www.ptcer.pl/mccm

MATERIAŁY CERAMICZNE /CERAMIC MATERIALS/, 67, 2, (2015), 187-190

Właściwości mechaniczne i optyczne szkieł z powłoką tlenku cyrkonu otrzymaną metodą zol-żel

Marcin Drajewicz[1], Renata Jadach[2]*, Elżbieta Długoń[2], Manuela Reben[2], Maciej Sitarz[2]

[1]Politechnika Rzeszowska, Wydział Budowy Maszyn i Lotnictwa, ul. Wincentego Pola 2, 35-959 Rzeszów
[2]AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. S. Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
*e-mail: rjadach888@wp.pl

Streszczenie

Podstawowym parametrem ograniczającym wykorzystanie szkieł często jest ich niezadowalająca wytrzymałość mechaniczna. Poprawę wytrzymałości mechanicznej szkieł można uzyskać między innymi poprzez naniesienie na ich powierzchnię cienkich warstw. Warstwy te charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi, a połączenie tych materiałów powoduje poprawę wypadkowych właściwości szkła. Przedmiotem badań było szkło krzemianowo-sodowo-wapniowe pokryte warstwą tlenku cyrkonu. Do naniesienia warstwy tlenku cyrkonu użyto metody zol-żel. Warstwy poddano badaniom mechanicznym, w szczególności zmierzono twardość metodą Vickersa oraz moduł sprężystości. Przepuszczalność szkieł z nałożonymi warstwami zbadano przy wykorzystaniu spektroskopii UV/VIS. Przeprowadzone badania wskazały na potencjalną przydatność wybranej metody do uszlachetniania powierzchni szkieł.
Słowa kluczowe: ZrO_2, pokrywanie, zol-żel, szkło krzemianowe, właściwości mechaniczne

MECHANICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF GLASS COATED WITH ZIRCONIA BY THE SOL-GEL METHOD

Unsatisfied mechanical strength frequently limits the usage of glasses. Its improvement can be attained by coating the glass surface with a thin layer of material with better mechanical properties than the glass. Silicate-sodium-calcium glass coated with zirconia was the object of this study. The sol-gel method has been used to produce a coating of zirconia. Vickers' hardness and Young's modulus were determined for the coatings. Transmittance of the coated glasses was determined by UV/VIS spectroscopy. The applied sol-gel method was useful to improve properties of glass surfaces.
Keywords: ZrO_2, Coating, Sol-gel, Silicate glass, Mechanical properties

1. Wprowadzenie

Podawana teoretyczna wytrzymałość szkła krzemianowego wynosi około 7000 MPa, jednak wartość ta dotyczy chemicznie czystego szkła, pozbawionego defektów mikrostrukturalnych. W praktyce przyjmuje się, że wytrzymałość szkła stanowi 10% wartości teoretycznej i wynosi 35-70 MPa. Na wartość wytrzymałości szkła mają wpływ defekty powierzchniowe, które zlokalizowane są w powierzchniowej warstwie szkła o grubości 1-10 μm [np. 1, 2]. Wytrzymałość szkieł uwarunkowana jest stanem jego powierzchni i opisana jest równaniem Griffitha.

Zwiększenie wytrzymałości szkieł można osiągnąć kilkoma sposobami [3]. Według Bartholomew [4] wytrzymałość szkieł można zwiększyć na etapie ich produkcji lub też poprzez modyfikacje powierzchni gotowego produktu. Polerowanie ogniowe, czy też trawienie chemiczne szkieł są metodami mało skutecznymi, pozwalają jedynie na tymczasowe zwiększenie wytrzymałości. Bardziej skutecznym sposobem wydaje się być obróbka laserowa krawędzi szkła [4, 5]. Stosuje się również metody chemiczne wzmacniania szkła poprzez proces wymiany jonowej połączony z obróbką płomieniową. W zaproponowanym przez Bartholomew [4] podejściu do wzmacniania powierzchni szkła należy wymienić również metody modyfikacji polegające na wytworzeniu na powierzchni szkieł warstwy naprężeń ściskających.

Wśród wymienionych metod najczęściej stosowanymi są wzmacnianie termiczne, wymiana jonowa, szkliwienie emaliami i pokrywanie szkła materiałami o niższym współczynniku rozszerzalności termicznej [6]. Według Varshneya efektywną ochronę powierzchni szkła może zapewnić warstwa naprężeń ściskających o grubości około 30 μm [7].

Innymi metodami poprawiającymi wytrzymałość szkieł jest naniesienie na ich powierzchnię powłok ochronnych. Nadal dyskusyjnym pozostaje fakt, czy nanoszenie powłok na szkło jest sposobem chemicznym wzmacniania jego powierzchni. Z całą pewnością powiedzieć można, że jest to metoda polegająca na reakcji chemicznej mającej miejsce w trakcie tworzenia powłoki.

Typowymi powłokami tworzącymi się na zasadzie reakcji chemicznej na powierzchni szkła są powłoki zol-żel na bazie organosilanów czy też powłoki hybrydowe organiczno-nieorganiczne [8]. Wzrost parametrów mechanicznych szkła można osiągnąć między innymi poprzez pokrycie jego powierzchni warstwą tlenku cyrkonu [9]. Tlenek cyrkonu, a dokładnie jego tetragonalna odmiana polimorficzna, cha-

rakteryzuje się wysokimi wartościami twardości oraz modułu Younga. Ponadto tlenek cyrkonu jest odporny na ścieranie [10, 11].

Istnieje wiele metod pozwalających otrzymywać warstwy tlenku cyrkonu na powierzchni szkła. Jedną z najprostszych jest wykorzystanie metody zol-żel. Metoda ta pozwala na otrzymanie cienkich warstw w temperaturze pokojowej [13]. Zole uzyskane metodą zol-żel najczęściej nanosi się na powierzchnię szkieł techniką zanurzeniowo-wynurzeniową tzw. *dip-coating*. Polega ona na zanurzeniu pokrywanej próbki w roztworze zolu na określony okres czasu. Po upływie dobranego czasu próbka zostaje wynurzona z roztworu z określoną prędkością. Podczas wyciągania próbki z roztworu zolu następuje odparowanie alkoholu i ściekanie resztek zolu. Procesy te prowadzą do zagęszczenia struktury oraz adhezyjnego połączenia warstwy z podłożem. Etap ten ma duży wpływ na strukturę i mikrostrukturę otrzymywanej warstwy [14, 15].

Głównym celem prezentowanej pracy było otrzymanie na powierzchni szkła krzemianowo-sodowo-wapniowego szczelnych, jednorodnych warstw z tlenku cyrkonu oraz określenie ich parametrów mechanicznych i optycznych. Otrzymane warstwy mają być powłokami dodatkowo wzmacniającymi oraz zabezpieczającymi powierzchnię szkieł hartowanych lub szkieł po wymianie jonowej.

2. Opis eksperymentu

Do badań przygotowano 30 próbek szkła płaskiego, krzemianowo-sodowo-wapniowego, których powierzchnię odtłuszczono przy pomocy alkoholu etylowego. Następnie przygotowane próbki pokryto warstwą zolu cyrkonowego – 15 próbek pokryto 2% zolem, a kolejne 15 próbek zolem 4,9%. Procedury przygotowania użytych zoli były różne pod względem użytych odczynników oraz proporcji dodanych prekursorów.

Użytymi prekursorami były:

– kwas octowy 80% – $C_2H_4O_2$ 60,05 g/mol, firmy CHEMPUR (zol cyrkonowy 2%),

– kwas octowy 99,8% – $C_2H_4O_2$ 60,05 g/mol, firmy CHEMPUR (zol cyrkonowy 4,9%),

– alkohol etylowy 99,8% – C_2H_5OH, firmy POCH – Polskie Odczynniki Chemiczne,

– propanolan cyrkonu(IV) 70% – $Zr(OC_3H_7)_4$, firmy ALDRICH,

– kwas azotowy ok. 65% – HNO_3, firmy POCH-Polskie Odczynniki Chemiczne.

Pierwszym etapem sporządzania zoli było przygotowanie szkła oraz sprzętu pomocniczego. Mieszadło magnetyczne model MS 11 HS podłączono do sieci i uruchamiono, ustawiając częstotliwość obrotów na ok. 500 obrotów/min. Na mieszadle magnetycznym umieszczono odpowiednio przygotowaną i dokładnie umytą erlenmajerkę wraz z mieszadełkiem magnetycznym w środku erlenmajerki. Za pomocą cylindra miarowego odmierzono odpowiednią ilość alkoholu etylowego C_2H_5OH. Niewielką część odmierzonego alkoholu wlano do erlenmajerki pozostawionej na wprawionym w ruch mieszadle magnetycznym. Następnie dodano odpowiednią ilość kwasu octowego CH_3COOH oraz, w przypadku zolu cyrkonowego 4,9%, dodano jeszcze odpowiednią ilość kwasu azotowego(V) HNO_3. Kolejnym prekursorem dodanym do mieszającego się roztworu była propoksylowa pochodna cyrkonu $Zr(OC_4H_9)_4$. Na koniec dodawano stopniowo resztę alkoholu etylowego. Ostatnią porcję alkoholu zmieszano z odpowiednią ilością wody destylowanej i dodano do mieszającego się roztworu za pomocą jednorazowej pipety kropla po kropli. Powstały roztwór pozostawiono na pracującym mieszadle przez 2 h. Następnie erlenmajerkę wraz z roztworem zatykano korkiem pokrytym filmem parafinowym i pozostawiano w lodówce w temperaturze ok. 5°C. W każdej z grup liczących po 15 próbek, adresowanych do pokrywania zolem 2-procentowym lub 4,9-procentowym, sekwencje pokrywania zolem cyrkonowym i wypalania były takie jak przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Sposoby pokrywania próbek szkła.
Table 1. Manners of coating of glass samples.

Seria	zol 2%	zol 4,9%
1	1 warstwa + wypał	1 warstwa + wypał
2	2 warstwy + wypał	2 warstwy + wypał
3	3 warstwy + wypał	3 warstwy + wypał
4	1 warstwa + wypał 2 warstwy + wypał	1 warstwa + wypał 2 warstwy + wypał
5	1 warstwa + wypał 2 warstwy + wypał 3 warstwy + wypał	1 warstwa + wypał 2 warstwy + wypał 3 warstwy + wypał

Badania mikroskopowe z analizą EDX wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego Nova NanoSEM 200 z mikroanalizatorem rentgenowskim. Pomiary twardości Vickersa (*HV*), twardości indentacyjnej (H_{it}), modułu Younga oraz przyczepności warstw do podłoża wykonano za pomocą nanotwardościomierza Nano-Indentation Tester (NHT) firmy CSM. Głównym elementem urządzenia jest diamentowy wgłębnik, który podczas pomiaru twardości Vickersa zostaje zagłębiony w warstwę z odpowiednią siła oraz prędkością. Po ustąpieniu siły wgłębnik pozostawia po sobie ślad, na podstawie którego liczone są wartości parametrów właściwości mechanicznych elementów [16-18]. Przepuszczalność szkieł wyznaczono przy użyciu spektrofotometru UV/VIS/NIR firmy Perkin-Elmer z kulą całkującą w zakresie 200-2500 nm.

3. Wyniki i dyskusja

W celu określenia stanu powierzchni oraz składu chemicznego otrzymanych warstw przeprowadzono badania na skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) z mikroanalizatorem (EDX) (Rys. 1). Analiza składu chemicznego (EDX) jednoznacznie wskazuje na obecność cyrkonu w strukturze badanej powierzchni. Na zdjęciu SEM przedstawiającym obraz mikrostruktury warstwy widoczne jest pęknięcie warstwy, unaoczniające jej obecność na szklanym podłożu.

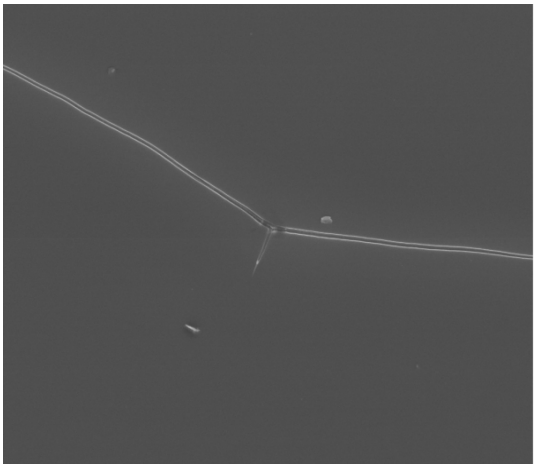
Kolejnym etapem badań było określenie własności mechanicznych otrzymanych warstw. Badaniom poddano 10 próbek. Każda z próbek szkła została pokryta warstwą zolu w innej sekwencji. Przedstawione wyniki badań dotyczą próbek, w których uzyskano najlepsze właściwości mechaniczne. Badania właściwości mechanicznych wykazały, że próbki szkła pokryte warstwą tlenku cyrkonu wykazują większą

wartość twardości i modułu sprężystości niż szkło bazowe, nie pokryte warstwą tlenku cyrkonu (Rys. 2).

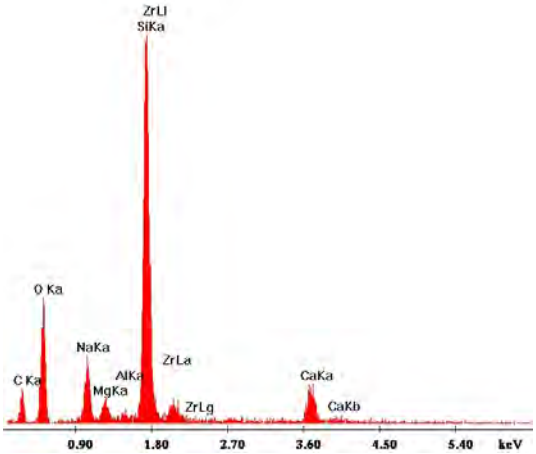
Spośród próbek pokrytych warstwą tlenku cyrkonu najlepsze właściwości mechaniczne miały następujące warianty próbek: PR06 – próbka szkła pokryta podwójną warstwą zolu cyrkonowego 2-procentowego i wypalona, PR21 – próbka szkła pokryta podwójną warstwą zolu cyrkonowego 4,9-procentowego i wypalona, PR30 – próbka szkła pokryta pojedynczą warstwą zolu cyrkonowego 4,9-procentowego i wypalona, następnie pokryta podwójną warstwą zolu cyrkonowego 4,9-procentowego i wypalona oraz pokryta potrójną warstwą zolu cyrkonowego 4,9-procentowego i wypalona. Spośród tych trzech próbek najlepsze właściwości mechaniczne wykazywała próbka PR21 – próbka szkła pokryta podwójną warstwą zolu cyrkonowego 4,9-procentowego i wypalona.

Badania przyczepności warstw do podłoża (*scratch test*) przeprowadzono za pomocą diamentowego wgłębnika. Badania te informują pod jakim maksymalnym obciążeniem i na jakiej głębokości penetracji następuje oderwanie się warstwy od podłoża (Tabela 2).

Wyniki wskazują na to, że próbka PR21 charakteryzuje się najlepiej przylegającą powłoką cyrkonową. W celu

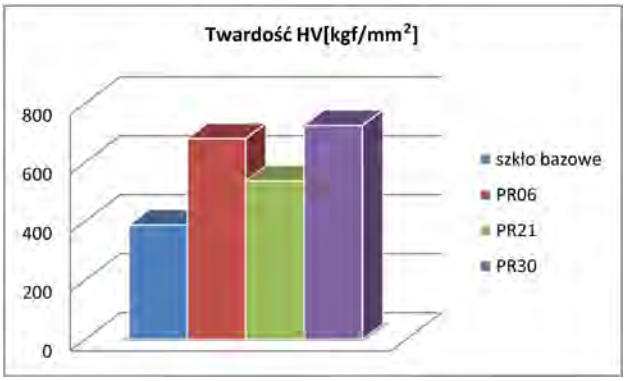


a)

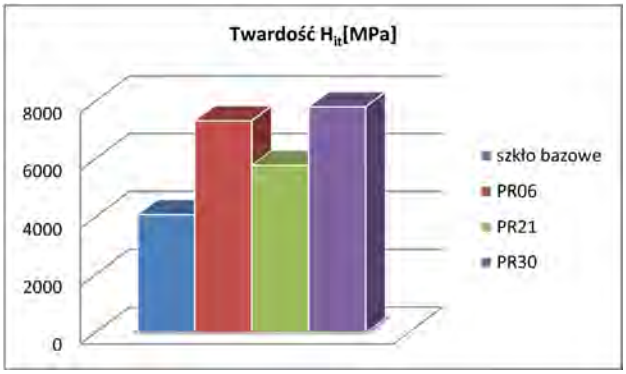


b)

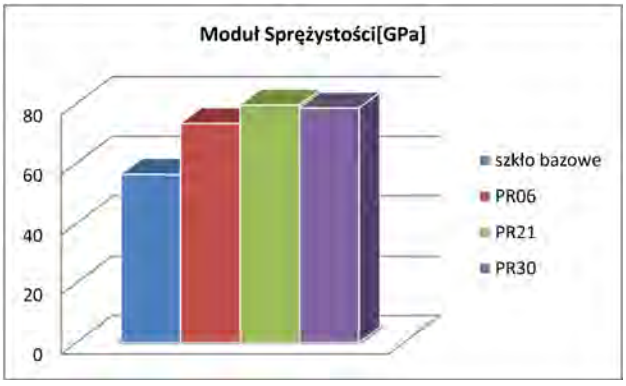
Rys. 1. Obraz SEM warstwy ZrO_2 (a) oraz analiza składu chemicznego EDX (b).
Fig. 1. SEM image of zirconia coating (a) and relevant EDX spectrum (b).



a)



b)

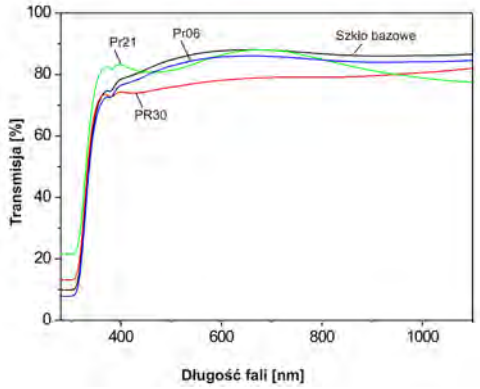


c)

Rys. 2. Wykresy przedstawiające parametry własności mechanicznej próbek szkła bazowego oraz pokrytego ZrO_2: a) twardość HV, b) twardość H_{it}, c) moduł sprężystości.
Fig. 3. Graphs showing mechanical properties of original and zirconia coated glasses: a) hardness HV, b) hardness H_{it}, c) Young's modulus.

Tabela 2. Wyniki badania przyczepności warstw do podłoża – scratch test.
Table 2. Results of determination of coating adherence to glass substrate – scratch test.

Próbka	Obciążenie krytyczne L_c [N]	Maksymalna głębokość penetracji G_p [mm]
PR06	4,54	1,20
PR21	5,92	1,65
PR30	2,72	0,60



Rys. 3 Transmitancja próbek szkieł pokrytych ZrO_2.
Fig. 3. Transmittance of glasses coated with zirconia.

oderwania powłoki od podłoża trzeba użyć największej siły (5,92 N), a wgłębnik diamentowy musi penetrować warstwę na głębokość 1,65 mm (Tabela 2).

Naniesienie warstwy na powierzchnię szkła wpływa na jego własności optyczne. Najwyższą transmisją w porównaniu do transmisji szkła bazowego charakteryzowała się próbka szkła PR06 – pokryta podwójną warstwą zolu cyrkonowego 2-procentowego i wypalona (Rys. 3). Znaczny spadek ok. 5% wartości transmisji zarejestrowano dla próbki PR30, w przypadku której naniesiona warstwa miała największą grubość. Natomiast dla próbki PR21 spadek transmisji obserwowano w zakresie od 410-600 nm; w przedziale od 600-750 nm przepuszczalność tej próbki była taka sama jak szkła podstawowego, a z kolei w zakresie od 800-1100 nm następował gwałtowny spadek przepuszczalności (Rys. 3). Niemonotoniczny przebieg krzywej przepuszczalności w przypadku próbki PR21 może być spowodowany nieciągłością naniesionej warstwy.

4. Wnioski

Przeprowadzone badania wykazały, że wykorzystując metodę zol-żel możliwe jest otrzymanie warstw z tlenku cyrkonu(IV) na szkłach krzemianowo-sodowo-wapniowych. Nałożenie warstwy prowadzi do znacznego wzrostu właściwości mechanicznych szkła. Wykazano, że nałożone warstwy wykazują wysoką przyczepność do podłoża. Na podstawie badań przepuszczalności stwierdzono, że warstwa o najwyższej twardości znacznie obniża transmisje szkła. Próbka szkła pokryta podwójną warstwą zolu cyrkonowego 2-procentowego i poddana obróbce termicznej wykazuje 40% wzrost twardości w stosunku do szkła bazowego oraz transmisję na poziomie 81%, jedynie o 2% niższą od przepuszczalności szkła bazowego. Przeprowadzone badania pozwoliły na dobór optymalnego stężenia zolu cyrkonowego oraz warunków obróbki termicznej warstw cyrkonowych nanoszonych metodą zol-żel.

Podziękowanie

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Nauki – grant „*Funkcjonalne warstwy z czarnych szkieł na bazie silseskwioksanów drabinkowych*” 2014/15/B/ST8/0282.

Literatura

[1] Donald, I. W.: Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses, J. *Mater. Sci.*, 24, (1989), 4177.
[2] Ernsberger, F. M.: Strength and strengthening of glass. Part one. Strength of glass, *Glass Ind.*, 47, 8, (1966), 422-427.
[3] Macrelli, G.: Strength issues in chemically strengthened glass, *Riv. Stn. Sper. Vetro*, 31, (2001), 69.
[4] Bartholomew, R. F., Garfinkel, H. M.: Chemical strengthening of glass, w *Glass Science and Technology*, *Vol. 5*, *Elasticity and Strength in Glasses*, Academic Press, New York, 1980, 217–70.
[5] Nishi, M., Akamtsu, Y., Nishikawa, S., Tsutsumi, K.: Strengthening technique of high strain point glass by femtosecond laser irradiation, w *Glass Processing Days*, 2005.
[6] Gardon, R.: Thermal tempering of glass, w *Glass Science and Technology*, *Vol. 5*, *Elasticity and Strength in Glasses*, D. R. Uhlmann & N. J. Kreidl, Academic Press, New York, 1980, 145–216
[7] Varshneya, A. K.: Ion exchange: physical properties of ion-exchanged and melt-processed glasses differ, *Glass Res.*, 10-11, (2001), 21.
[8] Fabes, B. D., Uhlmann, D. R. A.: Strengthening of glass by sol-gel coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, (1990), 978.
[9] Garive, R. C., Nicholson, P. S.: Phase analysis in Zirconia Systems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, (1972), 303.
[10] Scott, H. G.: Phase relationships in the zirconia-yttria system, *J. Mat. Sci.*, 10, (1975), 1527.
[11] Brinker, C. J., Scherer, G. W.: *Sol-gel science – The physics and chemistry of sol-gel science*, Academic Press, 1990, 2-3.
[12] Kato, K., Tsuzuki, A., Taoday, H., Torii, Y., Butsugan, Y.: Crystal structures of TiO_2 thin coatings prepared from the alkoxides solution via the dip coating technique affecting the photocatalytic decomposition of aqueous acetic acid, *J. Mat. Sci.*, 29, (1994), 5911.
[13] Brinker, C. J., Frye, G. C., Hurd, A. J., Ashley, C. S.: Fundamentals of sol-gel dip coating, *Thin Solid Films*, 201, (1991), 97.
[14] Natsume, Y., Sakata, H.: Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating, *Thin Solid Films*, 372, (2000), 30.
[15] Chang, J. F., Sun, B., Breiby, D. W., Nielsen, M. M., Solling, T. I., Giles, M., McCulloch, I., Sirringhaus, H.: Enhanced mobility of poly(3-hexylthiophene) transistors by spin-coating from high-boiling-point solvents, *Chem. Mater.,* 16, (2004), 4772.
[16] Chaudhri, M. M.: Subsurface strain distribution around Vickers hardness indentations in annealed polycrystalline copper, Acta Materialia, 46, 9, (1998), 3047-3056.
[17] Gong, J., Guan, J. W., Guan, Z.: Examination of the indentation size effect in low-load Vickers hardness testing of ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, (1999), 2625.
[18] Sugimoto, T., Kawaguchi, T.: Development of an automatic Vickers hardness testing system using image processing technology, *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 44, (1997), 696.

♦

Otrzymano 5 lutego 2015, zaakceptowano 23 marca 2015.