zusammenstellung der erzielten Ergebnisse:

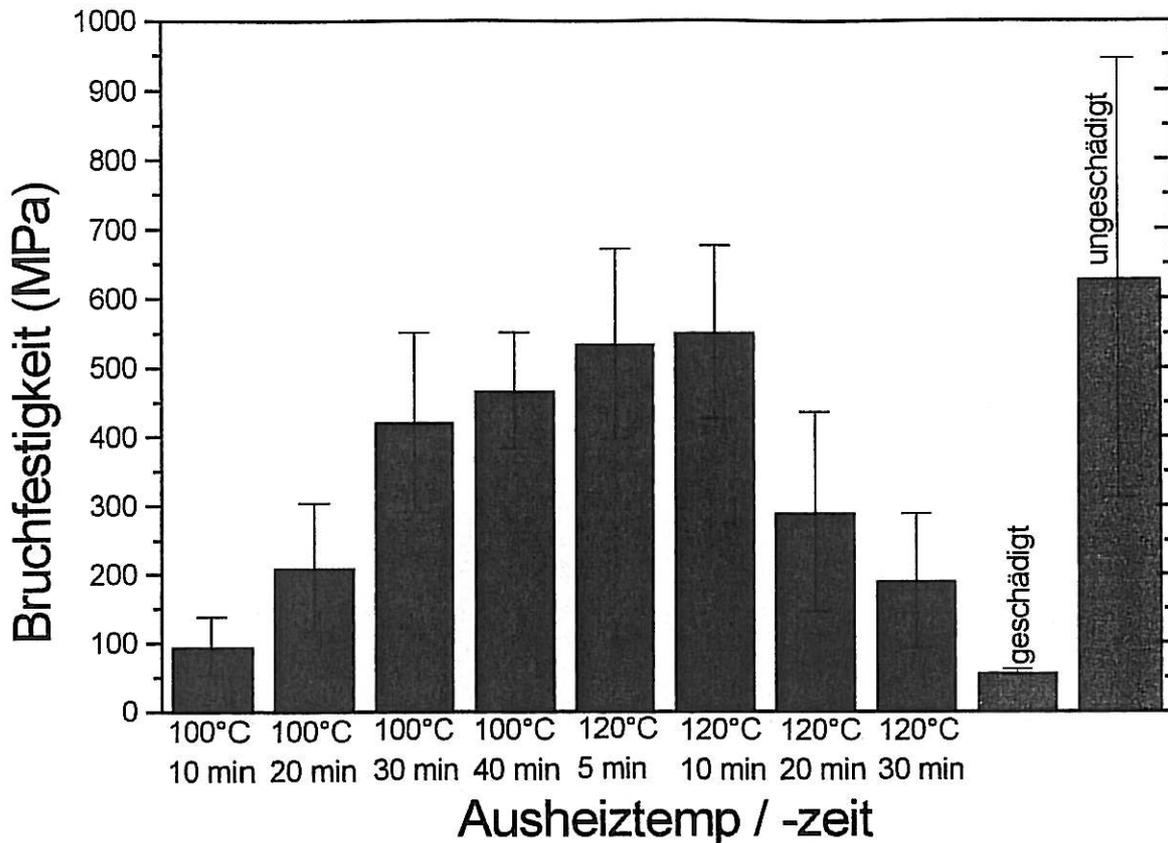


Bild 13: Bruchfestigkeiten nach Sandrieseln (analog Bild 10) in Abhängigkeit von der Ausheiztemperatur und Zeit der GAM-Schicht (Synthese siehe 4.4.2.1).

Wie man deutlich erkennen kann, erreicht das ESA modifizierte Beschichtungssystem bei einer Ausheiztemperatur von 120 °C und einer Ausheizzeit von 10 min seine maximale Schutzwirkung. Eine Ausheiztemperatur von nur 100 °C reicht nicht aus, um die Schicht genügend auszuhärten, es kommt nur zu einer unvollständigen Ausbildung der Schutzschicht, was auch makroskopisch, insbesondere bei kurzen Ausheizzeiten, zu erkennen war. Bei Ausheiztemperaturen von 120 °C wird schon nach einer Zeit von nur 5 min eine bessere Schutzwirkung als bei 100 °C / 40 min erreicht. Die Schutzwirkung hat bei 120 °C / 10 min ein Maximum erreicht, hier stellt sich vermutlich ein Optimum zwischen Härte und Elastizität der Schicht ein, die die maximale Schutzwirkung ermöglicht. Diese Schutzwirkung fällt bei längeren Ausheizzeiten sehr stark ab, dies lässt sich vermutlich damit erklären, dass die ehemals elastische Schicht vollkommen aushärtet und es bei Zeiten größer als 30 min sogar zu Ablösungserscheinungen vom Substrat kommt.

Nachdem die Synthese des Beschichtungssols optimiert war und durch die Wahl von Ausheizzeit und Temperatur ein Maximum an Schutzwirkung erreicht wurde, sollte gezeigt werden, dass die Qualität des Beschichtungssols über einen längeren Zeitraum hinweg konstant bleibt. Zu diesem Zweck wurde über einen Zeitraum von 90 Minuten alle 10 Minuten jeweils 20 Scheiben beschichtet und anschließend bei 120 °C für 10 min ausgeheizt. Bild 14 zeigt eine Zusammenfassung der erzielten Bruchfestigkeiten:

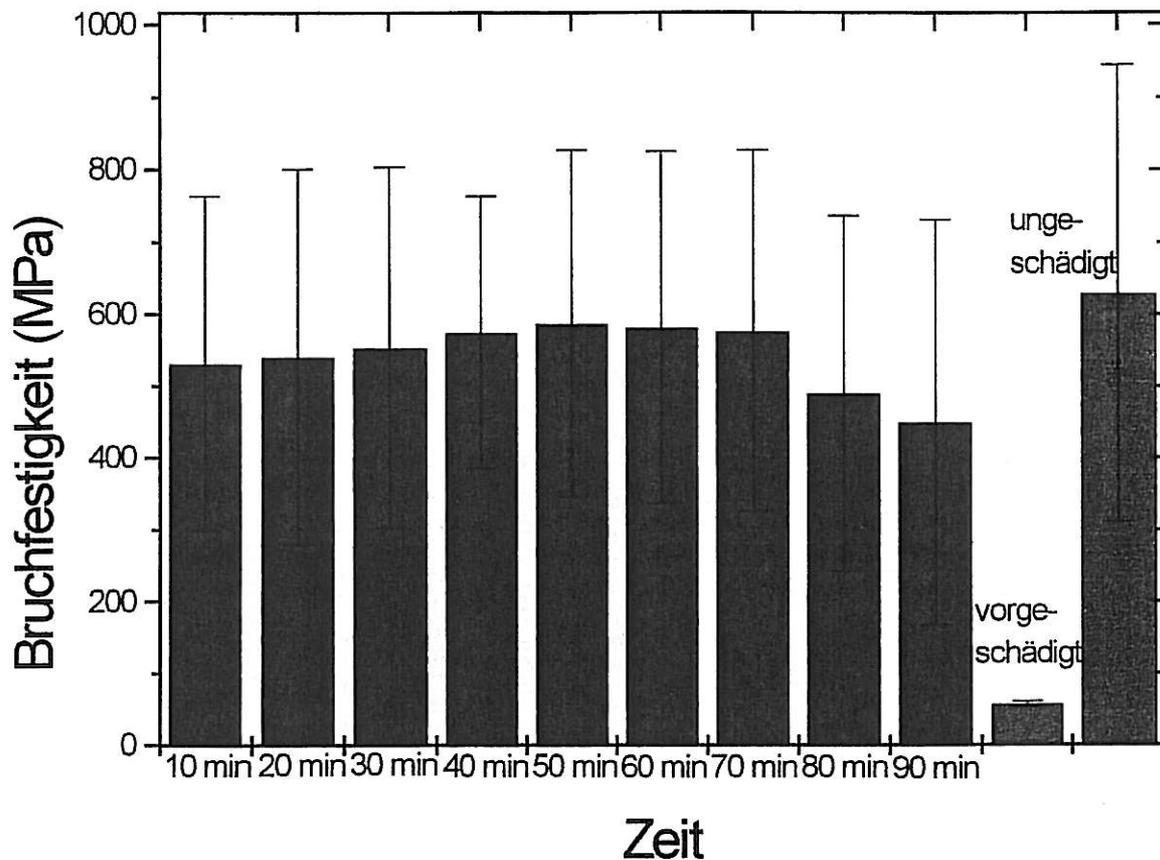


Bild 14: Bruchfestigkeit nach Sandrieseln (analog Bild 10) in Abhängigkeit der Topfzeit der GAM-Schicht (Synthese siehe 4.4.2.1)

Die Ergebnisse zeigen eine weitgehend gleichbleibende Schutzwirkung über den gesamten betrachteten Zeitraum von 90 Minuten. Ab 80 Minuten ist ein leichter Abfall der Bruchfestigkeiten zu verzeichnen, jedoch überlappen sich die Vertrauensbereiche aller Proben. Mit Sicherheit kann aber festgestellt werden, dass die Beschichtung über mehr als eine Stunde eine gleich hohe Schichtqualitäten liefert.

5.7 1. Praxisversuch

Nachdem das entwickelte Solsystem seine Eignung als festigkeitserhaltende Beschichtung auf Flachglas gezeigt hatte, sollte in einem Praxisversuch bei der Fa. Oberland Glas in Neuburg an der Donau der Einsatz des Systems auf 1 l Softdrinkflaschen erprobt werden. Nach umfangreiche Handlingversuchen am INM wurden in Neuburg in einer ersten Versuchsserie Flaschen mittels dip-coating beschichtet. Bild 15 zeigt ein Foto der dazu aufgebauten Apparatur.

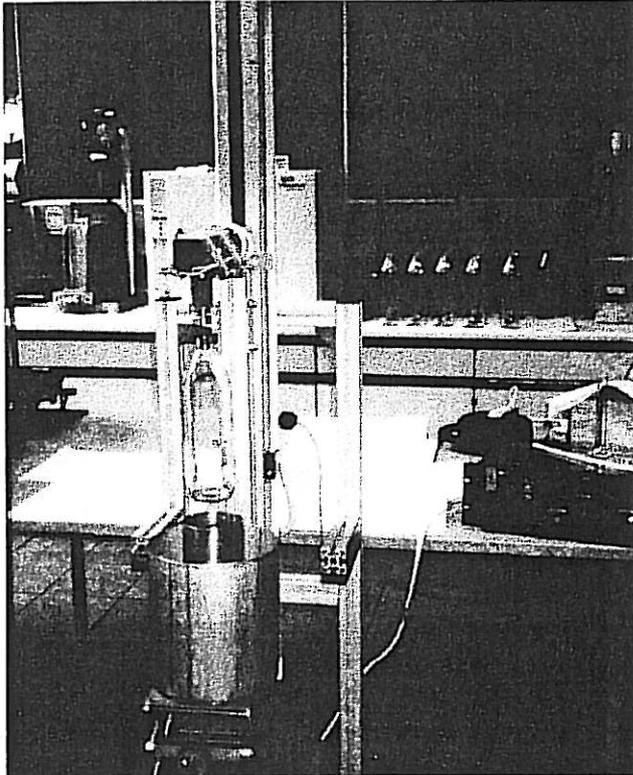


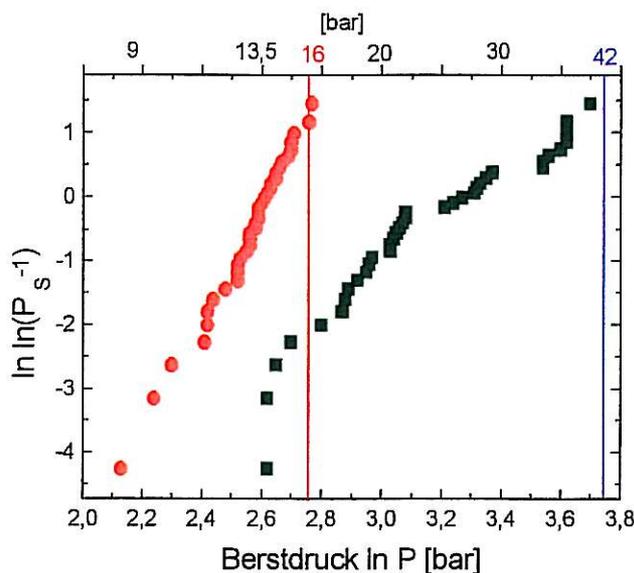
Bild 15:

Beim ersten Praxisversuch verwendete Tauchbeschichtungs - Apparatur

Pro Versuchsserie wurden 40 Flaschen einer Formnummer (Nummer 24) nach der Heiß- und vor der Kaltendvergütung vom Abkühlband entnommen und mit der modifizierten GPTS / APTES (GAM) Beschichtung versehen. Dabei wurden die von der Beschichtung von Flachglas gefundenen Parameter, wie Ziehgeschwindigkeit (5 mm/s) und Ausheizzeit (10 min) und -temperatur (120 °C) übernommen. Die beschichteten Flaschen wurden mit Hilfe eines Liniensimulators über 5, 7 und 15 min trocken und 5 min nass geschädigt. Danach wurde der Berstdruck der Flaschen mittels eines Ramp Pressure Testers getestet und die ermittelten Werte mit denen herkömmlich kaltendvergüteter Flaschen verglichen. Bei dem verwendeten Berstdruckprüfgerät können keine Berstdrücke über 42 bar

gemessen werden, da das Gerät bei diesem Grenzdruck aus Sicherheitsgründen abschaltet und die unter Druck stehende Flasche entlastet.

Die Mindestanforderung an den Berstdruck einer 1 l Softdrinkflasche liegt bei 16 bar, unterhalb dieser Grenze ist ein sicheres Handling beim Abfüller nicht mehr möglich. Die Hohlglashersteller sind bemüht, durch ihre Beschichtungen sicher zu stellen, dass keine Probe aus einem Probenquerschnitt diese Grenze unterschreitet. In Bild 16 sind die Ergebnisse der ermittelten Berstdrücke von heißendvergüteten unbehandelten und heißendvergüteten Flaschen mit anschließender 5 min trockener Liniensimulation zusammengestellt.



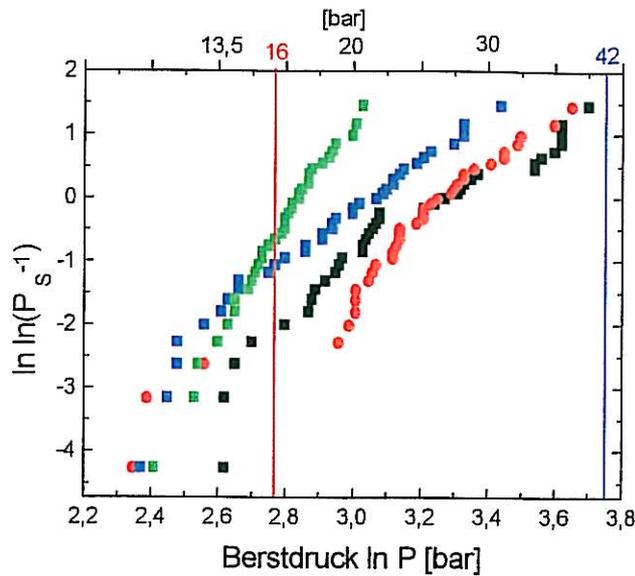
heißendvergütet:
 $\sigma_0 = 27 \text{ bar}$; (25-30 bar);
 $m = 3,5$

heißendvergütet, 5 min LS:
 $\sigma_0 = 14 \text{ bar}$ (13-15 bar);
 $m = 9,6$

Bild 16: Berstdruck von heißend vergüteten Flaschen ohne und mit 5 min trockener Liniensimulation (LS)

Die ermittelten Berstdrücke zeigen, dass nur durch eine Heißendvergütung ein sicheres Verhindern von Proben mit einem Berstdruck unterhalb 16 bar nicht erreicht werden kann. Werden die Flaschen mittels Liniensimulation geschädigt, liegt fast das gesamte Probenfeld im Bereich unterhalb der 16 bar Ausschlussgrenze. Dies erscheint plausibel, wenn man bedenkt, dass bei der Heißendvergütung mit einem Titan- oder Zinnsalz keine vollständig geschlossene Schicht gebildet wird, sondern inselförmige Strukturen entstehen, die als Primer für die Kaltendvergütung dienen. [71]

Werden die Flaschen nach der Kaltendvergütung (Typ II) entnommen zeigt sich nach trockener Liniensimulation von 5, 7 bzw. 15 ein anderes Bild.



heißendvergütet (he):
 $\sigma_0 = 27 \text{ bar}$; (25-30 bar);
 $m = 3,5$

he + Typ II 5 min:
 $\sigma_0 = 27 \text{ bar}$; (25-29 bar);
 $m = 4,5$

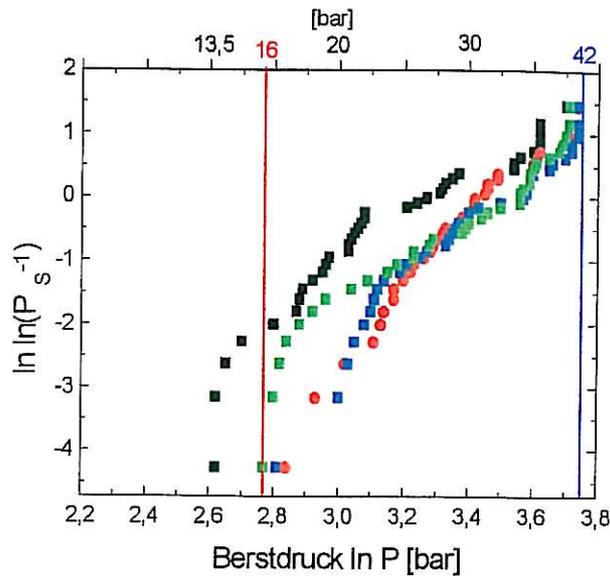
he + Typ II 7 min:
 $\sigma_0 = 21 \text{ bar}$; (19-23 bar);
 $m = 4,2$

he + Typ II 15 min:
 $\sigma_0 = 17 \text{ bar}$; (16-18 bar);
 $m = 8,4$

Bild 17: Berstdruck von heiß- und kaltend vergüteten Flaschen mit 5, 7 und 15 min trockener Liniensimulation

Bild 17 zeigt einen Vergleich der Berstdrücke von heiß- und kaltendvergüteten Flaschen nach 5, 7 und 15-minütiger trockener Liniensimulation. Wie man aus den Daten erkennt, ist die Kaltendvergütung in der Lage die Flaschen weitgehend vor der Schädigung mittels 5 min Liniensimulation zu schützen, lediglich 3 Spezies erfüllen die Anforderungen der Ausschlussgrenze von 16 bar nicht. Der Berstdruck der Flaschen liegt mit 27 bar und einem Vertrauensbereich von 25-29 bar sehr nahe an den Ausgangswerten von nicht belasteten heißendvergüteten Flaschen. Der von 3,5 auf 4,5 gestiegene m-Wert deutet darauf hin, dass die Kaltendvergütung in der Lage ist, vorhandene Schäden in der Glasoberfläche festigkeitserhaltend zu überdecken. Sehr stark ändert sich das Bild bei einer Liniensimulation von 7 bzw. 15 min. Nach dieser Schädigung fallen eine große Anzahl der Proben unter die 16 bar Grenze. Die Kaltendvergütung ist somit nicht in der Lage, das Glas der Flaschen vor den mechanischen Schäden einer Liniensimulation länger als 5 Minuten zu schützen.

Betrachtet man die erhaltenen Ergebnissen im Vergleich zu GAM beschichteten Flaschen, ergibt sich ein vollkommen anderes Bild.



heißendvergütet (he):
 $\sigma_0 = 27$ bar; (25-30 bar);
 $m = 3,5$

he + GAM; 5 min:
 $\sigma_0 = 34$ bar; (32-37 bar);
 $m = 4,7$

he + GAM 7 min:
 $\sigma_0 = 32$ bar; (30-34 bar);
 $m = 5$

he + GAM 15 min:
 $\sigma_0 = 33$ bar; (31 -36 bar);
 $m = 4,4$

Bild 18: Berstdruck von heiß- und GAM (Synthese siehe 4.4.2.1) beschichteten Flaschen nach 5, 7 und 15 min trockener Liniensimulation

Bild 18 zeigt die gefundenen Berstdrücke von heißend und GAM beschichteten Flaschen nach 5, 7 und 15-minütiger trockener Liniensimulation. Zum Vergleich sind die gefundenen Werte für die Ausgangsbruchfestigkeiten von nur heißend beschichteten Flaschen mit aufgetragen. Die Berstdrücke der mit GAM beschichteten Flaschen liegen alle (bis auf eine Ausnahme) oberhalb der geforderten Grenze von 16 bar und die gefundenen σ_0 Werte liegen alle auch nach Schädigung mit 34, 32 und 33 bar weit über dem Ausgangswert von 27 bar. Das erlaubt die Vermutung, dass das entwickelte Solssystem in der Lage ist, produktionsbedingte Defekte in der Glasoberfläche der Flaschen zu überspannen und mit der sich aufbauenden Druckspannung einer zerstörenden Zugspannung entgegen wirken kann und diese Festigkeit auch nach längerer Liniensimulation zu erhalten.

Es wurde eine weitere Testserie durchgeführt, bei der die Flaschen einer 5-minütigen nassen Liniensimulation unterworfen wurden. Diese nasse Liniensimulation lehnt sich näher an die Verhältnisse einer Abfüllanlage an, da auch dort mit einer feuchten Umgebung für die Flaschen zu rechnen ist. In einer feuchten Umgebung kommen zu den schon vorhandenen festigkeiterniedrigenden Effekten von Defekten in der Oberfläche Effekte wie Korrosion an den Risspitzen hinzu, die zu eine Vergrößerung der Risse führen und somit weiter festigkeiterniedrigend wirken. In Bild 18 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

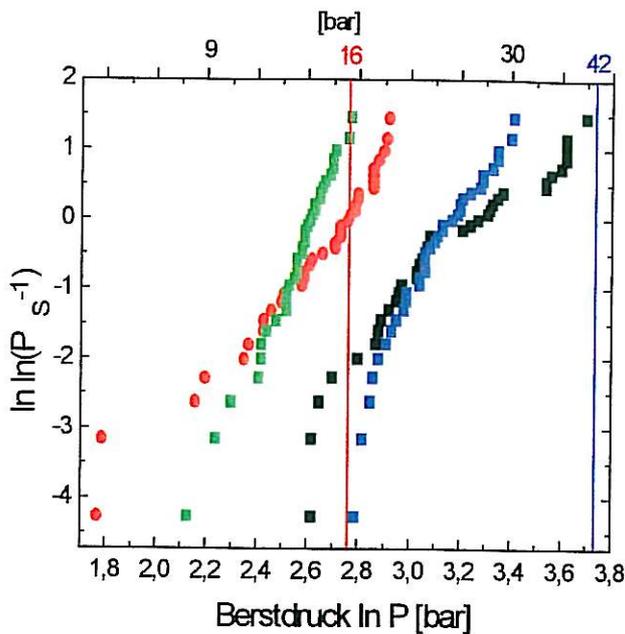


Bild 19: Berstdruck von heiß- und kaltend und GAM (Synthese siehe 4.4.2.1) beschichteten Flaschen nach 5 min nasser Liniensimulation

In Bild 19 sind die ermittelten Berstdrücke nach 5-minütiger nasser Liniensimulation von heiß- und kaltend vergüteten und von heißend und GAM beschichteten Flaschen den Werten von heißend beschichteten Flaschen ohne und nach 5-minütiger trockener Liniensimulation gegenüber gestellt. Wie schon bei trockenen Simulationszeiten über 5 min bei nur heißendvergüteten Flaschen, ist die Kaltendvergütung nicht in der Lage, die Flaschen ausreichend vor dem Schädigungsbild einer 5-minütigen nassen Liniensimulation zu schützen. Die entwickelte GAM Beschichtung ist dazu sehr wohl in der Lage, denn keine der Testspezies fällt unter die 16 bar Ausschlussgrenze. Bei der nassen Simulation löst sich ein Teil der GAM Beschichtung ab, der anhaftenden Teil stellt jedoch sicher, dass sich die Flaschen nicht direkt mit ihrer Glasoberfläche berühren und somit keine weiteren Beschädigungen in die Glasoberfläche gelangen können. Da an diesen Stellen jedoch die klammernde Wirkung der Beschichtung verloren geht, können bei der Produktion eingebrachte Fehler zu einem Versagen bei der Berstdruckprüfung führen. Diesen Effekt kann man ebenfalls deutlich am gesunkenen σ_0 Wert von 24 bar und einem gestiegenen m-Wert von 6,4 sehen.

Eine Zusammenfassung aller ermittelter Ergebnisse der Berstdruckuntersuchungen zeigt die folgende Abbildung.

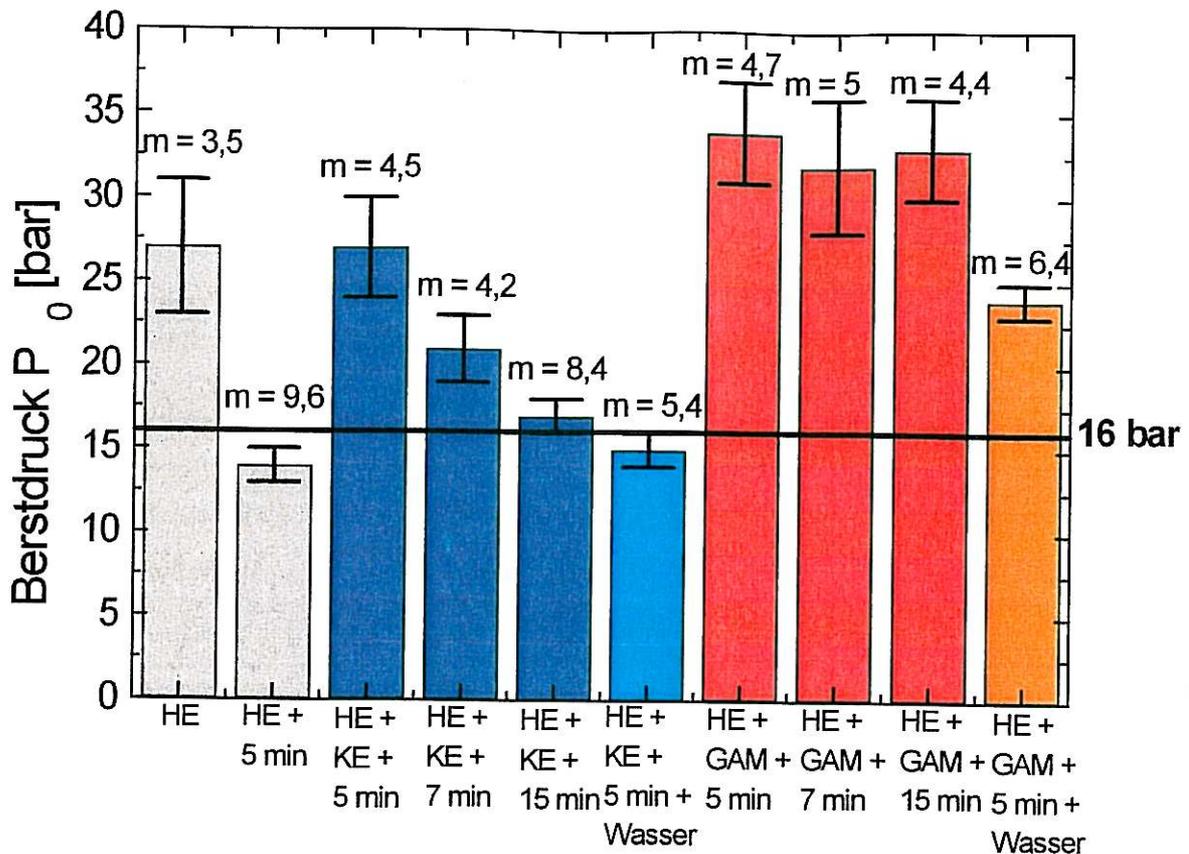


Bild 20: Zusammenfassung der Berstdruckuntersuchungen (vgl. Bild 16 bis Bild 19)

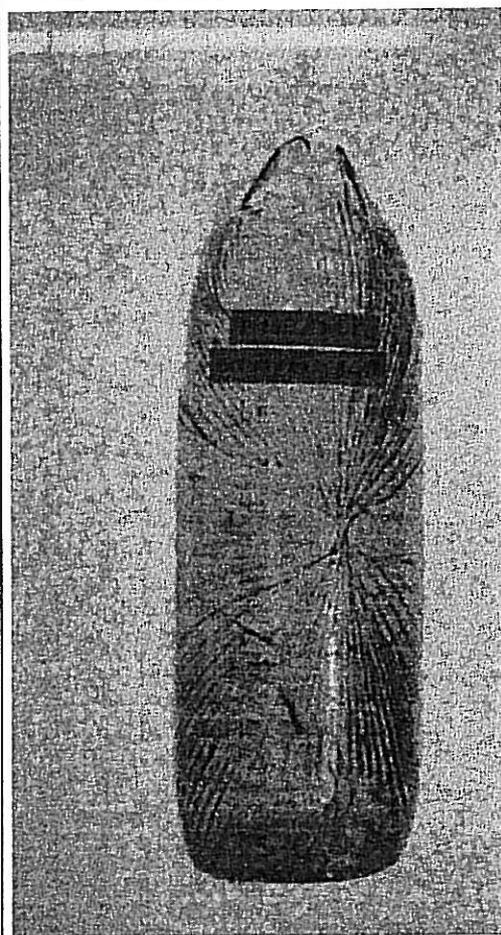
Wie in Bild 20 eindrucksvoll zu sehen ist, ist die getestete GAM Beschichtung der herkömmlichen Kaltendvergütung vom Typ II in allen Untersuchungen überlegen. Selbst eine 15 min dauernde trockene Liniensimulation lässt keinen Abfall der Bruchfestigkeit der Flaschen erkennen.

Einen wichtigen Hinweis zur Einschätzung von Glasfehlern, die zum Bruch des Glases führen, liefert die Betrachtung der Bruchquelle. Geht der Bruch vom Hals oder vom Boden der Flasche aus, ist der zugrunde liegende Fehler mit hoher Wahrscheinlichkeit schon bei der Produktion der Flaschen aufgetreten [71]. Die produzierten Flaschen werden mit einem hohen Aufwand auf sichtbare Schäden kontrolliert, feine Mikrorisse und -kratzer, die zu einem Absinken des Berstdruckes führen können, sind jedoch mit einem vertretbaren zeitlichen und wirtschaftlichen Aufwand nicht zu detektieren. Um solche Bruchquellen von vorne herein weitgehend zu eliminieren, werden Boden und Hals der Flasche verhältnismäßig dick ausgeführt, so dass die bei der Produktion entstehenden Glasfehler nicht zu einem direkten Versagen der Flasche an diesen Stellen führt. Stellen mit höheren Dicken werden auch an den sogenannten Kontaktringen ausgeführt, denn an diesen Stellen reiben die Flaschen bei dem Transport auf der Linie aneinander. Sowohl bei der Sprühbeschichtung mit der Kaltendvergütung Typ II als auch bei der Tauch-

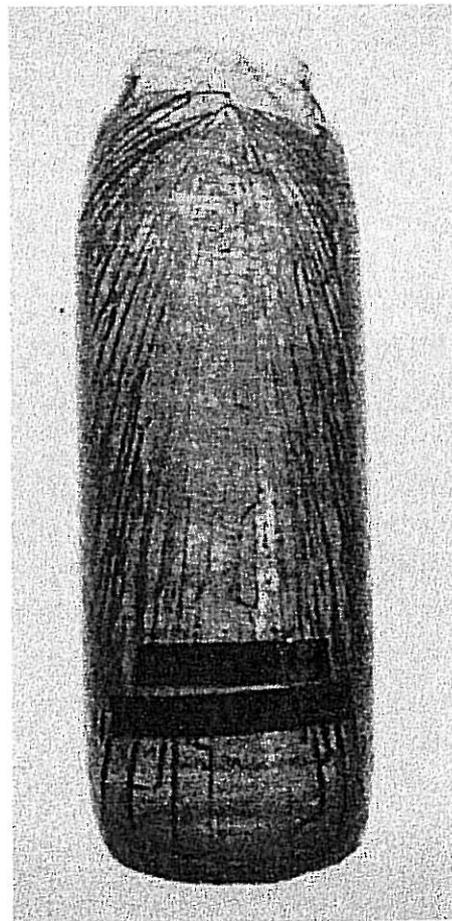
beschichtung mit GAM kann bedingt durch das Aufbringverfahren von einer relativ homogenen Schicht im Bereich des Flaschenkörpers, nicht jedoch im Bereich des Bodens und des Flaschenhalses ausgegangen werden. Treten Bruchquellen im Bereich des Flaschenkörpers auf, deutet das auf einen ungenügenden Schutz der Glasoberfläche durch die Beschichtung hin. Mechanische Schädigungen gehen durch die Beschichtung hindurch und verletzen die Glasoberfläche, die entstehenden Mikrorisse und Kratzer führen zu einem Versagen in der Berstdruckprüfung.

Zur Auswertung der Orte der Bruchquellen wurden eine Anzahl von Proben in eine Schrumpffolie eingepackt und anschließend einer Berstdruckprüfung unterzogen. Durch die Folie wird das Splitterbild erhalten und man kann Aussagen über den Ausgang des Bruches gewinnen.

Bild 21 zeigt unterschiedliche Bruchquellen an Hand des Splitterbildes.



Bruchquelle: Flaschenkörper



Bruchquelle: Flaschenhals

Bild 21: Unterschiedliche Bruchquellen identifiziert am Bruchbild (links heiß- und kaltendvergütet, 5 min LS; rechts heißend und GAM beschichtet, 15 min LS)

Wie in Abbildung 21 aus dem Splitterbild zu ersehen ist, geht die Bruchquelle bei der linken Flasche (heiß- und kaltendvergütet; 5 min Liniensimulation) vom Flaschenkörper aus, hier ist anzunehmen, dass bei der Liniensimulation Schäden durch die Schicht hindurch bis auf den Glaskörper gelangt sind, die verwendete Beschichtung ist nicht in der Lage die Flasche vor den Belastungen zu schützen. Bei der rechten Flasche (heißend und GAM beschichtet; 15 min Liniensimulation) geht die Bruchquelle vom Flaschenhals aus. Auf dem Bild ist nicht erkennbar, dass die Bruchquelle an der Grenze der aufgetragenen Beschichtung liegt. Hier kann man davon ausgehen, dass ein im Glas durch die Produktion erzeugter Fehler zum Bersten der Flasche geführt hat und die Beschichtung der mechanischen Belastung der Liniensimulation stand gehalten hat.

Eine Zusammenfassung der Bruchquellenuntersuchung bei den Berstdruckprüfungen zeigt Bild 22:

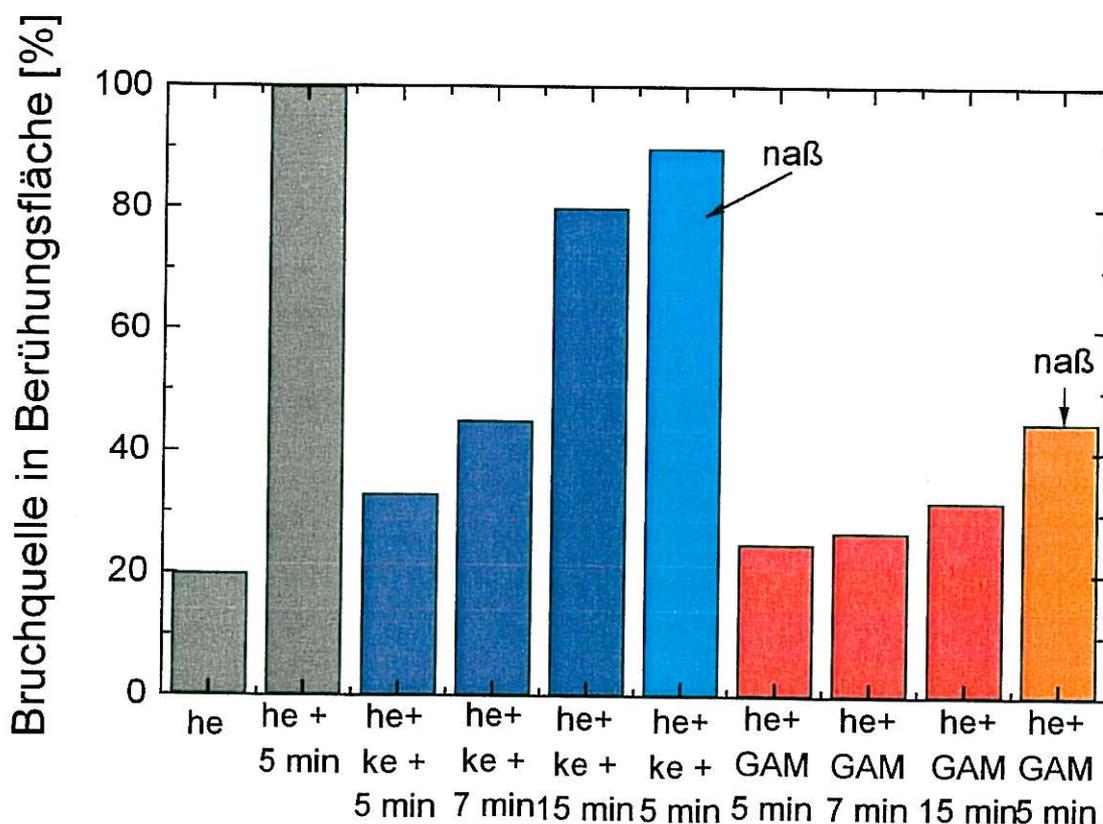


Bild 22: Verteilung der Bruchquellen bei den Berstdruckprüfungen

Die Analyse der festgestellten Bruchquellen bei den Berstdruckuntersuchungen zeigt, dass eine reine Heißendvergütung, wie schon oben gesehen, keinen Schutz vor Liniensimulation bieten kann, denn nach bereits 5 min Liniensimulation liegen alle Bruchquel-

len auf den Berührungsflächen. Flaschen mit Heiß- und Kaltendvergütung zeigen mit zunehmender Dauer der Liniensimulation vermehrt Bruchquellen im Kontaktbereich, was ein deutliches Zeichen des Versagens der Schutzwirkung darstellt. Nach 15 min trockener und nach nur 5 min nasser Beanspruchung auf dem Liniensimulator gehen die Bruchquellen beim Bersten der Flaschen zu ca. 80 bzw. 90 % der Fälle aus den Kontaktflächen hervor. Die GAM beschichteten Flaschen zeigen deutlich bessere Werte, bei gleichen Belastungen treten weit weniger Bruchquellen in den Kontaktzonen auf, bei 5-minütiger nasser Liniensimulation halbiert sich der Wert fast.

Die bisher entwickelte Beschichtung zeigte jedoch einen gravierenden Nachteil. Während mit der Kaltendvergütung vom Typ II beschichtete Flaschen sehr leicht aneinander vorbeigleiten, tritt bei GAM beschichteten Flaschen ein hoher Klebeeffekt auf, der den Transport solch beschichteter Flaschen auf einer Abfüllanlage unter sinnvollen Bedingungen nicht zulässt. Um eine Vorstellung über das Gleitverhalten beschichteter Flaschen zu erlangen, wird in der Hohlglasindustrie der sogenannte Abgleitwinkel mittels eines Tilt-Tables gemessen. Dabei werden auf einem Tisch 2 Flaschen nebeneinander abgelegt und auf die Flaschen wird eine Dritte aufgelegt. Der Tisch wird mittels eines Elektromotors gekippt und bei der ersten Abgleitbewegung der dritten Flasche wird der Winkel notiert. Während mit Typ II beschichtete Flaschen Winkel von ca. 20 ° zeigen, wurden für die GAM Beschichtung Werte bis zu 90 ° gemessen. Somit war eine Modifikation des entwickelten Sols notwendig.

5.8 Übertragung der erzielten Ergebnisse auf 4 mm dicke Floatglasscheiben

Wie schon oben erwähnt lagen die Bruchfestigkeiten der Substrate außerhalb des linearen Bereichs der DIN 59 292. Aus diesem Grund sollten die erzielten Ergebnisse auf Floatglasscheiben von 4 mm Dicke übertragen werden. Gleichzeitig sollte auf Wunsch der projektbegleitenden Arbeitsgruppe dargestellt werden, dass die entwickelte Beschichtung auch seine festigkeitserhaltende Wirkung auf Borofloatglas zeigen kann. An Floatglasscheiben der Dimension 100 x 100 x 4 mm (zur Verfügung gestellt von der Fa. Pilkington Flachglas) wurden die in Kapitel 5.1 beschriebenen Untersuchungen wiederholt. Danach wurden die Substrate mit dem GAM Sol beschichtet, geschädigt und die Bruchfestigkeiten ermittelt. Bild 23 zeigt die Zusammenfassung der erzielten Untersuchungsergebnisse.

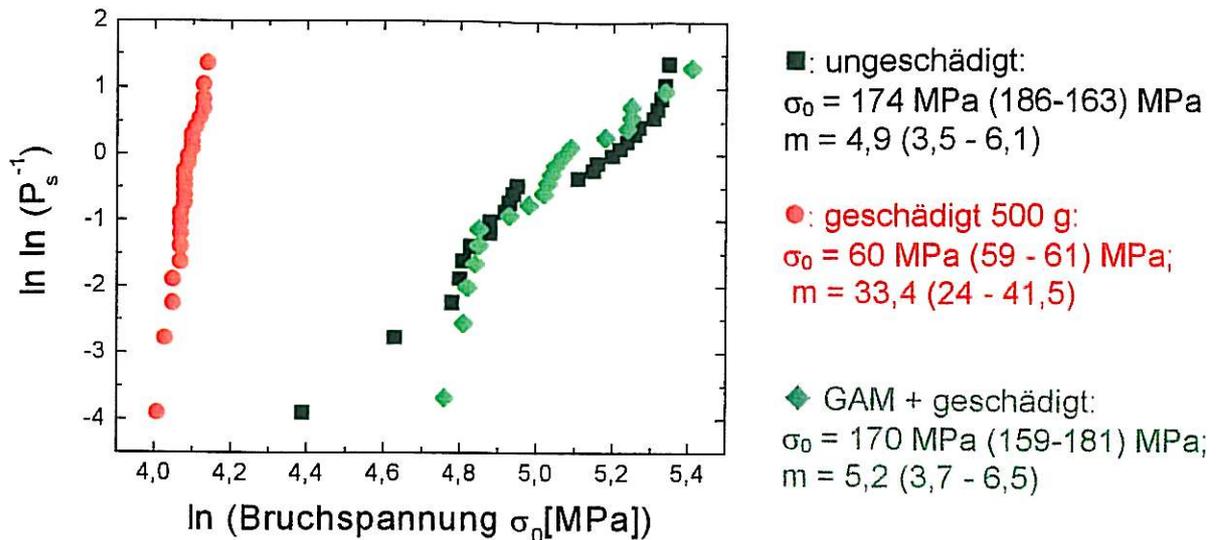
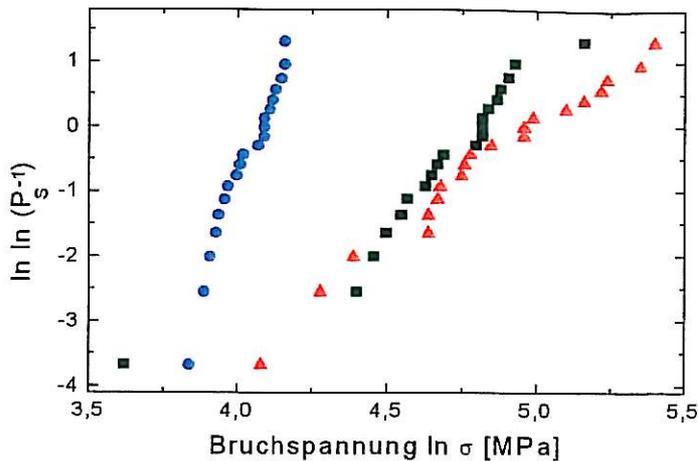


Bild 23: Zusammenfassung der ermittelten Bruchfestigkeiten für Floatglas der Dicke 4 mm (Synthese der GAM-Beschichtung siehe 4.4.2.1, Aushärtung bei 120 °C 10 min)

Die gefundenen Werte zeigen, dass die für 2 mm dicke Floatglasscheiben gefundenen Effekte auch auf Scheiben der Dicke 4 mm übertragbar sind. Wenn auch die Ausgangsbruchfestigkeit mit 174 MPa lange nicht die Werte der 2 mm dicken Scheiben erreicht, liegen die Werte nach Schädigung mit 500 g Korund mit 60 MPa auf etwa der gleichen Ebene. Eine Beschichtung mit GAM schützt auch hier die Glasoberfläche vollständig vor der Beschädigung, sodass nach Beschichtung und anschließender Schädigung wieder mit Bruchfestigkeiten von 170 MPa, Werte nahe der Ausgangssituation erhalten werden. Anordnung der gefundenen Werte und auch die ermittelten m-Werte lassen darauf schließen, dass auch in diesem Fall beim Sandrieseln keine weiteren Schäden in die Glasoberfläche eingebracht wurden und die Brüche von bereits vor der Beschichtung in der Glasoberfläche vorhandenen Defekten ausgehen.

Ebenso konnte die Beschichtung ihre Eignung für als Schutzbeschichtung für Borofloatglas zeigen. Bild 24 gibt die ermittelten Werte wieder.



Borofloat ungeschädigt
 $\sigma_0 = 122 \text{ MPa}$ (113-132)
 $m = 4,4$

Borofloat geschädigt
 $\sigma_0 = 59 \text{ MPa}$ (57-61)
 $m = 12,1$

Borofloat + GAM; geschädigt
 $\sigma_0 = 150 \text{ MPa}$ (136-166)
 $m = 3,3$

Bild 24: Ergebnisse der Bruchfestigkeitsprüfung für Borofloatglas (Synthese der GAM-Beschichtung siehe 4.4.2.1, Aushärtung bei 120 °C 10 min)

Auch hier zeigt sich das übliche Bild. Führt die Schädigung mit 500 g Korund auf nichtbeschichtetem Glas zu einem starken Abfall der Bruchfestigkeit von 122 MPa auf 59 MPa, kann die GAM Schicht die Glasoberfläche wirksam schützen. Im Falle der Borofloatgläser scheint sogar ein leicht festigkeitssteigernder Effekt zu beobachten zu sein, der relativ große Vertrauensbereich von geschädigten GAM beschichteten Gläsern lässt jedoch eine genauere Aussage nicht zu.

5.9 Modifizierung des GAM Sols hinsichtlich des Abgleitwinkels

Wie oben bereits erwähnt, hat die entwickelte GAM Beschichtung die negative Eigenschaft eines sehr hohen Abgleitwinkels. Es wurde versucht, durch Zugabe von Additiven zur Verringerung der Rauigkeit der Beschichtung und der Oberflächenspannung eine Verbesserung des Abgleitwinkels zu erreichen. Da die Versuche an Flachglassubstraten durchgeführt werden mussten, wurde der Test leicht modifiziert und mit einem im INM vorhandenen, selbst gebauten durchgeführt. Dazu wird ein beschichteter Objektträger auf einem drehbaren Tisch aufgeklebt und ein zweiter beschichteter Objektträger darauf gelegt. Die Kante des oberen Objektträgers wird mit einem am Tisch befestigten Laser angestrahlt und die Reflexion des Strahls gemessen. Die nachfolgende Abbildung zeigt den prinzipielle Aufbau des Gerätes:

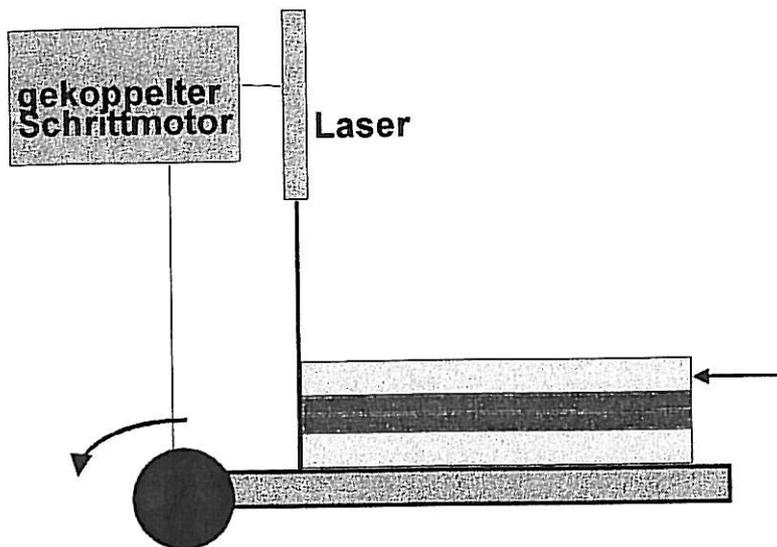


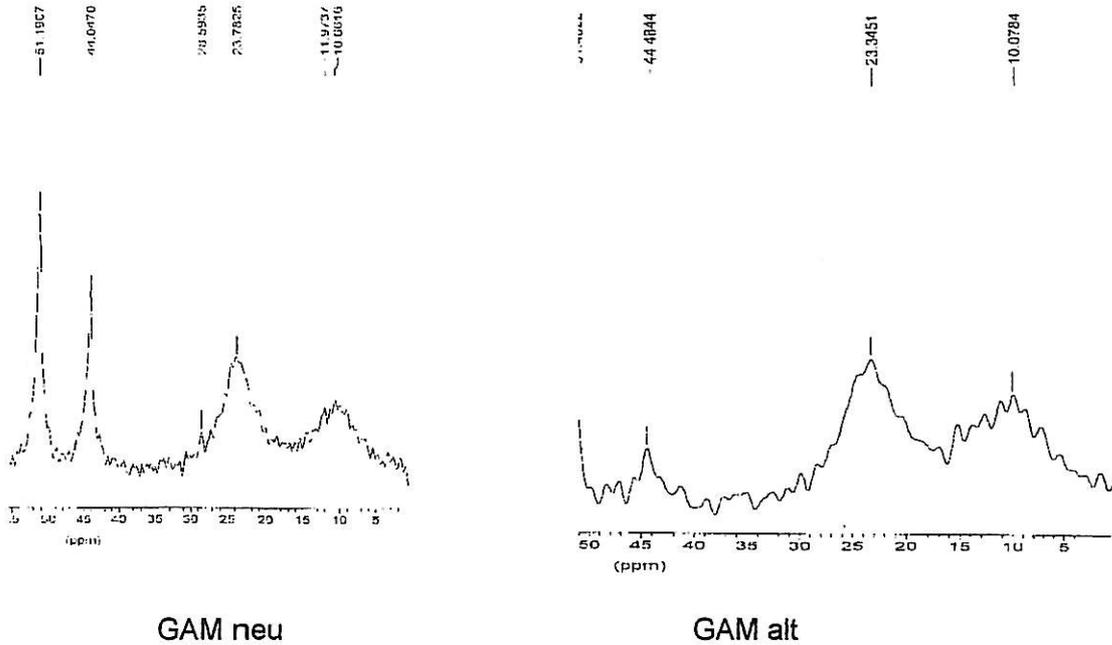
Bild 25: Gerät zum ermitteln des Abgleitwinkels zweier Objektträger

Der Tisch wird mittels eines Schrittmotors langsam gekippt. Bewegt sich der obere Objektträger aus seiner Position verändert sich die Reflexion des Strahles, der Motor wird gestoppt und der Winkel wird gemessen.

Durch den Einbau von verschiedenen Additiven zur Verringerung der Oberflächenrauigkeit, bzw. der Oberflächenspannung (BYK 306, BYK 310, BYK 341, BYK 359) konnten zwar leichte Veränderungen des Abgleitwinkels erreicht werden, die Winkel lagen jedoch alle oberhalb von 70 °.

Durch Lagerung der Schicht an Luft über mehrere Wochen konnte ein deutliches Absinken des Abgleitwinkels auf 40 ° erreicht werden. Umfangreiche Untersuchungen zur Charakterisierung der Unterschiede zwischen frischer und gealterter GAM Oberfläche mittels spektroskopischer und analytischer Verfahren schlugen fehl, erst eine Messung mittels Festkörper NMR zeigte einen deutlichen Unterschied. Dabei fanden sich im ^{29}Si Spektrum kaum Unterschiede, der Kondensationsgrad der anorganischen Komponenten (-Si-OH) lag sowohl bei frischen wie gealterten Proben bei 95%. Im ^{13}C NMR wurde jedoch gezeigt, dass in einer gealterten Probe sehr viel mehr Epoxidringe geöffnet waren, das bedeutet, dass die Vernetzung der organischen Komponenten nach der Verdichtung noch weitergeht.

Bild 26 zeigt zwei Ausschnitte aus den ^{13}C NMR Spektren



Signal von geschlossenen Epoxidringen Signal von geschlossenen Epoxidringen

Bild 26: ^{13}C NMR Aufnahmen von GAM Schichten

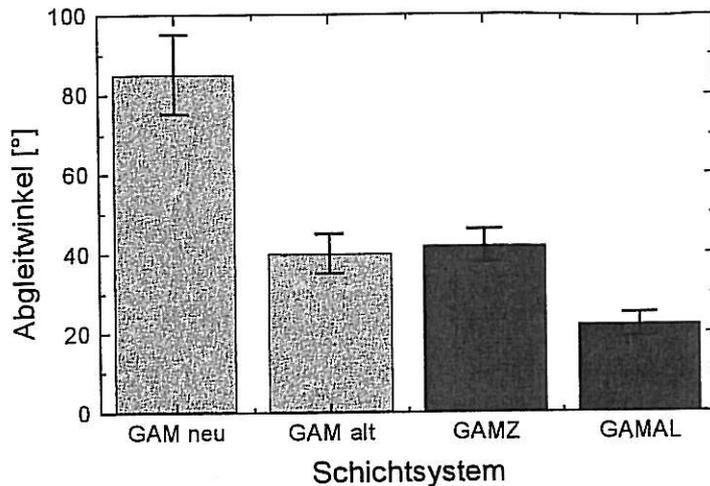
Eine Auswertung der Spektren brachte folgendes Ergebnis. Während bei einer frischen GAM Beschichtung der Vernetzungsgrad der organischen Komponenten bei nur rund 63% liegt, steigt er bei Proben, die länger als 5 Wochen gelagert waren, auf fast 90% an. Mit der Alterung einher geht ein Glättung der Schichten, die sich im verbesserten Abgleitwinkel zeigt. Will man den Abgleitwinkel auch bei frischen Proben verringern, muss man nach Chemikalien suchen, die eine Vernetzung der organischen Komponente (Öffnung des Epoxidringes) fördern.

Mit einem Aluminiumalkoxid und einer Lösung mit nanoskaligen Zirkonoxidpartikeln wurden zwei Substanzen getestet, von denen bekannt ist, dass sie zur Öffnung von Epoxidringen beitragen können.

Durch Zugabe von 0,5 Gew% Aluminium-sec.-Butylat (bezogen auf GPTS / APTES) wurde der GAM Ansatz modifiziert (GAMAI) und Objektträger beschichtet.

In einem weiteren Ansatz wurden zu dem GAM Sol 2,5 Gew% ZrO_2 Partikel zugegeben (GAMZ) und damit ebenfalls Objektträger beschichtet.

An den beschichteten Objektträgern wurden die Abgleitwinkel gemessen, die Ergebnisse sind in der nächsten Abbildung zusammengestellt.



GAM neu:
Alter 1 Tag

GAM alt:
Alter ca. 35 Tage

GAMZ:
2,5 Gew. %
ZrO₂-Nanopartikel
Alter 1 Tag

GAMAL: 0,5 Gew. % Alumi-
umalkoxid
Alter 1 Tag

Bild 27: Gegenüberstellung der Abgleitwinkel von frisch hergestelltem GAM Sol (Synthese siehe 4.4.2.1), ca 30 Tage gealtertem GAM Sol, einem mit 2,5 Gew% ZrO₂ Partikeln modifizierten GAM Sol und einem mit 0,5 Gew% Aluminiumalkoxid modifizierten GAM Sol (Synthese siehe 4.4.2.2)

Durch die Zugabe von 2,5 Gew% Zirkonoxid Nanopartikeln kann ein Absenken des Abgleitwinkels auf 40 ° erreicht werden. Gibt man zum GAM Ansatz etwa 0,5 Gew% Aluminium-sec-Butylat werden Abgleitwinkel von rund 20 ° erreicht. Mit diesen 20 ° ist man im Bereich des Abgleitwinkels der Typ II Kaltendvergütung und aus diesem Grund wurde die Modifikation mit dem Aluminiumalkoxid für alle weiteren Versuche verwendet.

Um die Verwendungsmöglichkeit der Modifikation abzusichern, musste gezeigt werden, dass das Al-sec-Butylat keinen negativen Einfluss auf die Schutzeigenschaften hat. Dazu wurde ein Serie von 4 mm dicken Floatglasscheiben mit dem modifizierten Sol beschichtet und die Bruchfestigkeiten gemessen.

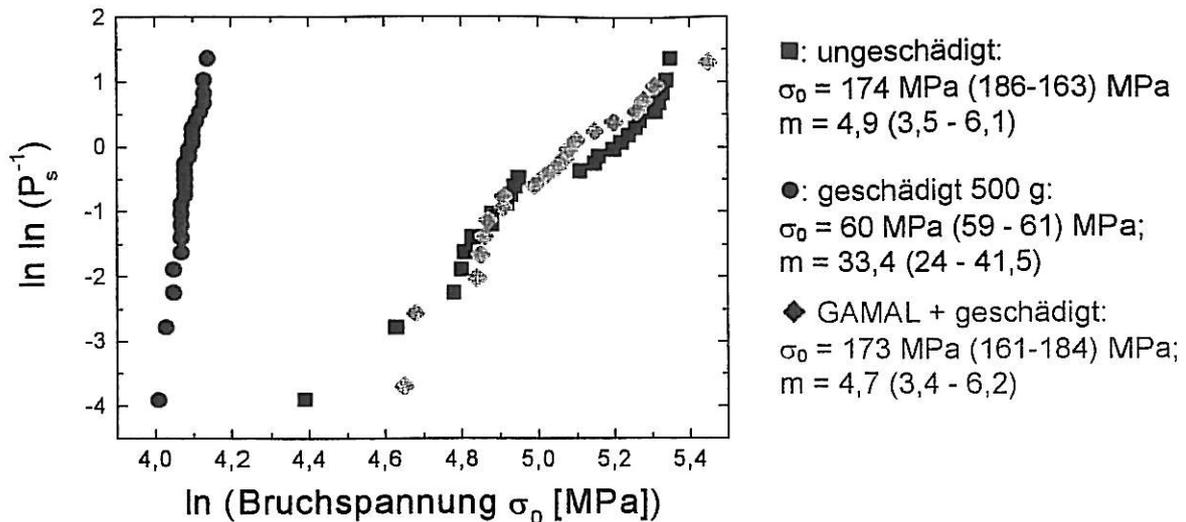


Bild 28: Überprüfung der Schutzwirkung vor Sandrieselschädigung des mit 0,5 Gew% Aluminiumalkoxid modifizierten GAM Soles (Synthese siehe 4.4.2.2) an Floatglas

Die Auswertung der Ergebnisse des Al-alkoxid modifizierten Sols (GAMAL) zeigt die gleichen Ergebnisse wie beim nicht modifizierten Sol, es lässt sich kein negativer Einfluss der Aluminiumkomponente auf die Schutzwirkung des Sols erkennen.

5.10 Sprühversuche

Nachdem die Beschichtung auf ihr Abgleitwinkel hin optimiert war, sollte ihre Praxisfähigkeit gezeigt werden. Dazu war es notwendig das Applikationsverfahren auf Sprühbeschichtung umzustellen. Eine Tauchbeschichtung kommt wegen dem großen zeitlichen und finanziellen Aufwand und einem notwendigen Batchbetrieb für große Stückzahlen nicht in Frage. In der Hohlglasindustrie ist das Beschichten mittels Sprühverfahren ein lang etablierter Prozeß. Außerdem sind die Anlagen zum großen Teil vorhanden und müssten für eine Umstellung auf ein neues Beschichtungssol lediglich leicht modifiziert werden.

Für erste Versuche mit der Sprühbeschichtung wurden Handversuche mit einer handelsüblichen Sprühpistole ausgeführt und es wurden Sprühparameter gefunden, die es erlauben, eine homogene, dichte Schicht herzustellen. Eine größere Probenzahl ließ sich damit reproduzierbar nicht herstellen, denn um gleichmäßig dicke Schichten zu fertigen

bedarf es einer großen Erfahrung im Umgang mit der Sprühpistole. Auch aus diesen Gründen wurden die Sprühbeschichtungsversuche an der Flachsprühanlage des INM durchgeführt. Da bei der Vorhydrolyse eines Reaktionspartners Methanol anfällt, das nicht entfernt wird, und um eine Kontamination der Luft in der Sprühanlage mit Methanol zu verhindern, wurde in einem Vorversuch das Methanol mittels Rotationsverdampfers aus dem GPTS Vorhydrolysat vollständig entfernt und durch die gleiche Menge an i-PrOH ersetzt. Diese Veränderung hatte weder einen Einfluss auf die Synthese des Sols noch auf die Bruchfestigkeiten der mit diesem Sol beschichteten Scheiben [72]. Nach einer Testphase, bei der unter anderem festgestellt wurde, dass die Scheiben für eine Sprühbeschichtung intensiv vorgereinigt werden mussten, konnten Substrate in dieser Anlage zufriedenstellend beschichtet werden. Die Auswertung der Bruchfestigkeiten nach Schädigung mit 500 g Korund ergab folgendes Bild.

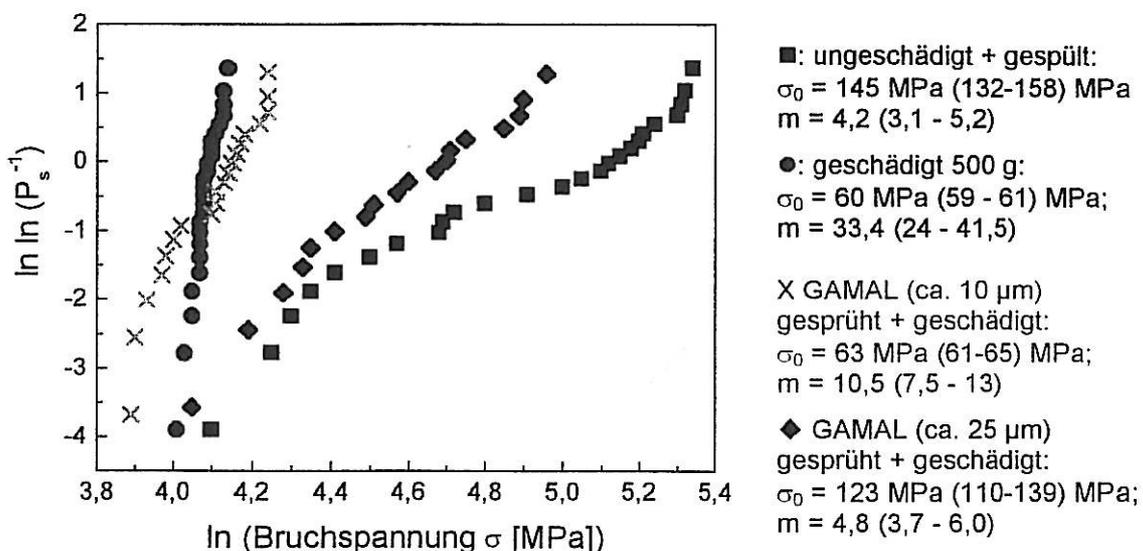


Bild 29: Ergebnisse der Bruchfestigkeiten von Floatglas, Beschichtung GAMAL (aluminiumalkoxidmodifiziertes GAM; Synthese siehe 4.4.2.2) Auftragsverfahren Sprühbeschichtung

Die gesunkene Ausgangsfestigkeit von nur 145 MPa der Scheiben (im Vergleich zu 174 MPa bei unbehandelten) geht wohl auf das Reinigen zurück. Die Scheiben wurden maschinell in einer heißen Alkalilösung gewaschen und anschließend mit VE Wasser nachgespült. Bei diesen Vorgängen werden im Glas vorhandenen Beschädigungen vergrößert, was zu einem Abfall der Bruchfestigkeit führt. Der fast gleiche m-Wert des Weibull-Plots und die ähnliche Verteilung der einzelnen Proben lässt die Vermutung zu, dass alle vorhandenen Fehler vergrößert wurden, es aber nicht zu einer vermehrten Fehle Neubildung kam. Die Bruchfestigkeitswerte der beschichteten Gläser zeigen, dass eine zu dünne

Schicht (10 μm) nicht in der Lage ist, Schäden von der Glasoberfläche abzuhalten. Wird die Schichtdicke (25 μm) wie beim dip-coating ausgeführt, wird auch wieder ein stabiler Schutz vor Sandrieselschädigung mit 500 g Korund erreicht.

Um noch näher an eine mögliche Anwendung in der Industrie heran zu kommen, sollten Sprühversuche an 80 ° C warmen Substraten durchgeführt werden. Dabei sollte die Restwärme des Glases zum Aushärten der Schicht benutzt werden. Vorversuche zeigten, dass die Restwärme des Glases nicht für eine Aushärtung der Schicht ausreicht, daher wurden die Gläser nach der Beschichtung für 5 min bei 120 °C nachgehärtet.

In Bild 30 sind die Ergebnisse der Bruchfestigkeitsuntersuchungen der auf warme Substrate aufgesprühten Beschichtung nach Schädigung zusammengestellt.

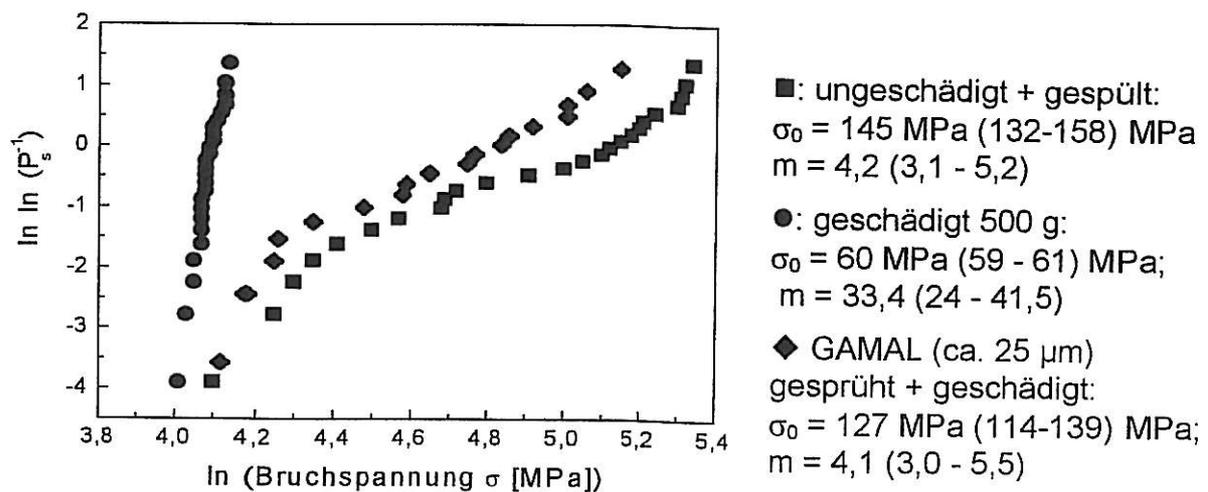


Bild 30: Ergebnisse der Bruchfestigkeiten der Sprühbeschichtung (Beschichtung GAMAL, siehe Bild 29) auf warmen Floatglassubstraten

Das Ergebnis zeigt keinen signifikanten Unterschied zu den erhaltenen Werten bei der Sprühbeschichtung auf kalten Substraten. Auch hier ist ein vollkommener Schutz vor Sandrieselschädigung mit 500 g Korund bei genügend dicker Schichtdicke gegeben.

5.11 Einbau einer zusätzlichen Funktion

Auf Wunsch der projektbegleitenden Arbeitsgruppe sollte als zusätzlicher Element eine transparente Farbe oder ein UV-Schutz in das Sol eingebaut werden. Die zusätzlich eingebaute Funktion sollte auch im Hinblick auf einen weiteren Marktvorteil der Beschichtung gesehen werden. Die Realisierung der Anforderung konnte mit marktüblichen organischen Farben und UV-Schutzmitteln relativ leicht und ohne Beeinflussung der Schutz-

zeigenschaften erfolgen.[73 Es wurden die Farben Rot, Blau und Grün, sowie eine farblose UV-Schutz-Beschichtung verwirklicht. Bild 31 zeigt die UV-VIS Transmissionspektren der realisierten Sole im Vergleich zum Spektrum einer Bierflasche (Marke Wahrsteiner).

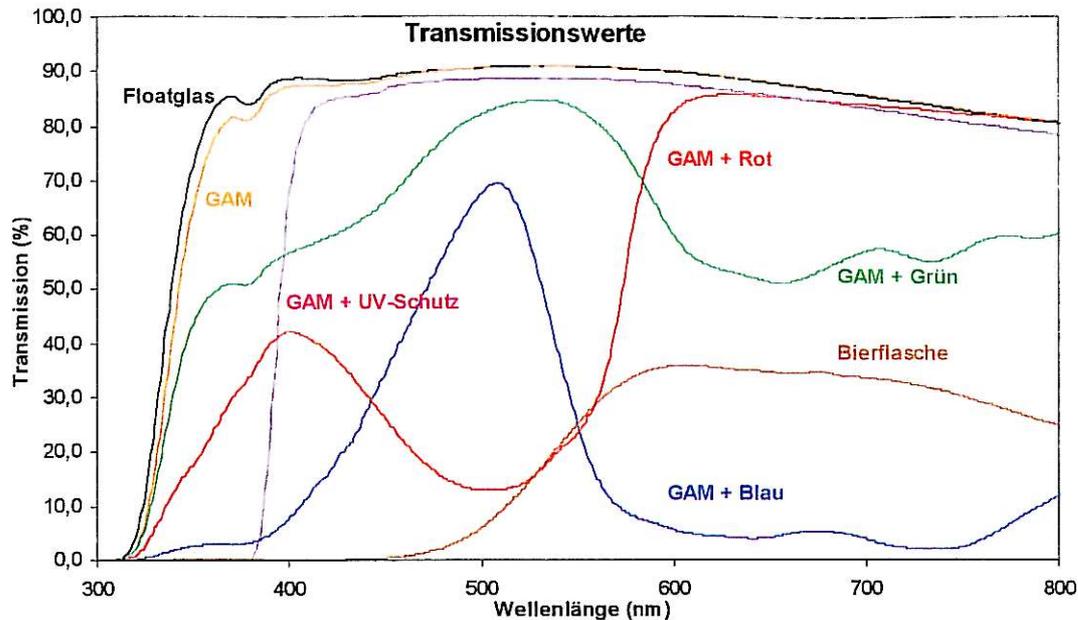


Bild 31: Transmissionspektren farbiger und mit UV-Schutz versehener GAM Beschichtungen (Synthesen siehe 4.4.2.3)

Wie die Transmissionspektren erkennen lassen, besteht durch den Einbau der Farbstoffe (ausser grün) oder eines farblosen UV-Schutzes die Möglichkeit Flascheninhalte recht gut vor UV-Strahlung zu schützen. Die hier getesteten Farben stellen nur einen kleinen Ausschnitt denkbarer Möglichkeiten dar, ein Einsatz von Farbe und UV-Schutz müsste sich nach einer speziellen Anforderung richten und es sollte keine große Anstrengung bedeuten ein entsprechendes Additiv zu finden.

5.12 2. Praxisversuch

Für einen zweiten Praxisversuch bei der Fa. Oberlandglas in Neuburg a. d. Donau, bei dem direkt vom Abkühlband entnommene noch warme Flaschen von Hand sprühbeschichtet werden sollten, wurden im Vorfeld umfangreiche Handlungversuche durchgeführt. Die Flaschen wurden auf einen sich drehenden Teller gestellt, und aus einem Abstand von ca. 30 cm mit einer Sprühpistole beschichtet. Dabei wurde besonderen Wert darauf gelegt, homogene und geschlossene Schichten einer bestimmten Dicke produzieren zu können. Dies lies sich relativ gut durch die gewählte Drehgeschwindigkeit des Drehtellers und der Dauer des Sprühens erreichen.

Wie im ersten Praxisversuch wurden Flaschen einer Formnummer (Form 30) vor der Kaltendvergütung entnommen und die noch ca. 80 °C warmen Flaschen mittels Sprühbeschichtung von Hand beschichtet. Das GAMAL Sol wurde rot gefärbt, um die Schichtdickenhomogenität visuell beurteilen zu können. Die Beschichtung der Flaschen wurde für 5 min bei 120 °C im Trockenschrank nachgehärtet. Die Flaschen wurden einer Liniensimulation unterworfen und im Anschluss daran wurden die Berstdrücke ermittelt.

Es sollte dabei die minimale Schichtdicke ermittelt werden, die für eine 2-minütige nasse Liniensimulation eine ausreichenden Schutz bietet. In einer ersten Testserie wurden Flaschen mit unterschiedlicher Schichtdicke einer 5-minütigen nassen Liniensimulation unterworfen.

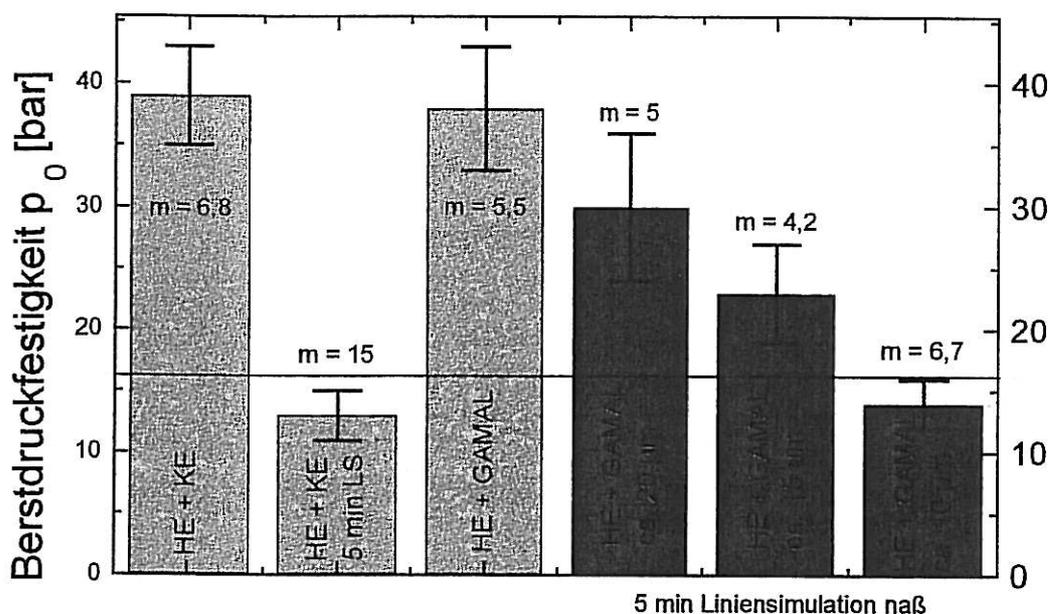


Bild 32: Vergleich der Berstdrücke von unterschiedlich dick mit GAMAL beschichteten Flaschen bei nasser Liniensimulation 5 min

Das Diagramm zeigt auf der linken Seite (graue Balken) die Berstdruckwerte für kalt- und heißend beschichtete (HE + KE) ohne Schädigung und nach 5 min Liniensimulation nass und für heißend und GAMAL beschichtete Flaschen (HE + GAMAL) ohne Schädigung. Wie zu sehen ist, fällt der Ausgangsberstdruck in dieser Untersuchungsreihe weit höher aus als im ersten Praxisversuch, einige Flaschen konnten wegen Erreichen der oberen Abschaltgrenze nicht beprobt werden. (Diese Flaschen wurden mit einem Berstdruck von 42 bar in die Berechnung mit aufgenommen.) Da die Beprobung mit einem sehr großen Zeitunterschied ausgeführt wurde, sind die Werte des ersten und zweiten Praxisversuchs auch nicht mit einander vergleichbar. Auffällig ist, dass nach 5 min nasser Liniensimulation der gesamte Probenquerschnitt der heiß- und kaltend vergüteten Flaschen unter die

16 bar Ausschlussgrenze fällt. Auch aus der Betrachtung der Bruchquellen, für diesen Probenquerschnitt lagen alle gesicherten Bruchquellen innerhalb der Berührungszonen, muss man ableiten, dass die aufgetragene Beschichtung nicht in der Lage war, die Flaschen vor den Schäden der nassen Liniensimulation zu schützen. Der Ausgangsberstdruck der heißend und GAMAL beschichteten Flaschen liegt nicht signifikant unterhalb der heiß- kaltend vergüteten Flaschen, denn die Vertrauensbereiche beider Probenüberlappen sich. Beim Berstdruck (30 bar) der ca. 20 µm dick mit GAMAL beschichteten Flaschen (in etwa die Dicke der bei der Tauchbeschichtung erzielten Schichtdicken) fällt ein starker Anstieg gegenüber den im ersten Praxisversuch erzielten Wert (24 bar) auf. Dies ist auf die Modifizierung und Optimierung des Sols zurückzuführen. Eine Verminderung der Schichtdicke auf 15 µm reicht immer noch aus, um die Flaschen vor den Schäden einer 5 min nassen Liniensimulation zu schützen. Erst eine Verminderung der Schichtdicke auf ca. 10 µm führt zu einem Versagen der Schicht.

Eine weitere Probenserie mit ca. 10 µm dicker GAMAL Schutzschicht wurde einer 2-minütigen nassen Liniensimulation unterzogen. Der ermittelte Berstdruck von 27 bar lag weit über der Ausschlussgrenze und auch die Bruchquellenanalyse (ca. 25 % der Bruchquellen in der Kontaktfläche) zeigte, dass eine 10 µm dicke GAMAL Schicht ausreichend vor den Schäden einer 2 min. nassen Liniensimulation schützen kann. Darauf hin wurde die Schichtdicke über ca. 7,5 auf ca. 5 µm reduziert. Die ermittelten Ergebnisse sind in Bild 33 dargestellt.

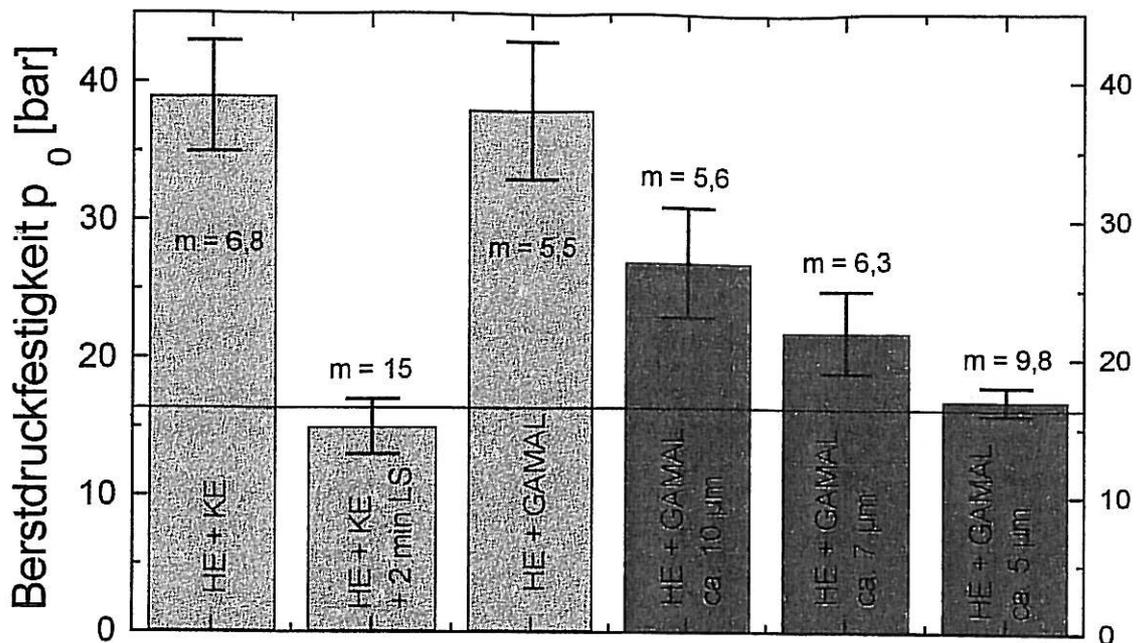


Bild 33: Vergleich der Berstdrücke von unterschiedlich dick mit GAMAL beschichteten Flaschen bei nasser Liniensimulation 5 min

Wie die Abbildung zeigt kann auch eine nur 7 µm dicke GAMAL Schicht noch ausreichend vor den Belastungen durch 2-minütiger nasser Liniensimulation schützen, während eine nur 5 µm dicke GAMAL Schicht keinen vollwertigen Schutz mehr darstellt. Dies lässt folgern, dass eine ca. 7 µm dicke GAMAL Schicht in der Lage sein sollte, Softdrinkflaschen vor den Belastungen eine Abfüllanlage, die nach Aussage der projektbegleitenden Arbeitsgruppe in etwa einer 2-minütigen nassen Liniensimulation gleichkommt, ausreichend zu schützen.

Abschließend konnte in dieser Versuchsreihe mit einer maximal herstellbaren Schichtdicke von ca. 20 µm gezeigt werden, dass die Beschichtung in dieser Dicke vor einer 12 minütigen nassen Liniensimulation schützen kann.

5.13 Bewitterungsversuche

Hatte der erste Praxisversuch noch gezeigt, dass die Schicht sich durch Wasser sehr leicht ablösen ließ, wurde dieser Effekt durch die Modifizierung des Sols immer geringer. Um eine genaue Aussage über die Stabilität der Beschichtung gegenüber einer feuchten Umgebung zu machen, wurden die Proben auch im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung einer Bewitterung unterzogen. Da es in der Hohlglasindustrie keine genormten Bewitterungstests gibt, und die Klima-Anforderungsprofile der Flachglasherstel-

ler für ihre Produkte für Glascontainer als zu hoch angesehen wurden, einigte sich die projektbegleitende Arbeitsgruppe darauf, dass die beschichteten Substrate einem Test bei 70 °C und 85% rel. Feuchte zu unterziehen seien. Dies sollte ausreichen, die Belastungen durch Klimabedingungen beim Transport und der Lagerung der 1 l Softdrinkflaschen zu simulieren. Die Beschichtung sollte einen solchen Test mindestens 24 Stunden aushalten. Dazu wurden Flachglasproben mit dem ZrO_2 -modifizierten Sol beschichtet, im Klimaschrank bewettert und nach unterschiedlichen Zeiten wurden Proben entnommen, geschädigt und die Bruchfestigkeit bestimmt. Angesichts der großen Anzahl von Proben und des geringen Platzangebotes im Klimaschrank wurden bei diesen Messungen pro Untersuchung nur je 15 Gläser verwendet.

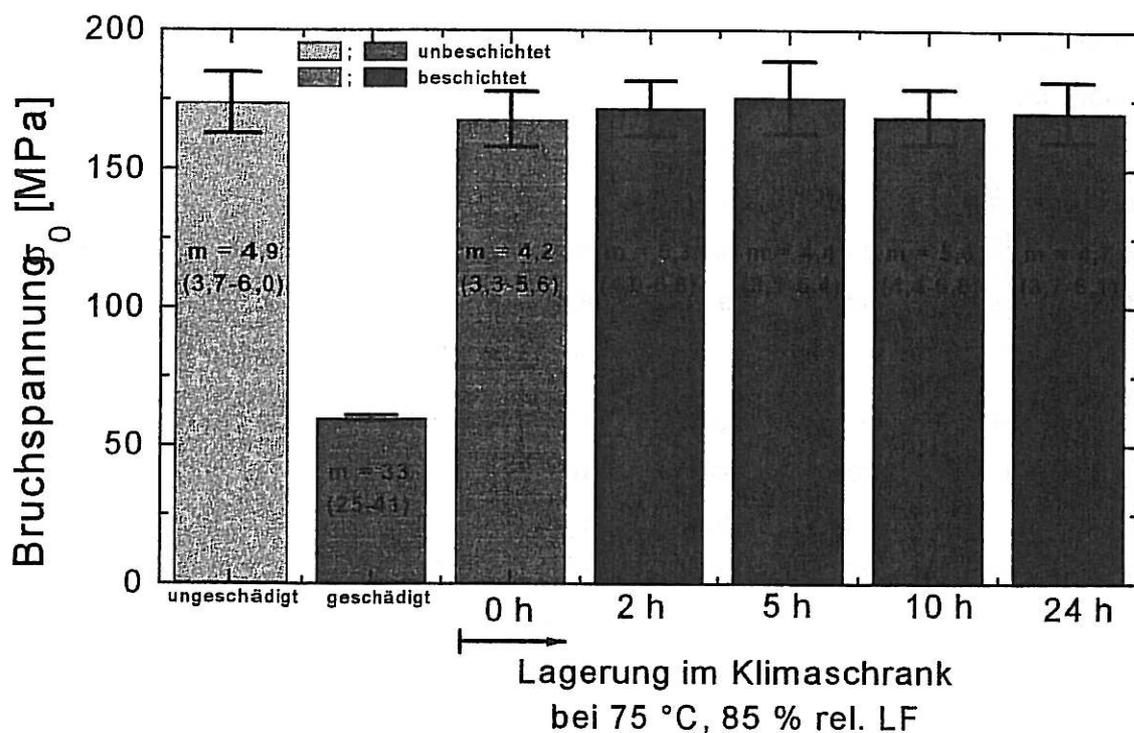


Bild 34: Bruchfestigkeiten nach Schädigung mittels Sandrieseln von mit ZrO_2 -modifizierten GAM (Synthese siehe 4.4.2.2) beschichteten Floatgläsern nach Lagerung im Klimaschrank

Wie in Bild 34 zu erkennen ist, hält die modifizierte Beschichtung nicht nur den Belastungen des Klimatests stand, die Beschichtung ist auch nach einem Tag im Klimatest (75 °C; 80 % rel. Feuchte) in der Lage, Scheiben wirksam vor Beschädigungen gegen Sandrieseln zu schützen. Die gemessenen Bruchfestigkeiten aller untersuchter Proben und die ermittelten Vertrauensbereiche liegen auf gleicher Höhe, sodass davon auszugehen ist, das bis zu einer Dauer von 24 Stunden zu keiner Veränderung der Qualität der Be-

schichtung kommt. Messungen mit längerer Verweildauer der Proben konnte wegen eines Defektes des Klimaschranks nicht mehr durchgeführt werden.

5.14 Recyclingverhalten

Da in der Behälterglasindustrie ein großer Anteil der eingesetzten Rohstoffe auch für Klarglas mittlerweile aus Altglas besteht, sollte das Recyclingverhalten der entwickelten Schicht abgeschätzt werden. Da große Mengen an Kohlenstoff im Altglas einen Ausschlussgrund für die Verwendung als Rohstoff darstellen, muss sichergestellt werden, dass mit hoher Kohlenstofffracht beladenes Altglas aus dem Recycling entfernt wird, bzw. muss von solchen Flaschen mit hohem technischen Aufwand die stark kohlenstoffhaltige Beschichtung entfernt werden. Dies ist sehr kostenaufwendig und für die Hohlglashersteller finanziell nicht vertretbar. Somit muss eine in der Industrie eingesetzte Beschichtung sicher stellen, möglichst kleine Kohlenstoffanteile ins Altglas mit einzubringen. Nach Aussage der Vertreter der Hohlglasindustrie in der projektbegleitenden Arbeitsgruppe stellen Kohlenstoffeinträge von weniger als einem Gramm Kohlenstoff pro Altglasflasche kein Problem dar. [71]

Eine sehr vorsichtige und konservative Abschätzung des Kohlenstoffanteils der Beschichtungssols führt zu einem Gehalt von 45 Gew% an Kohlenstoff (SiO_2 - 50 Gew%, andere 5 Gew%). Bei einem Gewicht der Beschichtung (Dicke 7 μm) von knapp einem Gramm wäre die Menge, die zum einem Ausschluss aus dem Recyclingprozess führt um den Faktor 2 unterschritten. Damit würde die entwickelte Beschichtung auch die Ansprüche an des Recyclingverhalten voll und ganz erfüllen.

5.15 Kosten der Beschichtung

Eine Kostenabschätzung der Beschichtung für den großtechnischen Einsatz ist von dieser Stelle aus nicht anzustellen. Erfahrungsgemäß liegen die Kosten für Chemikalien in bulk-Mengen, je nach Abnahmemenge) teilweise um Größenordnungen unter den Preisen für normal Laborgebinde. Das Kilo Beschichtungssol kostet, nach den laborüblichen Chemikalienpreisen (1 kg GPTS - 30 DM, 1 kg APTES 190 DM, 1 l i-PrOH 6 DM) berechnet, rund 200 DM. Bei einem Verbrauch von ca. 0,8 g pro Beschichtung ergibt sich somit ein Preis von rund 0,15 DM für das Beschichten einer Flasche. Wie bereits er-

wähnt, wird sich dieser Preis jedoch bei Abnahme von größeren Chemikalienmengen um Größenordnungen nach unten bewegen.

Die Kosten für den Beschichtungsvorgang entsprechen (bis auf die Nachtempereung) denen der Kaltendvergütung.

6 ZUSAMMENFASSUNG

Als Ausgangspunkt diente die Bruchfestigkeit des von der projektbegleitenden Gruppe ausgesuchten Substratmaterials, Floatglas der Dimension 100 x 100 x 2 mm. (Fa. Pilkington Flachglas) Die Bestimmung der Bruchfestigkeit wurde mittels Doppelringbiegeversuch nach DIN 52292 durchgeführt. Dabei wurden eine Ausgangsbruchfestigkeit von 628 MPa (Vertrauensbereich 566 - 698) mit einem Weibullparameter (m) von 3,4 gefunden. Die mittels Sandrieseltest mit 500 g Korund Körnung P30 (in Anlehnung an DIN 52 348) geschädigten Scheiben zeigten einen Bruchfestigkeitswert von nur noch 57 MPa (56 - 58) mit einem m-Wert von 14,6.

Anfängliche Versuche mit Beschichtungssystemen auf der Basis von mit SiO₂ - Nanopartikeln gefüllten Epoxiden zeigten keine ausreichende Schutzwirkung gegenüber der gewählten Schädigung durch 500 g Sand. Es konnte eine Beschichtung aus Glycidopropyltrimethoxysilan (GPTS) und Aminopropyltriethoxysilan (APTES) entwickelt werden, die per dip-coating auf die Substrate aufgetragen, eine ausreichende Schutzwirkung gewährleisten kann. Die beste Schutzwirkung bietet ein Ansatz mit einem Molverhältnis von 7 : 2 (GPTS / APTES), mit ihm werden Bruchfestigkeiten nach Schädigung von 571 MPa (494 - 661) bei einem m-Wert von 2,3 erhalten, Werte, die nahe an der Ausgangsbruchfestigkeit liegen. Das entwickelte Solsystem (GAM) hat eine sehr kurze Topfzeit von weniger als 60 Minuten. Durch Änderung der Reaktionsführung, Variation der Lösungsmittelzugabe und durch den Einsatz von Essigsäureanhydrid gelang es, die Topfzeit unter Beibehaltung der Schutzwirkung auf 90 Minuten zu erweitern. In einem Upscalingprozess konnte die Ansatzgröße von anfänglich <50 ml auf mehr als 1 l vergrößert werden. Im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung gelang es, durch Variation der Reaktionsführung, die Ausheizzeit, und -temperatur auf 10 min bei 120 °C zu optimieren.

Da die Bruchfestigkeit der bis zu diesem Zeitpunkt verwendeten Floatglasscheiben (Fa. Flachglas 100 x 100 x 4 mm) so hoch war, dass der lineare Spannungsbereich verlassen wird und eine Auswertung nach DIN 52 292 nicht korrekt ist, wurden die Untersuchungen, nach Beratung mit den Projektpartnern, auf neuen Substraten (Floatglas 100 x 100 x 4 mm) weitergeführt. Es wurden ungeschädigte, geschädigte (500 g Sand) und beschichtete und geschädigte (500 g Sand) Scheiben untersucht. Die Auswertung zeigt ei-

nen deutlichen Abfall der geschädigten Scheiben (Bruchfestigkeit 60 MPa (59 – 61) bei einem m-Wert von 33,4) gegenüber dem Ausgangswert von 174 MPa (163 – 186; m-Wert 4,9). Die beschichteten und geschädigten Scheiben zeigen mit einer Bruchfestigkeit von 170 MPa (159 – 181; m-Wert 5,2) , einen Wert der dem Ausgangswert sehr nahe kommt. Somit war die Schutzwirkung des entwickelten Solsystems auch für diese Substrate gezeigt. Auch für Borofloatglasscheiben (100 x 100 x 2 mm) wurden Untersuchungen durchgeführt und folgende Ergebnisse gefunden: Borofloatglas ungeschädigt – Bruchfestigkeit 122 MPa (113 – 132; m = 4,4); Borofloatglas geschädigt – Bruchfestigkeit 59 MPa (57 – 61; m = 12,1) und beschichtetes und mit 750 g Sand geschädigt – Bruchfestigkeit 150 MPa (136 – 166; m = 3,3).

In einem Praxisversuch bei der Firma Oberlandglas in Neuburg an der Donau wurden 1 l Softdrinkflaschen einer Formnummer vor der Kaltenvergütung entnommen und mittels dip-coating Verfahren mit GAM beschichtet. Die beschichteten Flaschen wurden einer Liniensimulation unterzogen und anschließend mittels Berstdruckprüfung getestet. Die ermittelten Ergebnisse wurden mit den herkömmlichen Beschichtungen (Heißend und Heiß- und Kaltend Typ II) verglichen. Dabei zeigte sich folgendes Bild:

Berstdruckuntersuchung an 1 l Softdrinkflaschen nach Liniensimulation trocken

Beschichtung	Ohne Liniensimulation (LS)	5 min LS	7 min LS	15 min LS
Heißend	27 bar (25-30) m = 3,5	14 bar (13-15) m = 9,6	--	--
Heißend + Kaltend	--	27 bar (25-29) m = 4,5	21 bar (19-23) m = 4,2	17 bar (16-18) m = 6,4
Heißend + GAM	--	34 bar (32-37) m = 4,7	32 bar (30-34) m = 5,0	33 bar (30-34) m = 4,4

Berstdruckuntersuchung an 1 l Softdrinkflaschen nach Liniensimulation naß

Beschichtung	Ohne LS	5 min LS
Heißend	27 bar (25-30) m = 3,5	--
Heißend + Kaltend	--	15 bar (14-15) m = 5,4
Heißend + GAM	--	24 bar (23-25) m = 6,4

Die Ergebnisse zeigten eindeutig, dass die entwickelte Beschichtung in der Lage ist, eine ausreichende Schutzwirkung gegenüber Schädigungen, die in der Linie auftreten, bieten zu können. Ein Nachteil der Beschichtung bestand jedoch im ungünstigen Abgleitwinkel der beschichteten Substraten. Haben herkömmlich beschichtete Flaschen einen Abgleitwinkel von etwa 20 °, so zeigten Flaschen mit der entwickelten Beschichtung einen Abgleitwinkel mehr als 80 °. Versuche durch Verringerung der Rauigkeit der Beschichtung oder durch oberflächenaktive Additive eine Verbesserung des Abgleitwinkels zu erreichen, schlugen fehl. Da über mehrere Wochen gealterte Proben ein deutlich besseres Abgleitverhalten zeigten, wurden Proben verschiedenen Alters mittels ^{29}Si bzw. ^{13}C Festkörper NMR untersucht. Dabei zeigte sich bei den gealterten Proben ein deutlich höherer Verknüpfungsgrad der organischen Komponente (Epoxidgruppe von GPTS). Durch Zugabe eines Aluminiumalkoxids, einer Substanz, die die Verknüpfung der organischen Komponente sehr stark begünstigt, konnte ein deutliches Absenken des Abgleitwinkels erreicht werden. Die Zugabe von nanoskalischen ZrO_2 -Partikeln (auch diese Partikel begünstigen die Reaktion der organischen Komponente) führt ebenfalls zu einem verminderten Abgleitwinkel. Beide Stoffe begünstigen ebenfalls sehr stark die Lebensdauer der Beschichtung gegenüber Klimabedingungen von 70 °C und 85 % rel. Luftfeuchte. So konnte die Lebensdauer von < 1 h auf mehr als 20 h ausgedehnt werden. Im Übrigen weisen beide Stoffe keinen Einfluss auf die Schutzwirkung der Beschichtung auf.

Im Hinblick auf eine mögliche industrielle Anwendung wurde versucht das Beschichtungsverfahren auf spray-coating umzustellen. Da bei der Herstellung einer verwendeten Ausgangssubstanzen Methanol als Lösungsmittel anfällt, wurde dieses, ohne Beeinträchtigung der Schutzwirkung, gegen iso-Propanol ausgetauscht. Das Beschichtungssol wurde

sowohl auf kalte, als auch auf ca. 80 °C warme Substrate aufgebracht. Dabei konnte gezeigt werden, dass bei ausreichender Schichtdicke eine ausreichende Schutzwirkung auch durch Sprühapplikation erreicht werden kann.

Um einen weiteren Marktvorteil für das Schichtsystem erlangen zu können, wurde versucht die Faktoren Farbe oder UV-Schutz in das Beschichtungssystem einzubauen. Diese Anforderung konnte durch den Einbau marktüblicher organischer Farb- bzw. UV-Schutzstoffe realisiert werden. Es wurden Beschichtungen mit den Farben rot, blau und grün sowie eine farblose UV-Schutzbeschichtung im Labor hergestellt.

In einem weiteren Praxisversuch bei der Fa. Oberlandglas wurden wiederum 1 l Softdrinkflaschen einer Formnummer vor der Kaltendvergütung entnommen und dieses Mal mittels Sprühbeschichten mit einer modifizierten Beschichtung (GAMAL) mit der Zusatzfunktion Farbe (rot) versehen. Die beschichteten Flaschen wurden nassen Liniensimulationen von 2, 5, 10 und 12 Minuten unterzogen.

Berstdruckuntersuchung an 1 l Softdrinkflaschen nach 5 min Liniensimulation nass

Beschichtung	Ohne Liniensimulation (LS)	5 min LS nass Schichtdicke 20 µm	5 min LS nass Schichtdicke 20 µm	5 min LS nass Schichtdicke 20 µm
Heißend + Kaltend	39 bar (36-42) m = 6,8	14 bar (13-15) m = 15	----	----
Heißend + GAMAL	38 bar (35-42) m = 5,5	30 bar (27-32) m = 5	23 bar (21-24) m = 4,2	14,5bar (13-15) m = 6,7

Berstdruckuntersuchung an 1 l Softdrinkflaschen nach 2 min Liniensimulation nass (in etwa entsprechend der Belastung einer Softdrinkflasche auf einer Abfüllanlage)

Beschichtung	Ohne Liniensimulation (LS)	2 min LS nass Schichtdicke 10 µm	2 min LS nass Schichtdicke 7 µm	2 min LS nass Schichtdicke 5 µm
Heißend + Kaltend	39 bar (36-42) m = 6,8	15 bar (13-16) m = 15	----	----
Heißend + GAMAL	38 bar (35-42) m = 5,5	27 bar (26-29) m = 5,6	22 bar (21-25) m = 6,3	17 bar (15-19) m = 9,8

In einer weiteren Testserie wurde gefunden, dass mit der maximal aufzutragenden Schichtdicke von 20 µm die Substrate sogar vor den Schäden einer 12 min dauernden nassen Liniensimulation geschützt werden.

Die Ergebnisse des zweiten Praxisversuchs zeigten, dass die Aluminiumalkoxid modifizierte Beschichtung in der Lage ist, eine ausreichende Schutzwirkung gegenüber Schädigungen, die in der Linie auftreten, bieten zu können. Auch der Einbau eines zusätzlichen Faktors (hier Farbe rot) zeigte keinen Einfluss auf die Wirksamkeit des Festigkeitserhalts. Es konnte gezeigt werden, dass eine ca. 7 µm dicke Schutzschicht ausreicht, um vor den Schäden einer 2-minütigen nassen Liniensimulation (äquivalent der Belastung einer Softdrinkflasche auf einer Abfüllanlage) schützen zu können.

Die Abschätzung des Kohlenstoffgehaltes der Beschichtung erbrachte mit 40 Gew% einen Wert, der keinerlei Auswirkungen auf ein positives Recyclingverhalten der Flasche bedeutet.

Abschließend kann festgestellt werden, dass die entwickelte Beschichtung auf GPTS / APTES Basis, alle gestellten Anforderungen erfüllen konnte. Durch die erfolgreichen Modifikationen des Systems zeigte sich, dass die entwickelte Beschichtung Raum für viele Änderungen bietet, was das GPTS / APTES System auch für weitergehende Untersuchungen interessant macht. Es sollte mit ihm möglich sein, durch vielfache Variationen spezielle Anwendungsprofile an festigkeitserhaltende Beschichtungen zu erfüllen. Selbst auf den ersten Blick negative Eigenschaften können bei näherem Hinsehen sinnvoll genutzt werden. Hier sei z.B. an eine temporäre Schutzbeschichtung hochwertiger Glasprodukte mit einem nicht modifizierten GPTS / APTES System (schlechte Stabilität gegenüber Wasser) gedacht werden, die ohne großen Aufwand einfach durch Waschen restlos zu beseitigen wäre. Sicher bietet das System noch genügend Potenzial für weitere Entwicklungen auf dem Gebiet der festigkeitserhaltenden Beschichtungen.

7 LITERATURVERZEICHNIS

- [1] A. A. Griffith, Phil. Trans. A221 (1920) 163
- [2] T. J. Chuang, E. R. Fuller Jr., J. Am. Ceram. Soc. 75 (1992) 529 - 572
- [3] J. S. Jeon, D. H. Jeon, J. Corros. Sol. Soc. of Korea 19 (1990) 45 - 57
- [4] S. 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
- [5] L. L. Hench, Mat. Res. Soc. Sym., Proc. 125 (1988) 189 - 200
- [6] B. D. Fabes, D. R. Uhlmann, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 978 - 988
- [7] J. E. Ritter, J. Am. Ceram. Soc. 56 (1973) 402 - 403
- [8] T. T. Wang, H. M. Zupko; J. Mater. Sci. 13 (1978) 2241-2248
- [9] H. C. Chandan, K. Kalish; J. Amer. Ceram. Soc. 65 (1982) 171-173
- [10] R. J. Charles, W. B. Hillig; Proc. Symp. Sur la resistance mecanique du verre, 511-527 Union Scientific Continentale du verr Charleroi, Belgium, 1962
- [11] T. A. Michalske, B. C. Bunker, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 780 - 784
- [12] B. D. Fabes, W. F. Doyle, B. J. J. Zelinski, L. A. Silverman, D. R. Uhlmann, J. Non-Cryst. Sol. 82 (1986) 349 - 355
- [13] B. D. Fabes, G. D. Berry, J. Non-Cryst. Sol. 121 (1990) 357 - 364
- [14] A. Maddalena, M. Guglielmi, A. Raccanelli, P. Colombo, J. Non-Cryst. Sol. 100 (1986) 461 - 465
- [15] F. Orgaz, F. Capel, Riv. Staz. Sper. Vetro 16 (1980) 147 - 152
- [16] Y. D. Blum, R. M. Platz, E. J. Crawford, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 170 - 172
- [17] H. Schmidt; Presentation at Soc. of Glass Technol. Symp. on Glass strength, Harrow-gate, May 1988
- [18] M. Chen, P. F. James, F. R. Jones, D. A. Dalton, B. H. Howard, S. Bedford; J. Non-Cryst. Sol. 139 (1992) 185-197
- [19] F. M. Emsberger; Advances in glass technology, New York, Plenum Press (1962) 511-524 F
- [20] M. Emsberger; Proc. R. Soc. A257, (1960) 213-223
- [21] H. Rawson, F. Geotti-Bianchini; "Strength of inorganic Glass" C. R. Kurkijan, Plenum Press New York 1985, 453 - 468
- [22] O. J. Maltenieks; Mod. Plast. 48 (1971) 68-72
- [23] M. Tomozawa, S. Yto, Y. Brando; J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) C36-C37
- [24] H. Scholze; "Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften", Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York 1977

-
- [25] R. F. Bartholomew, H. N. Garfinkel; *Glass: Science and Technology* Vol 5 (1983) 217-270
- [26] B. D. Fabes, W. F. Doyle, B. J. J. Zelinski, L.A. Silvermann, D. R. Uhlmann; *J. Non. Cryst. Sol.* 82 (1986) 349-355
- [27] E. Ruf; DE 3629167 C1 870416
- [28] D. Roberts, G. R. Kritchewsky, M. J. Hannon; EP 0057595 A1
- [29] L. D. McCarthy, H. J. Rossell; *J. Mat. Sci.* 28 (1993) 6058-6062
- [30] M. Mennig, K. Endres, H. Schmidt; Zwischenbericht zum AiF-Projekt: "Mikrorisse in Glas", Projekt Nr.: 10561N, 1997
- [31] G. Blandenet, Y. Lagerde, J. Spitz; International Conference on Chemical Vapor Deposition, Electrochem. Soc. (1975) 190-203
- [32] J. Wagner, H. Müller-Simon, A. Lenhart; *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 67 (7) (1994) 196-201
- [33] E. Santiago; US 4272587
- [34] M. Nakagawa, T. Amano, S. Yokokura; 1st International Conference of Coating on Glasses, ICCG, Saarbrücken 1996
- [35] W. Heilen, S. Strunck; *Farbe u. Lack* 101 (4/1995), 376-380
- [36] G. F. Wagner, U. Tiede, M. Meisel; *Glastech. Ber. Sci. Technol.* 68 (1995) No. 10, 318-326
- [37] R. Kasemann, H. Schmidt, E. Arpac, V. Gerhard; DE 4338361 A1
- [38] F. Sawaragi; DE 4118826 A1
- [39] P. Wisian-Neilson, H. R. Allcock, K. J. Wynne; American Society Washington DC (1994), 184-194
- [40] A. Hozumi, Y. Kato, O. Takai; *Surface and Coating Technologie* 82 (1996) 16-22
- [41] B. M. Novak; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993), 422-433
- [42] Th. Goldschmidt; *Srechsaaal* 109 (1976) 298-300
- [43] M. P. Brungs; *Glass. Technol.* 29 (3) (1988) 103-105
- [44] Dainippon Ink and Chemicals Inc.; JP 59195556 A2 841106 Showa
- [45] H. Meyer; *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 67 No. 7 (1994) 207-209
- [46] Ishizuka Glass Co. Ltd., Japan PI JP 59141442 A28408814 Showa
- [47] G. F. Wagner, U. Tiede, M. Meisel, R. D. Schulze, B. Mackrodt; *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (1995) No. 10, 318-326
- [48] B. O. Augustsson; *Am. Cer. Soc. Bul.* 74 (1) (1995) 53-55
- [49] Patent; Heye Glas WO 9741966
- [50] Patent, Ball Corp. US 4232065
- [51] Patent; Herberts GmbH, Gerresheimer Glas, Heye Glas; WO 9306054
- [52] Patent; Oberland Glas WO 9845217
- [53] T. L. Brandt, D. N. Willkens; WO 90/05031

-
- [54] W. Kitajj; US 3801361
- [55] A. Fickler, Oberland Glas, Vortrag DGG Glasforum 1996
- [56] K. Endres, A. Gier, M. Mennig, H. Schmidt; Abschlussbericht zum AiF-Projekt: Untersuchungen zur Festigkeit von Glas; Projekt Nr.: 10561N, 1997
- [57] R. Kasemann, H. Schmidt, E. Wintrich; In: Proceedings 1994 MRS Spring Meeting, Symposium „Better Ceramics Through Chemistry VI“, San Fransisco/USA, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 346 (1994), 779-784
- [58] G. Wagner, R. Kasemann, H. Schmidt; VDI Berichte 917 (1992), 115-118
- [59] R. Kasemann, H. Schmidt, S. Brück, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vid. 31-6 (1992), Vol. 7, 75
- [60] R. Kasemann, H. Schmidt; In: Proceedings of the First European Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials (Synthesis, Properties, Applications); J. Chem. 18 (1994) 10, 1117-1123
- [61] H. Schirra, R. Kasemann, G. Jonschker, E. Arpac, H. Schmidt; Sol-gel coatings for increasing the strength of bottles. - International Conference on Coating on Glass (Poster Session), Saarbrücken 1996
- [62] M. Mennig, K. Fries; Interne Mitteilung
- [63] E. Geiter, R. Kasemann, E. Arpac; Institut für Neue Materialien, Jahresbericht 1994, 138-140
- [64] R.-P. Winkler, Th. Koch, U. Becker, M. Mennig, V. Gerhard; Institut für Neue Materialien, Jahresbericht 1995, 36-39
- [65] Ishizuka Glass co., Ltd., Japan JP 57165466 A2 821012 Showa
- [66] Patent DE 195 12 427.8
- [67] Patent DE 195 40 623
- [68] Patent DE 195 50 383.4
- [69] Patent DE 198 40 525.1
- [70] W. A. Weibull; A statistical distribution function of wide applicability; J. Appl. Mech. 18 (1951) 293-297
- [71] U. Roger, private Mitteilung
- [72] Protokoll zur 4. Sitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe vom 16.02.2000
- [73] Protokoll zur Abschlusssitzung der projektbegleitenden Arbeitsgruppe vom 09.10.2000