

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt

zu dem über die



im Rahmen des Programms zur  
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie  
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16220 N**

***Entwicklung einer neuartigen Reparaturmethode für Apparate-Emallierungen unter  
Verwendung oberflächenmodifizierter Mikro- und Nano-partikel in Sol-Gel-Systemen***

(Bewilligungszeitraum: 01.10.2009 - 31.07.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Frankfurt, 12.11.2012

Ort, Datum

PD Dr.-Ing. W. Fürbeth

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)  
an der/den Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages



## Zusammenfassung

Es sollten mehrschichtige Reparaturschichten für Apparate-Emallierungen entwickelt werden. Dabei wurde das in einem Vorläuferprojekt entwickelte 7-Komponentensol zur Erzeugung der Haftsichten auf entsprechend vorbehandelten Stahlsubstraten eingesetzt.

Zunächst wurden Modifizierungen der Sol-Matrix im Hinblick auf eine bessere chemische Beständigkeit und mögliche bessere Anbindung der Füllstoffpartikel vorgenommen. Dazu wurden Ausgangskomponenten und auch die Zusammensetzung verändert. Um die chemische Beständigkeit zu erhöhen, ist ein ausreichender  $ZrO_2$ -Anteil erforderlich. Jedoch muss zur Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auch ein beträchtlicher Alkalianteil vorhanden sein.

Die verwendeten Füllstoffmaterialien wurden mittels Röntgendiffraktion und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das  $\alpha-Al_2O_3$ -Pulver, welches in den Füllschichten zum Einsatz kommt, wurde mittels US-Finger in Wasser dispergiert. IR-Untersuchungen an gesinterten Sol-Dispersionssystemen weisen die Reaktion der Alkoxide zu oxidischen Verbindungen nach. Auch Banden der als Pulverpartikel zugesetzten Oxide konnten nachgewiesen werden.

Um die Rissneigung der Füllschichten während der Trocknung und Sinterung zu verringern, wurden den Systemen organische Binder zugesetzt. Während die Verwendung des wässrigen Binders zu sehr dicken, schlecht haftenden Schichten führte, konnten unter Verwendung der ethanolschen Binderlösung gut haftende Füllschichten erzeugt werden, deren Schichtdicke aber unterhalb von  $1\mu m$  liegt. Der verwendete Binderanteil führt dabei zu teilweise sehr porösen Schichten. Dies hat zur Folge, dass durch die Füllschichten kaum eine Verbesserung der Barriereeigenschaften erzielt wird, wie EIS-Messungen zeigen.

Es wurde festgestellt, dass eine ausreichende chemische Beständigkeit der Schichtmaterialien nur gegeben ist, wenn neben den beständigen Füllmaterialien ( $ZrO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ) der Siliziumoxid-Anteil über eine Reaktion mit Zr-Alkoxiden und Ausbildung von Si-O-Zr-Verknüpfungen stabilisiert wird. Diese Reaktion (Ausbildung von Zr-Silikaten) bringt allerdings eine starke Abnahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit sich, welche die Rissneigung der Schichten während des Sinter- und Abkühlvorgangs stark erhöht. Es wurden daher reine  $ZrO_2$ -Soldispersionschichten mit unterschiedlichem Partikelanteil aufgebracht, die eine bessere chemische Beständigkeit und einen höheren Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Aufgrund der weiterhin auftretenden Risse ist die Korrosionsschutzwirkung dieser Schichten allerdings sehr gering. Der Einsatz der  $ZrO_2$ -Sol-Dispersion als Versiegelung führte zwar zu dichter aussehenden Schichten, aber die auftretenden Risse verhinderten auch hier eine langfristige Korrosionsschutzwirkung. Für den temporären Schutz in sauren Medien erscheinen einzelne Schichtsysteme allerdings als geeignet.

Das Ziel des Vorhabens wurde nur teilweise erreicht.

## **Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrages**

### **Ziele:**

Ziel des Projektes war die weitere Entwicklung einer neuartigen Methode zur Ausbesserung von Schadstellen in Apparate-Emaillierungen, wobei die Reparaturformulierungen vor Ort auf die Schadstelle aufgebracht und gesintert werden können sollten. Im Schichtaufbau wurde unterschieden zwischen der Haftschrift, die ähnlich einer Grundemaillierung die Verbindung zum Substrat herstellt, und weiteren Füll- und Deckschichten, die den wesentlichen Anteil der Schichtdicke ausmachen und für die chemische Beständigkeit sorgen sollen. Die Entwicklung der Haftschrift konnte im vorherigen Projekt (IGF 14384 N) erfolgreich abgeschlossen werden. Im Mittelpunkt der Arbeiten standen nun die Füll- und Versiegelungsschichten. Die zugesetzten Partikel in den Füllschichten können abhängig von ihrer Größe – Nanometer bis Mikrometer – eine unterschiedliche Sinteraktivität aufweisen. Um dennoch eine gute Verbindung zur Matrix zu erreichen, musste bei großen Partikeln eine Oberflächenmodifizierung durchgeführt werden, die eine verbesserte Anbindung an die Sol-Matrix ermöglichen sollte. Für die Versiegelungsschichten sollten Sol-Gel-Systeme eingesetzt werden. Da das Stahlsubstrat und die noch vorhandene Emaillierung unterschiedliche thermische Ausdehnungskoeffizienten aufweisen, waren auch die Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen Schichten entsprechend anzupassen.

Im gesamten Verlauf der Schichtentwicklung sollte die industrielle Umsetzbarkeit des Verfahrens berücksichtigt werden. So sollten ein einfaches Auftragsverfahren sowie lokale Sintermethoden zum Einsatz kommen. Bezüglich des Sintervorgangs waren vor allem die geeignete Temperaturführung sowie die maximal mögliche Sintertemperatur zu ermitteln. Eine möglichst hohe Sintertemperatur wurde angestrebt, um die Reparaturschichten möglichst vollständig zu verdichten. Dabei war der Verfahrensweg so zu gestalten, dass die Thermoschockgrenze der vorhandenen Emaillierung nicht überschritten wird. Die Schichten sollten auf ihre Beständigkeit gegenüber aggressiven Medien überprüft und entsprechend der Ergebnisse optimiert werden.

### **Ergebnisse:**

Zunächst wurden Modifizierungen der Sol-Matrix im Hinblick auf eine bessere chemische Beständigkeit und mögliche bessere Anbindung der Füllstoffpartikel vorgenommen. Dazu wurden Ausgangskomponenten und auch die Zusammensetzung verändert. Die neuen Zusammensetzungen zeigten eine verbesserte chemische Beständigkeit in HCl, aber nur teilweise eine verbesserte Beständigkeit in NaOH. Die Zusammensetzung mit einem  $ZrO_2$ -Anteil führte zu rissigen Schichten, da sich der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials zu sehr von dem des Substrates unterscheidet. Daraufhin wurden weitere Zusammensetzungen mit einem geringeren Zr-Anteil und zusätzlichem Li-Anteil hergestellt, deren Ausdehnungskoeffizient näher an dem der Standardhaftschrift liegt.

Der Einfluss der Sinterzeit auf die Schichtqualität der Haftsichten wurde mittels EIS untersucht. Es zeigte sich, dass die Verlängerung der Zeit von 5 min auf 30 min zu einer deutlich dichteren, besser schützenden Schicht führte. Für die Erhöhung der Sinter Temperatur konnte keine deutliche Verbesserung festgestellt werden, was auch an kleinen lokalen Fehlern in den mit EIS untersuchten Schichten liegen kann. Insgesamt zeigte eine für 30 min bei 400°C gesinterte 3-fach Schicht der im Vorprojekt entwickelten Zusammensetzung die besten Schutzeigenschaften.

Die verwendeten Füllstoffmaterialien wurden mittels Röntgendiffraktion und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulver, welches in den Füllschichten zum Einsatz kommen soll, wurde mittels US-Finger in Wasser dispergiert. Durch mehrmaliges Absetzen lassen wurde ein dispergierter Feinanteil mit einer mittleren Teilchengröße von 200 nm extrahiert, der dann für die Beschichtungssysteme eingesetzt wurde. IR-Untersuchungen an gesinterten Sol-Dispersionssystemen weisen die Reaktion der Alkoxide zu oxidischen Verbindungen nach. Auch Banden der als Pulverpartikel zugesetzten Oxide konnten nachgewiesen werden.

Um die Rissneigung der Füllschichten während der Trocknung und Sinterung zu verringern, wurden den Systemen organische Binder zugesetzt. Bei Verwendung des wässrigen Binders traten bei der Beschichtung teilweise Benetzungsprobleme auf. Auch führte die Erhöhung der Viskosität der Systeme zu sehr dicken, schlecht haftenden Schichten. Unter Verwendung der ethanolischen Binderlösung konnten gut haftende Füllschichten erzeugt werden, deren Schichtdicke aber unterhalb von 1µm liegt. Der verwendete Binderanteil führt dabei zu teilweise sehr porösen Schichten. Dies hat zur Folge, dass durch die Füllschichten kaum eine Verbesserung der Barriereigenschaften erzielt wird, wie EIS-Messungen zeigen.

Zudem wurde festgestellt, dass eine ausreichende chemische Beständigkeit der Schichtmaterialien nur gegeben ist, wenn neben den beständigen Füllmaterialien (ZrO<sub>2</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) der Siliziumoxid-Anteil über eine Reaktion mit Zr-Alkoxiden und Ausbildung von Si-O-Zr-Verknüpfungen stabilisiert wird. Diese Reaktion (Ausbildung von Zr-Silikaten) bringt allerdings eine starke Abnahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit sich, welche die Rissneigung der Schichten während des Sinter- und Abkühlvorgangs stark erhöht. Es wurden daher reine ZrO<sub>2</sub>-Soldispersionsschichten mit unterschiedlichem Partikelanteil aufgebracht, die eine bessere chemische Beständigkeit und einen höheren Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Aufgrund der weiterhin auftretenden Risse ist die Korrosionsschutzwirkung dieser Schichten allerdings sehr gering. Der Einsatz der ZrO<sub>2</sub>-Sol-Dispersion als Versiegelung führte zwar zu dichter aussehenden Schichten, aber die auftretenden Risse verhinderten auch hier eine langfristige Korrosionsschutzwirkung.

Mit den untersuchten Schichtsystemen ist es leider nicht gelungen, dickere, fest haftende und gleichzeitig dauerhaft korrosionsbeständige Reparaturschichten aufzubauen. Für den temporären Schutz von Apparaten zum Umgang mit sauren Medien erscheinen jedoch Schichten aus 5-Komponenten-Systemen (Si/Zr/Al/B/Li) als geeignet.

### **Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse**

Die bislang bevorzugte Reparaturmethode für Schadstellen in Emaillierungen ist das Einsetzen von Tantalstopfen oder Tantalplatten. Diese Reparaturmethode ist zum einen aufgrund des hochpreisigen Werkstoffs Tantal sehr teuer, zum anderen führt sie zu einer Einschränkung des Einsatzbereiches des reparierten Apparates und ist auch nicht für jede Schadstelle einsetzbar. Alternativ hierzu ist bisher nur eine Reemaillierung des gesamten Apparates möglich. Dabei müssen neben den Kosten für die neue Emaillierung die Ausfallzeiten sowie der Aus- und Einbau des Apparates berücksichtigt werden, die oftmals den größeren wirtschaftlichen Schaden darstellen. Durch eine dem Email artgleiche Reparaturmethode, die eine Ausbesserung der Schadstelle vor-Ort erlaubt, könnten somit die Reparaturkosten erheblich reduziert werden. Eine solche Reparaturmethode existiert aber bislang nicht, da die notwendige hohe Einbrenntemperatur immer auch zu einer Veränderung des bestehenden Emails führt. Die Entwicklung einer Methode, welche die Erzeugung emailähnlicher Schichten bei Temperaturen unterhalb der thermischen Beständigkeit der vorhandenen Emaillierung direkt beim Nutzer emaillierter Ausrüstungen gestattet, wäre bislang einzigartig und zeichnet sich somit durch einen hohen Innovationsgrad aus.

### **Nutzen für kleine und mittlere Unternehmen (KMU)**

Die hier angestrebte Neuentwicklung ist zum einen für die Hersteller emaillierter Apparate von großem Interesse, die ihren Kunden eine vor Ort durchführbare Reparaturmethode anbieten können sollen. Andererseits besteht aber auch seitens der Anwender emaillierter Apparate (chemische, pharmazeutische und biotechnologische Unternehmen) ein großes Interesse, da vor allem hier durch die Vermeidung langer Ausfallzeiten ein großes Einsparpotential genutzt werden könnte. Selbst falls es nicht gelingen sollte, die Reparaturschichten mit gleicher Dicke und chemischer Beständigkeit wie die umgebende Emaillierung herzustellen, so sehen die begleitenden Unternehmen immer noch erhebliche Vorteile in einer zumindest für begrenzte Zeiten aufzubringenden Reparaturschicht. Hierdurch könnten Ausfallzeiten, die häufig die größten Kosten verursachen, vermieden werden, wenn der Apparat weiter nutzbar ist, bis ein Ersatz planmäßig möglich ist.

Bisherige Reparaturmethoden für Emaillierungen zeichnen sich aufgrund der Verwendung des teuren Werkstoffs Tantal bzw. die bislang einzige Alternative der Reemaillierung durch sehr hohe Kosten aus. Demgegenüber sind die im Rahmen des Projektes eingesetzten Materialien vergleichsweise günstig und die angewendete Beschichtungstechnik ist sehr einfach. So sollte es möglich sein, zu einem kostengünstigen Beschichtungsverfahren zu gelangen. Eine solche preisgünstige und vor Ort applizierbare Reparaturmethode anbieten zu können, wäre also mit erheblichen Wettbewerbsvorteilen für den Apparatehersteller sowie großen Kosteneinsparungen beim Apparateanwender verbunden. Die voraussichtliche Nutzung erfolgt vor allem in den Fachgebieten Werkstoffe/Materialien und Nanotechnologie sowie den Wirtschaftszweigen Apparatebau, Werkstoffhersteller, Herstellung von Beschichtungen sowie Pharmazeutische und Chemische Industrie.

## Transfer der Forschungsergebnisse

Neben den Sitzungen des projektbegleitenden Ausschuss wurde über den Stand des Projektes auch im Arbeitsausschuss „Emaillierte Apparate“ der DECHEMA e. V. während der jährlichen Sitzungen berichtet. Im Ausschuss sind etliche KMUs (sowohl Apparatehersteller als auch Anwender) vertreten, die dadurch direkten Anteil an den neuen Entwicklungen haben.

Daneben wurden die Ergebnisse durch Teilnahmen an wissenschaftlichen Tagungen sowie Publikationen einem breiteren Publikum vorgestellt.

Im Einzelnen wurden bzw. werden folgende Transfermaßnahmen durchgeführt:

### a) Spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

MAßNAHME	ZIEL	RAHMEN	ZEITRAUM
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Diskussion der Resultate und Steuerung durch KMU-Interessen	In der Forschungsstelle oder in den Unternehmen	19. Nov 2010, 13. April 2011, 18. Nov 2011, 6. Juni 2012
Tagungsbeiträge (Vorträge, Poster)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft, Diskussion mit Fachkollegen, Kontakt zu weiteren KMU	KWI-Jahreskolloquium, Emailtechnische Tagung, Eurocorr 2011 Internationaler Emailkongress 2012	25.11.10, 09.12.11 13. April 2011 5. Sept. 2011 4.-6. Juni 2012
Publikationen in Fachzeitschriften	Verbreitung der Forschungsergebnisse über direkten Kontakt hinaus, wissenschaftlicher Austausch	Mitteilungen des Deutschen Emailverbandes, Appl. Surf. Sci.	Mitt. DEV, <b>59</b> (2011), 74-84.  Herbst 2012 eingereicht
Internetdarstellung der Forschungsergebnisse mit laufender Aktualisierung	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller: ( <a href="http://dfi.dechema.de/Werkstoffe/Korrosion/Projekte/Email_Reparatur.html">http://dfi.dechema.de/Werkstoffe/Korrosion/Projekte/Email_Reparatur.html</a> )	laufend
Übernahme von Ergebnissen in die akademische Lehre	Schulung des industriellen Nachwuchses	RWTH Aachen	Frühjahr 2012

b) Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

MAßNAHME	ZIEL	RAHMEN	ZEITRAUM
Schlussbericht im ProcessNet Ausschuss „Emaillierte Apparate“	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	AA-Sitzung in der Forschungseinrichtung	16. Nov. 2012
Publikation als Kurzmitteilung der Mitgliedsvereinigungen	Hinweis auf wesentliche Resultate und Schlussbericht	Chemie-Ingenieur-Technik	November 2012
Zusammenfassende Darstellung im Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Projektseite im Rahmen der Internetpräsenz der Antragsteller	November 2012
Verteilung des Abschlussberichtes an PA	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand an PA-Mitglieder nach Erstellung	November 2012
Angebot zur Anforderung des Schlussberichtes	Bekanntmachung der Ergebnisse	Versand auf Anforderung bei den Forschungsstellen	Ab November 2012

**Bezug zum Verwendungsnachweis**

Im Berichtszeitraum wurden zwei wissenschaftliche Mitarbeiter planmäßig eingesetzt. Die durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen.

**Veröffentlichungen**

- [1] S. Benfer, W. Fürbeth, „*Development of repair layers for technical enamels using micro- and nanoparticles in sol gel systems*“, Proc. (CD-ROM) EUROCORR 2011, Stockholm (2011)
- [2] S. Benfer, W. Fürbeth, „*Entwicklung einer lokalen Reparaturmethode für Schadstellen in emaillierten Behältern*“, Mitteilungen des Deutschen Emailverbandes e.V. 59 (2011) 74-84
- [3] S. Benfer, W. Fürbeth, „*Development of a local repair method for glass lined vessels using sol-gel and sol-dispersion coatings*“, Appl. Surf. Sci., zur Publikation eingereicht

**Tagungsbeiträge**

- [1] S. Benfer, W. Fürbeth, „*Entwicklung einer lokalen Reparaturmethode für Schadstellen in emaillierten Behältern*“, Emailtechnische Tagung 2011, 13.04.2011, Goslar, Vortrag



- [2] S. Benfer, W. Fürbeth, "*Development of repair layers for technical enamels using micro- and nanoparticles in sol gel systems*", Eurocorr 2011, Stockholm/S, 05.09.2011, Vortrag.
- [3] S. Benfer, W. Fürbeth, "*Sol-gel and sol-dispersion coatings for local repair of glass lined vessels*", Internationaler Emailcongress, 4. – 6. Juni 2012, Köln, Poster.
- [4] S. Benfer, W. Fürbeth, "*Development of a local repair method for glass lined vessels using sol-gel and sol-dispersion coatings*", NANOSMAT 2012, 20. September 2012, Prag, Tschechien, Vortrag

### **Schutzrechte**

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.

### **Förderhinweis**

Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) unter der Nr. 16220 N gefördert.



# Schlussbericht

---

Entwicklung einer neuartigen Reparaturmethode  
für Apparate-Emaillierungen unter Verwendung  
oberflächenmodifizierter Mikro- und Nano-  
partikel in Sol-Gel-Systemen

S. Benfer, W. Fürbeth

DECHEMA-Forschungsinstitut

Schlussbericht zum IGF-Vorhaben 16220 N

Bewilligungszeitraum 01.10.2009 – 31.07.2012

Gliederung:

1	Einleitung und Aufgabenstellung .....	3
2	Stand der Forschung, Lösungsansätze .....	4
	2.1 Email-Reparatur – Stand der Technik.....	4
	2.2 Eigene Arbeiten – Ergebnisse des Vorprojektes.....	5
	2.3 Lösungsansätze zum Aufbau der Reparaturschichten.....	7
3	Experimentelles .....	12
	3.1 Substratmaterialien und Substratvorbehandlung .....	12
	3.2 Herstellung und Charakterisierung der Reparaturformulierungen.....	12
	3.3 Schichtsinterung und -charakterisierung .....	15
	3.4 Untersuchung der chemischen Beständigkeit und der Korrosionsschutzeigenschaften .....	16
4	Ergebnisse und Diskussion.....	18
	4.1 Modifizierung der Sol-Matrix .....	18
	4.1.1 Korrosionstest an Schichtmaterialien .....	18
	4.1.2 Charakterisierung der Schichten mittels REM .....	19
	4.1.3 Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der Beschichtungssole	21
	4.1.4 Dilatometermessungen an Schichtmaterialien und weitere Optimierung..	22
	4.1.5 Schichtcharakterisierung mittels Impedanzspektroskopie (EIS) .....	25
	4.2 Einbringung von Füllstoffpartikeln .....	28
	4.2.1 Charakterisierung der Füllstoffmaterialien .....	29
	4.2.2 Dispergierung von $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Pulver .....	30
	4.2.3 Charakterisierung der Bindersysteme .....	31
	4.2.4 Sol-Dispersionsschichten auf Haftschichten.....	32
	4.2.4.1 Einbindung oberflächenmodifizierter Oxidpartikel in SiO <sub>2</sub> -Matrix und Einsatz von organischen Bindern .....	32
	4.2.4.2 Sol-Dispersionsschichten mit Zr-haltiger Matrix .....	36
	4.2.4.3 Sol-Dispersionen mit anorganischem Binder/Stabilisator .....	41
	4.2.4.4 Reine ZrO <sub>2</sub> Sol-Dispersionssysteme .....	43
	4.3 Versiegelung von porösen Schichten mit Sol-Gel-Schichten .....	47
5	Zusammenfassung .....	49
6	Literaturverzeichnis.....	51

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Technisches Email zeichnet sich durch eine hohe Korrosionsbeständigkeit aus und wird daher bevorzugt in Industriebereichen eingesetzt, in denen Behälter (Druckkessel, Lagertanks, Rührbehälter) gegen den Angriff aggressiver Chemikalien geschützt werden müssen [1]. Die glatte Oberfläche der Emaillierung bietet zudem gegenüber anderen Beschichtungen den Vorteil, dass die Ablagerung von Substanzen deutlich geringer ist, was die Reinigung der Kessel erleichtert [2]. Daher wird Email auch intensiv in steriltechnischen Anwendungen, wie z.B. in der Pharmaindustrie, eingesetzt.

Schadstellen in Emaillierungen, die im Betrieb aufgrund mechanischer Belastungen entstehen, werden in der Regel mit einem Stopfen oder einer Schraube aus Tantal ausgebessert [3, 4], da Tantal als einziger Werkstoff eine ähnliche chemische Beständigkeit aufweist wie Technisches Email. Die Reparatur mit Tantal weist allerdings mehrere Nachteile auf. Zum einen ist Tantal ein sehr teurer Werkstoff und zum anderen ist es empfindlich gegen Wasserstoffversprödung. Der größte Nachteil dieser Reparaturmethode liegt jedoch in der dabei üblicherweise verwendeten Teflondichtung, die nicht die gleiche Temperaturbeständigkeit aufweist wie die Emailschiicht. Teflon beginnt schon bei Temperaturen über 100 °C zu fließen, wodurch das Einsatzspektrum des emaillierten Apparates stark eingeschränkt wird. Betrifft die Emailschiädigung Bereiche im Apparat, die sehr starke Krümmungen aufweisen, so ist selbst eine Tantalreparatur nicht mehr möglich. Hier bleibt als einzige Alternative die Reemaillierung des gesamten Apparates. Bei dieser Art der Reparatur müssen nicht nur die Kosten für die neue Emaillierung berücksichtigt werden. Gerade die langen Ausfallzeiten sowie der Aus- und Einbau des Apparates verursachen einen hohen wirtschaftlichen Schaden. Dennoch gibt es bislang keine Reparaturmethode, die es erlaubt, die Schadstelle vor Ort unter Einsatz kostengünstiger Materialien auszubessern.

Ziel des Projektes ist daher die weitere Entwicklung einer neuartigen Methode zur Ausbesserung von Schadstellen in Apparate-Emaillierungen, wobei die Reparaturformulierungen vor Ort auf die Schadstelle aufgebracht und gesintert werden können sollen. Sie soll insbesondere für solche Schäden anwendbar sein, die aufgrund thermischer oder mechanischer Belastungen im Betrieb des Apparates entstanden sind. Dabei ist davon auszugehen, dass das Email an der Schadstelle bis zum Substrat (Stahl) hin abgeplatzt ist. Die Reparaturschichten müssen also sowohl zum Stahl als auch zur noch vorhandenen Emaillierung eine gute Anbindung zeigen. Sehr wichtig ist in diesem Zusammenhang die Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten an das Substrat bzw. die vorhandene Emaillierung, um Rissbildung und Abplatzungen der Schichten zu verhindern. Durch Ausnutzung der beim Antragsteller vorhandenen Erfahrungen in der Schichtherstellung über chemische Nanotechnologie sollte es hier möglich sein, auch Schichten zu erzeugen, welche in ihrer Zusammensetzung, und damit

auch in ihrem Verhalten, einem Chemie-Email nahe kommen, deren Einbrenntemperatur aber deutlich niedriger als die üblichen Werte liegt. Somit sollte es bei einer Reparatur von Fehlern im Email mittels lokaler Sinterung dieser neuen Schichten nicht zu einem starken Aufschmelzen der Umgebung der Schadstelle kommen. Weiterhin sollte aufgrund der sehr großen Verwandtschaft eine gute Anbindung der Reparaturschicht an das Email erreichbar sein.

## **2 Stand der Forschung, Lösungsansätze**

### **2.1 Email-Reparatur – Stand der Technik**

Zwar meldete die Firma Pfaudler-Werke AG bereits 1984 ein „Verfahren zum Ausbessern einer Fehlstelle in einer Emailschiicht“ (DE 3437620 A1) zum Patent an [5]. Bei den Fehlstellen handelt es sich aber insbesondere um Emailporen, d.h. Fehlstellen, die nur einen sehr geringen Durchmesser haben. Bei dem beschriebenen Verfahren erfolgt die Ausbesserung dadurch, dass ein komplementär zur Fehlstelle zugeschliffenes Scheibchen aus Email in diese eingedrückt wird. Dieses Scheibchen wird dann in einem weiteren Brand fixiert, wobei im Bereich der Umrandung des Scheibchens vor Durchführung des Einbrennvorgangs Emailsclicker aufgetragen wird. Der erforderliche weitere Brand zur festen Fixierung des Reparatur-Emailscheibchens macht dieses Verfahren jedoch für eine vor-Ort-Reparatur ungeeignet.

Die Nanotechnologie ist in den letzten Jahren zu einem stark wachsenden Forschungsgebiet geworden. Nicht nur durch Nanostrukturierung oder -dimensionierung konnten zum Teil überraschende neue Werkstoffeigenschaften erzielt werden. Auch im Bereich der Schichtherstellung und Modifizierung von Oberflächen wurden bereits vielversprechende Ergebnisse erreicht [6,7]. Anfang der 90er Jahre wurden von der japanischen Firma Shinko Pantec Co. Ltd. mehrere Patente angemeldet, die „Verfahren zur Reparatur von mit Glas beschichteten Geräten durch Sol-Gel-Verfahren“ (EP 0407027 B1 und DE 69018715 T2) bzw. „Verfahren zur Reparatur von einer Glasschicht eines mit Glas beschichteten Gerätes durch Sol-Gel-Verfahren“ (DE 69107580 T2) betreffen [8, 9]. Das zuerst angemeldete Verfahren [8] umfasst mehrere Prozessschritte, bei denen unterschiedliche Reparaturmittel aufgetragen und verfestigt werden. Dass das beschriebene Verfahren jedoch nicht zu optimalen Reparaturschichten führt, wird deutlich, wenn man das wenig später angemeldete Patent [9] betrachtet. Hier wird eingeräumt, dass die nach [8] erzeugten Ausbesserungsglasschichten nur max. 1/10 der Haftfestigkeit der unbeschädigten Glasschicht aufweisen. Zudem ist ihre Oberflächenglätte schlechter, so dass Rückstände im Behälter zum Festkleben neigen. Um die Haftfestigkeit der Ausbesserungsglasschicht zu verbessern, wird ein neues Verfahren vorgeschlagen [9]. Dieses sieht vor, dass vor dem Auftrag des Ausbesserungsmittels zunächst eine Metallfaserplatte, die die Form des schadhafte Bereichs aufweist, auf das Metallsubstrat aufgeschweißt wird. Diese Platte soll dann durch ein verglasbares Aus-

besserungsmittel imprägniert werden. Das Imprägniermittel, das im ersten Schritt verwendet wird, kann zusätzlich ein Füllmaterial (Glas- oder Keramikpulver) enthalten. Die Verglasungstemperatur liegt wiederum zwischen 300 und 350 °C. Das beschriebene Verfahren ist für eine vor-Ort-Reparatur von Technischen Emaillierungen jedoch nicht geeignet, weil das Aufschweißen einer Metallfaserplatte eine zu hohe thermische Belastung für die noch vorhandene Emaillierung darstellt und daher eher mit einer weiteren Schädigung zu rechnen ist. Auch die Herstellung von Emailsichten, wie sie von Chepik et al. [10] berichtet wird, erfolgt mit Hilfe der Sol-Gel-Technik. Als Ausgangssubstanzen verwenden sie jedoch - mit Ausnahme von TEOS als Si-Komponente - nicht Metallalkoholate sondern Metallsalze (Nitrate). Ihr Verfahren sieht vor, die Sole vor der Beschichtung in Gele zu überführen. Die getrockneten Gele werden zu Schlickern verarbeitet, die dann auf das Metallsubstrat aufgebracht werden. Die Umwandlung in die Emailsichten erfolgt durch Temperaturbehandlung bei 650 - 850°C. Aufgrund der immer noch sehr hohen Temperaturen zur Erzeugung der Emailschicht, eignet sich das beschriebene Verfahren allerdings nicht zur Herstellung von Reparaturschichten. Die Betrachtung der Literatur zum Stand der Technik zeigt, dass sich zwar einige Gruppen mit der Beschichtung von Metallsubstraten mit Hilfe der Sol-Gel-Technik beschäftigen, aber die Ausbildung der Schichten dient nur in wenigen Fällen [8, 9] der Reparatur von bereits vorhandenen Glasschichten bzw. Emaillierungen. Das beschriebene Reparaturverfahren der Firma Pfaudler [5] dient zwar der Ausbesserung von Fehlstellen in einer Emailschicht, jedoch ist dieses Verfahren auf Emailporen, d.h. sehr kleine Fehlstellen beschränkt.

## **2.2 Eigene Arbeiten – Ergebnisse des Vorprojektes**

Eine Reparaturmethode, die es erlaubt, Schadstellen in Technischen Emaillierungen vor Ort unter Berücksichtigung der thermischen Stabilität der Restemaillierung auszubessern und somit eine Weiterverwendung des Apparates zu ermöglichen, gibt es trotz des hohen Anwendungsbedarfs bislang noch nicht. Die Entwicklung einer solchen Methode ist Gegenstand des laufenden Projektes und wurde bereits in einem vorhergehenden Projekt (AiF 14384 N) verfolgt. Bei der weiteren Entwicklung soll auf die beim Antragsteller vorliegenden Erfahrungen bei der Schichtherstellung unter Einbeziehung von Sol-Gel-Systemen und modifizierten Nanopartikeln [11, 12, 13, 14] zurückgegriffen werden. Dadurch sollte es möglich sein, Schichten zu erzeugen, welche in ihrer Zusammensetzung, und damit auch in ihrem Verhalten, einem Apparate-Email nahe kommen, deren Einbrenntemperatur aber deutlich niedriger als die üblichen Werte liegt. So wie ein Technisches Email aus mehreren Schichten (Grund- und Deckemail) aufgebaut ist, sollen auch die Reparaturschichten aus einem Mehrschichtsystem bestehen. Die im Rahmen des vorhergehenden Projektes erzielten Resultate [15] werden nachfolgend kurz zusammengefasst, da sie den Ausgangspunkt für die weitere Entwicklung darstellen.

Es ist gelungen, ein 7-Komponentensol zu entwickeln, welches als Haftschrift auf Stahlsubstrate aufgebracht werden kann. Als Vorbehandlungsmethode für die Stahlsubstrate stellte sich die Pyrosil<sup>®</sup>-Beflammung als besonders geeignet heraus. Als einfaches, lokal anwendbares Beschichtungsverfahren wird der Pinselauftrag verwendet. Zur lokalen Erwärmung des Reparaturbereiches standen zwei Methoden zur Verfügung, deren Einsatz sowohl bei kleinen Testsubstraten als auch bei teilemaillierten Probeplatten gute Ergebnisse lieferte. Dies waren zum einen die Sinterung mit IR-Strahlern (Erwärmung von der Schichtseite) und zum anderen die induktive Erwärmung (Erwärmung von der Substratseite). Der Heiztest an einer großen emaillierten Platte zeigte, dass sogar eine lokale Erwärmung auf 450 °C zu keiner Schädigung der umgebenden Restemaillierung führt.

Untersuchungen an Querschliffen der beschichteten Substrate zeigten, dass eine einfache Sol-Gel-Schicht sehr dünn ist ( $\ll 1 \mu\text{m}$ ). Deshalb wurden zur Steigerung der Schichtstärke Mehrfachbeschichtungen durchgeführt. Mit Hilfe der lokalen Sintermethoden konnten in relativ kurzer Zeit Multischichtsysteme erzeugt werden. Untersuchungen entsprechender Querschliffe belegten, dass die Einzelschichten zu einer Gesamtschicht versintert wurden. Jedoch ist auch die Schichtdicke einer solchen Multischicht (20 Schichten, ca.  $8 \mu\text{m}$ ) noch weit von der eines Technischen Emails entfernt. Die Schutzwirkung einer Multischicht (14 Schichten) wurde mit Hilfe der Impedanzspektroskopie untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass zunächst eine deutliche Schutzwirkung vorhanden ist, jedoch Poren und/oder Defekte in der Schicht noch einen Angriff des Substrates zulassen. Zeitabhängige Messungen machten deutlich, dass die Sol-Gel-Schicht aus dem 7-Komponentensol chemisch nicht stabil ist und von dem Elektrolyten angegriffen wird.

Korrosionsuntersuchungen in NaOH und HCl an verschiedenartigen Gelmaterialien bestätigten die geringe chemische Beständigkeit des 7-Komponentensols, die auf den hohen Bor- und Alkalianteil zurückgeführt werden kann. Erst bei Sintertemperaturen über 500 °C steigt die chemische Stabilität durch die Ausbildung kristalliner Phasen an. Ein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gel (2:3) erwies sich als sehr beständig in NaOH, jedoch als weniger stabil in HCl. Insbesondere nahm die chemische Beständigkeit in HCl nach einer Sinterung bei Temperaturen  $> 400 \text{ °C}$  deutlich ab, was an einer Phasenumwandlung der als Böhmit vorliegenden Solteilchen in  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  liegt. Von den untersuchten Materialien erwies sich nur das Si/Zr-System als chemisch stabil. Weder im basischen noch im sauren Medium wurde ein nennenswerter Gewichtsverlust festgestellt. Dieses 2-Komponentensystem liegt bis 400 °C als amorphe Phase vor und zeichnet sich durch einen hohen Anteil an Si-O-Zr-Verknüpfungen aus. Bei höheren Sintertemperaturen tritt eine Phasenseparation unter Ausbildung von  $\text{ZrO}_2$ -Nanokristalliten auf. Die IR-spektroskopischen Untersuchungen legten den Schluss nahe, dass die Si-O-Zr-Verknüpfungen für die chemische Beständigkeit des Systems von Bedeutung sind.



Neben dem Sol-Gel-Verfahren, das zur Erzeugung der Haftsichten eingesetzt wurde, wurden verschiedene Pulver und Dispersionen zur Herstellung von Sol-Schlickersystemen für den Aufbau von Füllschichten getestet. Die Versuche zeigten, dass kommerzielle, wässrige Dispersionen weniger gut geeignet sind. Die Verträglichkeit mit den übrigen Komponenten, insbesondere den Alkoxiden und Salzen, ist schlecht. Rein wässrige, sauer stabilisierte Sol-Dispersionssysteme sind zwar stabil, weisen aber eine schlechte Benetzung des Substrates auf und führen zu ungleichmäßigen und rissigen Schichten. Durch den Einsatz neuartiger Dispersionen auf ethanolischer Basis konnten rissfreie Schichten erzeugt werden, die allerdings immer noch sehr dünn sind. Unter Zusatz von weiteren Partikelsystemen (Nanopulver, basisch hydrolysierte  $\text{SiO}_2$ -Partikel) wurde die Schichtstärke einer Einzelschicht auf ca.  $1\mu\text{m}$  erhöht. Bei einem zu dicken Schichtauftrag traten allerdings vermehrt Risse und Abplatzungen auf. Dies kann darin begründet sein, dass durch den hohen Anteil chemisch stabiler Komponenten wie  $\text{ZrO}_2$  der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schichten nicht mehr so gut an das Substrat und die Haftsicht angepasst ist. Erste Versuche unter Zusatz von Mikropartikeln in Pulverform führten zwar zu deutlich dickeren Schichten, die jedoch aufgrund ihrer geringeren Sinterneigung eine sehr schlechte Haftung zeigten. Ein Problem stellte dabei auch die gleichmäßige Dispergierung dieser Partikel im Sol-Schlicker dar. Um ein technisch verwertbares Verfahren zur Erzeugung von dicken Reparaturschichten zu erzielen, sind weitere Arbeiten mit neuen Ansätzen notwendig, welche im vorliegenden Vorhaben durchgeführt werden sollen.

### **2.3 Lösungsansätze zum Aufbau der Reparaturschichten**

Eine Apparate-Emaillierung ist aus mehreren Grund- und Deckschichten aufgebaut, wobei die Grundemaillierung die Aufgabe hat, die Haftung zum Stahlsubstrat herzustellen, und die Deckemaillenschichten für die chemische Beständigkeit des Systems sorgen sollen. Ebenso wie das Apparate-Email selbst, sollen auch die Reparaturschichten durch einen mehrschichtigen Aufbau realisiert werden. Die *Haftsichten* zum Substrat werden unter Einsatz des seit einigen Jahren sehr intensiv erforschten Sol-Gel-Verfahrens [16, 17, 18, 19, 20] hergestellt. Hierbei werden Metall-Alkoxide unter Wasserzusatz hydrolysiert und zur Polykondensation gebracht. Das entstehende M-O-M-Netzwerk wird anschließend thermisch verdichtet. Über die Zusammensetzung kann der thermische Ausdehnungskoeffizient so angepasst werden, dass während der Trocknung und Sinterung nur geringe Spannungen auftreten und rissfreie Schichten gebildet werden. Durch mehrfaches Beschichten kann eine Schichtdicke von einigen  $\mu\text{m}$  erreicht werden. Die Entwicklung solcher Haftsichten konnte bereits abgeschlossen werden [15], so dass der Fokus der Arbeiten im vorliegenden Vorhaben nun auf den *Füllschichten* liegt, die auf diesen Haftsichten aufgebracht werden.

Für den Aufbau der Füllschichten werden statt reiner Sol-Gel-Systeme sogenannte Sol-Dispersionssysteme eingesetzt. Sie zeichnen sich durch einen höheren Feststoffgehalt

aus und sollten daher höhere Schichtdicken in einem Beschichtungsschritt ermöglichen als es mit Sol-Gel-Systemen gelingt. Bei diesen Sol-Dispersionsschichten werden Mikro- und/oder Nanopartikel in einer Sol-Gel-Matrix eingebettet. Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau der Füllschichten.

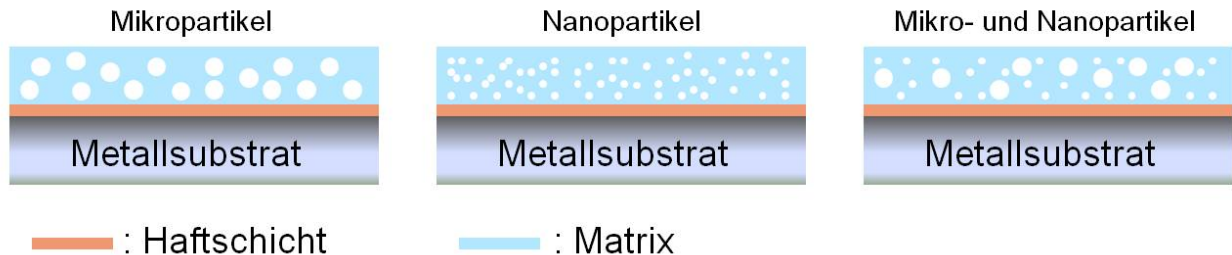


Abb. 1: Schematische Darstellung des Füllschichtaufbaus mit eingebetteten Mikro- und Nanopartikeln auf den Sol-Gel-Haftschichten

Die geforderte chemische Beständigkeit der Füllschichten verlangt, dass sowohl die Füllkomponenten als auch die Solmatrix selbst sehr korrosionsbeständig sind. Die für die Haftschichten entwickelte Solzusammensetzung kann hier nicht eingesetzt werden, da sie einen hohen Bor- und Alkalianteil aufweist, welcher die chemische Beständigkeit negativ beeinflusst. Es muss also eine neue Solzusammensetzung entwickelt werden, die sowohl eine hohe chemische Beständigkeit als auch einen an die Haftschicht und Restemaillierung angepassten Ausdehnungskoeffizienten besitzt. Aus Untersuchungen im Rahmen des vorhergehenden Vorhabens ist bekannt, dass  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Systeme eine gute chemische Beständigkeit besitzen. Allerdings ist der thermische Ausdehnungskoeffizient nicht ausreichend hoch, um auf dem Stahlsubstrat und dem angrenzenden Email rissfreie Schichten zu erhalten. Hier ist eine Anpassung unter Berücksichtigung der chemischen Beständigkeit der Gesamtzusammensetzung notwendig.

Die Füllkomponenten werden in Form von Pulvern oder Dispersionen mit hohem Feststoffgehalt zum Sol, welches die Matrix bilden soll, zugegeben. Da  $\text{SiO}_2$  zwar eine hohe Säureresistenz jedoch nur eine geringe Basenstabilität aufweist, sollen stattdessen die chemisch stabileren Oxide  $\text{ZrO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Korundphase) eingesetzt werden. Idealerweise erfolgt die Anbindung der Füllstoffpartikel an die umgebende Matrix nicht nur physikalisch sondern chemisch. An der Oberfläche von Oxidpartikeln liegen in der Regel OH-Gruppen vor [21]. Über eine Reaktion dieser OH-Gruppen mit Alkoxidkomponenten der Sol-Matrix wird eine chemische Verbindung zwischen Füllstoffpartikel und Matrix erreicht [22, 23, 24]. Dazu werden zunächst die Füllstoffpartikel dispergiert und die reaktiven Matrixkomponenten später zugegeben. Durch Zugabe eines Katalysators wird die Kondensationsreaktion gestartet.

Die Größe der eingesetzten Füllstoffpartikel kann im Bereich von Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern liegen. Neben den reinen Oxiden wird auch die Möglichkeit getestet, Emailpulver in eine Sol-Matrix einzubinden, da es in jedem Fall die geforderte che-

mische Beständigkeit aufweist. Ein Problem bei den im Rahmen des vorgehenden Vorhabens durchgeführten Versuchen zur Erzeugung dickerer Schichten stellte die geringe Sinterneigung größerer Füllstoffpartikel dar. Um diese zu erhöhen, sollen die Füllstoffpartikel mit einer Schale versehen werden, die aus Oxidkomponenten mit höherer Sinteraktivität besteht. Diese Hülle stellt gleichzeitig den Übergang zur Sol-Matrix dar (s. Abb. 2).

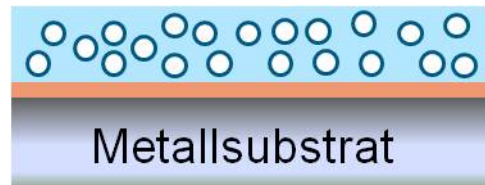


Abb. 2: Schematische Darstellung der Einbettung oberflächenmodifizierter Füllstoffpartikel in die Sol-Gel-Matrix

Bei der Herstellung von solchen oberflächenmodifizierten Partikeln kann auf Erfahrungen beim Antragsteller zurückgegriffen werden, die im Rahmen früherer Vorhaben (AiF 66 ZN, AiF 14385 N) gemacht wurden. Dort wurden in-situ hergestellte  $\text{SiO}_2$ -Partikel mit einer Bor-reichen Hülle versehen, um die Sinteraktivität der nach der EPD-Abscheidung erhaltenen Partikelschicht zu erhöhen. Beim Einsatz größerer Partikel in den Füllschichten ist auch darauf zu achten, dass diese nicht zu vereinzelt an der Schichtoberfläche vorliegen. Diese Art der Anordnung bietet eine zu große mechanische Angriffsfläche. Zudem kann es sein, dass hierbei die kritische Schichtdicke der Sol-Matrix im Übergangsbereich zum Substrat hin überschritten wird und verstärkt Risse auftreten [25]. Der Feststoffgehalt muss also möglichst soweit erhöht werden, dass die Sol-Matrix zwischen den eingebetteten Partikeln rissfrei bleibt.

Bei der Trocknung und Sinterung der Sol-Gel-Schichten und der bereits im Vorprojekt getesteten Sol-Dispersionsschichten kam es häufig zur Rissbildung. Neben unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Schichtmaterial können auch starke Spannungen aufgrund der großen Trocknungsschrumpfung ein Grund für das Auftreten solcher Risse sein. Um diese Rissbildung der Sol-Dispersionsschichten zu vermeiden, sollen der Beschichtungslösung organische Bindersysteme, welche z.B. auch bei der Herstellung keramischer Membranen eingesetzt werden [26], zugesetzt werden. Sie ermöglichen die Herstellung deutlich dickerer, rissfreier Schichten in einem Beschichtungsschritt, da der Binder die Spannungen, die während der Trocknung und auch im Anfangsstadium der Sinterung auftreten, aufnimmt. Abb. 3 zeigt eine schematische Darstellung des Trocknungs- und Sintervorgangs von Beschichtungen ohne und mit Zusatz von organischen Bindermolekülen. Dadurch dass der Binder bei Temperaturen von 300 – 350 °C aus der Schicht ausbrennt, erhält man nach der Sinterung rein anorganische Schichten, die allerdings porös sind. Auch im Email sorgen Poren, vor allem in der Grundemaillierung, für eine gewisse „Flexibilität“ der Schicht und verhin-

dem dadurch eine Rissbildung. Allerdings handelt es sich dabei um geschlossene, vom Glas umhüllte, Poren.

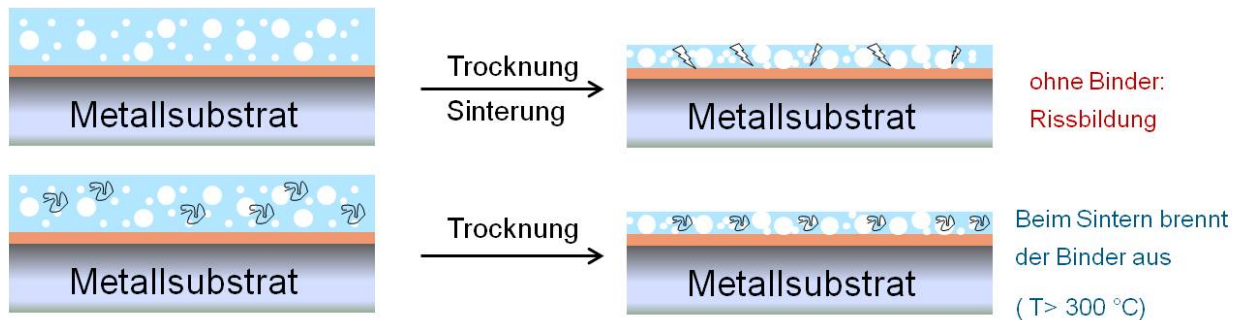


Abb. 3: Schematische Darstellung des Trocknungs- und Sintervorgangs von Sol-Dispensionschichten ohne (oben) und mit Binder (unten)

Die aus Partikeln aufgebauten Füllschichten besitzen nach dem Sintern und Ausbrennen der Binder eine offene Porosität. Diese soll durch Infiltration mit einer Sol-Gel-Lösung aufgefüllt werden, so dass anschließend eine dichte Schicht entsteht. Für die Herstellung der zunächst porösen Füllschichten können sowohl kommerzielle Pulver als auch oberflächenmodifizierte Partikel eingesetzt werden.

Wie bereits erwähnt, weisen größere Partikel eine geringere Sinterneigung auf als Nanopartikel, was zu einer schlechteren Haftung der Schichten führen kann. Neben der Oberflächenmodifizierung oxidischer Füllstoffpartikel zur Erhöhung ihrer Sinterneigung, soll noch ein anderer neuer Ansatz verfolgt werden, um dichte und gut haftende Schichten zu erzielen. Dabei werden der Sol-Dispersion zusätzlich *Metallpulverpartikel* (z. B. Ta, Zr) zugesetzt. Diese wirken bei der induktiven Erwärmung als lokale Hitzequellen und fördern dadurch die Sinterung der Partikel in ihrer Umgebung. Gleichzeitig sollte eine bei der Sinterung ablaufende Oxidation der Metallpartikel zu einer Volumenvergrößerung führen, die auftretende Schrumpfungseffekte partiell ausgleichen kann. Auf diese Weise kann die Rissneigung verringert werden und somit die mögliche Schichtdicke erhöht werden. Durch die Verwendung von Tantal ist zudem die chemische Beständigkeit der Füllschicht gewährleistet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass für den *Aufbau der Füllschichten* im Wesentlichen drei verschiedene Ansätze, die auch miteinander kombiniert werden können, verfolgt werden:

- die chemische Anbindung der Füllstoffpartikel durch Oberflächenmodifizierung
- die Herstellung dickerer poröser Schichten unter Verwendung von organischen Bindersystemen, wobei die beim Ausbrennen des Binders entstehenden Poren nachträglich mit einer Sol-Gel-Schicht verfüllt werden
- die lokale Erhöhung der Sintertemperatur in der Schicht durch Einbringung von Metallpartikeln (z. B. Ta) als Füllstoff, die zudem durch eine Volumenexpansion während des Sinters Schrumpfungseffekten entgegenwirken.

Es wird erwartet, dass die Füllschichten aufgrund des hohen Partikelanteils eine höhere Oberflächenrauigkeit aufweisen als reine Sol-Gel-Schichten. Um im späteren Prozess

Materialanhaftungen aufgrund dieser Oberflächenstrukturen zu verhindern, sollen die Füllschichten abschließend mit einer chemisch beständigen Sol-Gel-*Deckschicht* überzogen werden. Hierzu werden niedrig viskose Sol-Gel-Systeme eingesetzt, die einen hohen Anteil an chemisch beständigen Komponenten (z. B.  $ZrO_2$ ) enthalten. Nach den Untersuchungen im Vorläuferprojekt ist ein hoher Anteil an Si-O-Zr-Verknüpfungen für eine gute chemische Beständigkeit von Vorteil.

Im Hinblick auf eine industrielle Umsetzbarkeit wird für das Auftragen der Reparaturformulierungen ein einfaches Pinselauftragsverfahren benutzt. Ein solches Verfahren ist unabhängig von Ort und Geometrie der Schadstelle anwendbar.

Zur Sinterung der Reparaturschichten werden lokal anwendbare Heizmethoden eingesetzt. Die Sintertemperatur soll unterhalb der Beständigkeitsgrenze der vorhandenen Emaillierung liegen, aber so hoch sein, dass Lösungsmittelreste und andere organische Bestandteile in den Schichten vollständig ausgebrannt werden. Die im vorherigen Projekt durchgeführten Korrosionstests an Gelmaterialeinlagen haben gezeigt, dass die chemische Beständigkeit mit zunehmender Sintertemperatur steigt. Gegen Ende des Projektes durchgeführte Heizztests an einer größeren emaillierten Platte haben gezeigt, dass bis zu einer Temperatur von  $450^\circ C$  keine Schädigung in der Umgebung der Heizstelle auftritt [15]. Es ist nun zu testen, ob die Temperatur noch etwas weiter erhöht werden kann. Wichtig ist bei der Temperaturführung, dass die Thermoschockgrenze des Emails nicht überschritten wird. Die Temperaturdifferenz zwischen der erwärmten Reparaturstelle und der übrigen Emaillierung kann dadurch verringert werden, dass man den gesamten Apparat über seinen Doppelmantel oder eventuell vorhandene Halbrohrschlangen auf eine Temperatur von ca.  $150^\circ C$  erwärmt. Zur lokalen Erwärmung der Reparaturstelle von der Schichtrückseite her steht eine Induktionsanlage mit Flächeninduktor zur Verfügung. Die Anlage ist mit einem Umlaufkühler ausgerüstet und daher mobil einsetzbar. Durch den Induktionsstrom werden das Stahlsubstrat und in der Schicht vorhandene Metallpartikel sehr schnell erwärmt, wobei die gewählte Sintertemperatur über ein Pyrometer überwacht wird. Über die natürliche Wärmeleitung erwärmt sich auch die Umgebung des Reparaturbereiches, was für die Anbindung der Reparaturschichten an die umgebende Emaillierung von Vorteil sein kann. Für die Erwärmung der Proben von der Schichtoberseite her, steht ein IR-Strahlermodul zur Verfügung. Die Sintertemperatur kann über den Abstand des Heizelementes zur Oberfläche und die Leistung der einzelnen IR-Strahler geregelt werden. Die Überwachung der Temperatur ist mittels Thermoelement möglich. Neben der maximalen Sintertemperatur ist auch die Sinterdauer zu optimieren. Die thermische Belastung sollte so kurz wie möglich sein, jedoch ausreichen, um eine vollständige Verdichtung der Schicht zu gewährleisten.

Nach der prinzipiellen Entwicklung der emailähnlichen Reparaturschichten auf Stahlsubstraten und kleineren teilemaillierten Proben, ist dann die Übertragung des Verfahrens auf größere emaillierte Platten (Kesselstärke), in die künstliche Defekte eingebracht wurden, zu prüfen.

### 3 Experimentelles

#### 3.1 Substratmaterialien und Substratvorbehandlung

Als Substratmaterialien wurden die Stahlsorten P265GH (Werkstoff-Nr. 1.0425; Druckbehälterstahl) und St 35.8 (Werkstoff-Nr. 1.0305; Druckbehälterstahl) eingesetzt. Daneben standen emaillierte Probelplatten für das Einbringen gezielter Schadstellen zur Verfügung.

Um die Benetzung der Oberfläche durch die aufzubringenden Reparaturformulierungen zu verbessern, wurden aufgrund der Erfahrungen der Vorprojekte folgende Vorbehandlungsmethoden eingesetzt:

a) Sandstrahlen:

Die von der Industrie zur Verfügung gestellten Stahlplatten wiesen auf der Oberfläche teilweise eine Zunder- und/oder Korrosionsschicht auf. Diese wurde durch Strahlen mit Glasperlen entfernt.

Zur Erzeugung teilemaillierter Probelplatten (Simulation eines Defektes) muss ein Teil der vorhandenen Emaillierung von vollständig emaillierten Platten entfernt werden. Dies geschieht durch Sandstrahlen mit Korundpartikeln bzw. das Abschleifen mit einem Diamantschleifer.

b) Vorbehandlung mit einer Wischphosphatierung (Surtec 608 K):

Die konzentrierte Wischphosphatierung wird wie vom Hersteller angegeben mit dest. Wasser verdünnt und anschließend mit einer Pipette auf das Stahlsubstrat aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 2 min wird die überschüssige Lösung mit einem Tuch abgewischt. Auf der Stahloberfläche bleibt eine weißliche Schicht zurück.

c) Pyrosil®-Beflammung:

Die Oberfläche der Stahlsubstrate wird zur Aktivierung und Ausbildung einer SiO<sub>2</sub>-Haftvermittlerschicht mit einem Pyrosil® FB25 Handbeflammungsgerät (SURA Instruments GmbH) behandelt. Dieses Gerät enthält eine Propan-Butan-Gasmischung, der eine siliziumorganische Verbindung als Precursor für die auszubildende silikatische Haftschrift zugesetzt ist. Die Brennerflamme wird über die Oberfläche der Stahlsubstrate geführt. Dabei scheidet sich eine dünne Schicht als amorphes Silikat auf der Substratoberfläche ab. Die Schicht ist fest mit dem Substrat verbunden und erhöht durch die angebondenen OH-Gruppen die Hydrophilie der Stahloberfläche, d.h. die Benetzbarkeit gegenüber Wasser wird stark verbessert. In der Lackindustrie wird die Pyrosil®-Schicht als Haftvermittlerschicht zur Anbindung von Primerschichten für Lacksysteme verwendet. Die Anbindung der Primerschicht erfolgt dabei über die OH-Gruppen der silikatischen Schicht.

#### 3.2 Herstellung und Charakterisierung der Reparaturformulierungen

a) *Ausgangssubstanzen für die Herstellung der Sole und Sol-Dispersionssysteme*

Für die Herstellung der Haftgrund-Sole und als Matrixkomponenten wurden als Aus-

gangsmaterialien die Alkoholate der verschiedenen Metallkationen eingesetzt. Nachfolgend werden die Verbindungen für die jeweilige „Emailkomponente“ angegeben.

Si: Tetraethoxysilan (TEOS) und Methyltriethoxysilan (MTEOS) (Firma ABCR)

B: Triethylborat (TEB) (Firma Fluka)

Li: Lithiumethoxid (10%ig in EtOH, Firma ABCR)

Zr: Zirkonium(IV)-Propoxid (70%ig in n-Propanol) (ZNP) (Firma Fluka)

Si und Al: Diethoxysiloxane-s-butylaluminat Copolymer (Firma ABCR), enthält 7,5-9,5 % Al und 6,6 – 7,6% Si

Als reiner Aluminiumprecursor dient ein wässriges Al-Sol, welches analog Yoldas unter Verwendung des festen Aluminiumethylats hergestellt wurde. Dieses Sol besitzt einen Feststoffgehalt von 2,77 %. Bei Zugabe eines der Emailzusammensetzung entsprechenden Al-Gehalts wird dem Sol nun eine bestimmte Menge Wasser zugesetzt. Da das Al-Sol mit Hilfe von Salpetersäure peptisiert worden ist, wird dem Beschichtungssol gleichzeitig eine geringe Säuremenge zugeführt.

Komponenten, die nur zu einem sehr geringen Anteil im Endprodukt vorhanden sind (z.B. Co, Erdalkali (Ca, Mg)) werden in Form von Salzen (Nitraten) in das Sol eingebracht.

Als Lösungsmittel wurde Ethanol verwendet. Als reaktive Komponente für die Hydrolyse diente Wasser. Als Katalysator für die Hydrolyse-Reaktion wurden im sauren Bereich Salpetersäure und im basischen Bereich Ammoniakwasser eingesetzt. Diese beiden Verbindungen haben den Vorteil, dass sie keine Fremdionen in die Schicht einbringen, da sie sich bei thermischer Behandlung in gasförmige Produkte zersetzen.

#### Partikuläre Komponenten:

Neben den Alkoxid- und Salzkomponenten, die erst durch Reaktion im Sol und anschließende thermische Behandlung der abgeschiedenen Schichten in die Oxide überführt werden, wurden verschiedene partikuläre Systeme, die bereits Oxidpartikel in unterschiedlicher Größe enthalten, für die Herstellung der Reparaturformulierungen eingesetzt. Diese partikulären Systeme werden für die Füllschichten verwendet. Es stehen verschiedene Oxide zur Verfügung.

SiO<sub>2</sub>: 15 %ige Dispersion in Ethanol (Evonik Degussa GmbH),

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 23 %ige Dispersion in Ethanol (Evonik Degussa GmbH),

ZrO<sub>2</sub>: 20%iges, wässriges kolloidales Sol, mittlere Teilchengröße 100 nm (Nyacol Nano Technologies, Inc.),

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Nanopulver, Primärpartikelgröße 40 nm (Auer Remy)

Emailpulver (Email 800): trocken gemahlen, Partikelgröße ca. 60 µm

Die pulverförmigen Ausgangsmaterialien müssen vor ihrem Zusatz zu den Reparaturformulierungen in einem entsprechenden Lösungsmittel dispergiert werden.

### Binderkomponenten:

Es wurden verschiedene organische Materialien auf ihre Einsatzmöglichkeiten als Binderkomponenten in Sol-Dispersionssystemen getestet. Dies waren Tylose (, Polyvinylalkohol (PVA), Hydroxyethylcellulose (HEC, medium viscosity, Firma Fluka), Ethylcellulose und Polyethylenglycol 600 (Plurion<sup>®</sup> E600, Firma BASF).

#### *b) Dispergierung von Füllstoffpartikeln*

Für einen gleichmäßigen Schichtaufbau ist es wichtig, dass die Füllstoffpartikel homogen in der Sol-Matrix eingebettet sind. Dies setzt voraus, dass in dem aufzutragenden Sol-Dispersionssystem eine gute Dispergierung der Partikel vorliegt. Zur Dispergierung der Pulverpartikel in den Solmischungen steht ein Ultraschallhomogenisator (Sonopuls HD 2200) zur Verfügung, der es erlaubt, sowohl kontinuierliche als auch gepulste Ultraschallwellen über einen sog. Ultraschallfinger direkt in die Mischung einzubringen.

Die Dispergierung des  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pulvers erfolgte im gepulsten Modus (Stufe 7, 40% Leistung, jeweils 3 min). Da der Energieeintrag sehr hoch ist, wurde die Dispersion während des Ultraschallprozesses mit einem Eismantel gekühlt.

#### *c) Charakterisierung der Partikelgrößenverteilung*

Die Größenverteilung der dispergierten Partikel wurde mit Hilfe eines neuen Partikelgrößenmessgerätes (Zetasizer Nano ZS) analysiert. Aufgrund der Rückstreuungsoptik können nun auch Dispersionen mit einem höheren Feststoffgehalt charakterisiert werden.

Zur Abbildung der Partikel stand ein Transmissionselektronenmikroskop (Philips EM 420) zur Verfügung. Das Gerät ist mit einer CCD-Kamera ausgerüstet. Die Auswertung der Bilder ermöglicht Aussagen über die Partikelgrößenverteilung und das Agglomerationsverhalten der Teilchen. Darüber hinaus ist mit Hilfe des EDAX-Detektors der Nachweis der Elemente in den Proben möglich.

#### *d) Viskositätsmessungen*

Das rheologische Verhalten einiger Sole und der Binderlösungen wurde mit Hilfe eines Viskosimeters (Brookfield DV-LV III Ultra) untersucht. Das Viskosimeter ist mit einem Thermostaten ausgestattet, so dass die Messungen bei einer definierten Temperatur durchgeführt werden können. Die Bedienung des Viskosimeters erfolgt rechnergesteuert. Untersucht wurden das Langzeitverhalten der Sole, die zur Herstellung der Haftsichten eingesetzt werden, sowie die Viskosität der Binderlösungen in Abhängigkeit der Konzentration. Die Messungen erfolgten bei 25 °C.

#### *e) Dilatometermessungen*

Für die Haftung der Schichten auf dem Stahlsubstrat ist der thermische Ausdehnungskoeffizient der Sole bzw. Gele im Verhältnis zu dem des Stahls von wesentlicher Be-



deutung. Aus diesem Grund wurden mit Hilfe des Hochtemperatur-Dilatometers (L75/1550, Fa. Linseis) dilatometrische Untersuchungen an Proben der getrockneten Gele durchgeführt. Mit dieser Methode werden Längenänderungen (Ausdehnung oder Schrumpfung) von Probenmaterialien in Abhängigkeit der Temperatur erfasst.

Der Prüfkörper wird in die Probenaufnahme des Messsystems aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Position gebracht, so dass ein zwischen Kugellagern geführter Abtaststempel mit einstellbarer Federkraft gegen das andere Ende der Probe drückt und die Längenänderung der Probe auf einen induktiven Wegaufnehmer überträgt, der nach dem Prinzip eines Differential-Transformators arbeitet. Das gesamte Messsystem wird dann in den Hochtemperatur-Ofen (bis zu  $1550\text{ }^\circ\text{C}$ ) gefahren. Die Prüfparameter (Endtemperatur, Aufheiz- und Abkühlungsrate, Haltezeit) können über eine Computersoftware programmiert werden. Die Sinteratmosphäre ist Luft. Das verwendete Temperaturprogramm wurde so gewählt, dass es in etwa die Sinterbedingungen beim Verdichten der Schichten widerspiegelt. Die Aufheizrate betrug  $5\text{ K/min}$ , die maximale Temperatur  $350$  bis  $500\text{ }^\circ\text{C}$  und die Haltezeit  $30 - 60\text{ min}$ . Die Abkühlung erfolgte nach Ofencharakteristik.

Da zunächst das getrocknete Gelmaterial vorliegt, das erst während des ersten Heizzyklus in das emailartige Produkt umgewandelt wird, müssen mindestens zwei Heizzyklen durchlaufen werden, um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Materials zu ermitteln.

#### f) *IR-spektroskopische Untersuchungen*

Um die Frage der thermischen Stabilität der Verbindung einiger modifizierter Gruppen zu klären bzw. das Glasnetzwerk zu charakterisieren, wurden die thermisch behandelten Gele mittels KBr-Standardmethode im Transmissionsmodus untersucht (FT-IR-Spektrometer 5 PC, Fa. Nicolet). Unter Verwendung einer speziellen Reflexionseinheit können mit dem Gerät auch flüssige Ausgangskomponenten untersucht werden.

#### g) *Röntgenographische Untersuchungen*

Zur Ermittlung des kristallinen Anteils und der vorliegenden Phasen der eingesetzten Füllstoffpartikel bzw. der entstehenden Phasen in den Reparaturschichten wurden Röntgendiffraktionsuntersuchungen (Diffraktometer D8 Advance mit DAVINCI Design, Bruker) an pulverisierten Proben durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einer Schrittweite von  $0,015 - 0,021^\circ$  in einem Bereich von  $10-90^\circ$  ( $2\text{ Theta}$ ). Die verwendete Strahlung war  $\text{Cu K}_\alpha$  ( $1,5406\text{ \AA}$ ).

### **3.3 Schichtsinterung und -charakterisierung**

#### a) *Temperaturbehandlung*

Zur Verdichtung der Schichten wurden nur lokal anwendbare Sintermethoden eingesetzt. Hier stand zum einen ein IR-Strahlermodul (Fa. Infratec) mit 3 kurzwelligeren IR-Strahlern (Leistung je  $1.200\text{ Watt}$ ) zur Verfügung. Über eine Steuereinheit können die

Strahler einzeln eingeschaltet werden. Zudem ist die Leistung über ein Potentiometer regelbar.

Erwärmungen der Proben von der Substratseite aus sind mit Hilfe der induktiven Erwärmung möglich. Hierzu wurde eine Induktionsanlage, bestehend aus einem Hochfrequenzgenerator mit Flächeninduktor und Umlauf-Kühler, eingesetzt. Der Generator arbeitet in einem Frequenzbereich von 100 – 450 kHz und besitzt eine Gesamtleistung von 3 kW. Die Temperatursteuerung erfolgt über ein angeschlossenes Pyrometer (Messbereich 250 - 550 °C).

*b) Schichtdickenmessung*

Zur Messung der Dicke der auf den Stahlsubstraten aufgetragenen Schichten stand ein DELTASCOPE® MP2C (Fa. Fischer) zur Verfügung. Das Gerät arbeitet nach dem magnetinduktiven Verfahren und ist für die Messung nicht magnetischer Schichten auf Stahl und Eisen geeignet. Es können Schichtstärken im Bereich von 0 – 2000 µm gemessen werden.

*c) Mikroskopische Charakterisierung der Schichten*

Die Charakterisierung der erzeugten Schichten erfolgte zunächst mit Hilfe der optischen Mikroskopie (Zeiss Axio Imager.Z1m, Leica DMRM und DMLA, sowie WILD M3Z Stereolupe). Hierdurch sind Aussagen über die Rissneigung möglich. Zur Ermittlung der Schichtdicke und Untersuchung des Verbundes Schicht/Substrat wurden Querschliffe der Proben angefertigt.

Neben der optischen Mikroskopie wurde auch die Rasterelektronenmikroskopie (REM) eingesetzt (Philips XL40 mit EDAX-Detektor).

### **3.4 Untersuchung der chemischen Beständigkeit und der Korrosionsschutzeigenschaften**

Die Frage der Beständigkeit der Schichten betrifft zum einen die korrosionsschützenden Eigenschaften der Schicht für das Stahlsubstrat, zum anderen aber auch ihre eigene Korrosionsbeständigkeit gegenüber aggressiven Chemikalien. Die Charakterisierung dieser Eigenschaften der entwickelten Beschichtungen muss in ständigem Dialog mit der Schichtentwicklung erfolgen, damit entsprechende Optimierungen der Schichtzusammensetzung vorgenommen werden können.

*a) Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)*

Zur Untersuchung der Korrosionsschutzwirkung der Sol-Gel-Schichten wurde die Impedanz-Spektroskopie herangezogen [27]. In der Impedanzspektroskopie legt man an ein zu untersuchendes, elektrochemisches System (in diesem Fall die Beschichtung) eine Wechselspannung an, deren Frequenz variiert wird, und ermittelt den frequenzabhängigen Wechselstromwiderstand (die Impedanz) des Systems. Den Impedanzelementen können physikalische Eigenschaften des Systems zugeordnet werden. So können rele-

vante Parameter (Kapazität und Wechselstromwiderstand der Schicht) ermittelt werden. Diese Kenngrößen charakterisieren die Barriereeigenschaft der Schicht, wovon die Effizienz der Korrosionsschutzwirkung abhängig ist. Der Aufbau besteht aus einer 3-Elektroden-Messzelle (Abb. 4), die mit einem rechnergesteuerten Potentiostaten verbunden ist. Die Proben mit einem Durchmesser von  $> 20$  mm werden durch die untere Öffnung der elektrochemischen Zelle mit dem Elektrolyten in Berührung gebracht und fungieren als Arbeitselektrode. Ein zwischen dem Probenhalter und der Probe positionierter Dichtungsring mit einem Innendurchmesser von 13 mm sorgt dafür, dass bei allen Messungen eine konstante Fläche untersucht wird. Der Stromfluss erfolgt zwischen der Arbeitselektrode und der Pt-Gegenelektrode. Eine Referenzelektrode dient zur Kontrolle der angelegten Spannung. Als Elektrolyt wurde 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lösung eingesetzt. Die Messungen erfolgten am freien Korrosionspotential in einem Frequenzbereich von  $10^5$  bis  $10^{-2}$  Hz mit einer Amplitude von 10 mV.

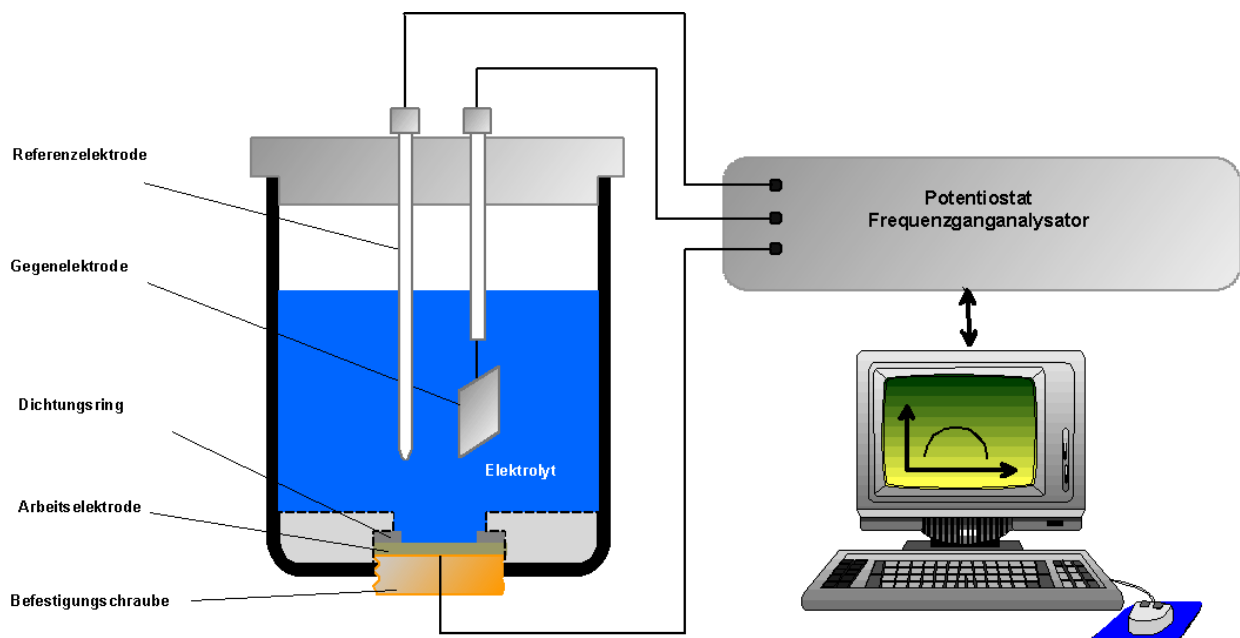


Abb. 4: Experimenteller Aufbau zur Impedanzspektroskopie

#### b) Auslagerungsversuche

Die chemische Beständigkeit der Schichten bzw. der Schichtmaterialien selbst wird durch einfache Auslagerungsversuche in aggressiven Medien überprüft. Im Hinblick auf die Einsatzbereiche emailierter Apparate wurden als Medien hierbei sowohl typische Säuren als auch Laugen berücksichtigt [28]. Für die Untersuchung der Schichtmaterialien wurde bei der Auslagerung ein Verhältnis von 10g Korrosionsmedium/0,1g Gelmaterial gewählt. Die Auslagerung erfolgte zunächst bei Raumtemperatur in 0,1 molarer NaOH- und 1 molarer HCl-Lösung. Die Auslagerungsdauer betrug 72 bzw. 24 h. Zur Auswertung der Beständigkeit wurde der Gewichtsverlust der Proben herangezogen.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

Im diesem Kapitel werden die erzielten Ergebnisse zur weiteren Entwicklung der Reparaturschichten dargestellt. Dabei wird zunächst auf Modifizierungen der Sol-Matrix bzw. der Zusammensetzung für die Haftschrift eingegangen (Kap. 4.1) und dann auf die Versuche zur Einbringung von Füllstoffpartikeln in die Reparaturschichten (Kap. 4.2).

### 4.1 Modifizierung der Sol-Matrix

Ausgehend von der Haftschriftzusammensetzung, die im Rahmen des vorhergehenden Projektes entwickelt wurde, wird versucht, durch Austausch von Komponenten bzw. Änderungen des Anteils einzelner Komponenten eine Verbesserung hinsichtlich der chemischen Beständigkeit sowie der Anbindung der Füllstoffpartikel zu erreichen. Folgende Modifizierungen des bisherigen Haftsols wurden vorgenommen:

- Ersatz des wässrigen Böhmitsols (Al-Precursor) durch ein Si-Al-Copolymer (s. Kap. 3.2) (Sol 19 mod.)

Der Ersatz der wässrigen Komponente erlaubt es, bei einer weiteren Modifizierung auch sehr leicht hydrolysierbare Alkoxide wie z. B. Zirkonium-IV-Propoxid u.ä. einzusetzen.

- Reduktion des Bor-Anteils, sodass Bor:Alkali = 1:1 (Sol 25)

Nach Rodtsevich [29] ist die chemische Stabilität von Bor-Alkali-Gläsern am höchsten, wenn das Bor:Alkali-Verhältnis 1:1 beträgt.

- Ethanolisches Matrix-Sol mit hohem Zr-Anteil (Si/Zr/Al = 70/25/5) unter Verwendung von Alkoxidkomponenten (Sol 24) mit und ohne Zusatz einer geringen Menge 10%iger HNO<sub>3</sub>-Lösung als Katalysator.

Zirkoniumdioxid ist eine chemisch sehr stabile Komponente. Daher wird versucht, eine Matrixzusammensetzung mit einem möglichst hohen ZrO<sub>2</sub>-Anteil zu finden, die sich für die Beschichtung und Einbringung weiterer Füllstoffkomponenten eignet. Zudem haben Untersuchungen im vorhergehenden Projekt gezeigt, dass Sol-Gel-Materialien, die aus Si- und Zr-Alkoxidkomponenten hergestellt wurden, sowohl in Säuren als auch in Laugen sehr stabil sind.

Mit allen Solen wurden Beschichtungen auf gestrahlten und Ethanol gereinigten Substraten durchgeführt. Die Schichten wurden mittels IR-Strahler bei 450°C für 30 min gesintert. Die Schichten und Schichtmaterialien wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert, deren Ergebnisse nachfolgend im Einzelnen dargestellt und diskutiert werden.

#### 4.1.1 Korrosionstest an Schichtmaterialien

Durch Auslagerungstests an gesintertem Gelmaterial (450 °C, 30 min) wurde das Korrosionsverhalten der neuen Zusammensetzungen untersucht. In Abb. 5 und Abb. 6 sind

die Ergebnisse für die Auslagerung in 1 m HCl-Lösung bzw. 0,1 m NaOH-Lösung im Vergleich zu den bisher verwendeten Sol-Gel-Systemen dargestellt.

Die neuen Materialien wurden nur bei 450°C gesintert, da dies auch die Sinteremperatur der Schichten ist. In 1 molarer HCl weisen sowohl Gel 25 als auch Gel 24A eine verbesserte Beständigkeit gegenüber den Vergleichsmaterialien auf. Nach Auslagerung in 0,1 molarer NaOH zeigt Gel 24A quasi keinen Gewichtsverlust, während er für Gel 25 bei mehr als 50% liegt. Damit weist dieses Material in der NaOH eine geringere Beständigkeit auf als das Vergleichssol 19. Der veränderte Borgehalt führt nur in der Säure zu einer erhöhten Korrosionsbeständigkeit. Das zirkonhaltige Sol ist dagegen sowohl in der Säure als auch in der Lauge sehr beständig.

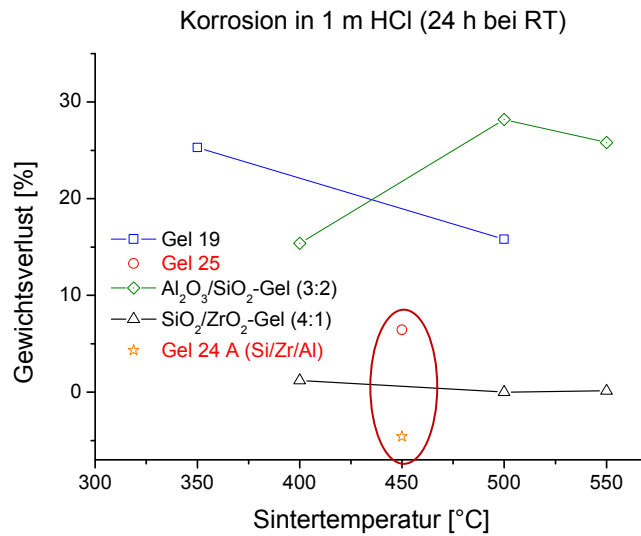


Abb. 5: Gewichtsverlust unterschiedlicher Gelmaterialien nach 24-stündiger Auslagerung in 1 molarer HCl in Abhängigkeit der Sinteremperatur

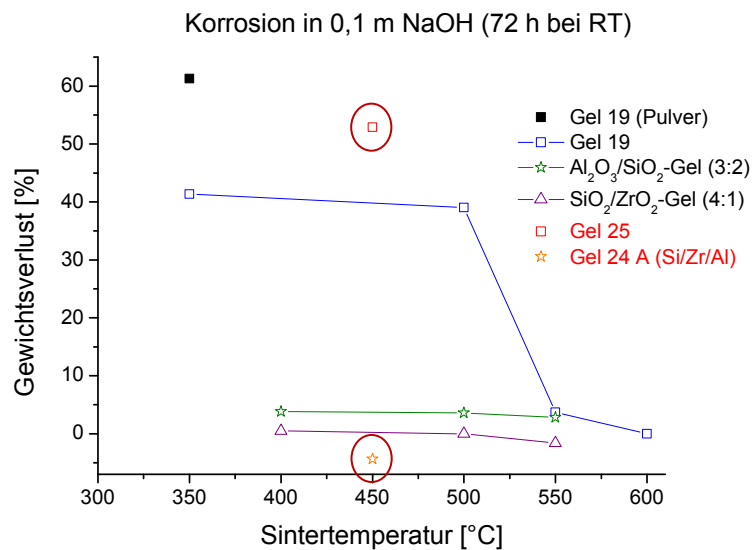


Abb. 6: Gewichtsverlust unterschiedlicher Gelmaterialien nach 72-stündiger Auslagerung in 0,1 molarer NaOH in Abhängigkeit der Sinteremperatur

#### 4.1.2 Charakterisierung der Schichten mittels REM

Mit dem Standard-Haftsol und den drei modifizierten Systemen wurden Beschichtungen auf gestrahlten und gereinigten P265GH Substraten durchgeführt. Die Sinterung der Schichten erfolgte mittels IR-Strahler für 30 min bei 450°C. In Abb. 7 und Abb. 8 sind einige REM-Aufnahmen der Schichten dargestellt. Das modifizierte Sol 19, bei dem das wässrige Al-Sol und ein Teil des Si-Anteils durch das Si-Al-Copolymer ersetzt wurden, zeigt schon bei einer einfachen Beschichtung viele Risse und Abplatzungen (Abb. 7).

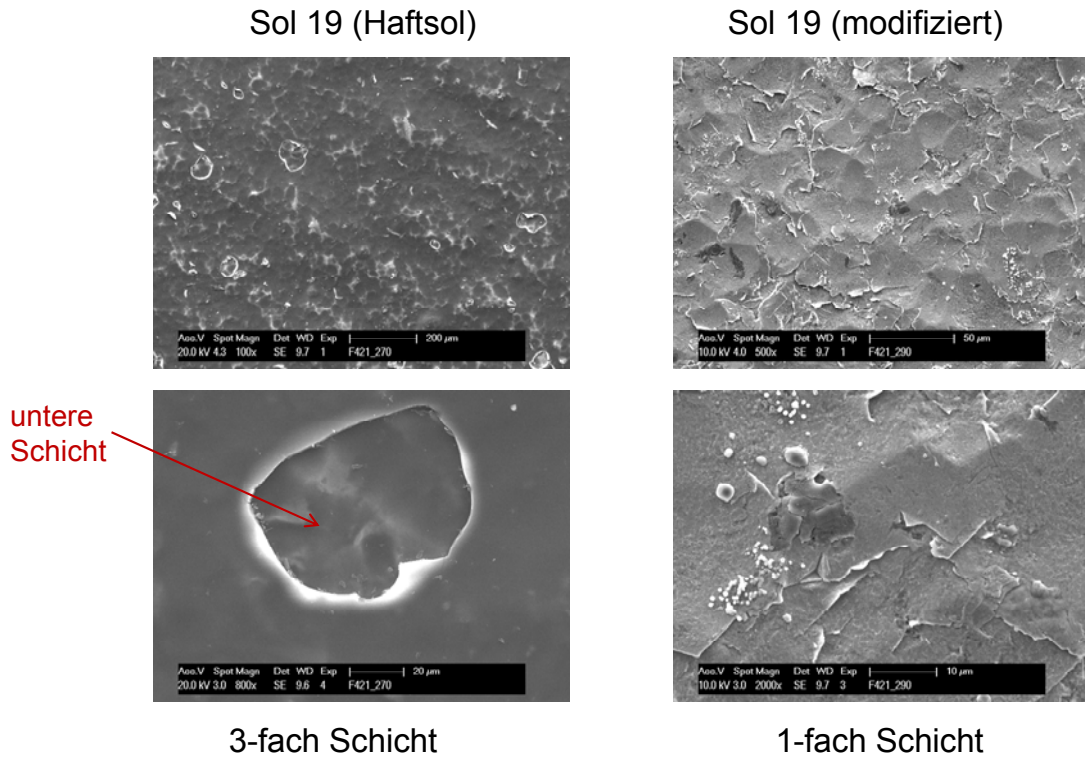


Abb. 7: REM-Aufnahmen von Haftschichten auf P265GH-Substraten gesintert mit IR-Strahler bei 450°C, 30 min

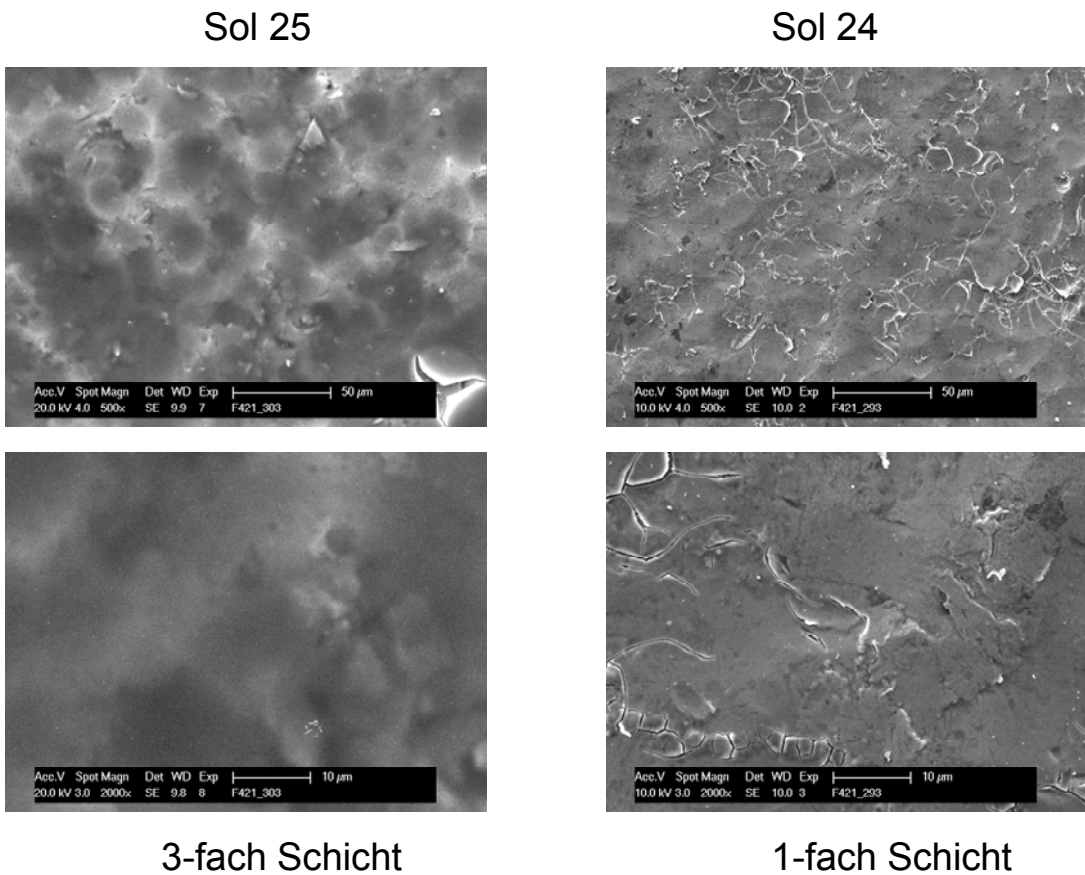


Abb. 8: REM-Aufnahmen von Haftschichten neuer Zusammensetzung auf P265GH-Substraten gesintert mit IR-Strahler bei 450°C, 30 min

Auch Beschichtungen mit dem chemisch sehr stabilen Sol 24 weisen schon bei einer einfachen Beschichtung großflächig Risse auf (Abb. 8, rechts), so dass eine Mehrfachbeschichtung zur Erhöhung der Schichtdicke nicht möglich ist. Zwar zeigen auch Beschichtungen mit dem Standard-Haftsol (Sol19) an der Oberfläche kleine abgeplatzte Bereiche, jedoch befindet sich an diesen Stellen immer noch eine intakte untere Schicht, da es sich hier um eine Mehrfachbeschichtung handelt (Abb. 7, links). Auch mit dem Sol, bei dem der Bor-Gehalt verändert wurde (Sol 25), konnten nahezu rissfreie Mehrfachbeschichtungen hergestellt werden (Abb. 8, links). Nur vereinzelt traten Risse an Probenunebenheiten auf. Ansonsten zeigt die Schicht bei höheren Vergrößerungen eine sehr feine, porige Struktur.

Für weitere Beschichtungen als Haftgrund unter den Füllschichten wurden nach diesen Ergebnissen die Sole 19 und 25 verwendet. Für die Matrixzusammensetzung ist noch eine weitere Anpassung notwendig, damit die Rissneigung verringert werden kann. Zur Aufklärung des unterschiedlichen Rissverhaltens wurden dilatometrische Untersuchungen (s. Kap. 4.1.4) durchgeführt.

#### 4.1.3 Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der Beschichtungssole

Bei weiteren Beschichtungsversuchen stellte sich heraus, dass Mehrfachbeschichtungen mit dem Sol 25 häufig schon bei der 3. Beschichtung zu Rissen und Abplatzungen neigen, während mit Sol 19 noch weitere fehlerfreie Schichten aufgebracht werden können. Es scheint, dass der Schichtauftrag mit dem Sol 25 zu dick wird und daher die Risse auftreten, was nur mit einer schnelleren Zunahme der Viskosität des Sols erklärt werden kann. Um die Verarbeitungszeit der Sole zu bestimmen, wurden Viskositätsmessungen in Abhängigkeit der Zeit durchgeführt. Als Zeitpunkt „Null“ gilt die Zugabe der letzten Komponente zum Beschichtungssol. Während der gesamten Messzeit drehte sich die Spindel des Rheometers kontinuierlich. In definierten Zeitabständen wurden dann die aktuellen Messwerte aufgenommen.

Beide Sole weisen zu Beginn der Messung eine Viskosität von ca. 3 mPa\*s auf. Wie die Auftragung in Abb. 9 zeigt, steigt die Viskosität des Sols 25 bereits nach etwa 4 Stunden merklich an und hat nach 7,5 Stunden schon Werte von > 60 mPa\*s erreicht. Demgegenüber ist das Sol 19 wesentlich stabiler. Erst nach 20 Stunden tritt eine merkliche Erhöhung der Viskosität auf, die nach 26-27 Stunden in

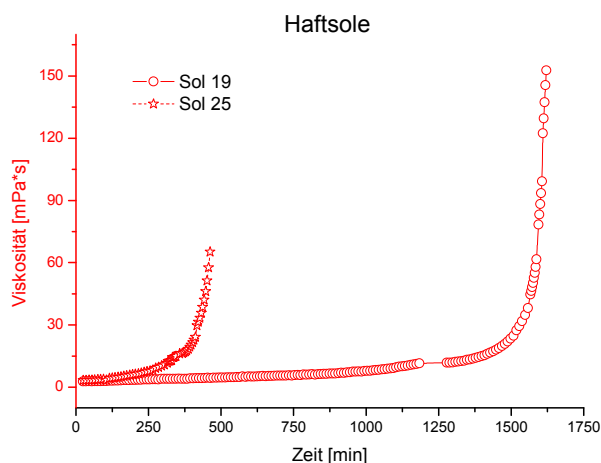


Abb. 9: Viskosität der Sole 19 und 25 in Abhängigkeit der Zeit

einen starken Anstieg übergeht. Bei einem Schichtauftrag mit dem Pinsel hat die Viskosität des Sols entscheidenden Einfluss auf die aufgetragene Schichtdicke. Das unterschiedlich schnelle Gelierungsverhalten der Sole, das sich in den gemessenen Viskositätskurven widerspiegelt, erklärt, weshalb für das Sol 25 bei Mehrfachbeschichtungen wesentlich früher Risse in den Schichten auftreten. Aus den Viskositätsmessungen lässt sich eine Verarbeitungszeit von 4-5 Stunden für das Sol 25 und von gut 24 Stunden für das Sol 19 ableiten.

#### 4.1.4 Dilatometermessungen an Schichtmaterialien und weitere Optimierung

Zur Ermittlung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten (AK) der Schichtmaterialien wurden Dilatometermessungen an getrockneten Gelproben durchgeführt. Der erste Heizzyklus ist aufgrund der Sinterung und Überführung in das glasartige Material durch eine Längenabnahme gekennzeichnet. Ab dem zweiten Zyklus wird in der Regel für den Aufheizvorgang eine Längenausdehnung beobachtet und während der Haltezeit ein mehr oder weniger starkes Nachsintern der Proben. In Abb. 10 sind die Kurven für die gemessene relative Längenänderung und den ermittelten AK dargestellt.

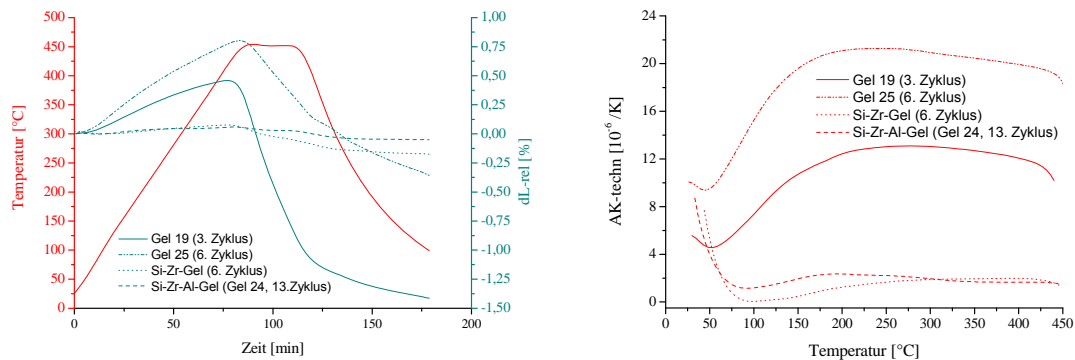


Abb. 10: Relative Längenänderung (links) und thermischer Ausdehnungskoeffizient (rechts) verschiedener Sol-Gel-Materialien

Während die Materialien, die einen deutlichen Alkali- und Boranteil enthalten, eine starke Längenausdehnung und damit einen großen AK aufweisen, ist für die Sol-Gel-Materialien, die einen hohen Zirkoniumoxidanteil beinhalten, kaum eine Längenausdehnung zu beobachten. Das erklärt auch, weshalb die Schichten aus Sol 24 eine so hohe Rissneigung zeigen. Der AK des Materials liegt zu weit von dem des Stahlsubstrats (ca.  $11 \cdot 10^{-6} / K$ ) entfernt. Daher kommt es während des Sinter- und Abkühlvorgangs zu großen Spannungen, die schließlich zu Rissen und Abplatzungen der Schichten führen. Für die Zusammensetzungen, mit denen gute Schichten hergestellt werden konnten, wurden Ausdehnungskoeffizienten im Bereich von ca.  $12 - 19 \cdot 10^{-6} / K$  (bei  $450^{\circ}C$ ) ermittelt. Diese Werte liegen teilweise deutlich über denen des Stahls, aber gerade Sol 19 zeigt eine sehr gute Anpassung. Nach mehreren Zyklen sinkt der Wert aber deutlich auf etwa  $4.8 \cdot 10^{-6} / K$  ab. Aus den molaren Zusammensetzungen der Sole wurden nach



einer Formel von Appen [30] die theoretischen Ausdehnungskoeffizienten der daraus resultierenden Oxid-Materialien berechnet. Tabelle 1 stellt die mittels dilatometrischer Messungen ermittelten Werte den theoretischen Werten gegenüber. Die gemessenen Werte liegen – vor allem für Sol 19 und Sol 25 – deutlich über den berechneten Werten. Jedoch nimmt der gemessene AK mit zunehmender Messzyklenzahl ab. Nach 6 Zyklen stimmt der für Sol 19 gemessene Wert mit dem berechneten Wert überein. Das deutliche Nachsintern während der Haltezeiten der ersten Zyklen (Abb. 10, links) zeigt, dass das Material noch Veränderungen unterliegt. So werden möglicherweise noch organische Restbestandteile ausgebrannt, die zunächst für einen erhöhten Ausdehnungskoeffizienten sorgen.

Tabelle 1: Vergleich berechneter und gemessener Ausdehnungskoeffizienten der unterschiedlichen Solzusammensetzungen

Bezeichnung	Zusammensetzung (Mol% Oxide)	AK berechnet [ $10^{-6} / K$ ]	AK gemessen
Sol 19	Si/Al/B/Li/Co/Ca/Mg 72,7/1,4/13,6/8,2/1/1,3/ 1,8	4,80	13 → 4,8
Sol 25	Si/Al/B/Li/Co/Ca/Mg 78,9/1,5/7,6/7,6/1/1,4/2	4,38	> 15
Si-Zr-Sol	Si/Zr – 80/20	0,78	2,4
Sol 24	Si/Zr/Al 70/25/5	0,79	1,7
Sol 26	Si/Zr/Al/B/Li 61/21/4/7/7	1,89	
Sol 27	Si/Zr/Al 70/15/15	1,10	
Sol 28	Si/Zr/Al/Li 70/10/10/10	4,25	

Aufgrund der starken Rissneigung der Materialien mit einem sehr hohen Zirkoniumgehalt, die auf den sehr niedrigen AK zurückgeführt werden kann, wurden neue Zusammensetzungen gesucht, die einen höheren AK besitzen. Diese sollten immer noch einen entsprechenden Zirkoniumanteil besitzen, um eine gute chemische Beständigkeit zu gewährleisten. Tabelle 1 zeigt, dass die Sole 26 und 27 immer noch einen sehr geringen AK besitzen, obwohl entweder der Zirkoniumanteil deutlich reduziert wurde (Sol 27) oder B und Li zur Erhöhung des AK zugesetzt wurden. Erst eine weitere deutliche Verringerung der Zr-Anteils liefert einen theoretischen AK, der mit 4,25 im Bereich des AK der Sole 25 und 19 liegt, die zu guten Beschichtungen geführt haben.

Mit den Solen 26 und 28 wurden Testbeschichtungen auf Stahlsubstraten durchgeführt. Abb. 11 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen von 2fach (Sol 26) bzw. 1fach (Sol 28) beschichteten Substraten.

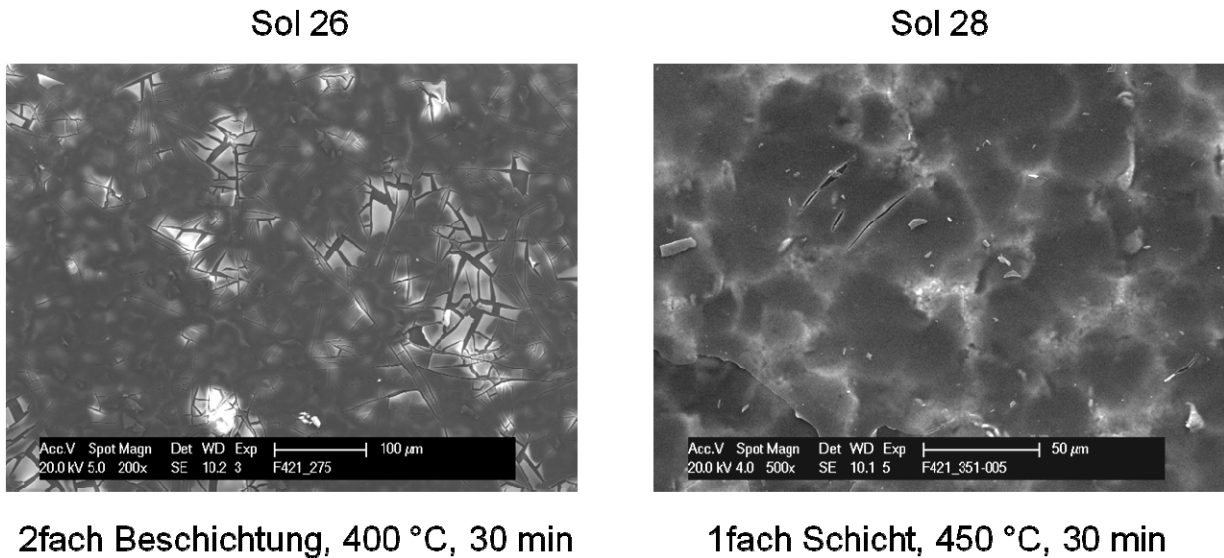


Abb. 11: REM-Aufnahmen der Oberflächen einer Sol 26 2fach Beschichtung (links) und einer Sol 28 1fach Beschichtung auf P265GH Substraten; Sinterung mittels IR-Strahler

Die Beschichtung mit Sol 26 zeigt sehr viele Risse und Abplatzungen. Der AK ist noch zu weit von dem des Substrates entfernt. Mit Sol 28 werden schon deutlich bessere Ergebnisse erzielt. Die Beschichtung weist nur noch vereinzelte Risse auf. Dieses Sol soll nun auch als Matrix-Sol für die Einbettung von Füllstoffpartikeln verwendet werden. Untersuchungen zur chemischen Beständigkeit zeigen, dass es trotz des deutlichen Alkalianteils ebenso stabil ist wie die Materialien aus Sol 24 A und dem reinen  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ -Sol (Abb. 12).

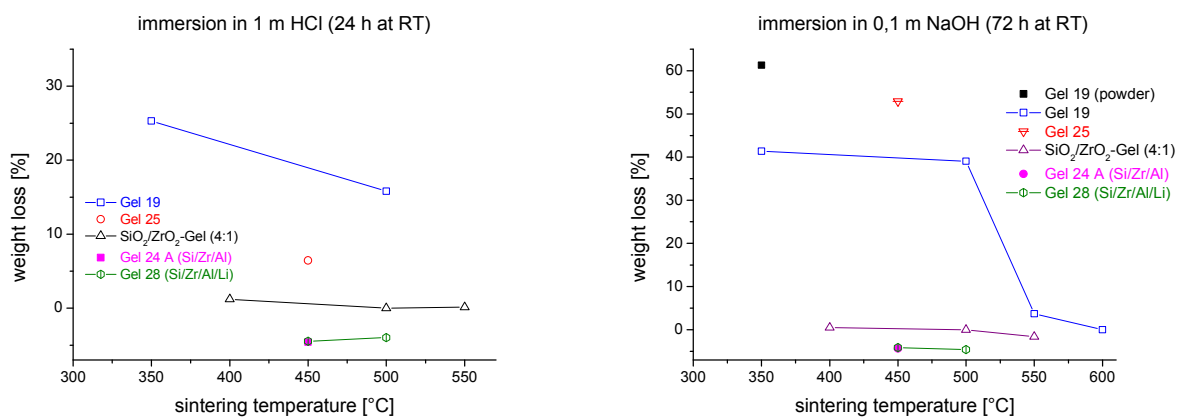


Abb. 12: Gewichtsverlust unterschiedlicher Gelmaterialien nach 24-stündiger Auslagerung in 1 molarer HCl (links) und 72-stündiger Auslagerung in 0,1 molarer NaOH (rechts) in Abhängigkeit der Sintertemperatur

#### 4.1.5 Schichtcharakterisierung mittels Impedanzspektroskopie (EIS)

Zur Charakterisierung der Schutzwirkung der Sol-Gel-Schichten wurden mit Hilfe der in Kap. 3.4 beschriebenen Messzelle impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Diese Methode erlaubt die Untersuchung der elektrochemischen Vorgänge an der Substratoberfläche, d.h. in diesem Fall den Angriff der Salzlösung an der Eisenoberfläche. Der Impedanzwert bei hohen Frequenzen entspricht dem Elektrolytwiderstand. Der Verlauf der Impedanzkurve und der Wert, der sich bei niedrigen Frequenzen ergibt, wird durch die Schichteigenschaften (Barrierewirkung, Porenwiderstand) und die Elektrodenreaktion (Charge-Transfer-Widerstand) bestimmt.

Zunächst wurden die Impedanzspektren für das verwendete Stahlsubstrat P265GH vermessen, wobei untersucht wurde, ob die verschiedenen Vorbehandlungsverfahren oder das Sintern in Sauerstoffatmosphäre einen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften haben. Abb. 13 zeigt die gemessenen Spektren in der Bode-Darstellung. Die verschiedenen Vorbehandlungen der Substratoberfläche haben keinen signifikanten Einfluss

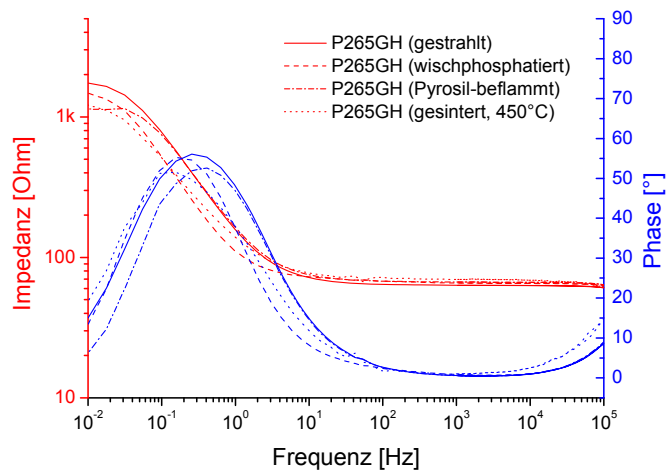


Abb. 13: Impedanzspektren des Stahlsubstrats P265GH nach verschiedenen Vorbehandlungen

Einfluss auf die Korrosionseigenschaften des Stahlsubstrats. Für alle Proben wird bei niedrigen Frequenzen ein Impedanzwert von 1-2 kΩ gemessen.

Dieser Wert erhöht sich deutlich, wenn auf den Stahl die Sol-Gel-Schichten aufgebracht werden. Für das Haftsol 19 wurde auch der Einfluss der Sinterdauer bei 400 °C untersucht. Wie aus Abb. 14 ersichtlich ist, erhöht eine Sol 19 Multischicht, bei der jede der insgesamt 14 Schichten für 5 min gesintert wurde, den Impedanzwert bei niedrigen Frequenzen - verglichen mit dem Wert des unbeschichteten Substrates - um zwei Größenordnungen auf 100 kΩ. Wird die Sinterdauer auf 30 min verlängert, zeigt schon eine 3-fach Beschichtung

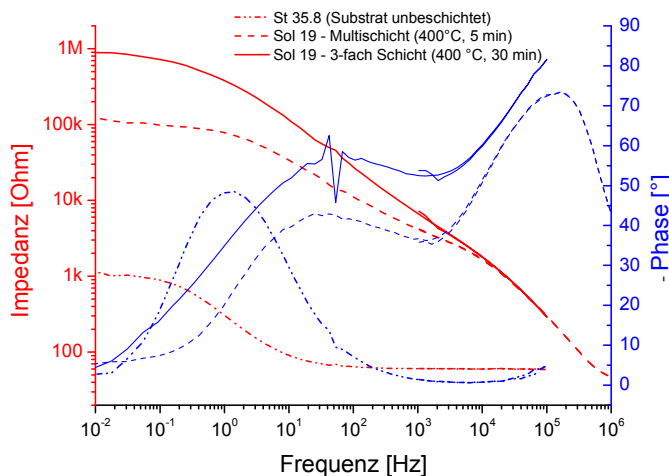


Abb. 14: Impedanzspektren von Sol 19 Mehrfachschichten gesintert bei 400°C im Vergleich mit einem unbeschichteten Stahlsubstrat

einen nochmals um fast eine Größenordnung erhöhten Wert. Die längere Sinterdauer führt demnach zu einer deutlichen Verdichtung der Schicht, was die Korrosionseigenschaften deutlich verbessert.

Ein Vergleich der an verschiedenen Sol-Gel-Schichten gemessenen Impedanzspektren (Abb. 15) zeigt, dass die Beschichtung aus Sol 24 im Vergleich mit den Solen 19 und 25 kaum eine Schutzwirkung besitzt. Der Impedanzwert bei niedrigen Frequenzen liegt mit 2,3 k $\Omega$  nur geringfügig über dem des unbeschichteten Substrates. Dies liegt daran, dass die Schichten sehr viele Risse aufweisen (s. Abb. 8), die einen ungehinderten Kontakt zwischen

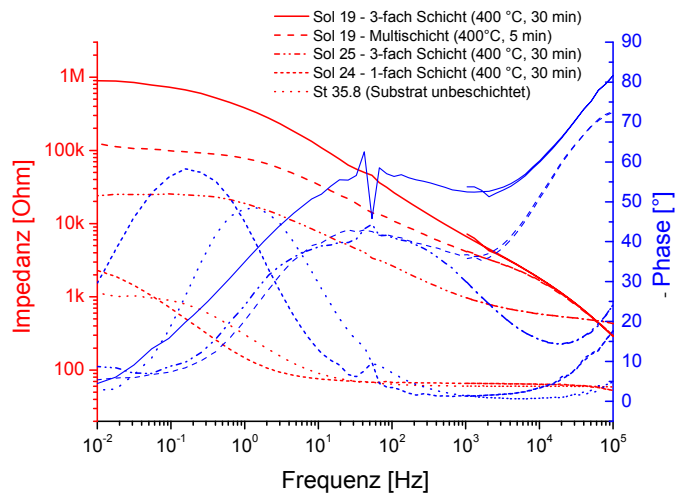
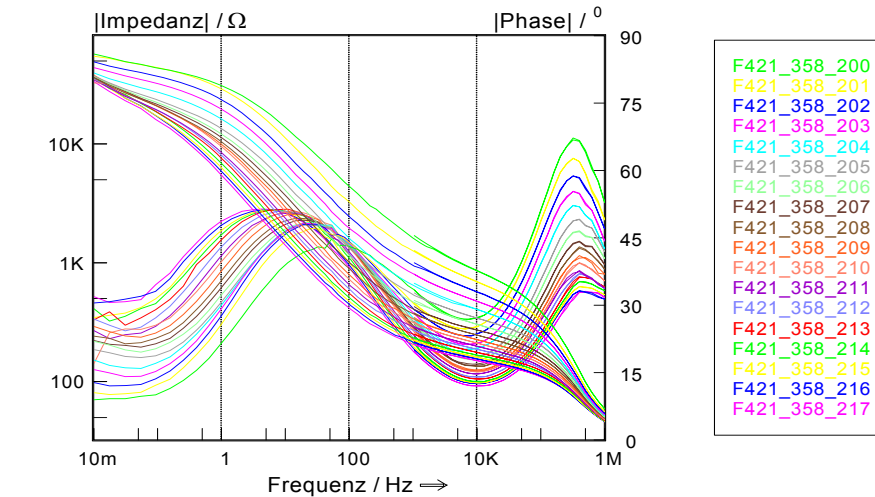


Abb. 15: Impedanzspektren verschiedener Sol-Gel-Schichten, die bei 400°C gesintert wurden im Vergleich mit einem unbeschichteten Stahlsubstrat

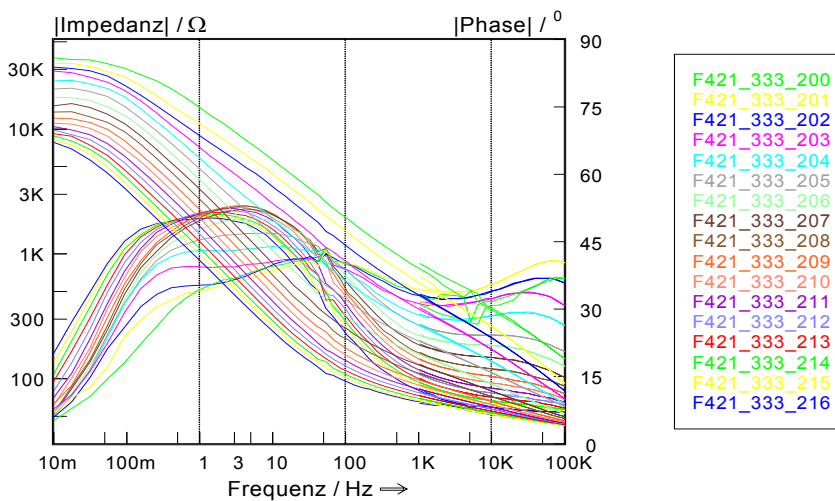
Elektrolyt und Substrat ermöglichen. Die bei 400 °C gesinterte 3-fach Beschichtung aus Sol 25 zeigt mit ca. 25 k $\Omega$  schon höhere Impedanzwerte, liegt aber deutlich unter der Sol 19 3-fach Beschichtung (890 k $\Omega$ ), die unter den gleichen Bedingungen gesintert wurde. Dieses unterschiedliche Verhalten kann nur mit einer unterschiedlichen Schichtstruktur (Porigkeit) erklärt werden, denn mit beiden Solen konnten sehr gute, nahezu rissfreie Schichten hergestellt werden (s. Abb. 7 und Abb. 8).

Im Verlauf des Projektes wurde durch den projektbegleitenden Arbeitskreis angeregt, die Sinter Temperatur weiter zu erhöhen, um möglichst dichte Schichten zu erzielen. Es wurden daher Mehrfachbeschichtungen (4-7fach) mit dem Haftsol 19 hergestellt und bei 450 °C und auch bei 500°C gesintert. Dass mit höherer Temperatur eine weitere Verdichtung der Schichten eintritt, lässt sich bereits an den geringeren Schichtdicken bei gleicher Schichtanzahl feststellen. Während eine bei 400 °C gesinterte Haftschrift, die aus 7 Einzelschichten besteht, eine Gesamtdicke von ca. 4,2  $\mu\text{m}$  besitzt, werden für eine 4fach Schicht, welche jeweils für 30 min bei 450 °C gesintert wurde, nur mehr 1,0  $\mu\text{m}$  gemessen. Eine 5fach Schicht, die bei 500°C im Ofen gesintert wurde, weist nur eine Gesamtdicke von etwa 0,8  $\mu\text{m}$  auf.

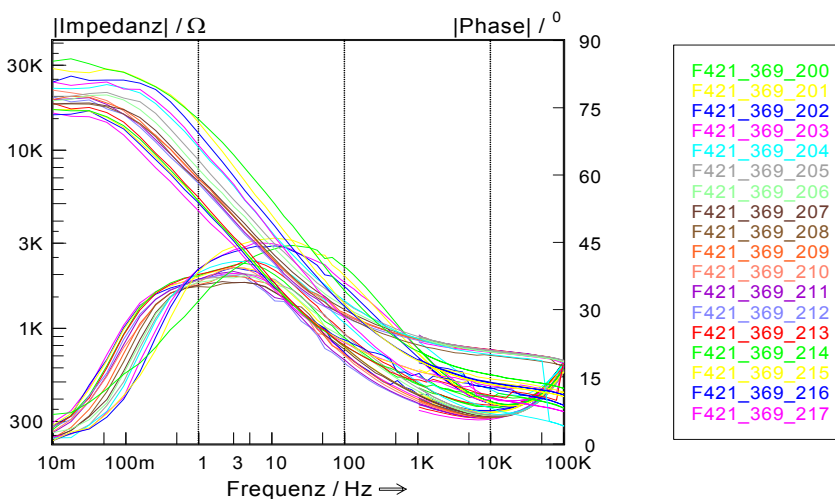
In der nachfolgenden Abbildung (Abb. 16) sind die Impedanzspektren dieser Schichtsysteme über einen Zeitverlauf bis zu 17 Stunden dargestellt.



a)



b)



c)

Abb. 16: Impedanzspektren von unterschiedlich gesinterten Haftsichten (Sol 19); Sinterdauer je Schicht 30 min  
 a) 7fach Schicht, IR-Sinterung bei 400 °C;  $d \approx 4,2 \mu\text{m}$   
 b) 4fach Schicht, IR-Sinterung bei 450 °C;  $d \approx 1,0 \mu\text{m}$   
 c) 5fach Schicht, Ofensinterung bei 500 °C;  $d \approx 0,8 \mu\text{m}$

Für alle Systeme wird mit der Zeit eine Abnahme des Impedanzwertes bei niedrigen Frequenzen beobachtet (Tabelle 2). Dieser ist unterschiedlich stark ausgeprägt, was mit einer unterschiedlichen Schichtqualität (Risse/Defekte in den Schichten) erklärt werden kann. Schon ein kleiner Defekt in der Schicht kann die Diffusion des Testmediums zum Substrat und damit das Einsetzen der Korrosionsreaktion bewirken, was den Abfall des Impedanzwertes bei niedrigen Frequenzen zur Folge hat.

Tabelle 2: Impedanzwertabnahme der unterschiedlich gesinterten Haftsichten

System	Sinterung	Schichtdicke [µm]	Impedanzwert bei 10 mHz [kΩ]
3fach Sol 19 7fach Sol 19	IR, 400 °C	2,2 4,2	890 → 57 57 → 33
4fach Sol 19 4fach Sol 19	IR, 450 °C	1,0 1,1	37 → 8 42 → 5
5fach Sol 19	Ofen, 500 °C	0,8	31 → 16

Insbesondere der Vergleich der beiden bei 400°C gesinterten Schichten legt nahe, dass für gute Barriereigenschaften vor allem Defektfreiheit nötig ist und nicht nur eine gute Verdichtung der Schichten. Die 2,2 µm dicke Schicht weist zu Beginn einen 15mal höheren Impedanzwert auf als die 4,2 µm dicke Schicht. Diese scheint aber weniger Defekte zu haben, als die bei 450°C gesinterten Schichten, welche noch niedrigere Impedanzwerte zeigen und deren Werte auch sehr viel schneller abfallen.

#### Fazit:

Eine Erhöhung der Sintertemperatur für die Haftsichten erscheint nicht unbedingt sinnvoll, da die Schichten aufgrund des stärkeren Sintereffektes zu mehr Defekten (Rissen) neigen.

## 4.2 Einbringung von Füllstoffpartikeln

Auf die Haftsichten sollen dickere Füllschichten aufgebracht werden, die neben der entsprechenden Erhöhung der Schichtdicke auch eine deutliche Erhöhung der chemischen Beständigkeit zum Ziel haben. Die Erhöhung der Schichtdicke kann durch eine Erhöhung des Feststoffanteils in den Beschichtungslösungen erreicht werden, wobei die chemische Beständigkeit durch die Art der Füllstoffmaterialien sowie die Matrixzusammensetzung bestimmt wird. Als chemisch beständige Füllmaterialien kommen insbesondere  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> oder auch Emailpulver in Betracht. Neben pulverförmigen Ausgangsmaterialien stehen auch verschiedene höher konzentrierte Dispersionen der Oxide zur Verfügung. Zunächst werden die verschiedenen Materialien hinsichtlich ihrer Struktur charakterisiert (XRD, IR-Spektroskopie). Anschließend werden erste Ergebnisse zur Einbringung von chemisch stabilen Pulvern in Schichten dargestellt.

### 4.2.1 Charakterisierung der Füllstoffmaterialien

Mittels Röntgenpulverdiffraktion (XRD) wurde die vorliegende Phase der oxidischen Füllstoffpartikel, sowie des Emailpulvers untersucht. Dazu wurden Teile der kommerziellen ethanolischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dispersion und wässrigen  $\text{ZrO}_2$ -Dispersion getrocknet.

In Abb. 17 sind die Diffraktogramme der verschiedenen Materialien dargestellt. Das  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanopulver der Firma Auer Remy liegt wirklich zu mehr als 90% in der gewünschten, chemisch sehr beständigen  $\alpha$ -Modifikation vor. Das Aluminiumoxid in der ethanolischen Dispersion dagegen besteht aus verschiedenen Übergangstonerden, die in der Regel nur

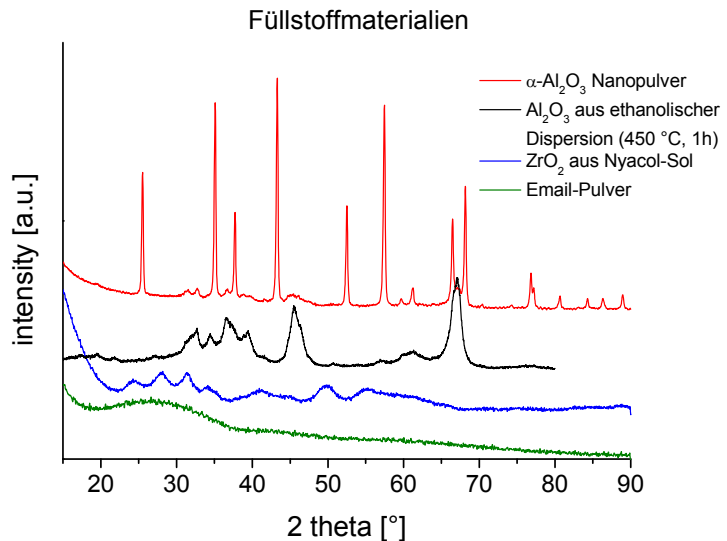


Abb. 17: Pulverdiffraktogramme der Füllstoffmaterialien

eine geringe chemische Beständigkeit gegenüber starken Säuren und Laugen besitzen. Als Aluminiumoxidzusatz sollte in den Füllschichten daher auf das  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver zurückgegriffen werden. Das  $\text{ZrO}_2$  aus der wässrigen Dispersion liegt in der monoklinen Phase vor. Dies ist die bei Raumtemperatur und bis 1200°C thermodynamisch stabile Modifikation. Es sollte also während der Sinter- und Abkühlvorgänge zu keiner Umwandlung in die tetragonale Phase kommen, was mit einer Volumenänderung verbunden wäre. Das Emailpulver zeigt die für ein glasartiges Material typische amorphe Struktur.

Neben den Röntgenpulverdiffraktogrammen wurden auch IR-Transmissionspektren (KBr-Technik) der Füllstoffe angefertigt. Ein Vergleich zwischen den Ausgangsmaterialien und den später zur Beschichtung eingesetzten Sol-Gel bzw. Sol-Dispersionssystemen lässt vielleicht Rückschlüsse auf gebildete Verknüpfungen im Netz-

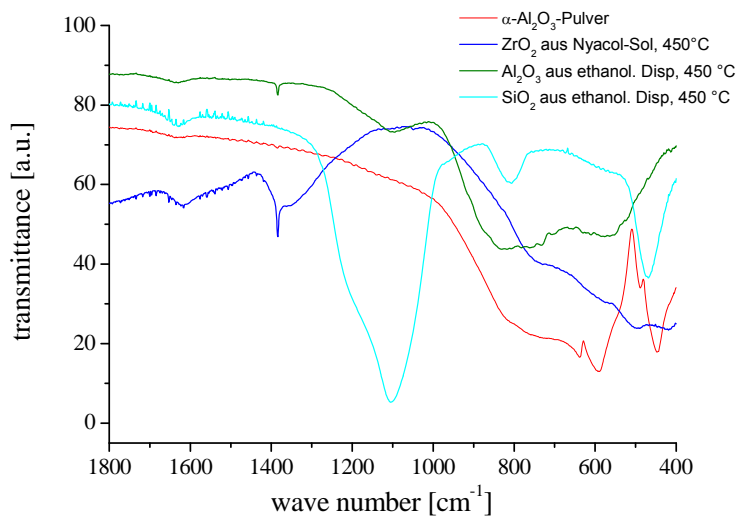


Abb. 18: IR-Transmissionsspektren verschiedener Oxidpulver

werk bzw. die Anbindung der Füllstoffe an die Matrix zu. Das  $\text{SiO}_2$ -Pulver zeigt die typische Si-O-Si-Streckschwingung bei  $1000 - 1300 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die Deformations-Schwingungen bei ca.  $800$  und  $470 \text{ cm}^{-1}$  [31]. Daneben wird noch die typische Bande für adsorbiertes Wasser bei  $1600 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Diese Wasserbande ist auch bei dem getrockneten  $\text{ZrO}_2$ -Pulver aus dem Nyacol-Sol sichtbar. Daneben zeigt das Spektrum noch eine Bande bei  $1300-1400 \text{ cm}^{-1}$  und weniger deutliche Absorptionen bei ca.  $750 \text{ cm}^{-1}$  und nahe  $400$  und  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Für die unterschiedlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Modifikationen zeigen sich deutliche Unterschiede in den IR-Spektren. Das  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Pulver zeigt eine deutliche Bande bei  $450 \text{ cm}^{-1}$  mit einer Schulter nahe  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Die breite Bande, die von ca.  $520$  bis etwa  $900 \text{ cm}^{-1}$  reicht, zeigt noch eine Absorption  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Das Aluminiumoxid-Pulver, das aus den Übergangstonerden besteht, zeigt keine Absorption bei  $450 \text{ cm}^{-1}$  und die Bande zwischen  $500$  und  $900 \text{ cm}^{-1}$  ist weniger spezifisch. Es tritt dafür noch eine schwache, breitere Bande im Bereich von  $1100 \text{ cm}^{-1}$  auf.

#### 4.2.2 Dispergierung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulver

Eine Voraussetzung, um rissfreie Füllschichten zu erreichen, ist, dass die Füllstoffpartikel gleichmäßig verteilt sind. Sie müssen also gut dispergiert sein und es sollten keine zu großen Agglomerate vorliegen. Zunächst wird durch Rühren eine 10%ige Dispersion des kommerziellen Aluminiumoxidpulvers in Wasser hergestellt. Das Rühren reicht allerdings nicht aus, größere Agglomerate aufzulösen. So wird bei der Partikelgrößenbestimmung eine bimodale Verteilung gemessen

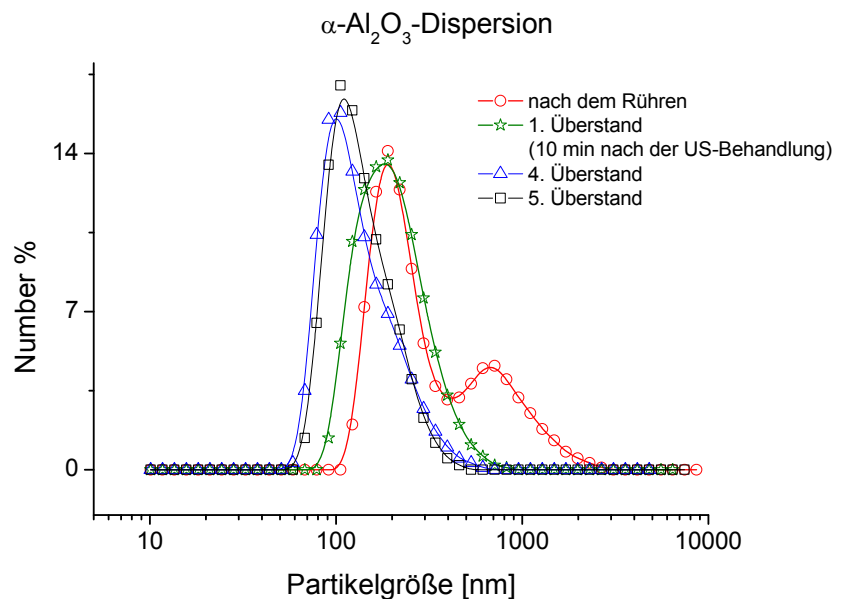


Abb. 19: Partikelgrößenverteilung in der  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Dispersion in Abhängigkeit des Dispergiervorgangs

(Abb. 19) mit Werten

$> 1 \mu\text{m}$ . Erst die gepulste Ultraschallbehandlung mittels Ultraschallfinger führt zu monomodalen Verteilungen. Nach mehrfacher Ultraschallbehandlung mit anschließender Ruhephase (absetzen lassen größerer Agglomerate) lässt sich ein Feinanteil mit einer mittleren Partikelgröße von  $100 - 200 \text{ nm}$  extrahieren. Allerdings besitzt die Dispersion mit diesen feinen Partikeln nun einen wesentlich geringeren Feststoffanteil (ca.  $1 \text{ Ma}\%$ ).



Die angegebene Primärpartikelgröße von 40 nm konnte nicht erreicht werden. Es liegen also immer noch agglomerierte Aluminiumoxidpartikel vor. Dies wird durch TEM-Aufnahmen bestätigt (Abb. 20). Sie zeigen agglomerierte Partikel, die sogar noch zu deutlich größeren Gebilden zusammengelagert sind. Dies kann jedoch auch ein Effekt der Trocknung der Dispersion auf dem TEM-Grid sein.

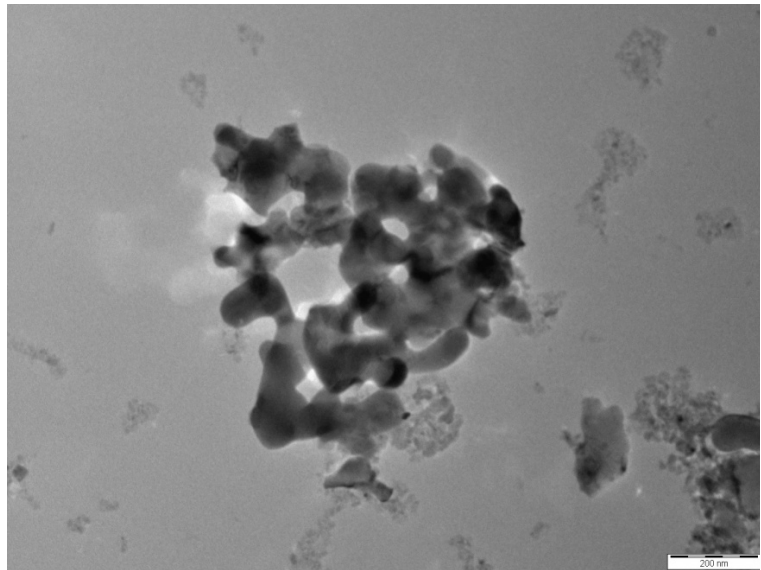


Abb. 20: TEM-Aufnahme der dispergierten  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel

#### 4.2.3 Charakterisierung der Bindersysteme

Zur Erhöhung der Schichtdicke der Füllschichten sollen den Sol-Dispersionssystemen Binder zugesetzt werden, die die Rissneigung während des Trocknungs- und Sintervorgangs reduzieren. Es wurden verschiedene Binder hinsichtlich ihrer Löslichkeit in Wasser und Ethanol getestet. Von den fünf getesteten Systemen stellten sich Hydroxyethylcellulose (HEC) als geeignet für wässrige und Pluriol 600 (Polyethylenglykol MW 600) als geeignet für ethanolische Systeme heraus. Da der Zusatz der Binder Einfluss auf die Viskosität der Beschichtungslösungen nimmt, wurde die Viskosität der Binderlösungen in Abhängigkeit des Binderanteils bestimmt. Abb. 21 zeigt die Auftragungen für 0,5, 1 und 2%ige Binderlösungen. Da das Pluriol 600 flüssig ist, wurde hier auch die Viskosität der Reinkomponente gemessen. Während eine 2%ige Pluriollösung immer noch nahezu dieselbe Viskosität besitzt wie reines

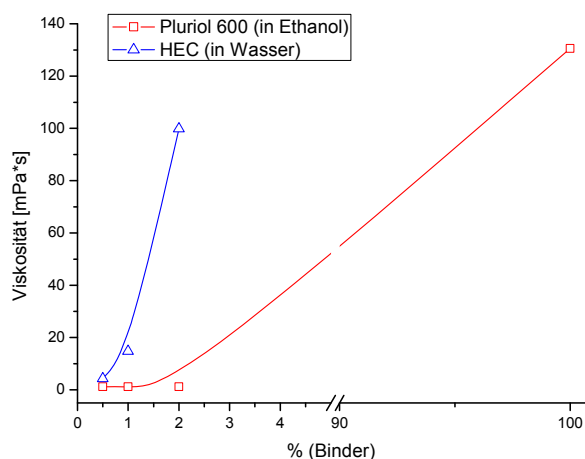


Abb. 21: Viskosität in Abhängigkeit des Massegehalts für die Binder HEC und Pluriol 600

Ethanol (ca. 1,2 mPa\*s) und auch das reine Pluriol nur eine Viskosität von 130 mPa\*s aufweist, ist die Abhängigkeit bei einer wässrigen HEC-Lösung deutlich stärker. Für reines Wasser wurde eine Viskosität von 1,0 mPa\*s gemessen. Eine 1 Ma%ige HEC-

Lösung besitzt schon eine Viskosität von ca. 15 mPa\*s, die für eine 2%ige Lösung schon exponentiell auf 100 mPa\*s ansteigt. Die Ergebnisse machen deutlich, dass den wässrigen Beschichtungssystemen nur ein geringer Binderanteil zugesetzt werden kann, da sonst die Viskosität zu sehr ansteigt, was zu einem zu dicken Schichtauftrag führen würde. Das Pluriol 600 kann dagegen in größeren Anteilen zugesetzt werden, da es einen wesentlich geringeren Einfluss auf die Viskosität hat.

#### 4.2.4 Sol-Dispersionsschichten auf Haftsichten

Es wurden verschiedene Sol-Dispersionsschichten auf Haftsichten aufgebracht. Dabei wurde zur Gewährleistung einer guten chemischen Beständigkeit ein hoher  $ZrO_2$ -Anteil in die Systeme eingebracht. Zudem wurde als Aluminiumoxid bevorzugt das  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Pulver eingesetzt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der unterschiedlichen Sol-Dispersionssysteme dargestellt. Bei den Beschichtungsversuchen wurden teilweise Binder zugesetzt, um die Rissneigung der Schichten beim Trocknungs- und Sintervorgang zu verringern. Die Sinterung der Schichten erfolgte mittels IR-Strahler-Modul.

##### 4.2.4.1 Einbindung oberflächenmodifizierter Oxidpartikel in $SiO_2$ -Matrix und Einsatz von organischen Bindern

Zur Herstellung der Füllschichten wurde zunächst ein 3-Komponentensystem der folgenden Zusammensetzung (in mol%) gewählt:  $SiO_2/ZrO_2/Al_2O_3=82.2/14.3/3.5$ , wobei das  $SiO_2$  die Sol-Matrix bilden soll und  $ZrO_2$  und  $Al_2O_3$  in Form von Partikeldispersionen zugegeben werden (Sol-Dispersion 1). Als Ausgangskomponenten dienen: TEOS für  $SiO_2$ , das wässrige Nyacol-Sol für  $ZrO_2$  und der Feinanteil der wässrigen  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Dispersion. Um eine möglichst gute Anbindung der Partikel an die Matrix zu erzielen, wird die Matrixkomponente auf die beiden wässrigen Dispersionen verteilt und erst nach einer Reaktionszeit von 3 Tagen werden die Teilmischungen zusammengegeben. Zur Untersuchung der Reaktion der  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Partikel mit der Si-Komponente (TEOS) wurde eine TEM-Probe der Dispensionsmischung auf ein Cu-Grid aufgebracht und angeschaut.

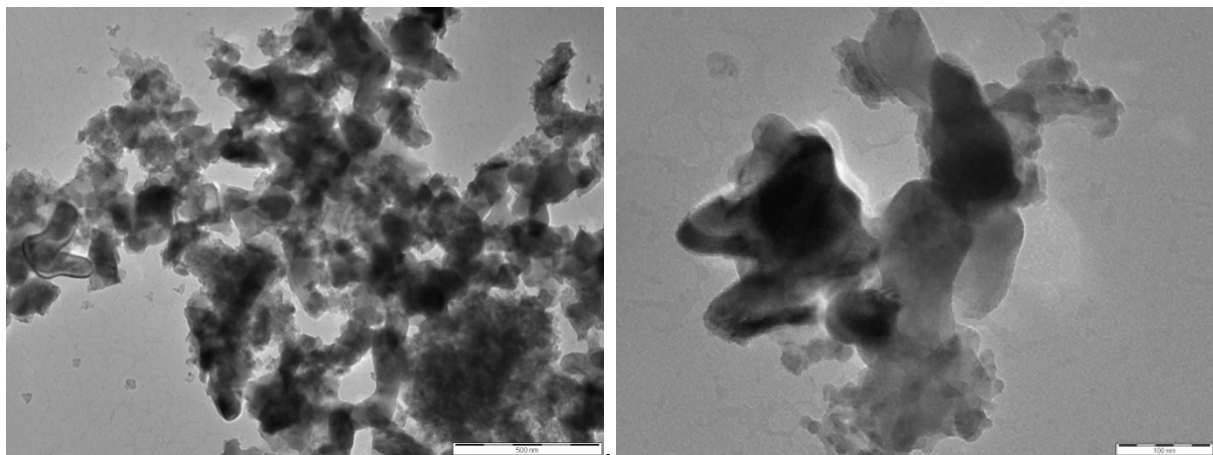


Abb. 22: TEM-Aufnahmen der  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Dispersion nach Reaktion mit TEOS

Abb. 22 zeigt Aufnahmen der Partikel. Neben den größeren  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln und Agglomeraten findet man nun auch einen Anteil an stark agglomerierten feineren Partikeln. Diese sind teilweise von den größeren Partikeln umschlossen (Abb. 22, links). Es ist allerdings schwer zu erkennen, ob sich an der Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikel feinere  $\text{SiO}_2$ -Partikel abgeschieden haben und somit eine direkte Anbindung stattgefunden hat.

Die getrocknete und bei  $450^\circ\text{C}$  gesinterte  $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Dispersion wurde auch mittels IR-Spektroskopie untersucht. Abb. 23 zeigt das Spektrum der Sol-Dispersion im Vergleich mit den Spektren der Ausgangssubstanzen. Das Spektrum der Sol-Dispersion zeigt deutlich die Si-O-Si-Streckschwingungsbanden im Bereich von  $1000$  -  $1200\text{ cm}^{-1}$ . Das TEOS hat sich im Verlauf

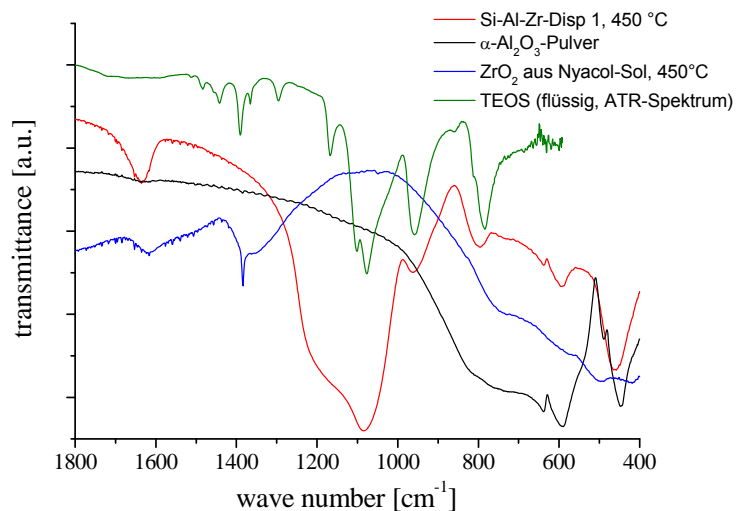


Abb. 23: IR-Spektren der bei  $450^\circ\text{C}$  gesinterten Si/Al/Zr-Dispersion und der verwendeten Ausgangsmaterialien

der Reaktion zu  $\text{SiO}_2$  umgesetzt. Von den TEOS-Banden ist kaum mehr etwas erkennbar. Die Bande bei ca.  $950\text{ cm}^{-1}$ , die sowohl im Spektrum des TEOS als auch in dem der Sol-Dispersion erscheint, ist der Si-OH-Streckschwingung zuzuordnen [31]. Um  $460$  und  $600\text{ cm}^{-1}$  erkennt man zwei Schwingungsbanden, die nach Vergleich mit den Ausgangssubstanzen der Sol-Dispersion dem  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  zugeordnet werden können. Von den Banden, die für das getrocknete und gesinterte  $\text{ZrO}_2$  aus dem kommerziellen Nyacol-Sol gemessen wurden, ist im Spektrum der gesinterten Sol-Dispersion nichts zu erkennen. Es ist möglich, dass die Banden bei kleinen Wellenzahlen ( $500$  und  $750\text{ cm}^{-1}$ ) von denen der anderen Substanzen überlagert sind.

Bei den Beschichtungen mit dem *Sol-Dispersionssystem 1* wurde einmal die wässrige HEC-Lösung und einmal die ethanolische PEG-Lösung als Binderlösung eingesetzt. Schon beim Beschichtungsvorgang zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen den beiden Systemen. Die Benetzung der Substrate ist bei dem wässrigen System doch deutlich schlechter. Durch die höhere Viskosität und begünstigt durch das geänderte Benetzungsverhalten wird die aufgetragene Schicht mit dem wässrigen System sehr viel dicker als mit dem ethanolischen System. Das hat zur Folge, dass die gesinterte Schicht sehr stark reißt und zum großen Teil abblättert. Sie zeigt eine sehr schlechte Anbindung zu der Sol-Gel-Haftschrift und kann von der Schicht abgerieben werden (s. Abb. 24, oben links). Die Grundschrift bleibt aber intakt. Dies zeigen auch REM-

Aufnahmen des Übergangs zwischen dem noch beschichteten Bereich und dem Bereich, in dem die Sol-Dispersionsschicht entfernt wurde (Abb. 24, links unten).

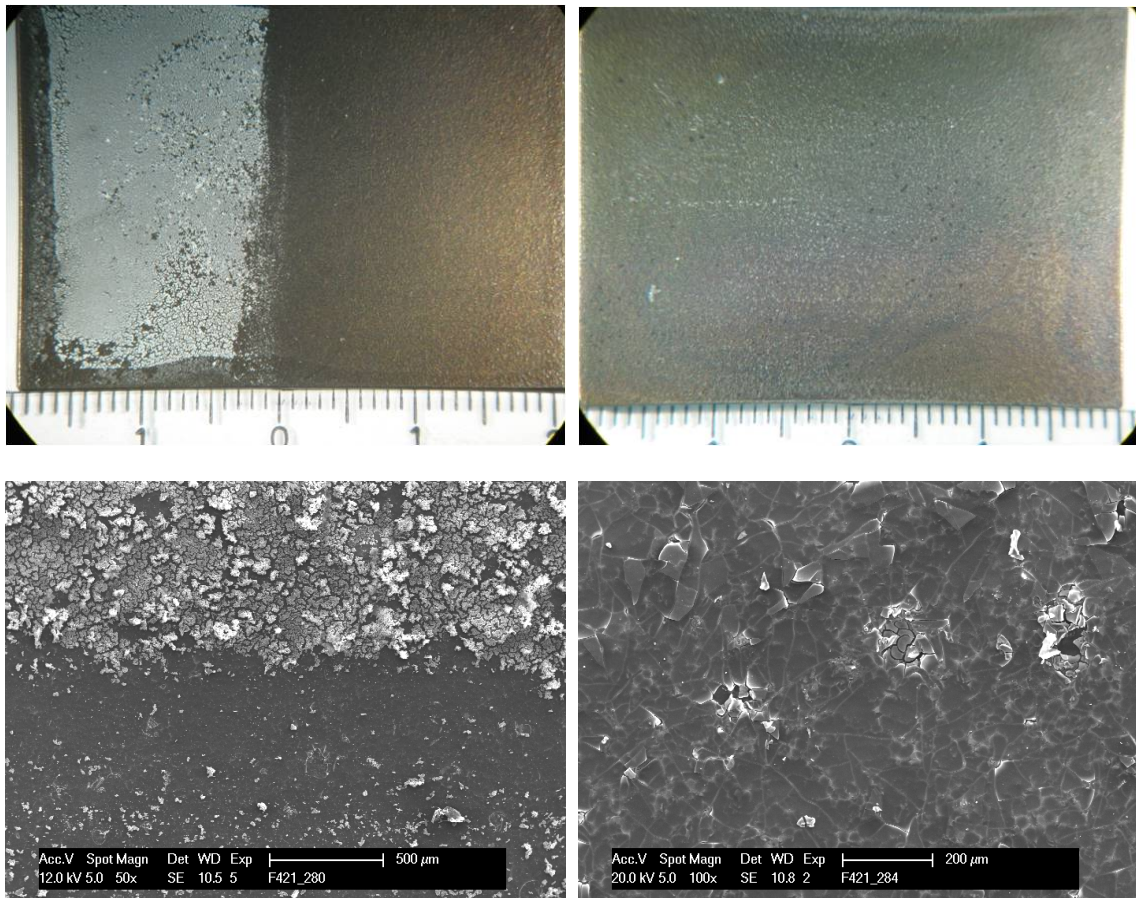


Abb. 24: Lichtmikroskopische- (oben) und REM-Aufnahmen (unten) der Sol-Dispersionsschichten (Sol-Disp 1) mit wässrigem (links) und ethanolischem (rechts) Bindersystem (3fach Schicht) auf Sol-Gel-Haftsichten

Die Sol-Dispersionsschicht liegt in lockeren Schichtteilen von 20-30 µm auf der Sol-Gelschicht auf. Die Sol-Gel-Schicht weist nur vereinzelt kleine Risse auf. Diese sind aber vergleichbar mit denen vor der Beschichtung mit der Sol-Dispersionsschicht (s. Abb. 7). Die Sol-Dispersionsschichten, die unter Verwendung des ethanolischen Bindersystems hergestellt wurden, zeigen eine deutlich bessere Haftung. Der hohe Partikelanteil führt zwar auch zu weißlich trüben Schichten (Abb. 24, oben rechts), aber die Schichten zeigen keine Abplatzungen wie die mit dem wässrigen System. Die REM-Aufnahmen machen jedoch deut-

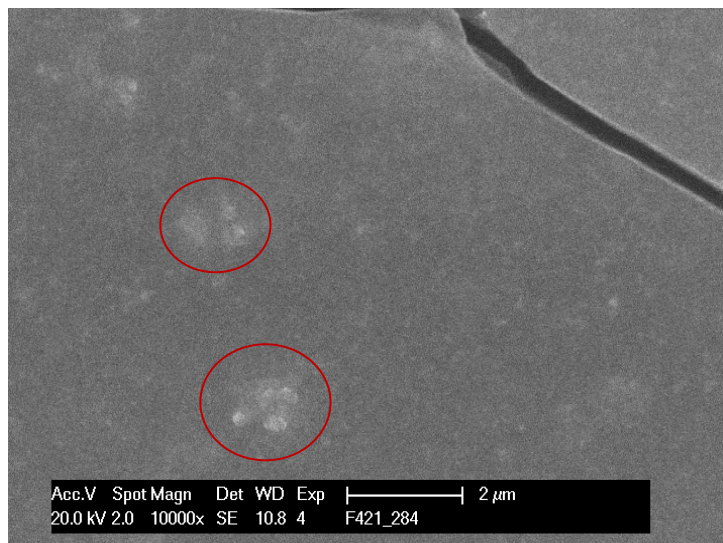
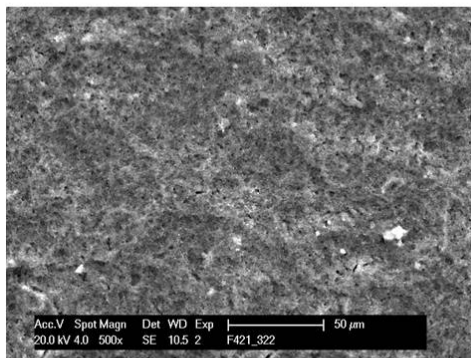


Abb. 25: REM-Aufnahme der 3fach Sol-Dispersionsschicht (Sol-Disp 1) mit ethanolischem Binder; 10.000fache Vergrößerung

lich, dass auch diese Schichten noch sehr viele Risse besitzen (Abb. 24, rechts unten). Bei höherer Vergrößerung in einem intakten Schichtbereich erkennt man, dass die Füllstoffpartikel bzw. Agglomerate in die Matrix eingebettet sind (Abb. 25).

Um die Rissbildung in den Schichten zu reduzieren, wurde bei einer weiteren Zusammensetzung ( $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=81.3/8.5/10.2$ ; Sol-Disp 4) der Anteil der Zr-Komponente deutlich reduziert und der Binderanteil teilweise deutlich erhöht. Als Binder wurde wiederum Pluriol 600 (PEG) verwendet. Abb. 26 zeigt die REM-Aufnahmen von Mehrschichten mit einem Binderanteil von 1 bzw. 2,5 Ma%. Jede Schicht wurde für 30 min bei 450 °C gesintert. In den Übersichtsaufnahmen (500fache Vergrößerung, oben) sind keine Risse oder Abplatzungen erkennbar. Bei höherer Vergrößerung wird allerdings deutlich, dass vor allem die Schichten mit einem Binderanteil von 1 Ma% einen sehr hohen Porenanteil besitzen (Abb. 26, unten links).

1 Ma% Pluriol



2,5 Ma% Pluriol

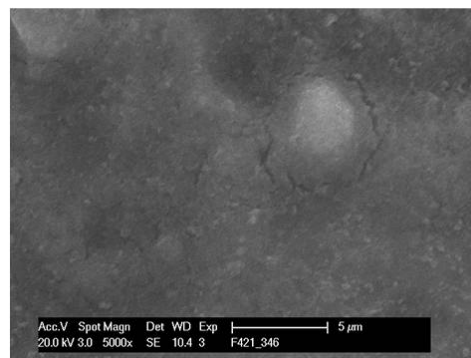
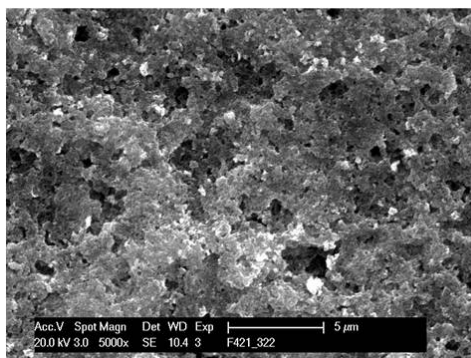
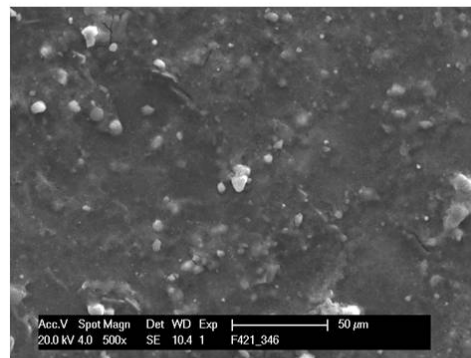


Abb. 26: REM-Aufnahmen von Sol-Disp 4 Mehrschichten gesintert mittels IR-Strahler bei 450 °C, 30 min

Risse sind aber auch bei dieser Vergrößerung nicht erkennbar. Die Schichten, die mit einem Binderanteil von 2,5 Ma% hergestellt wurden, erscheinen bei höherer Vergrößerung erstaunlicherweise weniger porös als die Schichten mit dem geringeren Binderanteil. Hier sind jedoch feine Risse um eingelagerte Partikelagglomerate erkennbar (Abb. 26, rechts unten). Für einen guten Korrosionsschutz müssen diese Schichten weiter verdichtet werden.

Parallel zu den Untersuchungen mittels REM wurde an den Schichten die Barrierewirkung mittels EIS charakterisiert. Die Ergebnisse spiegeln die Ergebnisse der REM-Untersuchungen wider. Bei den porösen Sol-Disp 4 Schichten ist trotz der Mehrfachsicht der Impedanzwert bei niedrigen Frequenzen bei der ersten Messung kaum höher als der der Haftsichten alleine. Die Schicht entfaltet aufgrund ihrer Porosität keine zusätzliche

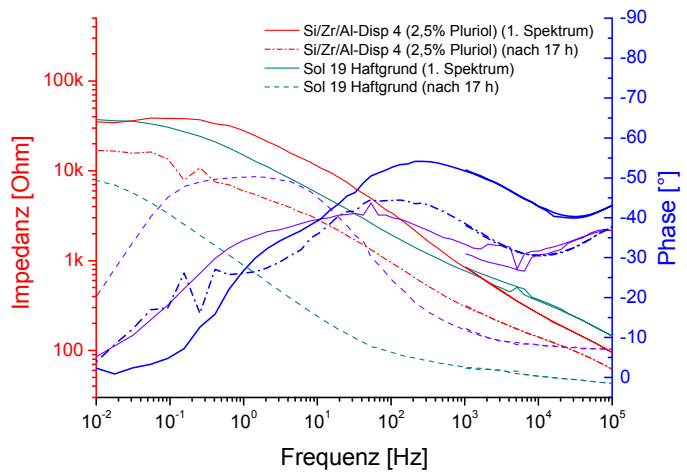


Abb. 27: Impedanzspektren von Sol-Disp 4 Schichten und Haftsichten gemessen nach 1 und 17 Stunden Elektrolytkontakt

Barrierewirkung. Nach 17 Stunden Messzeit hat sich der Impedanzwert bei niedrigen Frequenzen wie bei allen anderen Schichten verringert, er liegt aber noch über dem der alleinigen Haftsichten. Um zufriedenstellende Korrosionsschutzeigenschaften zu erzielen, müssen die Schichten rissfrei und dicht (porenfrei) sein.

#### 4.2.4.2 Sol-Dispersionsschichten mit Zr-haltiger Matrix

Neben den dreikomponentigen Sol-Dispersionen wurden auch die fünfkomponentigen Sol-Dispersionen 11 und 12 (s. Tabelle 3), die zusätzlich Bor- und Lithiumkomponenten zur Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten enthalten, untersucht.

Tabelle 3: Zusammensetzung der aufgetragenen Sol-Dispersionsschichten

System	Zusammens. (mol %)	Matrix-Komponenten	Partikel-Komponenten	Binder
Si/Zr/Al <sub>2</sub> (Sol-Disp 1)	82,2/14,3/3,5	Si	ZrO <sub>2</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	HEC (1 wt%) PEG (1 wt%)
Si/Zr/Al <sub>2</sub> (Sol-Disp 4)	81,3/8,5/10,2	Si	SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEG (0, 1 und 2,5 wt%)
Si/Zr/Al <sub>2</sub> /B/Li (Sol-Disp 11)	73,9/14,8/1,5/4,9/4,9	Si, Zr, B, Li	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Si/Zr/Al <sub>2</sub> /B/Li (Sol-Disp 12)	70,5/14,1/1,4/7,0/7,0	Si, Zr, B, Li	SiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PEG (0,1 und 2,5 wt%)

Bei diesen Sol-Dispersionen wurde die Zr-Komponente ganz bzw. teilweise in Form des Alkoxids – also als Matrix-Komponente – zugegeben. Durch die Reaktion des Si- und Zr-Alkoxids bilden sich Si-O-Zr-Verknüpfungen aus, die zu einer deutlichen Verbreiterung der Bande um  $1100\text{ cm}^{-1}$  zu kleineren Wellenzahlen hin führen (Schulter bei ca.  $950\text{ cm}^{-1}$  [32],[33]). Die Banden bei ca.  $780$  und  $1380\text{ cm}^{-1}$  können Si-CH<sub>3</sub>-Schwingungen zugeordnet werden und deuten auf organische Reste des MTEOS hin. Daneben ist im Spektrum der Sol-Dispersion 12, die einen höheren Boranteil enthält als Sol-Dispersion 11, eine schwache Bande um  $1420\text{ cm}^{-1}$  erkennbar, die auf B-O-Schwingungen zurückzuführen ist (Abb. 28). Die

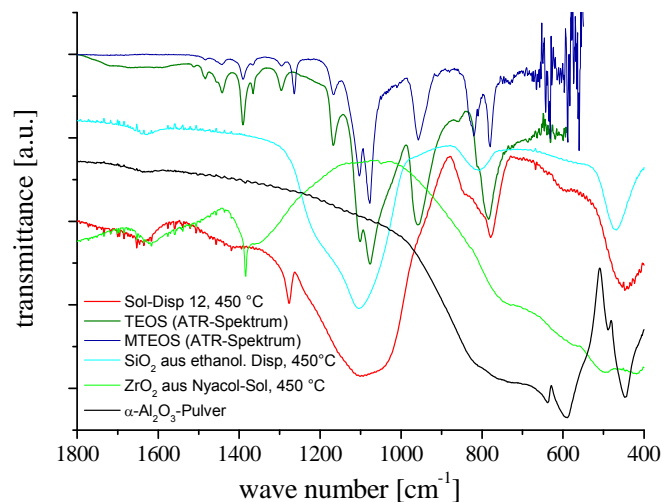
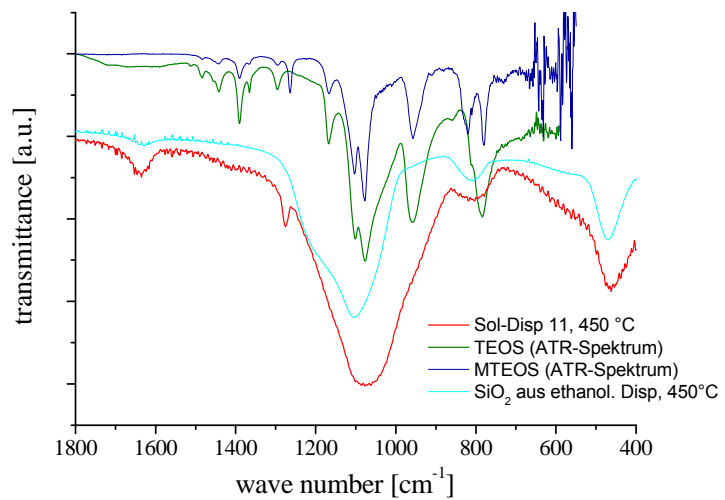


Abb. 28: IR-Spektren der bei  $450\text{ °C}$  gesinterten Materialien aus Sol-Disp 11 (oben) und Sol-Disp 12 (unten) sowie einiger Ausgangsmaterialien

Untersuchungen verdeutlichen, dass die Wahl der Ausgangskomponenten entscheidenden Einfluss auf die sich ausbildenden Strukturen in den Schichtmaterialien haben. Diese wiederum beeinflussen die Eigenschaften wie Ausdehnungskoeffizient und chemische Beständigkeit. So führt die Ausbildung von Si-O-Zr-Verknüpfungen durch die Reaktion der Si- und Zr-Alkoxide zu einer deutlichen Verbesserung der chemischen Beständigkeit der Materialien, ist aber gleichzeitig für den sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten verantwortlich, der zu Problemen bei der Herstellung rissfreier Schichten führt.

Da ein hoher Wasseranteil die Benetzung der Beschichtungslösungen verschlechtert, wurde die Sol-Dispersion 11 nur mit Komponenten auf ethanolischer Basis hergestellt. Dabei dienten die ethanolischen SiO<sub>2</sub>- und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Dispersionen als Ausgangsstoffe für die Partikelkomponenten. Als Matrixkomponenten wurden Si-, Zr-, B- und Li-Alkoxide

eingesetzt, wobei die Bor- und Alkalikomponente zur Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten und damit zu einer geringeren Rissneigung dienen sollen.

Auf den Zusatz von Bindern wurde bei dieser Zusammensetzung verzichtet. Abb. 29 zeigt die REM-Aufnahme der Oberfläche einer 4fach-Schicht. Es sind trotz des Zusatzes von Bor- und Lithiumanteilen sehr viele Risse und Abplatzungen zu erkennen. Der Anteil ist noch nicht hoch genug, um den thermischen Ausdehnungskoeffizienten genügend anzupassen. Zudem war kein Binder enthalten, der Trocknungs- und Sinterspannungen zumindest teilweise aufnehmen könnte.

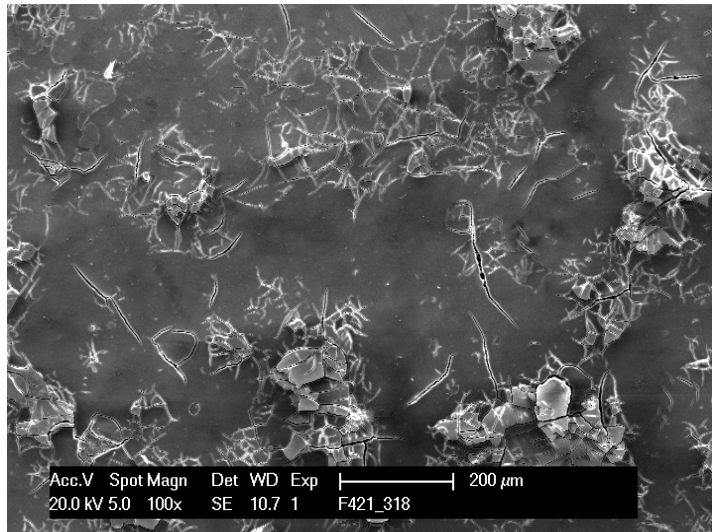


Abb. 29: REM-Aufnahme einer 4fach-Schicht (Sol-Disp 11) ohne Binderezusatz auf einer Sol-Gel-Haftschrift

Es wurde daher bei einer weiteren Zusammensetzung zum einen der Bor- und Lithiumgehalt erhöht und zum anderen der Bindergehalt (PEG 600) zwischen 0 und 2,8 Ma % variiert (Tabelle 3, Sol-Disp 12). Während bei der vorhergehenden Zusammensetzung der gesamte Anteil der Zr-Komponente über Alkoxide eingebracht wurde und daher als Matrixkomponente diente, wurde bei dieser Zusammensetzung die Hälfte über eine ZrO<sub>2</sub>-Dispersion

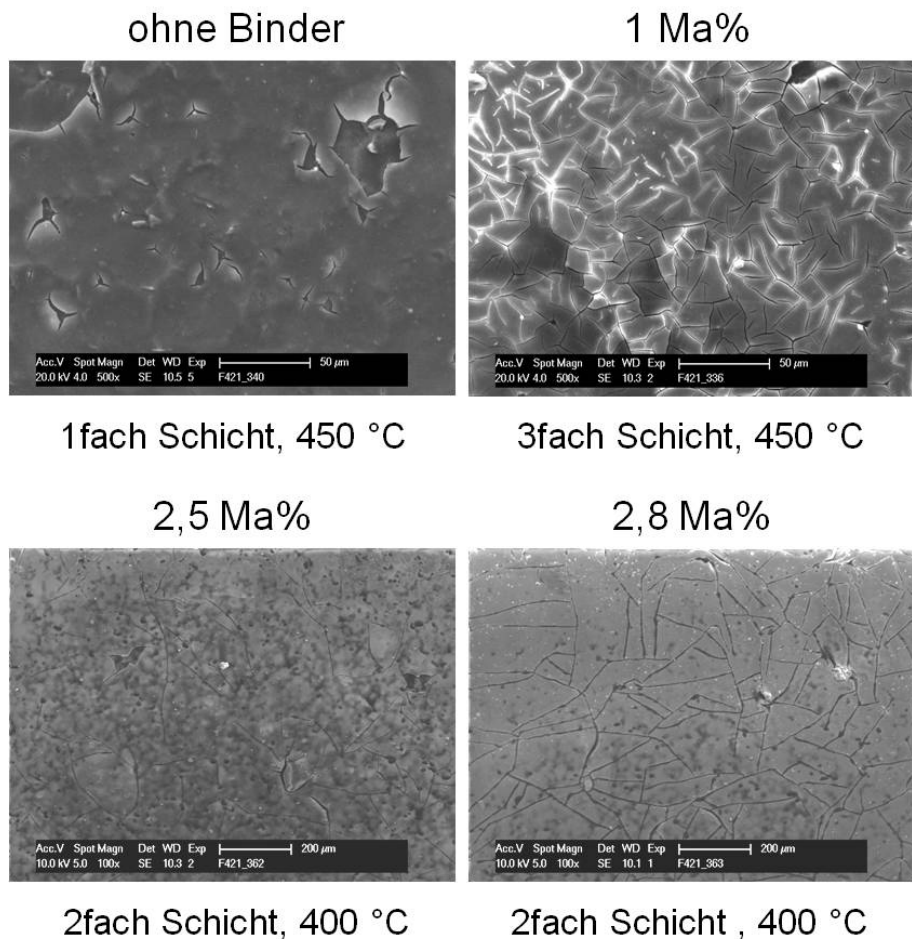


Abb. 30: REM-Aufnahmen verschiedener Sol-Disp 12 Schichten auf Sol-Gel-Haftschriften; Binder: PEG (ethanolisch)



als Partikelkomponente zugegeben. Abb. 30 zeigt REM-Aufnahmen der Oberflächen der unterschiedlichen Schichten. Ohne Binderanteil zeigt eine 1fach Schicht, welche bei 450°C gesintert wurde, mehrere großflächige Abplatzungen und etliche Risse. Eine 3fach-Schicht mit einem Binderanteil von 1 Ma% zeigt immer noch eine sehr starke Riss- und Abplatzungsneigung. Erst durch eine weitere Erhöhung des Binderanteils auf 2,5 Ma% und eine Reduzierung der Sintertemperatur auf 400 °C können die großflächigen Abplatzungen verhindert werden. Es ist jedoch immer noch ein deutlich ausgebreitetes Rissmuster erkennbar.

Parallel zu den Untersuchungen mittels REM wurde an einigen Schichten die Barrierewirkung mittels EIS charakterisiert. Die Ergebnisse spiegeln die Ergebnisse der REM-Untersuchungen wider. Für die Sol-Disp 11 Schichten auf Sol 25 Haftschichten wurde zunächst eine deutliche Erhöhung des Impedanzwertes bei niedrigen Frequenzen gemessen, was auf eine gestiegene Barrierewirkung aufgrund der dickeren Schichten hindeutet. Jedoch sinkt dieser Wert im Laufe der Messzeit immer weiter ab und liegt nach etwa 17 Stunden knapp unterhalb der reinen Haftschichten zu diesem Zeitpunkt (Abb. 31, oben). Die

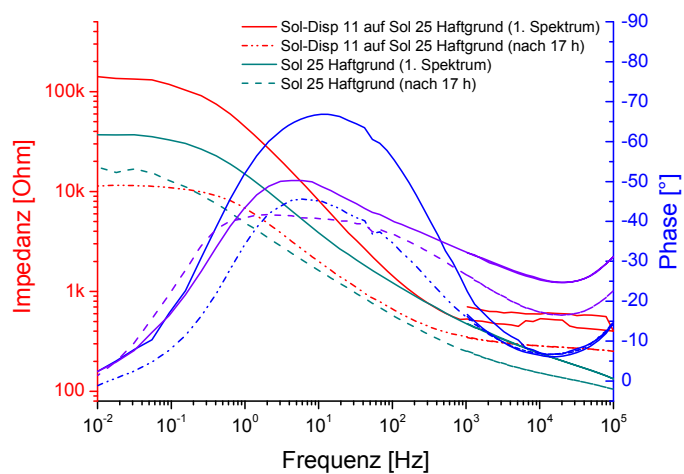


Abb. 31: Impedanzspektren von Sol-Disp 11 Schichten und Haftschichten gemessen nach 1 und 17 Stunden Elektrolytkontakt

Die starken Risse in den Schichten können den Durchtritt des Elektrolyten und die nachfolgende Korrosion des Substrates nicht verhindern. So findet man bei REM-Untersuchungen an Proben nach Impedanzmessungen „Ausblühungen“ auf der Probenoberfläche, die mit der Korrosionsreaktion im Zusammenhang stehen.

Ebenso wie die Matrix-Materialien wurden auch die Füllschicht-Materialien hinsichtlich ihrer chemischen Beständigkeit untersucht. Dazu wurden Reste der Sol-Dispersionen getrocknet und gesintert und anschließend in 1 molarer HCl-Lösung bzw. 0,1 molarer NaOH-Lösung ausgelagert. In Abb. 32 sind die Gewichtsverluste nach 24-stündiger bzw. 72-stündiger Auslagerung dargestellt. Insbesondere in der 0,1 molaren NaOH-Lösung tritt ein starker Angriff an den Materialien auf, was sich in einem deutlichen Gewichtsverlust von knapp 30 % (Sol-Disp 11) bis zu 50 % (Sol-Disp 4) äußert. Dabei liegt der Gewichtsverlust für das Material der Sol-Disp 4 Zusammensetzung sogar über dem für die Haftschichten (Sol 19).

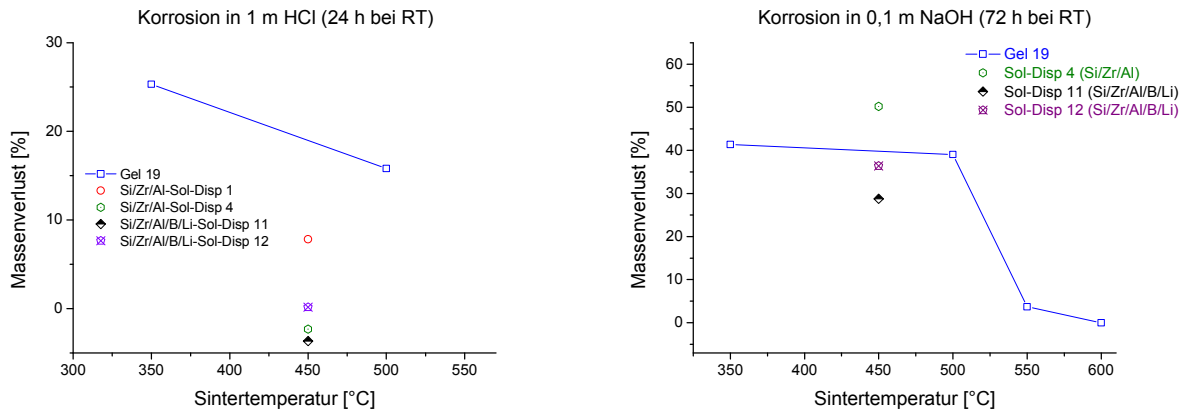


Abb. 32: Gewichtsverlust unterschiedlicher Füllschichtmaterialien im Vergleich mit dem Material der Haftschiicht nach 24-stündiger Auslagerung in 1 molarer HCl (links) und 72-stündiger Auslagerung in 0,1 molarer NaOH (rechts) in Abhängigkeit der Sintertemperatur

In der 1 molaren HCl-Lösung weisen alle Materialien eine deutlich höhere Stabilität auf. Lediglich für die Zusammensetzung der Sol-Disp 1 wurde ein ca. 8%iger Gewichtsverlust gemessen. Für die übrigen Materialien wurde keinerlei Veränderung (Sol-Disp 12) bzw. eine leichte Zunahme des Gewichtes (Sol-Disp 4 und Sol-Disp 11) festgestellt. Es stellt sich die Frage, weshalb trotz Verwendung chemisch stabiler Füllstoffe die Materialien insgesamt eine so geringe chemische Beständigkeit besitzen. SiO<sub>2</sub> besitzt eine gute Säuren- aber nur eine geringe Basenstabilität [28]. In der Sol-Dispersion 4 wurde nur SiO<sub>2</sub> als Matrixkomponente verwendet und zusätzlich SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> und α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Füllstoffpartikel eingesetzt. Demgegenüber enthalten die Sol-Dispersionen 11 und 12 weitere Matrixkomponenten (Zr, B, Li). Durch die Reaktion von Si- und Zr-Alkoxiden können sich Si-O-Zr-Verknüpfungen ausbilden (Abb. 28), die zu einer Erhöhung der chemischen Stabilität in alkalischen Medien beitragen. Da in der Sol-Dispersion 12 ein Teil der Zr-Komponente in Form von ZrO<sub>2</sub>-Partikeln (Füllstoff) und nicht als Alkoxid (Matrixkomponente) zugegeben wurde (Tabelle 3), kann bei dieser Zusammensetzung weniger SiO<sub>2</sub> „stabilisiert“ werden, weshalb der Massenverlust für Sol-Disp 12 höher ist als für Sol-Disp 11. In der Sol-Disp 4 liegt keinerlei Stabilisierung des SiO<sub>2</sub> durch Zr-Anbindung vor, weshalb für diese Zusammensetzung der höchste Gewichtsverlust auftrat.

Da die Zusammensetzungen mit einem hohen SiO<sub>2</sub>-Anteil als Matrix oder auch Partikelzusatz insbesondere in alkalischen Medien eine sehr geringe Beständigkeit zeigten, wurden im weiteren Verlauf auch Untersuchungen zu reinen ZrO<sub>2</sub>-Füllschichten durchgeführt (s. Kap. 4.2.4.4).

#### 4.2.4.3 Sol-Dispersionen mit anorganischem Binder/Stabilisator

Da der Ausbrand der organischen Binder zu porösen Schichten führt, deren Poren in einem weiteren Prozessschritt verfüllt werden müssen, wurde in weiteren Experimenten der Einsatz eines anorganischen „Binders“ bzw. Stabilisierungsmittels untersucht. Dabei wurde Laponite RD, ein Schichtsilikat der Zusammensetzung  $\text{Na}^{+}_{0,7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5,5}\text{Li}_{0,3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{-0,7}$ , eingesetzt. Dieses Schichtsilikat liegt in der Form sehr kleiner Plättchen mit einem Durchmesser von ca. 25 nm vor (Abb. 33). In wässrigen Lösungen bewirkt es eine Stabilisierung von Pulverdispersionen. Damit sollte es möglich sein, wässrige Dispersionen mit einem höheren Feststoffgehalt – auch von Dispersionen mit Mikropartikeln (Emailpulver) - herzustellen. Die deutlich stabilisierende Wirkung des Laponites zeigen Aufnahmen von Partikeldispersionen ohne und mit Laponite (Abb. 34).

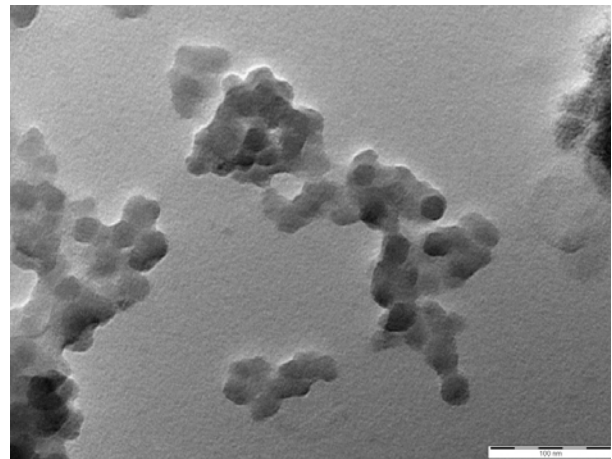


Abb. 33: TEM-Aufnahme von Laponite Partikeln

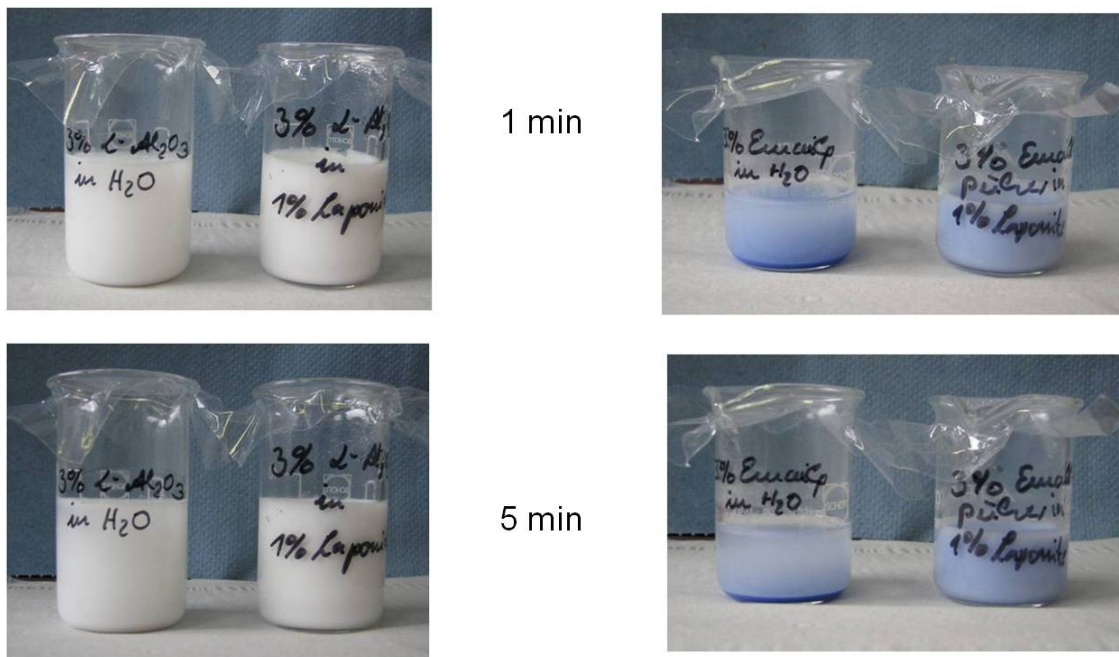


Abb. 34: 3%ige Dispersionen von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Nanopulver (links) und Emailpulver (rechts) in Wasser bzw. 1%iger Laponite-Lösung; oben: 1 min nach Beendigung des Rührens; unten: 5 min nach Beendigung des Rührens

Während bei den rein wässrigen Lösungen bereits 1 Minute nach Beendigung des Rührens ein deutliches Absetzen der dispergierten Partikel – insbesondere beim Emailpulver - beobachtet wird, bleiben die Partikel in den 1%igen Laponite-Lösungen auch 5 Minuten nach Beendigung des Rührens deutlich stabiler dispergiert. Dies bedeutet,

dass es so möglich ist, stabile Dispersionen mit einem höheren Feststoffgehalt herzustellen.

Für die Beschichtungsversuche wurden wässrige Dispersionen von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (5 Ma%) bzw.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (3 Ma%) und Emailpulver (3 Ma%) in 1%iger Laponite-Lösung hergestellt. Diese wurden mit dem Matrix-Sol 28 (Si/Zr/Al/Li) gemischt und die Sol-Dispersionen dann für die Beschichtung eingesetzt. Die Zusammensetzung wurde so gewählt, dass der Masseanteil der Oxide in der Matrix zu dem der Füllstoffe (Emailpulver und  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) ca. 6:1 betrug. Der Gesamtfeststoffgehalt der Sol-Dispersionen liegt bei 10-11 %. In Tabelle 4 sind die Zusammensetzungen aufgeführt.

Tabelle 4: Zusammensetzung der Sol-Dispersionen mit anorganischem Binder/Stabilisator

System	Zusammens. (mol % Oxide)	Matrix-Komponente	Partikel-Komponente	Binder/Stabilisator	Oxidverhältnis Matrix:Partikel
Si/Zr/Al/Li (Sol-Disp 13)	63,6/9,1/18,2/9,1	Si/Zr/Al/Li 70/10/10/10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Laponite (0,27%)	6,5:1
Si/Zr/Al/Li/Email (Sol-Disp 17)	62,9/8,75/12,9/8,75/6,7	Si/Zr/Al/Li 70/10/10/10	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Emailpulver	Laponite (0,22%)	6:1

Ein TEM Cu-Grid wurde in verdünnte Laponite-haltige  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Dispersion getaucht, um zu untersuchen, ob die Laponite-Plättchen mit den Aluminiumoxidpartikeln eine Verbindung eingehen. Aufgrund der Oberflächenspannung zieht sich die Flüssigkeit beim Trocknen zusammen und es treten kaum vereinzelt Partikel sondern nur Partikelagglomerate auf. Zwischen den großen Aluminiumoxid-Partikeln finden sich Anhäufungen kleinerer Partikel, wobei es in einem Bereich so aussieht, als ob eine „Lage“ der Laponite-Plättchen auf der Oberfläche des Aluminiumoxides liegt (Markierung in Abb. 35).

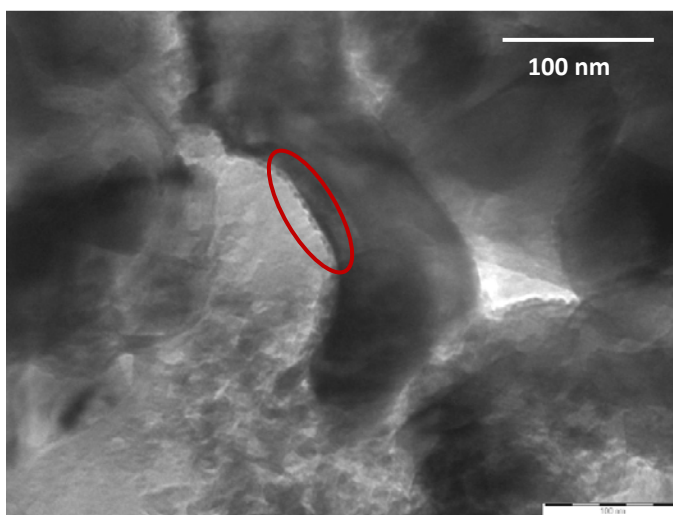


Abb. 35: TEM-Aufnahme von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln dispergiert in 1%iger Laponite-Lösung

Durch den hohen Nanopartikelanteil und das Laponite besitzt die Beschichtungslösung eine höhere Viskosität und daher ergibt sich für die Sol-Dispersion 13 bereits bei einer einfachen Beschichtung eine deutlich höhere Schichtdicke. Nach dem Sintern bei

450 °C wurde ein Wert von ca. 4,5 µm gemessen. Die Schichten weisen allerdings sehr viele Risse auf und die Haftung ist ungenügend.

Für die Schichten, die unter Verwendung der Sol-Dispersion 17 hergestellt wurden, ergibt sich ein ähnliches Bild. Auch diese Schichten weisen sehr viele Risse auf und bestehen aus einzelnen Schichtschollen (Abb. 36). Die Haftung der Schicht ist ungenügend.

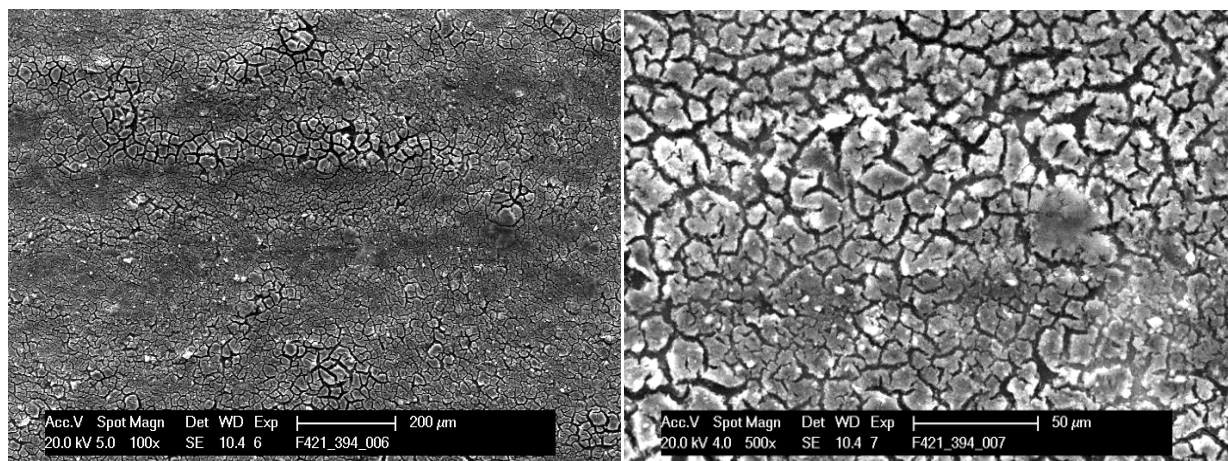


Abb. 36: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Sol-Disp 17 Schicht auf Sol 19 Haftschicht, gesintert mit IR-Strahler bei

Insgesamt ermöglicht die Verwendung der Sol-Dispersionen mit einem hohen Füllstoffanteil die Auftragung dickerer Schichten in einem Schritt, jedoch sind diese Schichten aufgrund der starken Rissneigung und mangelnden Haftung technisch nicht einsetzbar.

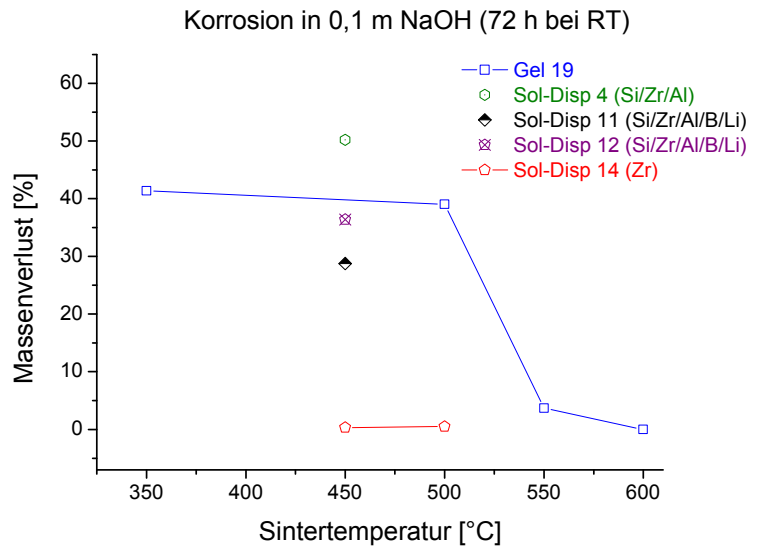
#### 4.2.4.4 Reine ZrO<sub>2</sub> Sol-Dispersionssysteme

Die bisher getesteten Füllstoffsysteme wiesen eine zu geringe chemische Beständigkeit auf (Abb. 32). Daher wurden reine ZrO<sub>2</sub>-Sol-Dispersionen auf ihre Eignung als Füllschichten untersucht. Dabei dienten mit Acetylaceton stabilisiertes ZNP als Matrixkomponente und die kommerzielle wässrige ZrO<sub>2</sub>-Dispersion als Partikelkomponente. Die Zusammensetzung wurde hinsichtlich des Oxidanteils Matrix:Füllstoffe variiert. Der Gesamtfeststoffanteil in den Beschichtungslösungen betrug ca. 6,7%.

Tabelle 5: Zusammensetzung der ZrO<sub>2</sub>-Sol-Dispersionen

System	Zusammens. (mol %)	Matrix-Komponente	Partikel-Komponente	Oxidverhältnis Matrix:Partikel
Zr (Sol-Disp 14)	100	Zr-n-Propoxid	ZrO <sub>2</sub> -Dispersion	6:1
Zr (Sol-Disp 15)	100	Zr-n-Propoxid	ZrO <sub>2</sub> -Dispersion	2:1
Zr (Sol-Disp 16)	100	Zr-n-Propoxid	ZrO <sub>2</sub> -Dispersion	1:1

Auslagerungsversuche mit gesintertem Schichtmaterial in 0,1 molarer NaOH-Lösung belegen, dass das reine  $ZrO_2$ -Material im Gegensatz zu den bisherigen Zusammensetzungen stabil ist (Abb. 37). Schichten aus diesem Material sollten also einen guten Schutz darstellen.



Es wurden Mehrfachbeschichtungen auf Sol-Gel-Haftsichten durchgeführt. Die Sinterung der Schichten

Abb. 37: Gewichtsverlust unterschiedlicher Füllschichtmaterialien im Vergleich mit dem Material der Haftsicht nach 72-stündiger Auslagerung in 0,1 molarer NaOH in Abhängigkeit der Sintertemperatur

erfolgte dabei sowohl mittels IR-Strahler als auch im Ofen, um den Einfluss einer definierten Heizrate zu untersuchen. Die Sinterzeit im Ofen wurde auf 60 min verlängert, um zu testen, ob dadurch eine bessere Einbindung der Partikel in der Matrix stattfindet. Abb. 38 zeigt die REM-Aufnahmen der Oberflächen solcher Schichten.

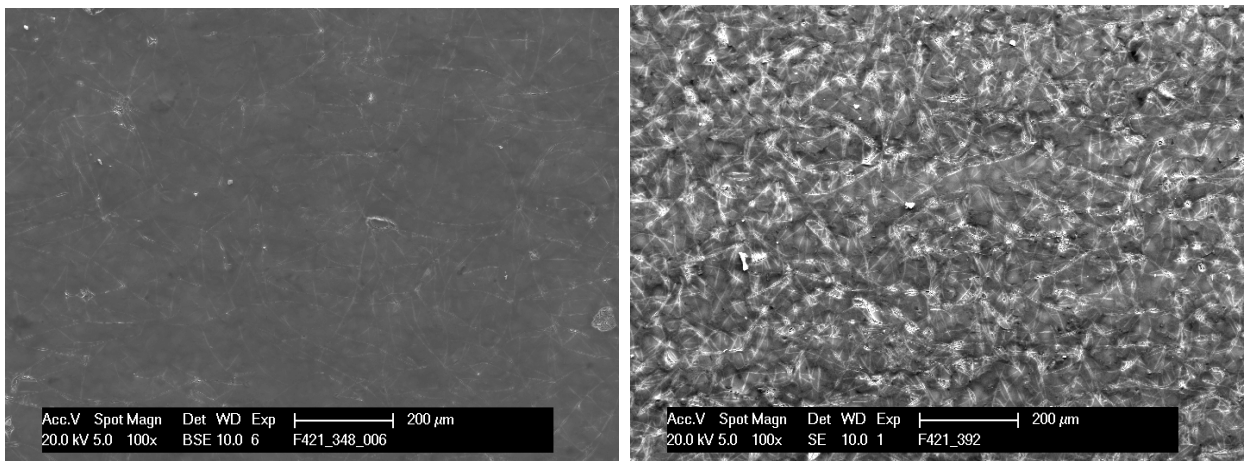


Abb. 38: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Sol-Disp 14 Schichten (4fach) auf Sol 19 Haftsicht; IR-Sinterung 450 °C, 30 min (links) und Sinterung im Ofen bei 450 °C, 60 min (rechts)

Sowohl nach der IR-Sinterung als auch nach der Ofensinterung weisen die Schichten Risse auf. Trotz der langsameren Heizrate bei der Ofensinterung ist das Rissnetzwerk bei dieser Schicht sogar stärker ausgeprägt als bei der mittels IR-Strahler gesinterten Schicht. Ob die längere Sinterdauer einen Einfluss hat, lässt sich nicht direkt sagen.

Für die Sol-Disp 15 Schichten mit einem höheren Partikelanteil zeigt sich ein ähnliches Bild (Abb. 39). Auch hier weist die im Ofen gesinterte Schicht stärkere Risse auf als die mittels IR-Strahler gesinterte Schicht.

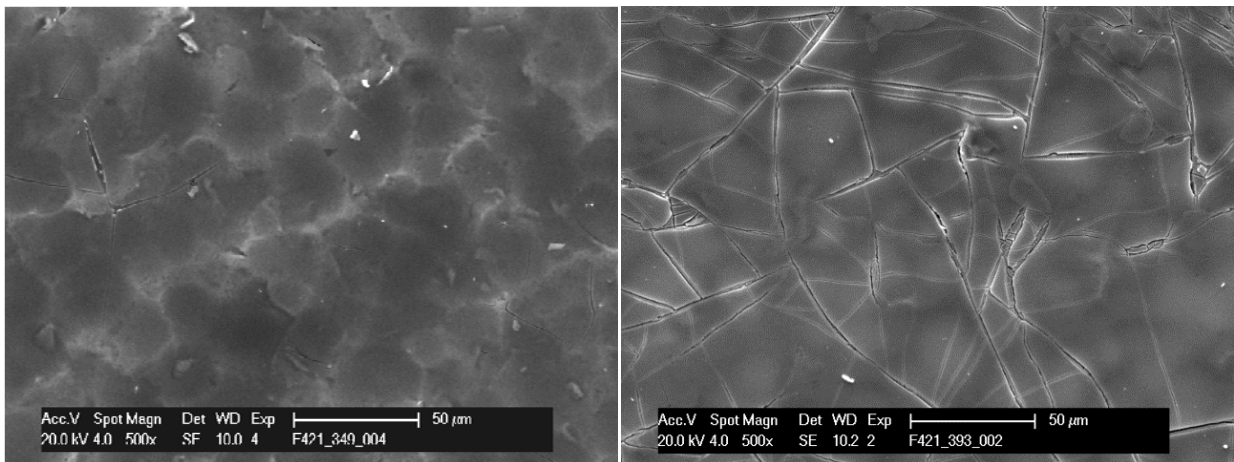


Abb. 39: REM-Aufnahmen der Oberfläche von Sol-Disp 15 Schichten (3fach) auf Sol 19 Haftschicht; IR-Sinterung 450 °C, 30 min (links) und Sinterung im Ofen bei 450 °C, 60 min (rechts)

Zur Untersuchung der Barriereigenschaften wurden wiederum Impedanzspektren der Schichtsysteme gemessen. Gegenüber der bei 450°C gesinterten Haftschicht (Tabelle 2) zeigt sich zunächst eine Zunahme des Impedanzwertes bei niedrigen Frequenzen (60 kΩ gegenüber 42 kΩ), der jedoch mit der Zeit abnimmt, was auf die Diffusion des Elektrolyten durch die Risse der Schicht und den anschließenden Angriff am Stahlsubstrat zurückzuführen ist (Abb. 40).

Für die Sol-Disp 15 Schichten wurde ein noch geringerer Impedanzwert (22 kΩ zu Beginn) gemessen als für die Sol-Disp 14 Schichten, da im Messbereich deutliche Risse und Abplatzungen vorhanden waren. Dies zeigen REM-Aufnahmen der Oberflächen nach den Impedanzmessungen (Abb. 41). Es sind deutliche Löcher mit Salzablagerungen (Korrosionsprodukten) erkennbar.

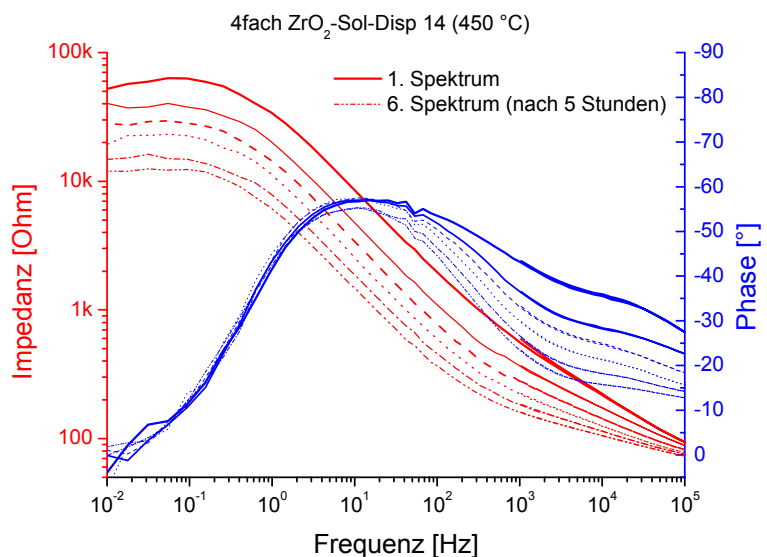


Abb. 40: Impedanzspektren von Sol-Disp 14 Schichten auf Sol 19 Haftschichten gemessen im Abstand von 1 h; Elektrolyt 0,1 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung

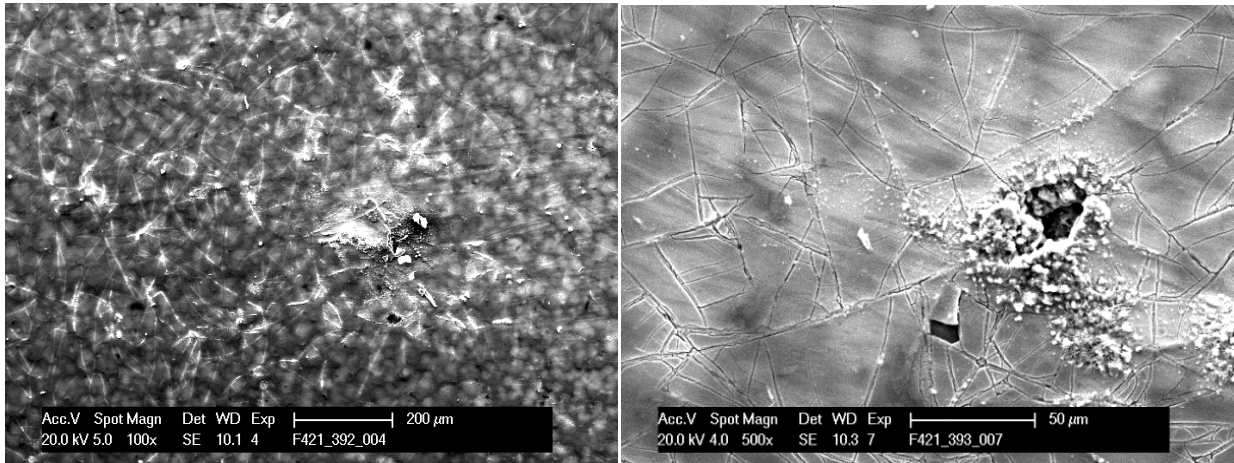


Abb. 41: REM-Aufnahme der Oberfläche einer Sol-Disp 14 Schicht (links) und einer Sol-Disp 15 Schicht (rechts) nach der Impedanzmessung

### Fazit:

Bei der Herstellung der Füllschichten mit Hilfe von Sol-Dispersionssystemen traten verschiedene Schwierigkeiten auf. Ist der Feststoffgehalt ausreichend, um dickere Schichten in einem Beschichtungsschritt zu erzeugen, so zeigten die Schichten zumeist sehr viele Risse und wenig Haftung auf den Sol-Gel-Grundsichten. Der Einsatz organischer Binder verhinderte zwar die Rissbildung in den Schichten, jedoch wiesen diese Schichten dann eine sehr poröse Struktur auf, die einem guten Korrosionsschutz entgegen steht. Zudem wurde festgestellt, dass eine ausreichende chemische Beständigkeit der Schichtmaterialien nur gegeben ist, wenn neben den beständigen Füllmaterialien ( $ZrO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ) der Siliziumoxid-Anteil über eine Reaktion mit Zr-Alkoxiden und Ausbildung von Si-O-Zr-Verknüpfungen stabilisiert wird. Diese Reaktion (Ausbildung von Zr-Silikaten) bringt allerdings eine starke Abnahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit sich, welche die Rissneigung der Schichten während des Sinter- und Abkühlvorgangs stark erhöht.

Die geplante Einbringung von Metallpartikeln in Sol-Dispersionssystemen wurde nicht untersucht. Aufgrund der äußerst hohen Reaktivität und damit verbundenen leichten Entzündbarkeit von Metallnanopartikeln wären nur größere Mikropartikel einsetzbar. Hier erscheint eine Anbindung an die Sol-Matrix aber noch schwieriger als bei oxidischen Partikeln. Bereits bei den Oxidpartikeln und dem Emailpulver ist trotz vorheriger Reaktion mit einzelnen Solkomponenten eine gute Anbindung an die Matrix schwierig. Schichtdicken im Bereich von 40-50 µm, die nötig wären, um entsprechend große Metallpartikel einzubinden, wurden bei den bisherigen Versuchen nicht erzielt.

Mit den untersuchten Schichtsystemen ist es leider nicht gelungen, dickere, fest haftende und gleichzeitig sehr korrosionsbeständige Füllschichten aufzubauen.



### 4.3 Versiegelung von porösen Schichten mit Sol-Gel-Schichten

Die Sol-Dispersionsschichten, welche organische Binder enthielten, zeigten wenige Risse, aber eine deutlich poröse Struktur (Abb. 26). Aufgrund der Porosität bieten diese Schichten keine Barriere gegenüber einem korrosiven Medium. Um die Schichten „abzudichten“ und zusätzlich die chemische Beständigkeit zu erhöhen, wurde eine 2fache  $ZrO_2$ -Versiegelungsschicht (Sol-Disp 14) aufgetragen. Die Sinterung der Schichten erfolgte mittels IR-Strahler bei  $450\text{ }^\circ\text{C}$ . Abb. 42 zeigt die REM-Aufnahmen der Oberfläche ohne und mit dieser zusätzlichen Beschichtung.

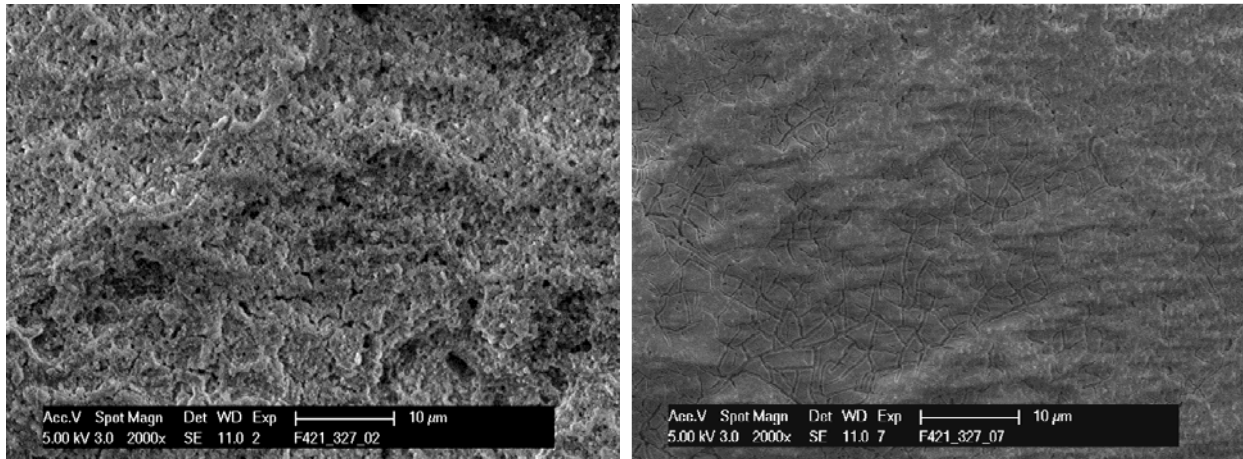


Abb. 42: Oberfläche einer Sol-Disp 4 Schicht ohne (links) und mit (rechts) zusätzlicher  $ZrO_2$ -Versiegelungsschicht (2fach); IR-Sinterung,  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , 15 min

Es ist deutlich erkennbar, dass die porige Struktur durch die Versiegelungsschicht abgedeckt wird. Die Oberfläche sieht insgesamt wesentlich glatter aus. Es treten aber auch zahlreiche Risse in dieser Schicht auf. Dies gilt insbesondere in den Bereichen, in denen vorher vorhandene Vertiefungen durch die Sol-Dispersionsschicht aufgefüllt wurden und die Dicke der Schicht größer ist als in anderen Bereichen.

Aufgrund der zahlreich vorhandenen Risse weisen diese Schichten auch nur unzureichende Barriereigenschaften auf. Wie die Impedanzspektren in Abb. 43 zeigen, liegt der Impedanzwert bei niedrigen Frequenzen bereits bei der ersten Messung etwas unterhalb des Systems ohne Versiegelungsschicht bzw. der Sol-Gel Haftschrift. Mit zunehmender Zeit sinkt der Wert weiter ab, was aufgrund der Schichtstruktur nicht anders zu erwarten war.

Um eine effektive Versiegelung zu erzielen, müssen Risse in der Schicht verhindert werden. Dazu ist eine Optimierung hinsichtlich der Schichtdicke und des thermischen Ausdehnungskoeffizienten notwendig.

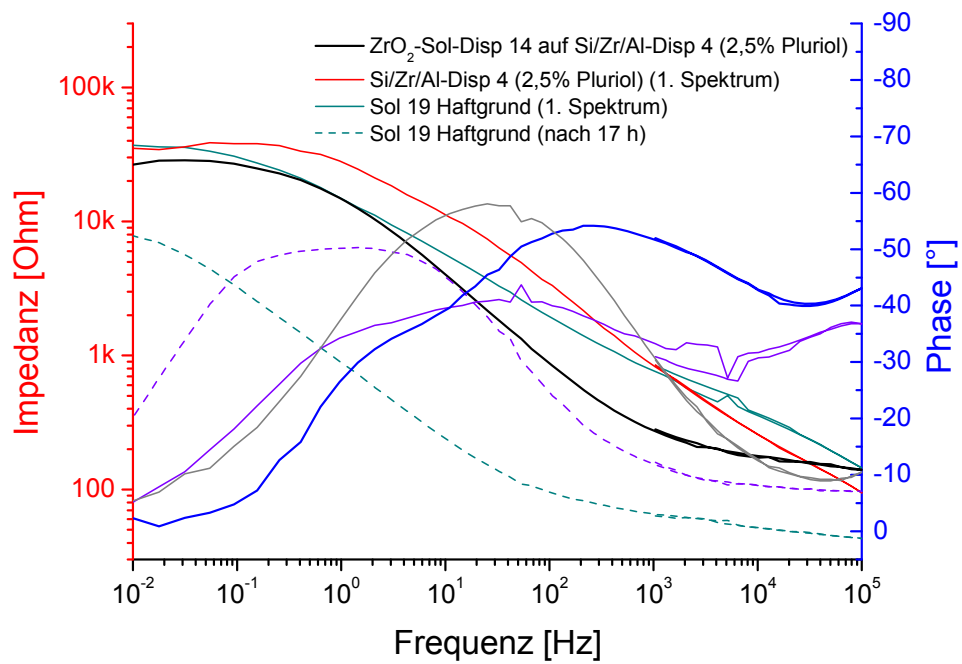


Abb. 43: Impedanzspektren der Sol-Disp 14 Versiegelungsschichten auf einer porösen Sol-Disp 4 Füllschicht im Vergleich mit der Füllschicht ohne Versiegelung und der Sol 19 Haftschichten; Elektrolyt 0,1 m Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung

## 5 Zusammenfassung

Zunächst wurden Modifizierungen der Sol-Matrix im Hinblick auf eine bessere chemische Beständigkeit und mögliche bessere Anbindung der Füllstoffpartikel vorgenommen. Dazu wurden Ausgangskomponenten und auch die Zusammensetzung verändert. Die neuen Zusammensetzungen zeigten eine verbesserte chemische Beständigkeit in HCl, aber nur teilweise eine verbesserte Beständigkeit in NaOH. Die Zusammensetzung mit einem  $ZrO_2$ -Anteil führte zu rissigen Schichten, da sich der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials zu sehr von dem des Substrates unterscheidet. Daraufhin wurden weitere Zusammensetzungen mit einem geringeren Zr-Anteil und zusätzlichem Li-Anteil hergestellt, deren Ausdehnungskoeffizient näher an dem der Standardhaftschiicht liegt.

Der Einfluss der Sinterzeit auf die Schichtqualität der Haftschiichten wurde mittels EIS untersucht. Es zeigte sich, dass die Verlängerung der Zeit von 5 min auf 30 min zu einer deutlich dichteren, besser schützenden Schicht führte. Für die Erhöhung der Sintertertemperatur konnte keine deutliche Verbesserung festgestellt werden, was auch an kleinen lokalen Fehlern in den mit EIS untersuchten Schichten liegen kann. Insgesamt zeigte eine für 30 min bei  $400^\circ C$  gesinterte 3-fach Schicht der im Vorprojekt entwickelten Zusammensetzung die besten Schutzigenschaften.

Die verwendeten Füllstoffmaterialien wurden mittels Röntgendiffraktion und IR-Spektroskopie charakterisiert. Das  $\alpha-Al_2O_3$ -Pulver, welches in den Füllschichten zum Einsatz kommen soll, wurde mittels US-Finger in Wasser dispergiert. Durch mehrmaliges Absetzen lassen wurde ein dispergierter Feinanteil mit einer mittleren Teilchengröße von 200 nm extrahiert, der dann für die Beschichtungssysteme eingesetzt wurde. IR-Untersuchungen an gesinterten Sol-Dispersionssystemen weisen die Reaktion der Alkoxide zu oxidischen Verbindungen nach. Auch Banden der als Pulverpartikel zugesetzten Oxide konnten nachgewiesen werden.

Um die Rissneigung der Füllschichten während der Trocknung und Sinterung zu verringern, wurden den Systemen organische Binder zugesetzt. Bei Verwendung des wässrigen Binders traten bei der Beschichtung teilweise Benetzungsprobleme auf. Auch führte die Erhöhung der Viskosität der Systeme zu sehr dicken, schlecht haftenden Schichten. Unter Verwendung der ethanolischen Binderlösung konnten gut haftende Füllschichten erzeugt werden, deren Schichtdicke aber unterhalb von  $1\mu m$  liegt. Der verwendete Binderanteil führt dabei zu teilweise sehr porösen Schichten. Dies hat zur Folge, dass durch die Füllschichten kaum eine Verbesserung der Barriereigenschaften erzielt wird, wie EIS-Messungen zeigen.

Zudem wurde festgestellt, dass eine ausreichende chemische Beständigkeit der Schichtmaterialien nur gegeben ist, wenn neben den beständigen Füllmaterialien ( $ZrO_2$ ,  $\alpha-Al_2O_3$ ) der Siliziumoxid-Anteil über eine Reaktion mit Zr-Alkoxiden und Ausbildung von Si-O-Zr-Verknüpfungen stabilisiert wird. Diese Reaktion (Ausbildung von Zr-

Silikaten) bringt allerdings eine starke Abnahme des thermischen Ausdehnungskoeffizienten mit sich, welche die Rissneigung der Schichten während des Sinter- und Abkühlvorgangs stark erhöht. Es wurden daher reine  $ZrO_2$ -Soldispersionschichten mit unterschiedlichem Partikelanteil aufgebracht, die eine bessere chemische Beständigkeit und einen höheren Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Aufgrund der weiterhin auftretenden Risse ist die Korrosionsschutzwirkung dieser Schichten allerdings sehr gering. Der Einsatz der  $ZrO_2$ -Sol-Dispersion als Versiegelung führte zwar zu dichter aussehenden Schichten, aber die auftretenden Risse verhinderten auch hier eine gute Korrosionsschutzwirkung.

Mit den untersuchten Schichtsystemen ist es somit leider nicht gelungen, dickere, fest haftende und gleichzeitig sehr korrosionsbeständige Reparaturschichten aufzubauen, welche langfristig unter verschiedenen Belastungen eine stabile Schutzwirkung aufweisen. Für einen temporären Schutz, z.B. bis zur Lieferung eines Ersatzapparates, und insbesondere den Umgang mit sauren Medien erscheinen vor allem Schichten aus 5-Komponenten-Systemen (Si/Zr/Al/B/Li) als geeignet.

## 6 Literaturverzeichnis

---

- [1] A.H. Dietzel, *Emallierung*, Springer-Verlag, Berlin (1981).
- [2] A. Petzold, H. Pöschmann, *Email und Emalliertechnik*, 2. Aufl., Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1992).
- [3] E. Kunze (Hrsg.), *Korrosion und Korrosionsschutz*, Wiley-VCH, Weinheim (2001).
- [4] R.E. Gackenbach, *Chem. Eng.*, **85**(26) (1978), 132.
- [5] DE 3437620 A1: K. Klamroth, R. Lorentz, K. Weissmann (Erfinder); Pfaudler-Werke AG, Schwetzingen, DE (Anmelder), „*Verfahren zum Ausbessern einer Fehlstelle in einer Emailschiicht*“, Offenlegung 1986.
- [6] a) M. Krzyzak, G. H. Frischat, P. Hellmold; „*Erhöhung der chemischen Resistenz von Emailoberflächen durch Sol-Gel-Beschichtung*“, *Mitt. DEV*, **52** (2004), 25-32.  
b) M. Krzyzak, G. H. Frischat, P. Hellmold; „*Verbesserung der Eigenschaften von Emallierungen durch Sol-Gel-Beschichtung*“, *Mitt. DEV*, **52** (2004), 58-66.
- [7] G. Hensch, M. Krzyzak, G. Heide, G. H. Frischat, „*Adherent antireflection coatings on borosilicate glass for solar collectors*“, *Glass technology* **47** (2006), 153-156.
- [8] a) EP 0407027 B1: T. Hara, S. Uegaki, K. Wada, (Erfinder); Shinko Pantec Co. Ltd., Kobe, JP (Patentinhaber), „*Method for repairing glasslined equipments by sol-gel process*“, Patenterteilung: 1995.  
b) DE 69018715 T2: T. Hara, S. Uegaki, K. Wada, (Erfinder); Shinko Pantec Co. Ltd., Kobe, JP (Patentinhaber), „*Verfahren zur Reparatur von mit Glas beschichteten Geräten durch Sol-Gel-Verfahren*“, Patenterteilung: 1995.
- [9] DE 69107580 T2: T. Hara, S. Uegaki, A. Hogetsu (Erfinder); Shinko Pantec Co. Ltd., Kobe, JP (Patentinhaber), „*Verfahren zur Reparatur von einer Glasschicht eines mit Glas beschichteten Geräts durch Sol-Gel-Verfahren*“, Patenterteilung: 1995.
- [10] L. F. Chepik, T. S. Mashenko, E. P. Troshina; „*Synthesis of Enamel Coatings by Sol-Gel Technology*“, *J. Appl. Chem.*, **70**(11) (1997), 1821-1823.
- [11] H.Q. Nguyen, W. Fürbeth, M. Schütze, „*Nano-enamel: a new way to produce glass-like protective coatings for metals*“, *Materials and Corrosion*, **53** (2002), 772-782.
- [12] N.N., Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 66 ZN (ZUTECH) 2004.
- [13] W. Fürbeth, H.Q. Nguyen, M. Schütze; „*Novel corrosion protective coatings for aluminium alloys and steels based on oxidic nanoparticles*“, *International Journal of Materials Research* **98** (2007), 589-596.
- [14] F. Feil, W. Fürbeth, M. Schütze; „*Nanopartikel-basierte Schutzschichten für Magnesiumwerkstoffe mit hoher thermischer und mechanischer Stabilität*“, Tagungsband 4. Kolloquium Gemeinsame Forschung im Korrosionsschutz, Forschung für die Praxis: Nachhaltige Oberflächenschutzkonzepte – Innovative Entwicklungen,

- 
- GfKORR e.V., Frankfurt am Main (2007), 57-64.
- [15] N.N., Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben 14384 N, 2008.
- [16] C. J. Brinker, G. W. Scherer; „*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*“, Academic Press, Inc., London, 1990.
- [17] L.L. Hench, J.K. West; „*The Sol-Gel Process*“, Chem. Rev., **90** (1990), 33-72.
- [18] M. A. Villegas, M. Aparicio, A. Duran; „*Thick sol-gel coatings based on the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system*“, J. Non-Cryst. Solids, **218** (1997), 146-150.
- [19] C. Zha, G.R. Atkins, A.F. Masters; „*Preparation and spectroscopy of anhydrous borosilicate sols and their application to thin films*“, J. Non-Cryst. Solids, **242** (1998), 63-67.
- [20] A. Kasgöz, T. Misono, Y. Abe; „*Sol-gel preparation of borosilicates*“, J. Non-Cryst. Solids, **243** (1999), 168-174.
- [21] S. Takeda and M. Fukawa, „*Role of surface OH groups in surface chemical properties of metal oxide films*“, Mater. Sci. Eng. B, **119** (2005), 265-267.
- [22] Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Duran, „*Silica-Zirconia Coatings Produced by Dipping and EPD from Colloidal Sol-Gel Suspensions*“, J. Sol-Gel Sci. and Techn., **35** (2005), 51-55.
- [23] M. Riccio, T. Montanari, M. Castellano, A. Turturro, F.M. Negroni, G. Busca; „*An IR study of the chemistry of triethoxysilane at the surface of metal oxides*“, Coll. Surf. A, **294** (2007), 181-190.
- [24] H. Schmidt; „*Considerations about the sol-gel process: From classical sol-gel route to advanced chemical nanotechnologies*“, J. Sol-Gel Sci. and Techn., **40** (2006), 115-130.
- [25] J. Gallardo, A. Duran, I. Garcia, J.P. Celis, M.A. Arenas, A. Conde; „*Effect of Sintering Temperature on the Corrosion and Wear Behavior of Protective SiO<sub>2</sub>-Based Sol-Gel Coatings*“, J. Sol-Gel Sci. and Techn., **27** (2003), 175-183.
- [26] S. Benfer, P. Arki, G. Tomandl; „*Ceramic Membranes for Filtration Applications - Preparation and Characterization*“, Adv. Eng. Mater., **6** (2004), 495-500.
- [27] D. Ende, K.-M. Mangold, „*Impedanzspektroskopie*“, Chemie in unserer Zeit, **27**(3) (1993), 134-140.
- [28] a) R. Lorentz; „*Korrosion von Chemieemail durch wässrig-neutrale Medien*“, Werkstoffe und Korrosion, **37** (1986), 613-621.  
b) R. Lorentz; „*Korrosion von Chemieemail in alkalischen Lösungen*“, Werkstoffe und Korrosion, **37** (1986), 567-578.  
c) R. Lorentz; „*Angriff wässriger Säuren auf Chemieemail*“, Werkstoffe und Korrosion, **34** (1983), 219-230.
- [29] S.P. Rodtsevich, S. Yu, V.V. Tavgen; „*Low-Melting Chemically Resistant Enamel for Steel Kitchenware*“, Glass and Ceramics, **60** (1-2) (2003), 23-25.

- 
- [30] H. Scholze: Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften, Springer Verlag, Heidelberg, New York u. a., **1988**, S. 175ff.
- [31] H. Aguiar, J. Serra, P. González, B. León; „*Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies*“, J. Non-Cryst. Solids, **355** (2009), 475-480.
- [32] Y. Castro, M. Aparicio, R. Moreno, A. Duran, „*Silica-Zirconia Sol-Gel Coatings Obtained by Different Synthesis Routes*“, J. Sol-Gel Sci. and Techn., **35** (2005), 41-50.
- [33] St. Ricol, E. Vernaz, P. Barboux, „*Synthesis of Gels in the System Na<sub>2</sub>O-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>*“, J. Sol-Gel Sci. and Techn., **8** (1997), 229-233.