

**Korrosionsempfindliche Dosimetermaterialien
zur Überwachung der Umweltbedingungen
an Kulturgütern**

**Dissertation zur Erlangung
des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg**

**Vorgelegt von
Claudine Loisel
aus Rennes, Frankreich**

Würzburg 2004

Eingereicht am:

Bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Müller

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fricke

der Dissertation

1. Prüfer: Prof. Dr. G. Müller

2. Prüfer: Prof. Dr. J. Fricke

3. Prüfer: Prof. Dr. W. Kiefer

der Öffentlichen Promotionskolloquiums

Tag des Öffentlichen Promotionskolloquiums: 12 / 11 / 2004

Doktorurkunde ausgehändigt am:

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung	3
3	Theoretische Grundlagen	5
3.1	Grundlagen der Glaskorrosion	5
3.1.1	Definition von Glas	5
3.1.2	Glasstruktur	6
3.1.3	Mechanismen der Glaskorrosion	9
3.2	Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses	10
3.2.1	Chemie des Sol-Gel-Prozesses	11
3.2.2	Sol-Gel-Beschichtungsmethoden	14
3.2.3	Anwendung: Schichten auf Glas	16
3.3	Synthetische Silicate	18
3.4	Umweltmonitoring	22
4	Analysemethoden	25
4.1	Lichtmikroskopie (LM)	26
4.2	REM / EDX	26
4.3	Infrarot (IR)-Spektroskopie	26
4.3.1	Infrarot (IR)-Spektroskopie in Transmission	29
4.3.2	Infrarot (IR)-Spektroskopie in Reflexion (IRRS)	30
4.4	Raman-Spektroskopie	30
4.5	Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA-Analyse)	32

Inhaltsverzeichnis

4.6	Atom-Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)	33
4.7	Röntgen – Diffraktometrie (XRD)	33
4.8	Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS)	34
4.9	Raster-Kraftmikroskopie (AFM Atomic Force Microscope)	35
5	Experimententeil	36
5.1	Allgemeines zur Herstellung	36
5.1.1	Einflussfaktoren bei der Sensorherstellung	36
5.1.2	Auswahl und Vorbereitung des Substrates	37
5.1.3	Beschichtung mittels Tauchen	38
5.2	Herstellung der Lösung	40
5.2.1	Tetramethylorthosilicat (TMOS) als Ausgangskomponente	41
5.2.1.1	Reines SiO ₂ Sol mit TMOS als Ausgangskomponente	42
5.2.1.2	Kationenmodifiziertes TMOS-Sol	44
5.2.2	Herstellung des Sols aus vorkondensierten Systemen	47
5.2.2.1	Reines SiO ₂ -Sol aus vorkondensierten Systemen	48
5.2.2.2	Kationenmodifiziertes vorkondensiertes Sol	48
5.3	Optimierung des Systems	52
5.3.1	Optimierung der Temperaturbehandlung	53
5.3.2	Optimierung der Konzentration	54
5.4	Bewitterung	55
5.4.1	Künstliche Bewitterung	55
5.4.2	Natürliche Bewitterung	56

6	Ergebnisse und Diskussion	61
6.1	Das optimale CaO-SiO ₂ -System: der Rapid-Sensor	61
6.1.1	Charakterisierung der Lösung	62
6.1.2	Charakterisierung der Schicht vor der Bewitterung	62
6.1.2.1	Die Morphologie der sensitiven Schicht	63
6.1.2.2	Die chemische Zusammensetzung der Schicht	67
6.1.3	Charakterisierung der Schicht nach der Bewitterung	76
6.1.3.1	Korrosionsprodukte nach Bewitterung bei konstanter Feuchte und Temperatur	76
6.1.3.2	Korrosionsprodukte nach Bewitterung mit Schadgas	83
6.2	Qualitätskontrolle und Fehlerbetrachtung	89
6.2.1	Meßfehler bei der Bestimmung des ΔE -Wertes	89
6.2.2	Homogenität der Sensoroberfläche	89
6.2.3	Reproduzierbarkeit bei der Herstellung	90
6.2.4	Bewitterungs- und Lagerungsbedingungen	91
6.3	Reaktionsfähigkeit des Rapid-Sensors	93
6.3.1	Künstliche Bewitterung	93
6.3.2	Natürliche Bewitterung in Bronnbach (Innenraum / Außenraum)	96
6.3.3	Expositionsreihe im Grünen Gewölbe / Dresden	98
6.3.4	Vergleich verschiedener Sensorstudien und Laborversuche	100
6.4	Mechanismus der Verwitterung	101
7	Zusammenfassung und Ausblick	103
	Summary and perspectives	106
8	Literatur	109
9	Anhang	118

1 Einleitung

Die Wirkung der Umwelt auf Materialien ist von einer Vielzahl von Faktoren abhängig.

Zunächst müssen die Umweltbedingungen betrachtet werden: Temperatur, Feuchtigkeit, Niederschlag, Wind, Sonneneinstrahlung, Partikel, Mikroorganismen, Schadgase. Der Einfluß dieser Faktoren ist deshalb so komplex, weil die einzelnen Parameter sich gegenseitig verstärken oder abschwächen können [VDI 90]. So ist beispielsweise die korrosive Wirkung von SO₂ stark von der relativen Luftfeuchte abhängig. Außerdem beeinflussen andere Oxidantien die Wirkung von SO₂, beispielsweise Ozon. Das Zusammenspiel aller Faktoren ist durch Synergieeffekte gekennzeichnet, was genaue Vorhersagen schwierig macht. Deshalb werden Wirkungsuntersuchungen in erster Linie in simulierter Atmosphäre, in Klimaschränken durchgeführt. So können einzelne Umweltfaktoren genau eingestellt und reproduziert werden. Maßgeschneiderte Umweltsimulation ist deshalb eine wichtige Voraussetzung für die Beständigkeitsprüfung von Bauteilen geworden [VDI 95, VDI 99].

Zum anderen müssen die Materialeigenschaften betrachtet werden, die die Umweltwirkung beeinflussen: z.B. Oberflächenrauigkeit, chemische Beständigkeit (z.B. Löslichkeit bei verschiedenen pH-Werten), Inhomogenität des Materials. Voraussagen zur Umweltwirkung werden um so schwieriger, wenn es sich nicht um neue Bauteile, sondern um Kunstobjekte handelt, deren Verhalten auch durch frühere Restaurierungsmaßnahmen (z.B. Beschichtungen) bestimmt wird. Für grundlegende Untersuchungen zur Umweltwirkung auf Materialien müssen daher auch auf der Materialseite starke Vereinfachungen vorgenommen werden. Stellvertretend für bestimmte komplexe Objekte werden sogenannte Dosimetermaterialien ausgewählt, die folgende Eigenschaften erfüllen müssen:

- die Simulationswerkstoffe müssen von den gleichen Umweltfaktoren verändert werden, wie die betreffenden Objekte,
- die Umweltwirkung muß meßbar, wenn möglich quantifizierbar sein,
- die Dosimetermaterialien müssen nach einem standardisierten Verfahren in reproduzierbarer Qualität herstellbar sein.

Grundsätzlich gibt es eine Reihe von Materialien, die diese Voraussetzungen erfüllen und zur Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe eingesetzt werden können. An dieser Stelle sei auf die Verwendung von Metallen [STÖ 99], Stahlblechen [VDI 96] und Natursteinplättchen [VDI 00] verwiesen.

Die Verwendung von Glas als Dosimetermaterial wurde am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC) vorgeschlagen [FUC 91a, 91b], patentiert [FUC 89] und als VDI-Richtlinie [VDI 93] festgeschrieben. Dabei werden Gläser eingesetzt, deren Kalium- und Calcium-Gehalt so hoch ist, dass sie sich innerhalb von wenigen Wochen bei natürlicher Bewitterung stark verändern, wobei die Korrosion vorwiegend durch Feuchtigkeit und saure Schadgase hervorgerufen wird. Die Reaktionen auf einzelne Umweltfaktoren wurden in einer Vielzahl von Versuchen in Klimaschränken untersucht [BÖH 98]. Die Gläser werden als Glasplättchen eingesetzt. Die Umweltwirkung kann in einem bestimmten Bereich mit Infrarot (IR)-Spektroskopie quantifiziert werden.

Glassensoren wurden bereits in einer Vielzahl von Anwendungen als Umweltwirkungsdosimeter eingesetzt:

- zur Bestimmung der korrosiven Wirkung von Umweltbedingungen vor und hinter Außenschutzverglasungen für Glasmalereien [RÖM 98, RÖM 99]
- zur Bewertung der Umgebungsbedingungen in Museen und Vitrinen [PIL 00, LEI 97]
- zum Vergleich der Korrosivität verschiedener Industriestandorte in Deutschland [RÖM 00].

2 Zielsetzung

Die Verwendung von sensitiven Glasplättchen als Dosimetermaterial wurde für den bisherigen Anwendungsbereich ausgeschöpft. Die empfindlichsten Gläser, die bisher am ISC als Sensoren verarbeitet werden, haben einen Kaliumanteil von 28,8 Massenprozent (Typ M1,0) bzw. 25,5 Massenprozent (Typ MI) [FUC 91b]. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit ist durch Anpassung der Glaszusammensetzung nicht mehr möglich.

Sensortyp M1,0 wird vorwiegend in Museen und im Außenraum eingesetzt, um klimadominierte Korrosionsprozesse zu bewerten. Typ MI ist vorzuziehen, wenn schadstoffdominierte Reaktionen zu untersuchen sind [FUC 91b]. Für beide Sensortypen ist eine Expositionszeit von mindestens 3 Monaten erforderlich. Bei niedrig korrosiven Umweltbedingungen sind längere Expositionszeiten zu empfehlen, da sonst unterhalb der Auswertegrenze der Methode gearbeitet wird.

Ziel dieses Vorhabens ist es, neue korrosionsempfindliche Materialien zu entwickeln, die folgende Voraussetzungen erfüllen:

- die Umweltwirkung soll durch Korrosionsreaktionen erfolgen, die mit denen für Glas vergleichbar sind,
- die notwendigen Expositionszeiten sollten deutlich kürzer als 3 Monate sein,
- die neuen Sensoren sollen einfach und kostengünstig herstellbar sein.

Parallel zu dieser Arbeit wurde ein Lösungsweg verfolgt, der den Einsatz von pulverförmigem Glasgrieß als Dosimetermaterial prüfte [KRI 01].

Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit war die Beobachtung, dass poröse Anti-Reflexschichten, die über den Sol-Gel-Prozess hergestellt werden, luftgetragene Schadstoffe adsorbieren [GLA 01, SPO 97]. Untersuchungen zur Alterung von porösen Antireflexschichten ergaben interessante Ergebnisse, da eine Reaktion mit Umweltschadstoffen vermutet wurde [HEL 99].

Der Syntheseweg für neue Dosimetermaterialien sollte sich demnach an Sol-Gel-Schichten auf Glas orientieren, wobei die Verwendung als Anti-Reflex-Schicht keine Rolle mehr spielt. Die Reaktivität der Schicht kann entweder durch eine erhöhte Porosität oder durch die chemische Zusammensetzung (Einführen von Kalium und/oder Calcium) gesteuert werden.

Der neue Sensortyp muß zunächst in einer Reihe von Bewitterungsexperimenten getestet werden, um die Umweltwirkung zu charakterisieren. Dabei sind Untersuchungen zum Einfluß von Feuchtigkeit und Schadgasen von besonderer Bedeutung. Das Schadgas SO₂ eignet sich für diese Klimaschrankversuche, da es gut zu dosieren ist und die Korrosion von Glas (und glasähnlichen Beschichtungen) deutlich beschleunigt.

Nach den Laborversuchen sollte diese Arbeit mit einer Fallstudie abschließen, um die Einsatzmöglichkeit des neuen Sensors im Vergleich zu den klassischen Glassensoren zu demonstrieren.

Für neue empfindliche Dosimetermaterialien werden weitreichende Einsatzgebiete gesehen, die mit den bisherigen Sensoren (Glas oder andere) nicht abgedeckt werden können:

- Überwachung der Umweltbedingungen bei Ausstellungen und beim Transport von Kunstwerken,
- Kurzzeitstudien vor und nach der Veränderung von Umweltsituationen, z. B. beim Einbau von Filtern in Lüftungsanlagen,
- Bewerten der Korrosivität von stark schwankenden Umweltbedingungen, z. B. um die Wirkung von hohen Ozonkonzentrationen wochenweise zu erfassen.

3 Theoretische Grundlagen

3.1 Grundlagen der Glaskorrosion

3.1.1 Definition von Glas

Paul Claudel „ Le verre est du souffle solidifié“

Was ist Glas? „What is glass?“ „Qu'est ce que le verre?“

Man findet viele Definitionen für Glas, die teilweise recht unterschiedlich sind. Aus technologischer Sicht ist Glas „ein anorganisches Schmelzprodukt, das abgekühlt und erstarrt ist, ohne zu kristallisieren.“ Dies ist die ASTM-Definition [DIS 71]. Physikalisch gesehen ist Glas somit ein isotroper, fester Stoff ohne Kristallisation [PAU 90], ähnlich einer Flüssigkeit. Thermodynamisch betrachtet kann man sagen: „Im physikochemischen Sinne ist Glas eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit“ [SCH 88].

Eine einfache Erklärung erhält man, wenn man den technologischen Prozess der Glasherstellung verfolgt (Abb. 3.1). Begonnen werden soll bei hohen Temperaturen, wo eine Glasschmelze vorliegt und verfolgt werden soll das Volumen. Beim Abkühlen einer Flüssigkeit oder Schmelze nimmt im allgemeinen deren Volumen ab. Im Normalfall tritt am Schmelzpunkt T_s Kristallisation ein, wobei eine sprunghafte Volumenabnahme erfolgt. Bei weiterer Temperaturabnahme wird das Volumen weiterhin kleiner: Das Volumen folgt dem klassischen Ausdehnungsgesetz.

Der Unterschied zwischen Glas und Kristall besteht im Übergang vom flüssigen zum festen Zustand. Während ein Kristall am Schmelzpunkt T_s sprunghaft sein Volumen verkleinert, geht eine Glasschmelze mit kontinuierlicher Volumenabnahme in den festen Zustand über. Der Ausdehnungskoeffizient des Kristalls ist kleiner als der der Flüssigkeit. Dieser Bereich der unterkühlten Schmelze oder Flüssigkeit befindet sich daher immer noch im - allerdings metastabilen - thermodynamischen Gleichgewicht. Ein wichtiger Punkt ist die Transformationstemperatur T_g . Bei dieser bestimmten Temperatur beobachtet man, dass die Kurve abbiegt und von da ab etwa parallel zu der des Kristalls läuft (Abb. 3.1). Ab hier liegen keine Gleichgewichtszustände mehr vor. Die Ursache des Abbiegens liegt in der steigenden Viskosität von Flüssigkeiten beim Abkühlen. Diese Transformationstemperatur T_g entspricht etwa einer Viskosität von 10^{13} dPa s (= Poise).

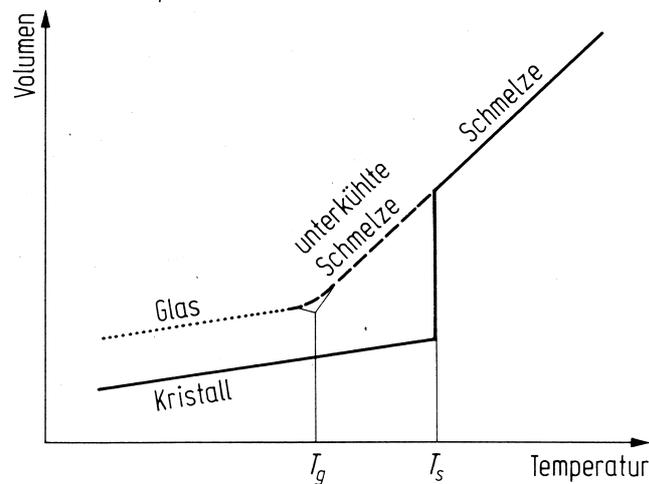
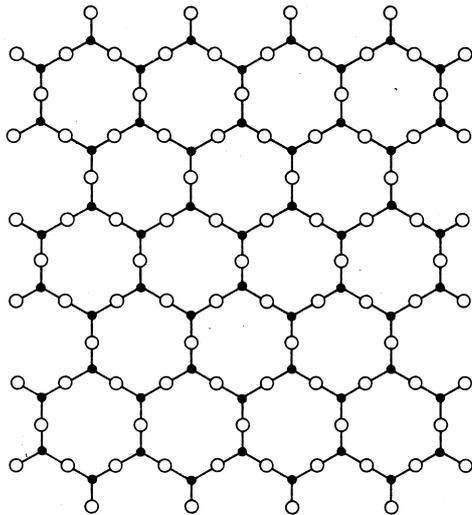


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens für Glas [SCH 88]

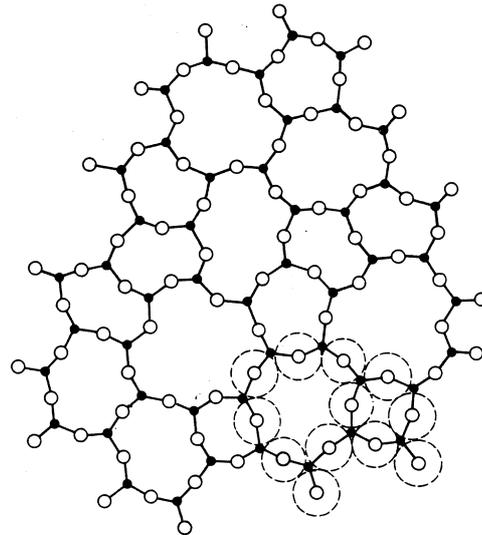
3.1.2 Glasstruktur

Strukturell gesehen hat das Glas sowohl mit Flüssigkeiten als auch mit Kristallen eine gewisse Ähnlichkeit. Auf Grund dieser Annahme entwickelten Zachariasen und Warren [ZAC 33, WAR 41] die noch heute gültige „Netzwerkhypothese“. Ausgangspunkt von Zachariasen war der Befund, dass die Energieunterschiede zwischen Glas und Kristall derselben Zusammensetzung sehr gering sind, dass also im Glas und Kristall dieselben Bindungszustände oder Struktureinheiten wie im Kristall vorliegen müssen, in Silicaten z.B. das $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Während im Kristall diese Tetraeder regelmäßig angeordnet sind, bilden sie im Glas ein unregelmäßiges Netzwerk. Der Unterschied zwischen Glas und Kristall lässt sich gut durch die Strukturanalyse erklären. Analysiert man ein Glas mit Röntgen-Diffraktometrie, so erhält man keine scharfen Signale, Glas ist amorph. Kristalle hingegen zeigen die Beugungsmuster der kristallinen Phasen. Ein Glas hat eine Nahordnung, d.h. ein Silicium ist also von 4 O-Atomen in tetraedrischer Anordnung umgeben.

Glas hat keine Fernordnung, da die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder sich in Zahl und Geometrie statistisch zusammenschließen. Ein Kristall besitzt eine Nah- und Fernordnung da hier die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder regelmäßig in einem 3-dimensionalen Netzwerk eingebaut werden (Abb. 3.2).



• Si ○ O
Abb. 3.2a



• Si ○ O
Abb. 3.2b

Abb. 3.2a : Ebene Darstellung eines regelmäßigen SiO_2 -Netzwerks. (Die vierten Valenzen des Siliciums ragen nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus) [SCH 88]

Abb. 3.2b: Ebene Darstellung eines unregelmäßigen SiO_2 -Netzwerks. (Die vierten Valenzen des Siliciums ragen nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus, gestrichelt rechts unten der wirkliche relative Flächenbedarf der Sauerstoffe) [SCH 88]

Aufgrund der Überlegung, welche Verbindungstypen ebenfalls ein Netzwerk bilden können, stellt Zachariasen folgende vier Bedingungen für die Bildung von Oxidgläsern auf:

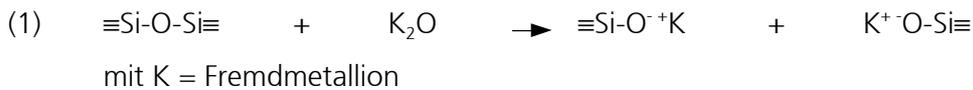
- 1) Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein.
- 2) Ein Sauerstoffion darf an nicht mehr als zwei Kationen gebunden sein.
- 3) Die Sauerstoff-Polyeder dürfen nur gemeinsame Ecken, nicht gemeinsame Kanten oder Flächen haben.
- 4) Mindestens drei Ecken jedes Sauerstoff-Polyeders müssen mit anderen Polyedern gemeinsam sein.

Danach ist Glas ein ungeordnet vorliegendes, amorphes, aus Netzworkebildnern und Netzworkewandlern bestehendes Netzwerk.

Die Grundlage der Glasbildung ist also das Netzwerk, das im eben besprochenen Beispiel durch die $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder beschrieben wird. Die Kationen, die derartige netzwerkbildende Polyeder aufbauen, werden deshalb als Netzworkebildner (network former) bezeichnet, während die

Kationen, die das Netzwerk verändern oder auflockern, Netzwerkmodifizierer (network modifier) genannt werden. Auf die Grenze dieser Annahme wird später noch eingegangen werden. Netzwerkbildner sind u.a. Si, Ge, B, As, und P, Netzwerkmodifizierer u.a. die Alkalien (Li^+ , Na^+ , K^+) und Erdalkalien (Ca^{2+} , Mg^{2+}).

In Gläsern mit einem Anteil an Alkali- und Erdalkalitionen wird das silicatische Netzwerk an den Einlagerungsstellen der Fremdmationen, der Netzwerkmodifizierer, gemäß folgender schematischer Gleichung unterbrochen:



Durch den Einbau solcher Netzwerkmodifizierer wird das Silicatgerüst des Glases geschwächt. Dies zeigt sich unter anderem darin, dass Gläser mit einem hohen Netzwerkmodifiziereranteil eine niedrigere Transformationstemperatur T_g und eine geringere chemische Beständigkeit haben. So treten Korrosionserscheinungen verstärkt an solchen Silicat-Gläsern auf, deren Netzwerkbildung durch den Einbau von Alkalien und Erdalkalien gestört wird [SCH 88, CLA 79]. Abbildung 3.3. zeigt ein Strukturmodell eines $\text{CaO} / \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ -Glases.

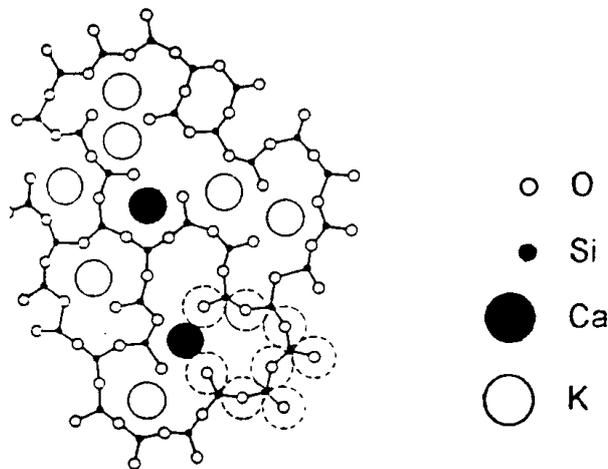


Abb. 3.3: Ebene Darstellung der Struktur eines Kalk-Kalisilicat-Glases (die vierten Valenzen der Si-Atome ragen nach oben und unten aus der Zeichenebene heraus), nach [SCH 88]

Die Erdalkalien, wie zum Beispiel Calcium, können als Netzwerkmodifizierer oder auch als Stabilisatoren wirken. Clark [CLA 76] und Hench [HEN 75] haben die Rolle von CaO untersucht. Calcium kann die Auslaugung der Alkaliionen verlangsamen oder sogar blockieren, durch die Bildung einer CaO-SiO_2 reichen Grenzschicht. Im Bereich von 10 bis 15 Mol-% CaO stabilisiert

Calcium das Glas, wenn man das ternäre System $\text{SiO}_2 / \text{CaO} / \text{Na}_2\text{O}$ betrachtet. Über- und unterhalb dieser Grenze schwächt Calcium das Glas, da es als Netzwerkwandler wirkt und selbst herausgelöst werden kann. In dieser Arbeit wird mit hohem Calciumoxid-Anteil gearbeitet, da Ca die Schichten nicht stabilisieren sondern empfindlicher machen soll.

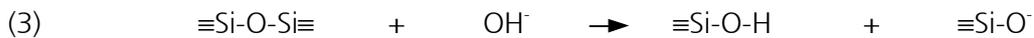
3.1.3 Mechanismen der Glaskorrosion

Im weitesten Sinne wird die Wechselwirkung der Glasoberfläche mit verschiedenen Umweltparametern - Luftfeuchtigkeit, Temperaturschwankungen, Niederschläge und korrosive Luftinhaltsstoffe wie z. B. Stickoxide oder Ozon - als Glaskorrosion bezeichnet. Im engeren Sinne bezeichnet man nur den Angriff wässriger Lösungen auf das Glas als Glaskorrosion. Hier werden zwei Grundmechanismen unterschieden: die Auflösung und die Auslaugung des Glases [DOR 75, SCH 88, BÖM 97].

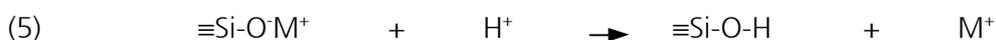
Der Vorgang der **Auflösung** beruht auf der, wenn auch geringen, Löslichkeit von Silicatverbindungen in Wasser. Das Silicat-Netzwerk des Glases löst sich in wässrigen Lösungen langsam gemäß der folgender Gleichung auf:



In alkalischen Medien schreitet die Auflösung viel schneller voran als in neutralen, da Hydroxylionen gemäß folgenden Gleichungen katalysierend wirken:



Bei der **Auslaugung** werden dagegen nur die Netzwerkwandlerionen in einem Ionenaustauschprozess durch Wasserstoffionen ersetzt. An der Oberfläche des Glases entsteht so die an Netzwerkwandlerionen verarmte, dafür an Wasserstoffionen und Wasser angereicherte sogenannte Gelschicht. Dieser Vorgang läuft vorrangig im sauren Bereich ab.



Da bei der Bewitterung meist saure Schadgase einwirken, ist die Auslaugung von Glas dabei der bestimmende Schritt [DOR 75].

Als Folge dieser Korrosionsprozesse können makroskopisch sichtbare Korrosionsmerkmale wie Rissbildung (bedingt durch die unterschiedliche mechanische Belastbarkeit und durch Spannungen zwischen der Gelschicht und der Glasmatrix) und Wettersteinkrustenbildung auftreten (durch Reaktion der ausgelaugten Netzwerkwanler mit den Schadgasen der Luft: so entsteht z. B. aus Schwefeldioxid und Calciumionen Gips) [CLA 79, RÖM 97].

Der Unterschied zwischen den Begriffen „Korrosion“ und „Verwitterung“ braucht hier eine nähere Erklärung. Während man unter Korrosion allgemein den Angriff durch wässrige Lösungen und Feuchtigkeit versteht, bedeutet Verwitterung ausschließlich den Angriff durch die Atmosphäre [CLA 79].

3.2 Grundlagen des Sol-Gel-Prozesses

Im Gegensatz zum herkömmlichen Schmelz- bzw. Sinterverfahren bietet der Sol-Gel-Prozess eine Möglichkeit, Gläser und Keramiken mittels nasschemischer Präparationsmethoden bei niedrigeren Temperaturen darzustellen. Gleichzeitig ermöglicht das Sol-Gel-Verfahren eine Vielfalt von Formgebungsverfahren (Darstellung von dünnen Schichten, Pulvern, Fasern oder Formkörpern), die auf der Schmelzroute nur schwierig, wenn überhaupt, erreicht werden können.

In Abbildung 3.4. wird schematisch der Weg vom Sol zu einer Schicht oder einem Bulkmaterial dargestellt.

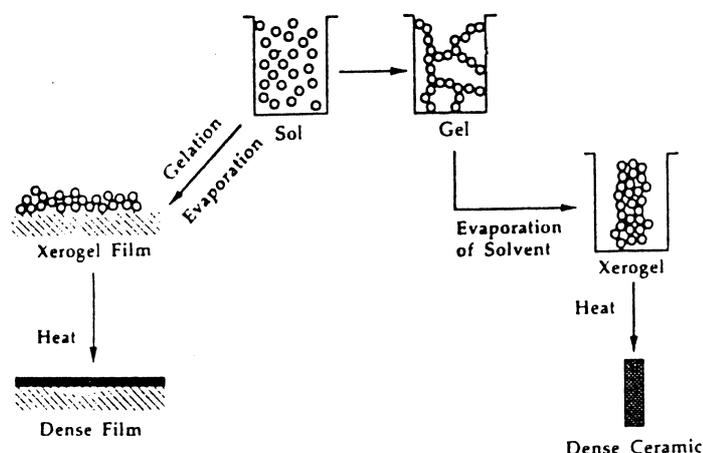


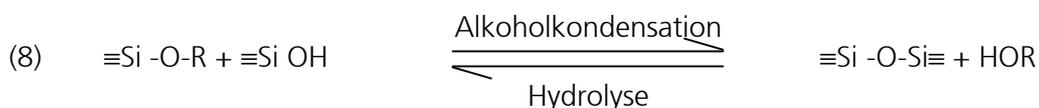
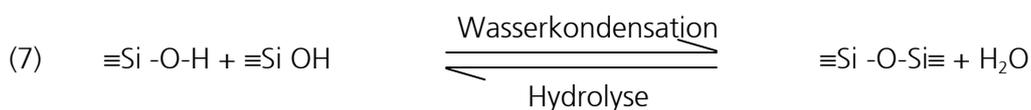
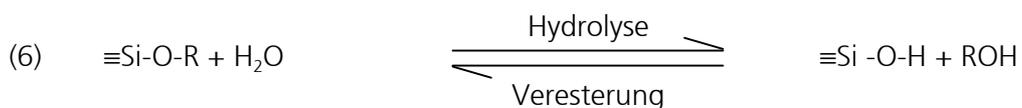
Abb. 3.4: Darstellung einer Schicht oder eines Bulkmaterials auf dem Sol-Gel-Wege, nach [BRI 90]

Die Möglichkeit Glas durch den Sol-Gel-Prozess herzustellen hat den Vorteil, dass das so hergestellte Glas sehr homogen ist. Diese Homogenität bezieht sich auf einen Bereich von 1 – 10 nm [ROY 69].

3.2.1 Chemie des Sol-Gel-Prozesses

In der klassischen Sol-Gel-Terminologie versteht man unter einem Sol eine Suspension von kolloidalen Partikeln (Durchmesser 1-100 nm) in einem Lösemittel [HEN 90]. Unter einem Gel versteht man ein Zweiphasensystem, bei dem ein kontinuierliches festes Netzwerk von einem zusammenhängenden Porensystem durchzogen wird [BRI 90].

In der Sol-Gel-Technologie lassen sich zwei Verfahren grundsätzlich unterscheiden [HEN 90, ROP 92]: die klassische Kolloid-Route und die Alkoxid-Route. Bei der Kolloid-Route erhält man durch Destabilisation einer kolloidalen Suspension ein Gel. Dabei entsteht das Gelnetzwerk durch Brückenbildung an den Berührungspunkten der Teilchen. Bei der Alkoxid-Route wird das Gel dagegen durch verschiedene Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen aus einer Ausgangslösung von Alkoxiden (oder anderen hydrolysierbaren Verbindungen) gebildet. Da in diesem Fall nicht immer die Zwischenstufe eines Sols nachweisbar ist, lässt sich der Ausdruck Sol-Gel hier auch als eine Abkürzung des englischen „Solution-Gelation“ [JOH 85] verstehen. Die Grundreaktionen des Hydrolyse- und Kondensationsprozesses lassen sich vereinfacht wie folgt darstellen (mit R = organischer Rest):



Die **Hydrolyse** kann sowohl sauer als auch basisch katalysiert ablaufen. Im sauer oder basisch katalysierten System wird allgemein eine bimolekulare S_N2 -Reaktion postuliert, welche über einen pentakoordinierten Übergangszustand verläuft [POH 85, ILE 79].

Die **Kondensation** kann entweder über die Bildung von Alkohol gemäß (8) oder über die Bildung von Wasser gemäß (7) verlaufen. In beiden Fällen wird eine Siloxanbindung ausgebildet. Die Beschreibung eines Mechanismus für sauer oder basisch katalysierte Kondensationsreaktionen wird durch die unterschiedliche Acidität der Silanol-Gruppen mit dem Ausmaß der Siloxan-Polymerisation und durch Rückreaktionen kompliziert. Nicht nur der pH-Wert, sondern auch die Löslichkeit der gebildeten Partikel, die wiederum von der Partikelgröße abhängt, bestimmen den Mechanismus und die Reaktionsraten der Kondensation. Nach Angaben in der Literatur [POH 85] wird die Siloxan-Gruppe über einen pentakoordinierten Übergangszustand gebildet.

Diese zwei Reaktionen sind die Grundlage für den Sol-Gel-Prozess. Damit beginnt das Wachstum der Partikel in der kolloidalen Lösung, genannt Sol, und als weitere Folge die Netzbildung des Gels.

In die Literatur erklärt Iler [ILE 79] sehr genau diese Abhängigkeit zwischen pH-Wert und Partikelgröße. Er stellte fest, dass die Polymerisation der Monomere zu Partikeln verschiedener Größe vom pH-Wert abhängig ist (Abb. 3.5).

Iler postuliert, dass die Polymerisation in drei Phasen abläuft:

1. Polymerisation der Monomere zum Bilden der Partikel.
2. Wachstum von Partikeln.
3. Bindung der Partikel in Ketten, dann in Netzen, die sich im flüssigen Medium ausdehnen, es zu einem Gel verdickend.

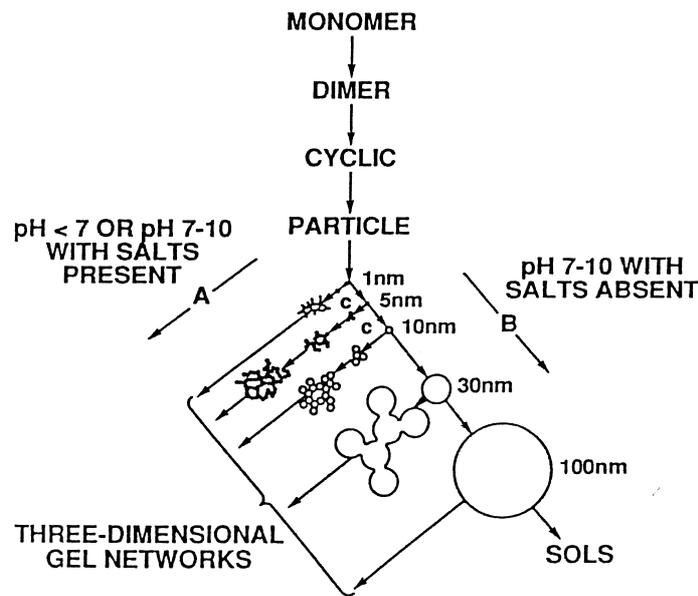


Abb. 3.5: Teilchenentwicklung in wässrigen, silicatischen Lösungen bei saurer bzw. basischer Katalyse bzw. der Zugabe von Salzen, nach Iler [ILE 79]. Während in basischer Lösung (B) die Partikel größer werden und zu Kugeln heranwachsen, bildet sich in saurer Lösung (A) ein dreidimensionales Gelnetzwerk aus

Iler teilt den Polymerisationsprozess in drei Bereiche: $< \text{pH } 2$, $\text{pH } 2-7$, $> \text{pH } 7$:

- Für $\text{pH} < 2$ wird die Kondensationsrate generell proportional zur H^+ -Konzentration angenommen, wobei der Mechanismus der Kondensationen wahrscheinlich über eine protonierte Spezies als Elektrophil verläuft [BRI 90].
- Für $\text{pH} = 2$ bis $\text{pH} = 7$ ist die Kondensationsrate der Kieselsäure bzw. deren Oligomere proportional zur Konzentration der OH^- -Ionen. Die Reaktion verläuft über die Deprotonierung einer Silanol-Gruppe. Das gebildete Silanolat-Anion fungiert als angreifendes Nukleophil bei der Kondensation mit einer weiteren Silanol-Gruppe. Substituenten mit einem $-I$ -Effekt steigern die Acidität der Silanol-Gruppe und damit die Kondensationsrate.
- Bei $\text{pH} > 7$ liegen alle Silanol-Spezies bereits deprotoniert vor. Der Reaktionsmechanismus für die Kondensation wird auch hier generell als S_{N} -Reaktion beschrieben.

Die Abbildung 3.6 fasst diese Überlegungen zusammen.

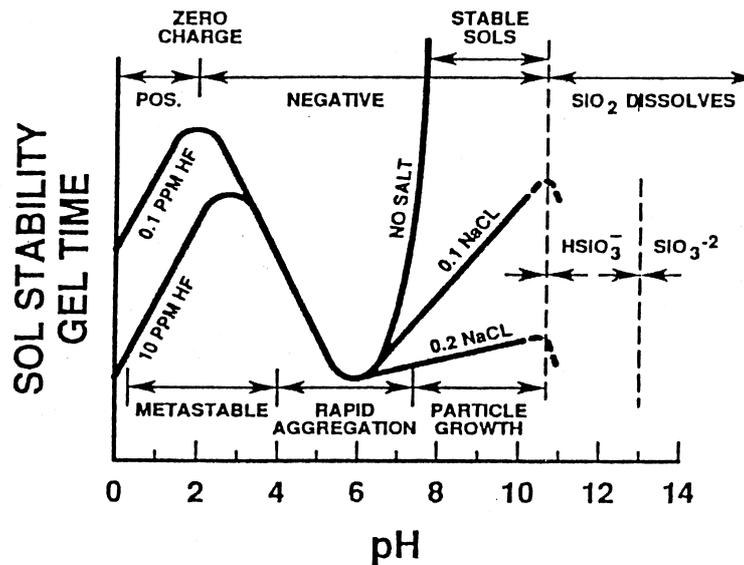


Abb. 3.6: pH-Effekt im kolloidalen Silica - Wasser System [ILE 79]

In einem ersten Teil dieser Arbeit (5.1.1) wurde sowohl mit alkalischer (Zugabe von NH_4OH) wie mit saurer Katalyse (Zugabe von HNO_3) gearbeitet. Diese Arten von Solen sind stabil bei pH-Werten von 8 oder 2 [ILE 79].

Mögliche Ausgangskomponenten für den Sol-Gel-Prozess über die Alkoxid-Route sind Metallalkoxide, wobei als Lösemittel einwertige Alkohole verwendet werden. Im Falle des Siliciums sind die typischen Ausgangsstoffe für den Sol-Gel-Prozess Tetramethylorthosilicat (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) oder Tetraethylorthosilicat (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).

In dieser Arbeit wird TMOS als Alkoxid-Komponente und Methanol als Lösemittel benutzt (siehe 5.1.1)

3.2.2 Sol-Gel-Beschichtungsmethoden

Die am ausführlichsten untersuchten Sol-Gel-Beschichtungsmethoden sind das Tauchbeschichten und das Schleuderbeschichten. Daneben existieren noch andere Methoden, wie das Sprühbeschichten, die Elektrophorese, die Thermophorese und das Sedimentationsbeschichten [BRI 90a].

In dieser Arbeit benutzen wir die Tauchbeschichtungen, da dies eine technisch einfache Methode ist, um homogene Schichten auf einem Substrat zu erhalten.

Mehrere Parameter haben einen wichtigen Einfluss auf die Homogenität der Schicht und die Schichtdicke [BAC 97]:

- die Konzentration, die Viskosität und die Temperatur der Lösung
- die Flüssigkeitszirkulation im Beschichtungsbad
- die Tauchgeschwindigkeit
- die Luftfeuchtigkeit
- der Winkel zwischen dem Substrat und der Oberfläche der Lösung
- die Temperatur nach der Beschichtung.

Beim Tauchbeschichten (Abbildung 3.7) wird das Substrat mit konstanter Geschwindigkeit n aus dem Sol herausgezogen. Dabei wird an dem Substrat anhaftende Flüssigkeit aus dem Reservoir mitgerissen. Nach einigen Sekunden stellt sich ein Fließgleichgewicht ein. Der mitgerissene Flüssigkeitsfilm wird durch Verdunstung der Lösemittel und durch das Abfließen der Flüssigkeit dünner und erhält dadurch einen keilförmigen Querschnitt. Durch die Verdunstung der Flüssigkeit aus dem Film werden die anorganischen Bestandteile konzentriert, was zur Aggregation, zur Gelierung und letztendlich zur Trocknung des Films unter Bildung eines Xerogels führt [BRI 90b].

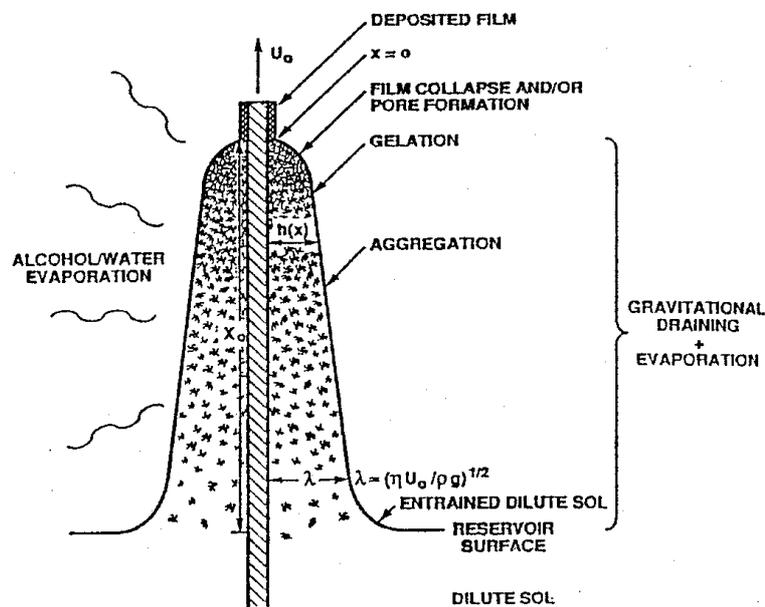


Abb. 3.7: Darstellung des Fließgleichgewichtszustandes beim Tauchbeschichtungsprozeß nach Brinker und Hurd [BRI 94]

Die Dicke d_0 dieses Films ist von der Ziehgeschwindigkeit \mathbf{n} , der Viskosität der Lösung \mathbf{h} , der Oberflächenspannung \mathbf{s} , der Dichte ρ und der Gravitationskonstanten g abhängig. Landau und Levich [LAN 42] konnten herleiten, dass bei niedrigen Ziehgeschwindigkeiten und niedriger Viskosität diese Dicke proportional zur Ziehgeschwindigkeit hoch 2/3 ist:

$$(9) \quad d \sim \frac{\mathbf{h}^{\frac{2}{3}} \cdot \mathbf{n}^{\frac{2}{3}}}{\mathbf{s}^{\frac{1}{6}} \cdot (\mathbf{r}g)^{\frac{1}{2}}}$$

Dieser Ausdruck (9) wurde für reine Flüssigkeiten hergeleitet (also solche ohne kondensierte Phase). Aber bis jetzt existiert keine ab initio Theorie für Multikomponenten-Alkoxid-Lösungen, die eine genaue Vorhersage der Schichtdicke erlaubt.

3.2.3 Anwendung: Schichten auf Glas

Schichten auf Glas finden vielseitige praktische Anwendung in der Industrie und im Alltag. Sie begegnen uns täglich in der Architektur als beschichtetes Fensterglas, in der Optik als entspiegeltes Brillenglas aber auch als high-tech Produkte wie Glasfasern, Linsen und Filter.

Der Sol-Gel Prozess stellt einen Weg dar, um kristalline und amorphe Schichten auf einem Substrat zu erzeugen. Daraus resultierten Ideen zu neuen Produkten mit Eigenschaften, die an die Anforderungen für den jeweiligen Einsatz angepasst werden [HEL 89, ROS 98, BRA 01, GLA 01, LÖB 02].

Das Fraunhofer-Institut für Silicatforschung beschäftigt sich seit vielen Jahren intensiv mit Schichten, die über den Sol-Gel-Prozess hergestellt sind. Aus der erfolgreichen Forschung auf diesem Gebiet resultierte die Produktgruppe der ORMOCER[®], die eine Vielzahl verschiedener Beschichtungstypen mit speziell angepassten Eigenschaften umfasst. Als Beispiele der am ISC entwickelten Beschichtungen sollen hier die Antihaft-Schichten [BRA 01], Antistatik-Schichten [ROS 98], Schutzschichten für faseroptische Sensorsysteme [ROS 99], Schutzschichten für Metalloberflächen [HEL 89] und Antireflex-Schichten für solare Anwendungen [GLA 01] aufgeführt werden.

Die oben genannten Antireflex-Schichten werden aus einem kolloidalen Siliciumdioxid (SiO_2)-Sol hergestellt. Nach der Temperung beobachtet man eine nanoskalige Porosität um 50 % [GLA 01]. Bedingt durch die hohe Porosität der Schicht tritt Adsorption an den großen Grenzflächen auf. Für die Antireflex-Schichten bedeutet die Adsorption von Gasen aus der Umgebung einen Nachteil, da sie die Transmission negativ beeinflusst.

Für die Entwicklung eines neuen Sensors sollte dies allerdings ein Vorteil sein.

Helsch erklärt in ihrer Doktorarbeit „Ursache der Alterung von porösen Sol-Gel-Antireflexionsschichten“ den Alterungsprozess von porösen SiO_2 -Schichten auf Floatglas [HEL 99]. Während der Lagerung der porösen SiO_2 -Schichten über Wochen oder Monate bei Raumbedingungen oder im Exsikkator findet ein Alterungsprozess statt, welcher mit Transmissionseinbußen verbunden ist. Es handelt sich um einen reversiblen Alterungsprozess. Durch eine Temperaturbehandlung bei 500 °C oder durch Reinigung der Proben mit einem polaren Lösungsmittel wie Wasser oder Aceton lassen sich die ursprünglichen Transmissionswerte wieder erreichen. Nach 18 monatiger Alterung im Exsikkator konnte Calcit (CaCO_3) röntgendiffraktometrisch auf der Probenoberfläche nachgewiesen werden. Transmissionsmessungen zeigen eine Abhängigkeit der Alterung vom Natriumgehalt der SiO_2 -Schichten. Aus den umfassenden Untersuchungen des Alterungsprozesses lässt sich schließen, dass zunächst Natriumionen aus der Schicht, später Calciumionen aus dem Substrat an einem zweistufigen Alterungsprozess beteiligt sind.

Helsch konnte Korrosionsprodukte beobachten, wie sie auch nach der Bewitterung empfindlicher Gläser bzw. nach der Exposition der klassischen Glassensoren auftreten. Diese Tatsache legt die Vermutung nahe, dass alkali- und erdalkalihaltige Schichten auch als Sensoren für Umgebungsbedingungen eingesetzt werden können.

Diese Beobachtungen waren wichtige Ausgangspunkte für die Konzeption dieser Arbeit.

Über den Sol-Gel-Prozess sollten Schichten hergestellt werden, deren Empfindlichkeit durch die Porosität und / oder durch die Zusammensetzung (Alkali- und / oder Erdalkaliionen) gesteuert wird.

3.3 Synthetische Silicate

Im Laufe dieser Arbeit hat es sich gezeigt, dass die hergestellten Schichten Silicate enthalten, weshalb an dieser Stelle die Chemie und Mineralogie der Calcium-Silicate näher betrachtet werden soll. Die Gruppe der Calciumsilicate umfasst eine Vielzahl von Mineralien. Die reinen Calciumsilicate haben die Zusammensetzung: CaSiO_3 , $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$, $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_5]$, $\text{Ca}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$. Die Abbildungen 3.8 und 3.9 stellen das Zustandsdiagramm CaO-SiO_2 für eine Temperatur bis 1000°C und bis 2600°C dar. General wird die Synthese von Calciumsilicaten durch stöchiometrisches Zusammenschmelzen von Quarz oder Kieselgur mit Calciumcarbonate oder Calciumoxid möglich. Das so hergestellte, sorgfältig getrocknete Produkt ist ein potentes Adsorbens, das Wasser oder Öle bis zum 5 fachen seines Gewichtes aufnimmt [RÖM 72, GME 57]. Diese Fähigkeit ist sehr wichtig für diese Arbeit.

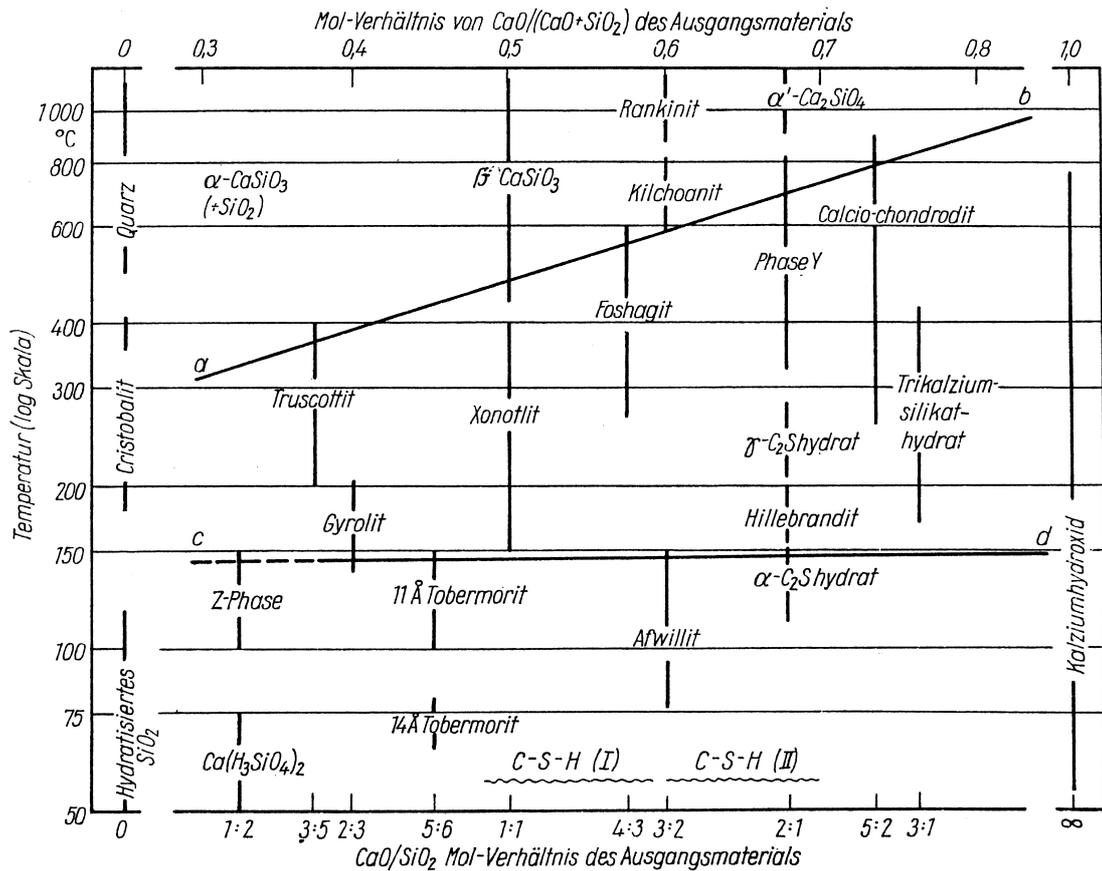


Abb. 3.8: Zustandsdiagramm der Calciumsilicathydrate $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ für eine Temperatur bis 1000°C [HIN 70]

- $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, Calciumorthosilicat

$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, tritt in 4 verschiedenen polymorphen Modifikationen auf. Die Abbildung 3.10 zeigt die Stabilitätsbereiche der Dicalciumsilicate.

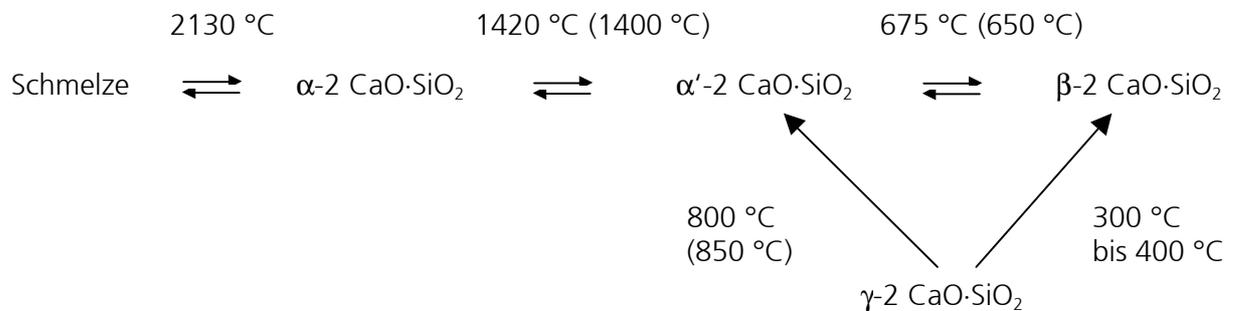


Abb. 3.10: Die Stabilitätsbereiche der Dicalciumsilicate [GME 57]

Wie das vorstehende Schema zeigt, scheidet sich beim Abkühlen der $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Schmelze auf die bei $2130 \text{ }^\circ\text{C}$ liegende Erstarrungstemperatur die hexagonale $\alpha\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Modifikation aus, die bei weiterem Abkühlen bis zu einer Temperatur von $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1400 \text{ }^\circ\text{C}$) stabil ist, wobei sich die letztgenannte Temperatur ($800 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $850 \text{ }^\circ\text{C}$) als Temperatur für die $\gamma \rightarrow \alpha'$ -Umwandlung nur beim Erwärmen ergibt. Beim Abkühlen ist jedoch rhomboedrisches $\alpha'\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ infolge Unterkühlung bis herunter auf $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ($675 \text{ }^\circ\text{C}$) beständig und wandelt sich erst bei dieser Temperatur in die metastabile monokline prismatische β -Modifikation um. Diese geht bei weiterem Abkühlung auf $300 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $400 \text{ }^\circ\text{C}$ irreversibel in die rhomboedrisch prismatische γ -Modifikation über. Eine andere Theorie ist, dass der Homogenitätsbereich des $\beta\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ von $650 \text{ }^\circ\text{C}$ bis zur Raumtemperatur erstreckt und bei Abkühlung kein Auftreten der $\gamma\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ beobachtet wird. Das $\alpha'\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ kommt in der Natur als Bregidit vor. Die $\beta\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Phase kommt in der Natur als Larnite vor. Die $\gamma\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ -Modifikation kommt in der Natur als Shannonite vor.

Bei Berührung mit Wasser wird $\beta\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ bereits in der Kälte langsam unter Hydrolyse angegriffen. Dabei scheidet sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ unter gleichzeitiger Bildung von wasserhaltigen Calciumsilicaten verschiedener Zusammensetzung ab. Es stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und flüssiger Phase ein. Abhängig von der vorhandenen Wassermenge ändert sich der CaO-Gehalt des Bodenkörpers. Häufiges Ersetzen des Wassers führt schließlich zu reinem $\text{SiO}_2\text{-aq}$ als Bodenkörper. Bei der Reaktion von $\beta\text{-}2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ mit H_2O bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ können sich ähnliche Phasen bilden, in denen das Verhältnis $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ Werte zwischen $0,8:1$ und nahezu $2,0:1$ einnehmen kann, die Tobermorit ähnlich sind.

Die Verbindung γ -2 CaO·SiO₂ reagiert mit Wasser langsamer als β -2 CaO·SiO₂, wobei es durch häufiges Erneuern des Wassers ebenso wie β -2 CaO·SiO₂ schließlich bis zu reinem SiO₂-aq abgebaut wird. Als Bestandteil des Portlandzements hat γ -2 CaO·SiO₂ ebenso wie β -2 CaO·SiO₂ hydraulische Eigenschaften.

- 3 CaO·SiO₂

3 CaO·SiO₂ zersetzt sich beim Erhitzen durch Reaktion im festen Zustand in CaO und 2 CaO·SiO₂. Die obere Stabilitätsgrenze liegt bei 1900 °C und die untere bei 1300 °C. Reines 3 CaO·SiO₂ kristallisiert triklin und ist pseudorhomboedrisch. Feine Zwillingslamellen sind häufig zu beobachten.

3 CaO·SiO₂ wird bei Raumtemperatur bei Berührung mit Wasser bereits in der Kälte hydrolysiert unter Abscheidung von Ca(OH)₂ und Bildung von wasserhaltigen Calciumsilicaten verschiedener Zusammensetzung.

- 3 CaO·2 SiO₂

3 CaO·2 SiO₂ tritt in zwei Modifikationen auf. Die bei tieferer Temperatur stabile β -Modifikation wandelt sich bei 1024 °C in die oberhalb dieser Temperatur stabile α -Modifikation um. Die Phase 3 CaO·2 SiO₂ ist gekennzeichnet durch unregelmäßige, abgerundete Körner ohne Kristallumriß und ohne deutliche Spaltbarkeit. Die Phase 3 CaO·2 SiO₂ kommt als kleine nadel- und lattenförmige Kristalle vor.

- CaO

CaO wird meist durch Glühen von CaCO₃ oder Ca-Oxalat bei ~800° dargestellt. Durch thermische Zersetzung von Ca-Nitrat erhält man CaO. Würfel mit bis ~1 mm Kantenlänge erhält man beim Glühen von Ca-Nitrat. Um möglichst reaktionsfähiges CaO zu erhalten, wird Ca(OH)₂ während einer Stunde bei nur 600° erhitzt.

In dieser Arbeit wird die Temperung der Schichten in einem Temperaturbereich zwischen 400 °C und 700 °C durchgeführt. Interessant ist der Vergleich zwischen den korrosionsempfindlichen Schichten die über den Sol-Gel-Prozess erhalten wurden, und den kristallinen Phasen im Zustandsdiagramm CaO-SiO₂, die über die klassische Schmelze hergestellt werden können.

3.4 Umweltmonitoring

Unter „Umweltmonitoring“ versteht man die Erfassung der Hauptklimafaktoren und der Immissionswerte von luftgetragenen Schadstoffen.

Einzelne Klimaparameter (z. B. Luftfeuchte, Niederschläge) können messtechnisch einfach und schnell erfasst werden. Für den Außenraum wurde ein flächendeckendes Messnetz aufgebaut, dessen Daten über die zuständigen Behörden der Bundesländer zugänglich sind.

Auch in Innenräumen ist es sinnvoll, die Umweltbedingungen zu überwachen. Dies geschieht vor allem dort, wo empfindliche Bauteile hergestellt werden (z. B. in Reinräumen) oder in Museen, wo Langzeitschäden vermieden werden müssen. Nicht zuletzt sind Schadstoffe in Innenräumen von Bedeutung, wo Gesundheitsschäden für Menschen zu befürchten sind [VDI 99]. In der Literatur teilt man die verschiedenen Schadstoffe folgendermaßen ein: die anorganischen (Gase, Partikel, Fasern), die organischen (Gase, VOCs, Volatile Organic Compounds), die partikelgebundenen schwerflüchtigen Stoffe, die radioaktiven (wie Radon) und die biologischen (Keime und Sporen) [VDI 99].

Die genannten Schadstoffe können messtechnisch erfasst werden, wobei für jede Schadstoffklasse getrennt eine Probenahme (oder ein Passivsammler) mit angepasster Analytik angewendet werden muss [CAM 98, ROY 94].

Die Wirkung der Schadstoffe ist schwer vorauszusagen, da synergistische Effekte auftreten können. Für die Wirkung auf Materialien ist von besonderer Bedeutung, dass die Korrosivität saurer Schadgase stark von der Feuchtigkeit abhängt. Hierbei gibt es keinen einfachen Zusammenhang mit der gemessenen Luftfeuchte, sondern komplexe Dosis-Wirkungs-Beziehungen, in die beispielsweise die „time of wetness“ eingeht [VDI 90].

Als Alternative bzw. zur Ergänzung zur Messung von Klima- und Immissionsdaten werden deshalb Umweltwirkungsmessungen vorgeschlagen. Die Umweltwirkung kann mit standardisierten Referenzmaterialien, Simulationswerkstoffen, Dosimetern oder auch Sensoren genannt, erfasst werden. Zur „Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe“ (VDI-Richtlinie 3955) wurden bisher Stahlbleche (Blatt 1, [VDI 96]), Natursteinplättchen (Blatt 3, [VDI 00]) und Glassensoren (Blatt 2, [VDI 93]) vorgeschlagen.

Seit 1986, werden Glassensoren im Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg, als integrative Methode zur Abschätzung der Schadenswirkung komplexer Umweltbedingungen angeboten [FUC 91b]. Das Verfahren beruht auf dem Einsatz korrosionsempfindlicher Modellgläser, welche besonderes die Wirkung von Feuchtigkeit im Zusammenspiel mit Schadgasen wie Schwefeldioxid, Stickstoffoxiden, Ozon und deren synergistische Effekte registrieren. Korrosionsreaktionen an Gläsern können außerdem durch Temperaturwechseleffekte sowie durch den Angriff von Mikroorganismen beschleunigt werden [RÖM 99, LEI 96]. Da durch geeignete Modifizierung der chemischen Zusammensetzung unterschiedliche Empfindlichkeiten der Modellgläser einstellbar sind, können für verschiedene Fragestellungen entsprechende Sensitivitätsstufen (MI, M1.0, M2, MIII) verwendet werden [FUC 91a-b].

Glassensoren bestehen aus Kalk-Kalisilicatgläsern, die aufgrund ihrer Zusammensetzung eine relativ geringe chemische Stabilität gegenüber Umwelteinflüssen haben. Dies führt zur Korrosion der Glasoberfläche, wobei die in Kapitel 3.1.3 beschriebenen Reaktionen (vorwiegend Auslaugung und Krustenbildung) ablaufen.

Zum einen entsteht durch Ionenaustausch eine „Gelschicht“, die an Netzwerkwandlern (Calcium und Kalium) verarmt ist. Der Ladungsaustausch erfolgt durch Protonen, wodurch Si-OH-Gruppen gebildet werden. Zusätzlich diffundiert molekulares Wasser in die Gelschicht. Diese Reaktion ist typisch für den Angriff wässriger Lösungen auf Glas bei niedrigen pH-Werten [CLA 92]. Zum anderen können die ausgetauschten Netzwerkwandler bei atmosphärischer Bewitterung mit Luftbestandteilen (z. B. SO_2) reagieren. Die so gebildeten Korrosionskrusten bestehen oft aus Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oder Syngenit ($\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) und enthalten ebenfalls OH-Gruppen oder Kristallwasser.

Fasst man beide Reaktionen zusammen, so ist das Anwachsen der OH-Konzentration an der Glasoberfläche direkt proportional zum Ausmaß der Korrosion. Eine Messung der OH-Absorption des Glassensors spiegelt deshalb die korrosive Belastung wider, der der Sensor während der Exposition ausgesetzt war.

Die Messung der OH-Konzentration erfolgt infrarot (IR)-spektroskopisch (in Transmission). Die Extinktionsdifferenz des Sensors vor und nach der Exposition wird als ΔE -Wert bezeichnet. Der ΔE -Wert ist proportional zur OH-Konzentration der Probe und damit ein Maß für die korrosive Belastung am Expositionsort. Die ΔE -Wert Messung wird in Kapitel 4.3.1 erklärt.

Die Glassensoren werden wie folgt hergestellt: Die gegossenen und getemperten Modellglasblöcke wurden wasserfrei in Scheibchen gesägt, die nach einem Reinigungsschritt feuerpoliert werden; die Glasscheiben werden durch Aufkleben eines Deckgläschens von der

Rückseite versiegelt und in eine Alumaske eingeklebt. Zur besseren Handhabung werden die Sensoren in einen Diarahmen integriert. Die einzelnen Produktionsschritte sind in Abbildung 3.11 dargestellt.

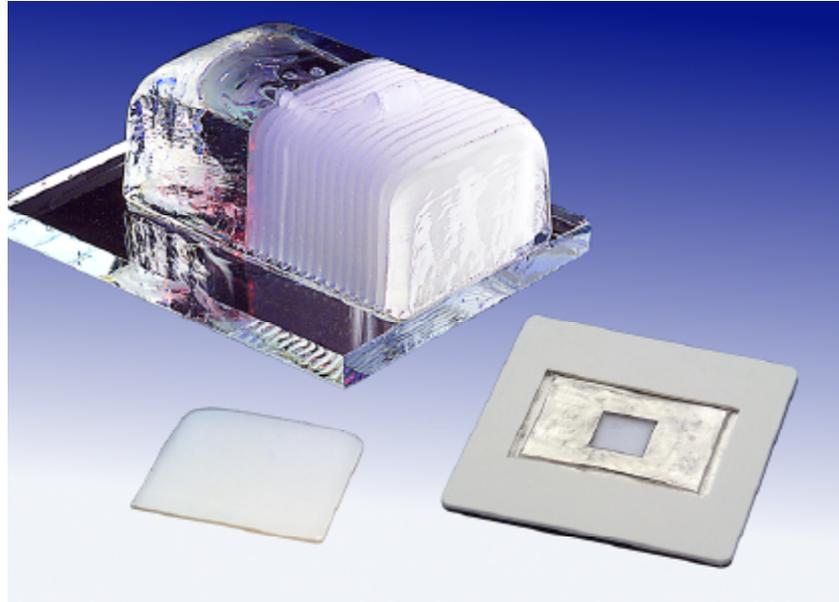


Abb. 3.11: Herstellungsschritte eines klassischen Glassensors: Glasblock (zur Hälfte gesägt), Glasplättchen, fertiger Sensor

Die optimalen Expositionszeiten für Glassensoren liegen zwischen 3 und 6 Monaten, was einer Langzeituntersuchung entspricht. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit ist über die Modifizierung der Glaszusammensetzung über den Schmelzprozess nicht mehr zu erreichen. Deshalb zielt diese Arbeit darauf ab glasähnliche Schichten über den Sol-Gel-Prozess herzustellen, die eine Umweltwirkung deutlich schneller registrieren, als die „klassischen“ Glassensoren.

4 Analysemethoden

Die Entwicklung des neuen Umwelt-Sensors hat verschiedene Prüfverfahren erfordert, einerseits zur Charakterisierung des Aufbaus und der Struktur der Schicht und andererseits zum Vergleich der Korrosionsrate mit dem bestehenden Glassensor.

Wichtig ist die Charakterisierung des neuen Sensors vor und nach Bewitterung. Für die Quantifizierung der Korrosion nutzen wir, wie beim klassischen Glassensor, IR-spektroskopische Messungen in Transmission [FUC 91]. Tabelle 4.1 fasst die angewandten Methoden und deren Einsatz bei der Charakterisierung des Sensors zusammen.

Tab. 4.1: Eingesetzte Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung des neuen Sensors

Methode	Ziel
Lichtmikroskopie (LM)	Oberflächencharakterisierung Charakterisierung der Korrosionsprodukte
Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Elementanalyse (EDX)	Zusammensetzung der Schicht Bestimmung der Schichtdicke Zusammensetzung der Korrosionsprodukte
Infrarot (IR)-Spektroskopie in Transmission	Quantifizierung des Korrosionsgrades: ΔE -Wert Messungen
Infrarot (IR)-Spektroskopie in Reflexion (IRRS)	Charakterisierung der Schicht Charakterisierung der Korrosionsprodukte
Raman-Spektroskopie	Charakterisierung der Schicht Charakterisierung der Korrosionsprodukte
Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA-Analyse)	Charakterisierung des Substrates
Atom-Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)	Charakterisierung der Lösung Charakterisierung der Schicht Charakterisierung des Substrates
Röntgen-Diffraktometrie (XRD)	Struktur der Kristallphase Charakterisierung der Korrosionsprodukte
Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS)	Tiefenprofil der Schicht
Raster-Kraftmikroskopie (AFM)	Schichtmorphologie

4.1 Lichtmikroskopie (LM)

Ein großer Vorteil der Lichtmikroskopie liegt darin, dass sie zerstörungsfrei ist. Die Lichtmikroskopie dient zur Beobachtung der Oberflächenmorphologie der Probe vor und nach Bewitterung. Der andere wichtige Punkt ist die Möglichkeit, die Art der Kristalle zu bestimmen. Zur Untersuchung der Sensoren wurde ein Forschungslichtmikroskop des Typs Leitz DM RX/E der Fa. Leica, Wetzlar verwendet. Das Lichtmikroskop besitzt ein Vergrößerungsvermögen zwischen 25- und 500- fach. Es ist mit verschiedenen Beleuchtungstechniken wie Auflicht- und Durchlichtbeleuchtung, Hellfeld- und Dunkelfeldbeleuchtung (im Auflichtmodus) sowie Polarisationsfiltern und Interferenzkontrast ausgestattet.

4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM) und energiedispersive Elementanalyse (EDX)

Verwendet wurde ein Rasterelektronenmikroskop der Fa. Cam Scan, Typ: Cam Scan 4, das mit einem Zusatz zur energiedispersiven Elementanalyse (Modell: Delta 4 (Quantex-Detektor), Fa. KeveX) ausgestattet ist. Die Probenkammer ist für Proben bis zu einer Größe von 10 cm ausgelegt. Die maximale Auflösung des Geräts liegt bei 12 nm. Die Elementanalyse ist für Elemente mit einer Ordnungszahl ab $Z \geq 5$ möglich. Zur Erzeugung der zur Untersuchung benötigten Oberflächenleitfähigkeit wurden die Proben je nach Anforderung mit Kohlenstoff bzw. mit Gold besputtert. Die Aufnahmen erfolgen bei 200- bis 5000-facher Vergrößerung. Die Rasterelektronenmikroskopie ist interessant für die Charakterisierung der Oberfläche. Ein anderer Vorteil ist die Möglichkeit die Schichtdicke von dünnen Schichten abzuschätzen. Mit der Elementanalyse EDX können wir die allgemeine Zusammensetzung von Korrosionsprodukten identifizieren.

4.3 Infrarot (IR)-Spektroskopie

Für die Untersuchung der Verwitterung an Gläsern ist es wichtig, die Veränderung der Zusammensetzung an der Oberfläche des Glases zu erfassen. Von besonderer Bedeutung ist dabei die OH-Gruppe, da sie nach der Verwitterung bzw. Korrosion als neue Verbindung im Glas vorliegt. Die Infrarotspektroskopie (IR-Spektroskopie) bietet verschiedene Möglichkeiten, um diese Oberflächenveränderungen zu charakterisieren.

Das Prinzip nutzt die Absorption (Extinktion) der IR-Strahlung beim Durchgang durch die Materie aus. Hierbei werden die Moleküle einer Substanz zu Schwingungen und Rotationen angeregt. Die zur Anregung der Schwingungen bzw. Rotationen benötigte Energie ist charakteristisch für die Bindungsverhältnisse im Molekül und kann daher zur Identifizierung dieses Moleküls verwendet werden. Der Grad der Extinktion ist proportional der Anzahl der Bindungen, die mit einer bestimmten Energie angeregt werden. Dadurch ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$\log(I_0/I) = \epsilon \cdot c \cdot d \equiv E$$

mit I_0 : Intensität des einfallenden IR-Strahls,
 I : Intensität des austretenden IR-Strahls,
 ϵ : molarer, dekadischer Absorptionskoeffizient,
 c : molare Konzentration,
 d : durchstrahlte Schichtdicke
 E : Extinktion

prinzipiell auch eine quantitative Auswertung der Spektren möglich (in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Frequenz des einfallenden IR-Strahls) [GÜN 90].

Die IR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer (Fourier-Transformations-IR-Spektrometer, Fa. Nicolet Instruments Corporation, Madison/WI (USA), Typ 510P) aufgenommen; die Zahl der Scans betrug 20, die Auflösung 4 cm^{-1} . Der IR-Meßfleck ist kreisförmig, mit einem Durchmesser von ca. 1 cm. Es wird in einem Wellenlängenbereich zwischen $2,5 \text{ }\mu\text{m}$ und $25 \text{ }\mu\text{m}$ ($= 4000 \text{ cm}^{-1}$ bis 400 cm^{-1}) gearbeitet.

Prinzipiell kann IR-Spektroskopie in Transmission und in Reflexion betrieben werden, wie in Kapitel 4.3.1 und 4.3.2 beschrieben.

Für diese Arbeit ist es sehr wichtig einen Blick auf die Literatur zur IR-Spektroskopie zu werfen, die die Interpretation der Banden erleichtert.

In Tabelle 4.2 sind die Absorptionsbereiche der für diese Arbeit interessanten Bindungen zusammengefasst.

Tab. 4.2: Übersicht verschiedener Molekülgruppen und deren Absorptionsbereiche

Wellenzahl in cm^{-1}	Schwingungen	Referenz
3673 ...3600	OH-Valenzschwingung von SiOH in Glas	[DAV 96]
3510	OH-Valenzschwingung von Silanol: OH... ^H OSi	[DAV 96]
3450 ...3425	Asymmetrische- und symmetrische- Valenzschwingung von molekularem Wasser (H_2O) im Glas	[DAV 96]
3392	H-OH-Deformationsschwingung von molekularem Wasser	[DAV 96]
1639...1612	H-O-H-Deformationsschwingung mit und ohne Wasserstoffbrücken (absorbiertes Wasser)	[DAV 96]
1355	NO_3^- Schwingung	[GÜN 90]
1200	LO: „Longitudinal optical vibrations“ Brückensauerstoff, antisymmetrische Schwingung	[ALM 90]
1090...1030	Si-O-Si-Valenzschwingung TO: „Transverse optical vibrations“ NBO : Si-O ⁻	[PAI 86] [ALM 90] [MAG 90]
1000	Si-O-H- Deformationsschwingung	[SCH 66]
950	Si-O ⁻ Deformationsschwingung von Endständigen O's	[HEN 75]
960...940	Si-OH-Valenzschwingung	[KAT 92]
892...869 895...872	Si-O-H-Deformationsschwingung (Si-H Deformationsschwingungen sind auch möglich)	[DAV 96]
850...800	Si-O-Si-Deformationsschwingung	[PAI 86]
837	NO_3^- Schwingung	[GÜN 90]
750	3-gliedriger Ring D_2 Si_3O_9	[YOS 90]
600...550	4-gliedriger Ring (Siloxan-Skelettschwingung), Korrelation mit D_1 von Raman-Spektroskopie	[YOS 90]
500...400	Si-O-Si-Deformationsschwingung	[BER 82]

Biegeschwingung = Deformationsschwingung = vibration de déformation = bending

Streckschwingung = Valenzschwingung = vibration d'élongation ou de valence = stretching

4.3.1 Infrarot (IR)-Spektroskopie in Transmission

Die IR-Spektroskopie in Transmission ist für diese Arbeit besonders interessant, weil der Korrosionsfortschritt der Proben schrittweise und zerstörungsfrei verfolgt werden kann.

Eine Folge der Glasauslaugung und des Ionentausches ist die Einlagerung von Wasser und damit die Zunahme des Anteils der Hydroxidgruppen. Die Hauptwirkungen der Korrosion, nämlich die Bildung einer Gelschicht und einer sekundären Korrosionskruste, können durch die dabei gebildeten OH-Gruppen charakterisiert werden. Die OH-Gruppen sind durch infrarotspektroskopische Untersuchungen quantitativ erfassbar. Das schlägt sich auch in der Literatur über Glaskorrosion nieder. Besonderes erwähnt seien hier nur die fundamentalen Arbeiten von Scholze [SCH 59] sowie ein Übersichtsartikel von Geotti-Bianchini [GEO 91, 95].

Mit der IR-Spektroskopie in Transmission lässt sich im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 2800 cm^{-1} diese Zunahme verfolgen.

Abbildung 4.1 zeigt ein Beispiel für ein Spektrum eines Sensor vor bzw. nach Bewitterung im Klimaschrank.

Hierzu wurden nach einer Basislinienkorrektur die Extinktionswerte (E_0 und E_1) der beiden Kurven (a und b) bei 3300 cm^{-1} ermittelt. Dies war nötig, da im Glas aufgrund der H_2O -Löslichkeit in Silicatschmelzen und des adsorbierten Wassers an der Oberfläche des Glasproduktes bereits im unbewitterten Zustand ein geringer Anteil an OH-Gruppen vorliegt. Die Differenz dieser beiden Werte ($E_1 - E_0$) ergibt den sogenannten ΔE -Wert [FUC 91], der als Maß für den Korrosionsfortschritt gilt.

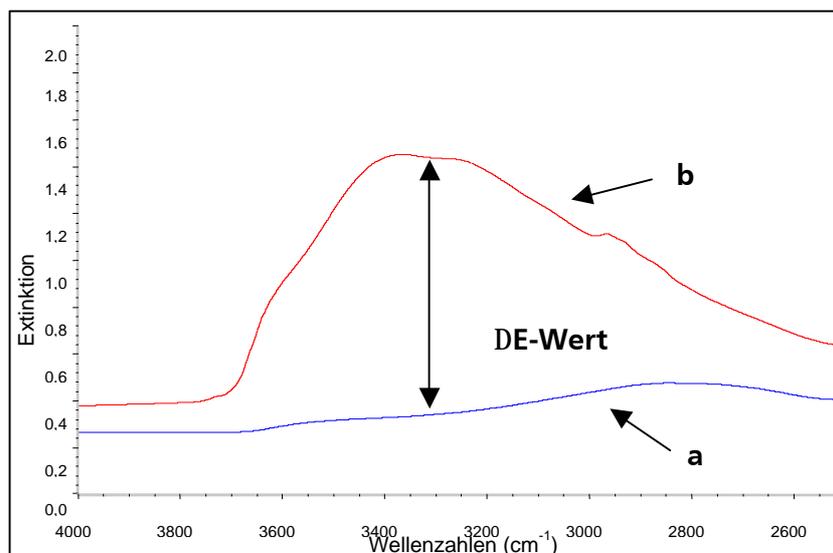


Abb. 4.1: IR-Messungen in Transmission (a: unbewitterter klassischer Glassensor, b: klassischer Glassensor nach Bewitterung bei 98 % r.F., 40 °C, 5 ppm SO_2 , 6 Stunden)

Eine Bedingung für die Messung von IR-Spektren in Transmission ist, dass das Substrat im interessanten Bereich für IR-Strahlen durchlässig ist. Das gilt für Glas nur im Bereich von etwa 2200 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} . Der Nachteil der IR-Spektroskopie in Transmission zur Untersuchung beschichteter Materialien besteht darin, dass die Informationen des Substrates das Spektrum der Schicht überlagern und damit stören können. Aus diesen Grund wurde zur Ergänzung die Reflexion-IR-Spektroskopie eingesetzt. Mit ihrer Hilfe gelingt es, je nach Eindringtiefe des IR-Strahls (Informationstiefe) ausschließlich die Schicht zu untersuchen.

4.3.2 Infrarot (IR)-Spektroskopie in Reflexion (IRRS)

Durch die Infrarot (IR)-Spektroskopie in Reflexion haben wir die Möglichkeit die Schichtstruktur der Oberfläche zu untersuchen, unabhängig davon, ob das Material für IR-Strahlen durchlässig ist oder nicht.

Bei der IRRS wird daher nicht die durch das Glas durchgehende Strahlung, sondern die an der Schicht reflektierte IR-Strahlung detektiert und ausgewertet. Die Eindringtiefe des IR-Strahls in die Schicht beträgt nur ca. $1\text{ }\mu\text{m}$ [GEO 91]. Die spezifische Absorption der Molekülgruppen liefert uns Information über die Molekülbindung in der Schicht.

In Tabelle 4.2 sind die Absorptionsbereiche der für diese Arbeit interessanten Bindungen zusammengefasst.

Wichtig für die spätere Interpretation sind die Silicatbindungen, die OH-Bindungen, aber auch die Bindungen der Ausgangskomponenten z. B. von Nitratkomponenten.

4.4 Raman-Spektroskopie

Der Raman-Effekt ist ein inelastischer Lichtstreuungsprozess, bei dem die einfallende Strahlung (heutzutage ausschließlich Laserstrahlung) durch Veränderungen des Streusystems modifiziert wird, welche die Energie der Strahlung entweder verkleinern oder vergrößern. In diesen Fällen beobachtet man neben der elastisch gestreuten, d.h. unverschobenen Strahlung der Kreisfrequenz ω_0 (Rayleigh-Streuung) auf beiden Seiten der Erregerlinie eine frequenzverschobene Streustrahlung. Erfolgt die Änderung im Streusystem zwischen quantisierten Energiezuständen, dann wird auf der Stokeschen ($\omega_s < \omega_0$) und auf der anti-Stokeschen ($\omega_{as} > \omega_0$) Seite der Rayleigh-Linie (ω_0) ein Linienspektrum beobachtet.

In Abbildung 4.2 wird dieser Zusammenhang für einen Übergang des Systems vom tiefer gelegenen Zustand i der Energie E_i zum höher gelegenen Zustand f der Energie E_f (Stokes) bzw. von f nach i (anti-Stokes) verdeutlicht.

($\hbar \omega_r$) ist dabei die Energiedifferenz zwischen den Zuständen f und i ($\hbar \omega_r = E_f - E_i$). Da der Anti-Stokes-Streuprozess von einem bereits thermisch angeregten Zustand f erfolgt, der weniger stark besetzt ist als der tiefer gelegenen Zustand i , ist die Intensität der Anti-Stokes-Streustrahlung im Normalfall geringer. Für Strukturuntersuchungen wird deshalb meist nur die Stokes-Strahlung spektroskopiert [HAA 95].

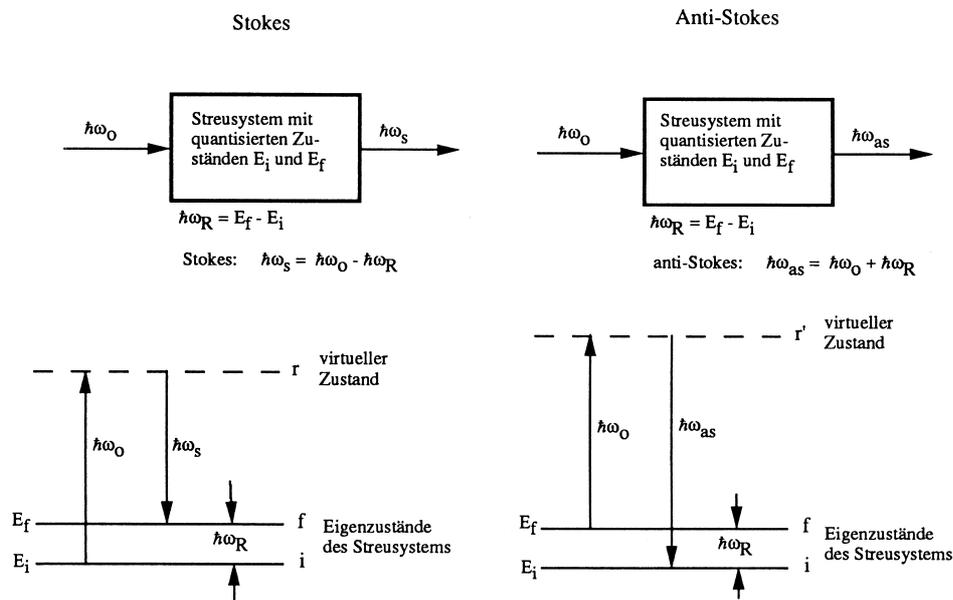


Abb. 4.2: Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung [HAA 95]

Systemänderungen können bei Molekülen durch Übergänge zwischen Rotations-, Schwingungs- oder auch elektronischen Niveaus („elektronischer Raman-Effekt“) erfolgen. Im Festkörper kann die Raman-Streuung an Phononen sowie an anderen Quasiteilchen beobachtet werden.

Diese zerstörungsfreie Methode wurde in dieser Arbeit eingesetzt, um die Schichten und die Korrosionsprodukte zu charakterisieren. In Tabelle 4.3 sind die wichtigsten Raman-Streuungen von Silicatbindungen, OH-Bindungen und Nitratkomponenten zusammengestellt. Damit können wir eine parallele Auswertung von Raman- und IR-Spektroskopie durchführen.

Tab. 4.3: Übersicht verschiedener Molekülgruppen und deren Raman-Streuungsbereich

Wellenzahl in cm^{-1}	Molekülgruppe	Referenz
3749	Valenzschwingung von Wasserstoffbrücken SiO-H	[BRI 86]
1200	=Si= (SiO) ₄ Si : Q ⁴	[MILL 84] [HUM 92]
1100...1050	Disilicate Si ₂ O ₅ : ≡ SiO (SiO) ₃ SiO ⁻ : Q ³	[MILL 84] [HUM 92]
1000...950	Metasilicate Si ₂ O ₆ : = SiO ₂ (SiO) ₂ SiO ₂ ⁻ : Q ²	[MILL 84] [HUM 92]
900	Pyrosilicate Si ₂ O ₇ : -SiO ₃ (SiO)SiO ₃ ⁻ : Q ¹	[MILL 84] [HUM 92]
850	Orthosilicate SiO ₄ : SiO ₄ SiO ₄ ⁻ : Q ⁰	[MILL 84] [HUM 92]
700	-SiO ₃ Gruppe Winkelabhängigkeit Si-O-Si	[MILL 84] [HUM 92]
650...590 600...520	Bindung ≡ SiO und = SiO ₂	[MILL 84] [HUM 92]
607	D ₂ Bande: 3-gliedriger Ring (SiO ₃) ₃	[HUM 92] [BRI 86]
490	SiO ₄ D ₁ Bande: 4-gliedriger Ring (Siloxane)	[HUM 92] [YOS 90] [BRI 86]
430	Si-O-Si	[MILL 84]
380	SiO ₂ Glas	[MILL 84]
270	SiO ₂ Glas	[MILL 84]

4.5 Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA-Analyse)

Der Röntgenfluoreszenzanalysator erlaubt Messungen von Kompaktproben, Pulvern und Flüssigkeiten. Die Messungen der Elemente sind ab Be möglich. Proben bis 40 mm können vermessen werden. Folgende Parameter für die Rh-Röhre wurden eingestellt: Röhrenspannung bis 60 KV und Röhrenstrom bis 100 mA. Damit sind Halbquantitative und quantitative Messungen möglich.

Die Messungen wurden mittels SPECTRA 3000 (incl. Fundamentalparameter) Software verarbeitet.

Das Gerät (Siemens (jetzt Bruker-AXS), Typ: SRS 3000) arbeitet wellenlängendispersiv und besitzt einen Durchflußzähler (Proportionalzähler) und einen Szintillationszähler. Als Analysatorkristalle sind LiF(110), LiF(100), PET (Pentaerythritol) und OVO-55 und OVO-B vorhanden.

4.6 Atom-Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES)

Bei der ICP-AES handelt es sich um ein Verfahren zur quantitativen chemischen Analyse.

Die nachzuweisenden Elemente müssen in wässriger Lösung vorliegen. Die Lösung wird durch eine Schlauchpumpe sehr exakt in einen Zerstäuber dosiert. Dort wird Argon eingeleitet und das so entstandene Aerosol durch Funkeninduktion ionisiert. Die Ionen werden durch eine HF-Spule geleitet, wobei sie durch Induktion auf Temperaturen von 6000 K bis 10000 K aufgeheizt werden. Dabei werden Molekülbindungen aufgebrochen und die Atome angeregt, es entsteht ein Plasma. Bei der Rückkehr in den Grundzustand entsteht eine atomspezifische charakteristische Strahlung. Die Intensität der Strahlung wird detektiert. Mit Eichlösungen kann die gemessene Intensität in Konzentrationen umgerechnet werden. Für die hier beschriebenen Untersuchungen wurde ein Gerät mit Anregung durch induktiv gekoppeltes Plasma (ICP-AES) der Firma Spectro Analytical Instruments, Typ: Spectroflame ICP verwendet.

Die ICP-AES wurde in dieser Arbeit für drei verschiedene Untersuchungen eingesetzt:

- um die Ausgangslösung für die Beschichtungen zu charakterisieren
- um die löslichen Komponenten der Schicht zu bestimmen (dabei wurden die Sensoren in Wasser ausgelaugt, die Lösung wurde anschließend auf enthaltene Ionen untersucht).
- um die Zusammensetzung des Objektträgers zu bestimmen.

4.7 Röntgen – Diffraktometrie (XRD)

Die Charakterisierung der Schichten durch Röntgenbeugung erfolgte am Röntgendiffraktometer Fa. Philips, Typ: Vertikal-Goniometer PW 1050.

Als Primärstrahl wurde die $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ - und $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ -Strahlung mit einer mittleren Wellenlänge von $\lambda=0,154$ nm genutzt. Die Messungen erfolgten im Bereich von $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ mit $0,01^\circ$

Schrittweite und 20 s Messzeit pro Schritt. Zur Auswertung der Diffraktogramme stand die JCPDS-Datei [JCP 82] zur Verfügung.

4.8 Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS)

Die Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) dient der Oberflächenanalytik von leitenden und nichtleitenden Oberflächen im Nanometermaßstab. Sie ermöglicht sowohl die Erstellung von Massespektren in ausgewählten Schichttiefen als auch die Erstellung von Tiefenprofilen einzelner Elemente oder Moleküle bzw. Molekülfragmente.

Die Messungen wurden mit einem Sekundärneutralteilchen-Massenspektrometer vom Typ INA-3, Ions and Neutrals Analyser der Leybold AG, Köln, durchgeführt. Für den Betrieb im Hochfrequenz Modus (HFM) ist eine Einheit der SPECS GmbH, Berlin, eingefügt. Ein Krypton-Plasma liefert die Primärteilchen für den Beschuss der Probe. Die positiv geladenen Krypton-Ionen werden auf die Probe beschleunigt, an welcher eine hochfrequente Wechselspannung anliegt. Das Gerät wird im Direkten Beschussmodus (DBM) betrieben, das heißt, das Plasma befindet sich direkt vor der Probe. Durch Auftreffen der positiven Krypton-Ionen auf die negativ geladene Probe werden Neutralteilchen und Ionen aus der Probe herausgelöst. Der HFM ermöglicht die Ladungskompensation der Probe durch Elektronen aus dem Plasma. Die herausgelösten Ionen werden abgelenkt, die herausgelösten Neutralteilchen werden im Plasma nachionisiert und einem Massenspektrometer zugeführt. Abbildung 4.3 zeigt schematisch das Funktionsprinzip einer Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie. Weitere Details findet man in der Literatur [JEN 97].

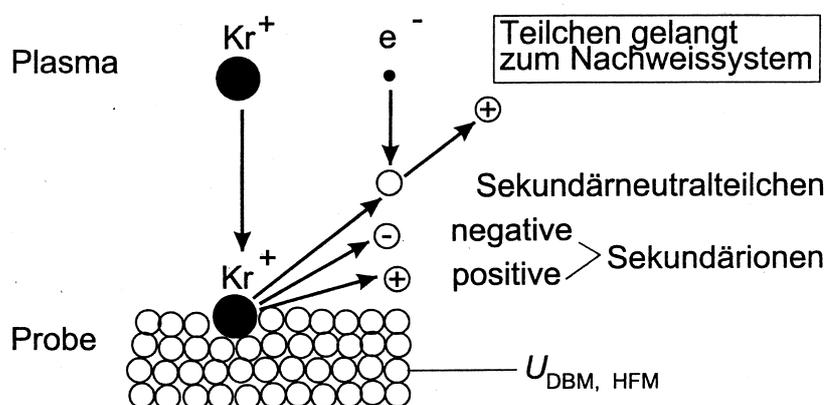


Abb. 4.3: Schematischer Ablauf einer SNMS-Messung [MÜF 98]

4.9 Raster-Kraftmikroskopie (AFM Atomic Force Microscope)

Das Raster-Kraftmikroskop, auch Atomic Force Microscope (AFM) genannt, ist eine Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskops (Scanning Tunneling Microscope, STM). Es ermöglicht, Oberflächenstrukturen und -eigenschaften auch von nichtleitenden Materialien wie Glas, Kunststoffe oder biologischen Materialien zu untersuchen.

Das Funktionsprinzip eines Raster-Kraftmikroskops ist mit dem eines Tonabnehmers in einem Plattenspieler verwandt. Eine winzige Spitze mit einem Krümmungsradius bis ca.10 nm ist an einem Cantilever mit definierter Federkonstante angebracht und wird über eine Oberfläche gerastert. Dies geschieht z.B. über einen Scanner bestehend aus einem Piezokristall, der in x,y (horizontal) und z-(vertical) Richtung ausgedehnt und komprimiert werden kann und der gleichzeitig als Probenträger dient. Der Cantilever bleibt dabei auf konstanter Höhe. Je nachdem, wie stark die Probe gegen die Spitze gedrückt wird, ändert sich die Auslenkung des Cantilevers, Die Auslenkung kann durch die Reflektion eines Laserstrahls von dem Cantilever mit einem ortssensitiven Photo-Detektor gemessen werden. Prinzipiell gibt es zwei mögliche Messmodi im Constant-Force Mode oder im Constant-Height-Mode, um die Topographie der Probenoberfläche zu detektieren. In der Regel wird eine beliebige Mischung aus beiden Modi verwendet. Eine Software berechnet aus Cantilever- und Piezoauslenkung einen Topographiekontrast.

In dieser Arbeit wurden am Institut ISC Messungen an Raster-Kraftmikroskope durchgeführt, um die Schichtmorphologie besonders die Oberflächenrauigkeit darstellen zu können. Bei dem AFM handelt es sich um ein Autoprobe M5 der Firma Park Scientific Instruments. Die Bilder sind im Non-Contact Mode aufgenommen worden.

5 Experimententeil

Kapitel 5 beschreibt die Einflussfaktoren bei der Herstellung der Schicht, den systematischen Weg zum optimierten Schichtsystem sowie die standardisierten Bewitterungsprogramme, die als Schnelltest bei der Optimierung der empfindlichen Schichten eingesetzt wurden und die einen Vergleich des neuen Sensors mit dem klassischen Glassensor ermöglichen.

5.1 Allgemeines zur Herstellung

Nach der Herstellung des Sols aus unterschiedlichen Systemen wird ein Substrat mit dem Sol beschichtet und einer Temperaturbehandlung unterzogen.

Die Einschätzung der Sensitivität der hergestellten Schichten erfolgt mittels IR-spektroskopischen Messungen nach der Tauchbeschichtung des Objektträgers, d.h. für jede der Lösungen werden zunächst zwei Objektträger beschichtet, getempert und als Referenz vermessen. Anschließend wird eine der zwei Proben im Klimaschrank bei Programm II (98 % r.F., 40 °C und 5 ppm SO₂) bewittert. Die andere verbleibt im Exsikkator als Referenz.

Die Homogenität der Schicht und die Verteilung der Korrosionsprodukte werden am Lichtmikroskop bestimmt. Nach der künstlichen Alterung im Klimaschrank erfolgt die zweite IR-Messung, wonach durch Differenzbildung zwischen End- und Ausgangswert eine Abschätzung des Korrosionspotentials im Vergleich zum klassischen Glassensor möglich ist.

5.1.1 Einflussfaktoren bei der Sensorherstellung

Die Anzahl der Einflussfaktoren auf die Sensitivität der Schichten ist aufgrund der Aneinanderreihung der Prozesse sehr umfassend: Sol-Gel Reaktion, Beschichtung, Temperung und Bewitterung. Jede dieser Etappen muss sehr genau kontrolliert werden, um die Wirkung der Variation eines Faktors zu bestimmen und ein optimiertes Programm zur Herstellung sensitiver Schichten erstellen zu können. Die Tabelle 5.1 zeigt eine Auswahl von Parametern, die eine wichtige Rolle spielen.

Tab. 5.1: Auswahl von Parametern, die eine wichtige Rolle bei der Sensorherstellung spielen

Schritt	Parameter
Sol-Herstellung Reaktion	<ul style="list-style-type: none"> • Hydrolyse- Kondensationszeit • Hydrolyse- Kondensationstemperatur • Art der Komponenten • Chemische Zusammensetzung • Molares Verhältnis der Komponenten • Art des Lösungsmittels • Art der organischen Additive • Katalysator und pH-Wert • Stabilisator
Beschichtungen	<ul style="list-style-type: none"> • Geschwindigkeit bei Tauchbeschichtung • Raumtemperatur • Luftfeuchtigkeit • Substrat
Trocknung	<ul style="list-style-type: none"> • Zeit • Temperatur
Temperung	<ul style="list-style-type: none"> • Zeit • Temperatur
Bewitterung	<ul style="list-style-type: none"> • Zeit • Temperatur • Feuchtigkeit • Schadgasbelastung

5.1.2 Auswahl und Vorbereitung des Substrates

Die Wahl des Substrates richtete sich nach: Benetzungsverhalten, IR-Durchlässigkeit für den wichtigen Bereich ($\sim 3300 \text{ cm}^{-1}$), Handhabbarkeit und Kosten für die Herstellung.

Getestet wurden Objektträger (mit Erdalkali- und Alkaliionen), Kieselglas (ohne Erdalkali- und Alkaliionen) und ein Modellglas (sehr reich an Erdalkali- und Alkaliionen). Diese Substratmaterialien zeigen ein gutes Benetzungsverhalten und die geeignete Transparenz in der IR-Spektroskopie. Aus Kostengründen wurde der Objektträger als Substrat gewählt, einige Vergleichsexperimente jedoch ebenfalls auf Kieselglas und auf Modellglas durchgeführt. Das Modellglas wurde hergestellt wie in der Literatur [VDI 93] beschrieben und musste nicht weiter gereinigt werden.

Vor der Beschichtung muss der Objektträger sorgfältig gereinigt werden, um sowohl Fett als auch wasserlösliche Reste zu entfernen. Die Objektträger wurden zunächst in einer spülmittel-

haltigen, warmen Lösung gereinigt, anschließend 5 min. in eine NaOH-Lösung ($\text{pH} = 10$), getaucht, gründlich mit destilliertem Wasser abgespült, in eine HNO_3 -Lösung ($\text{pH} = 4$) getaucht und wiederum mit destilliertem Wasser gespült.

Danach erfolgte eine Reinigung mit Ethanol und die Trocknung der Objektträger mit Druckluft. Das Kieselglas wurde wie die Objektträger gereinigt.

Die chemische Zusammensetzung des Objektträgers wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA-Analyse) bestimmt (Tab. 5.2).

Tab. 5.2: Chemische Zusammensetzung des Objektträgers, ermittelt durch RFA-Analyse (Angaben in % Massegehalt)

SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	Fe_2O_3	SO_3	ZrO_2	BaO	Summe
71,3	1,22	4,25	6,02	16,0	0,92	0,02	0,03	0,16	0,05	0,03	100,00

Mit einem Gehalt von 71 Massenprozent SiO_2 als Netzwerkbildner, sowie hauptsächlich, Natrium, Calcium und Magnesium als Netzwerkwandler, sind die Objektträger als chemisch stabil einzustufen.

Um auch die thermischen Eigenschaften des Objektträgers zu bestimmen, wurde mittels DTA (Setaram, TAG 24) der Transformationspunkt T_g des Glases bestimmt. Er liegt mit $550\text{ }^\circ\text{C}$ unter der Temperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$, bei der die sensitive Schicht auf dem Objektträger getrocknet wird. Dies bedeutet aber auch, dass bei diesem Vorgang eine merkliche Diffusion besonders der mobilen Ionen wie Na^+ und K^+ vom Objektträger in die Schicht eintreten kann. Im Gegenzug bewegen sich auch Ionen aus der Schicht in die Oberfläche des Objektträgers. Durch solche Interdiffusionsprozesse kommt es zu einer guten Haftung zwischen dem Glassubstrat und der Schicht.

5.1.3 Beschichtung mittels Tauchen

Nach der Herstellung des Sols wird die Beschichtung sofort angeschlossen. Als Substrat kommen (im Normalfall) gereinigte Objektträger zum Einsatz. Die anschließende Temperung schließt den Herstellungsprozess der Schicht ab. Sowohl bei der Tauchbeschichtung als auch bei der Temperung lassen sich eine Vielzahl von Parametern (Tab. 5.1) variieren.

Die Schichten wurden mit einer Tauchbeschichtungsapparatur hergestellt (Eigenbau des Fraunhofer - Instituts für Silicatforschung, Abb. 5.1). Das gereinigte Substrat wurde in das Sol getaucht und nach einer Verweilzeit mit konstanter Geschwindigkeit herausgezogen.

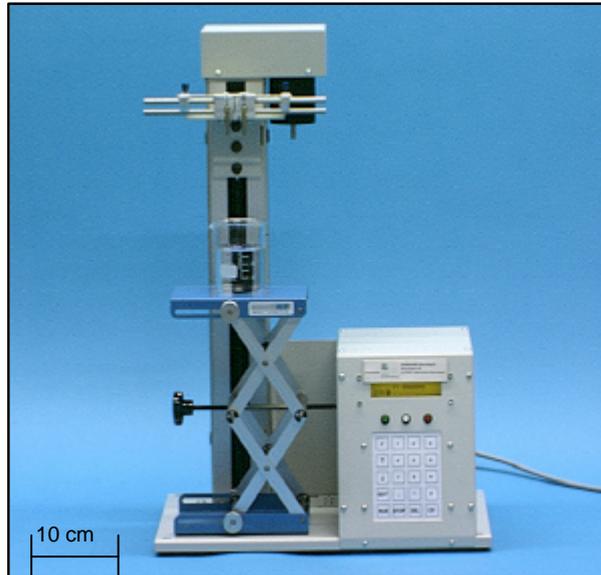


Abb. 5.1: Apparatur zur Tauchbeschichtung

Drei Parameter sind bei der Tauchbeschichtung sehr wichtig, um homogene Schichten zu erhalten :

1. Die relative Luftfeuchtigkeit muss über 50 % liegen.
2. Die ideale Temperatur ist 20 °C .
3. Die Tauchgeschwindigkeit sollte nach Vorversuchen 1,6 mm/s betragen. Über die Tauchgeschwindigkeit kann die Schichtdicke gesteuert werden (siehe 3.2.2).

Jeder Objektträger wurde zweimal getaucht. Eine Zwischen- und Endtrocknung erfolgte 5 min. bei 20 °C, um eine Verdampfung des Lösungsmittels zu ermöglichen.

Die Wahl einer Zweifachbeschichtung begründet sich auf der Beobachtung, dass eine einfache Schicht sehr schnell eine Korrosionssättigung erreicht. Bei einer Dreifachbeschichtung beobachtet man dagegen starke Inhomogenitäten der Schicht. Daher stellt die Zweifachbeschichtung einen Kompromiss aus hoher Sensitivität / Korrosivität und ausreichender Schichthomogenität dar.

Nach der Tauchbeschichtung wurden die Proben einer Sinterschritt (Nabertherm® Model N11 Lilienthal von ibf (Industrie-Beratung Finkel)) unterzogen.

Als optimale Temperatur wurde 600 °C gewählt. Die Nitratzersetzung beginnt bei 561 °C, die Deformation des Objektträgers bei 700 °C (Transformationstemperatur $T_g = 550$ °C).

Bei der Bestimmung der optimalen Zeit muss die Empfindlichkeit des Sensors bedacht werden. Aus diesem Grund müssen eine hohe Verweilzeit bei hohen Temperaturen vermieden und eine schnelle Lagerung der Sensoren im Exsikkator angestrebt werden. Aufgrund der Diffusion der mobilen Kationen aus dem Objektträger in die Schicht, muss die Zeit im Ofen minimal gewählt werden. Außerdem besteht die Gefahr, dass besonders Kaliumoxid verdampft, wenn die Schicht zu lange erhitzt wird [RÖM 72]. 5 Minuten erwiesen sich als optimal.

Für die Herstellung des neuen Sensors wurde ein genaues Protokoll erstellt: Nach 5 Minuten Trocknung wird die Probe 5 Minuten direkt in den 600 °C heißen Ofen gelegt. Danach wird sie sofort in einem Exsikkator gelagert (siehe Anhang).

5.2 Herstellung der Lösung

Das Ziel der Versuche war es, ein Sol mit geeigneter Zusammensetzung zu erhalten. Die Herstellung des Sols sollte ohne Bildung von Niederschlag erfolgen. Wichtige Parameter für die Solherstellung sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Mit der Sol-Gel Chemie sind natürlich die Zeit und die Temperatur der Hydrolyse-Kondensationsreaktion wichtige Parameter: Je länger die Reaktion dauert und je höher die Reaktionstemperatur ist, desto weiter ist die Polymerisation des Sols fortgeschritten.

Die Hauptkomponenten bei der Herstellung des Beschichtungssols sind die SiO_2 -Lösung, die Alkali- bzw. Erdalkalikomponente und das Lösungsmittel. Die SiO_2 -Lösung dient zur Ausbildung des SiO_2 -Netztes. Es wurden prinzipiell 2 Wege zur Solherstellung beschritten. Zum einen wurde die Beschichtungslösung ausgehend von TMOS hergestellt. Zum anderen kam ein vorkondensiertes Sol zum Einsatz.

Der Zusatz der Kationen dient der Erhöhung der Empfindlichkeit der Schicht und das Lösungsmittel zum Lösen des eingesetzten Salzes, so dass die wirksamen Kationen in das SiO_2 -Netz effektiv eingebracht werden. Die in die Lösung eingebrachten Salze enthalten neben den wirksamen Kationen auch Anionen, was zu verschiedenen Effekten führen kann. Ziel sollte es sein, das Anion durch die anschließende Temperaturbehandlung rückstandslos zu entfernen, damit keine Störungen durch das eingebrachte Anion entstehen können.

Der Einsatz von Oxalaten führt zu einer Bildung von Niederschlag in der Lösung. Die Verwendung von Carbonaten führt bei der anschließenden Temperaturbehandlung bei 600 °C zur Bildung von Kohlenstoff in der Schicht, wodurch die Transparenz verloren geht. Das von Hayashi et

al [HAY 80, RIZ 91] beschriebene Verfahren zum Einbau von Calcium in TMOS-Sol in Form von $\text{Ca}(\text{OEt})_2$ erfordert eine sehr aufwendige Vorgehensweise durch den Einsatz von Inertgas. Die Maßgabe einer einfachen und günstigen Herstellung der neuen Sensoren ließ diesen Weg außer Betracht.

Andere, in der Literatur beschriebene Variationen nutzen die gute Löslichkeit der Nitrate [HAY 80, BAN 90, BAN 92]. Die Nitrate der eingesetzten Kationen sind ausgesprochen gut löslich, weshalb die Wahl auf Calciumnitrat und Kaliumnitrat als Ausgangssubstanzen fiel.

Die Eigenschaften des Sols, des Gels und der fertigen Schicht hängen naturgemäß von der molaren Zusammensetzung der Ausgangslösung ab. In dieser Arbeit wird ein möglichst hoher Anteil an Calciumnitrat und Kaliumnitrat angestrebt, um eine möglichst sensitive Schicht zu erhalten.

Zudem wurden im Falle der Sol-Herstellung mit TMOS als Ausgangskomponente sekundäre Komponenten zugesetzt (organische Komponente, Stabilisator, Katalysator).

Die jeweilige Beschichtungslösung wurde parallel zur Vorbereitung der Träger hergestellt. Aufgrund der begrenzten Haltbarkeit wurde für jede Serie ein frischer Ansatz des Sols vorbereitet.

5.2.1 Tetramethylorthosilicat (TMOS) als Ausgangskomponente

Die ersten Versuche wurden mit Tetramethylorthosilicat (TMOS, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) als Ausgangskomponente durchgeführt. Als Salze wurden Calciumnitrat und Kaliumnitrat eingesetzt. Als Lösungsmittel kam Methanol bedingt durch seine Mischbarkeit mit TMOS zum Einsatz [GLA 01].

Die Zugabe von organischen Komponenten wie Polyethylenglycol (PEG) führt durch die langkettige Struktur des Moleküls zur Ausbildung von Hohlräumen im SiO_2 -Netzwerk, wodurch die Porosität der Schicht erhöht werden kann.

Durch Katalysatoren – und damit verbunden durch die Einstellung des pH-Wertes – können die Geschwindigkeiten der Hydrolyse und der Kondensation, sowie ihr relatives Verhältnis zueinander entscheidend beeinflusst werden. Hier wurde sowohl mit alkalischer (Zugabe von NH_4OH) wie mit saurer Katalyse (Zugabe von HNO_3) gearbeitet. Die hergestellten, reinen Sole sind stabil bei einem pH-Wert von 8 bzw. bei pH-Wert 2 und die Sol-Gel-Reaktionen verlaufen optimal bei diesen pH-Werten [ILE 79]. Der pH-Wert des Sols hat zum einen Bedeutung für den Kondensationsprozess, beeinflusst aber auch die Einführung von Salzen in ein Sol, da die Auflösung der Salze ebenfalls durch den pH-Wert der Lösung gesteuert werden kann [CAR 71, HAY 80, VAR 87, KWO 87, CHA 91, BAN 92].

Die Rolle des Stabilisators ist das Anhalten der Hydrolyse-Kondensations-Reaktion auf der Stufe eines vorkondensierten Sols. Ohne Stabilisator verläuft die Reaktion sehr schnell mit der Bildung des Gels als Ergebnis. Für die Herstellung homogener Schichten ist daher der Einsatz eines Stabi-

lisors unvermeidbar. In dieser Arbeit wurde 1-Methoxy-2-Propanol ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCH}_3$) als Stabilisator eingesetzt.

5.2.1.1 Reines SiO_2 -Sol mit TMOS als Ausgangskomponente

Die Beobachtung der Korrosionsphänomene von reinen SiO_2 -Schichten auf Glas war der Ausgangspunkt für diese Arbeit. Durch dieses Experiment erkennen wir die wichtige Rolle des Substrates. Es wurden 2 Substrate mit verschiedenen Erdalkaligehalten eingesetzt: zum einen ein Objektträger, zum anderen ein Modellglas (MI).

Objektträger als Substrat

Ausgehend von nicht (erd-) alkalihaltigen Solen wurde zunächst die Korrosionsempfindlichkeit der reinen SiO_2 -Schichten getestet wie sie in [HEL 99] beschrieben wurde. Die Ausgangslösung besaß die molare Zusammensetzung: TMOS : PEG : NH_4OH : CH_3OH : H_2O : MeOPr = 1 : 0,4 : 2,5 : 30 : 60 : 40. Die Katalyse erfolgte bei $\text{pH}=8$. Die erhaltene klare Lösung gibt die Möglichkeit nach Temperung eine Schicht mit einer sehr vorteilhaften Porosität (~ 59 Vol.%) zu bekommen [GLA 01].

Eine Lagerung im Exsikkator führt zu keinen Korrosionsphänomenen. Mit einem Feuchtegrad von 98 % r. F. und einer Temperatur von 40 °C während der Bewitterung (Zeit: 30 Tage) erhält man Calcit (CaCO_3) als Korrosionsprodukt. Bei einer Feuchte von 98 % r. F., einer Temperatur von 40 °C und einer Schadgaskonzentration von 5 ppm SO_2 während der Bewitterung können Gipskristalle ($\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) beobachtet werden (Zeit: 20 Tage).

Diese Beobachtung der SiO_2 -Schichten auf Glas (Objektträger) bestätigt die Arbeit von Helsch [Hel 99], die Alterungsphänomene nach Bewitterung ähnlicher Systeme beschrieben hat, allerdings für eine Bewitterung ohne SO_2 .

Die Alterung der SiO_2 -Schichten wird folgendermaßen erklärt [HEL 99]: Calciumionen aus dem Objektträger diffundieren in die Schicht während der Temperung. Je höher die Temperatur ist, desto stärker verläuft die Diffusion. Die Absorption von Wasser ist durch die hohe Porosität begünstigt, die Auflösung des Netzwerkes und die Auslaugung der Kationen beginnen, Ca^{2+} wird aktiviert. Diese Kationen reagieren mit den Luftschadstoffen auf der Oberfläche und führen zu den erwähnten Korrosionsprodukten.

Allerdings reicht die Sensitivität dieser SiO_2 -Schichten nicht aus, um einen schnelleren Sensor im Vergleich zum klassischen Sensor herzustellen. Eine Steigerung der Empfindlichkeit könnte durch eine hohe Alkali-Erdalkalikonzentration in der Schicht erreicht werden. Die SiO_2 -Schichten könn-

ten dann als Membrane dienen, was bedeutet, dass die hohe Alkali-Erdalkalikonkonzentration (bei reinem SiO_2 -Sol) von dem Substrat kommen muss.

Modellglas als Substrat

Verwendet wurde ein ISC-Modellglas MI der Zusammensetzung [VDI 93]: 53,1 % SiO_2 , 17,8 % CaO , 18,0 % K_2O , 5,0 % Mg , 3,2 % Na_2O , 1,9 % P_2O_5 , 1,0 % Al_2O_3 (Angaben in Mol%).

Die Glassoberfläche wurde durch Tauchen mit SiO_2 -Sol beschichtet und getempert. Nach der Exposition im Klimaschrank (1 Tag) wurde der Korrosionsfortschritt IR-spektroskopisch ermittelt. Im Vergleich zu SiO_2 -Schichten auf Objektträgern wurde an SiO_2 -Schichten auf Modellgläsern eine höhere Korrosionsrate gemessen (obwohl hier nur einen Tag bewittert wurde im Vergleich zu acht Tagen bei SiO_2 -Schichten auf Objektträgern). Auch die Bewertung im Lichtmikroskop zeigte, dass sich deutlich mehr Kristalle auf der Oberfläche gebildet haben.

Vergleicht man jedoch die Korrosionsrate an einem Modellglasplättchen mit und ohne Beschichtung, so zeigt sich, dass das Modellglas ohne Beschichtung schneller reagiert (Abb. 5.2). In diesem Fall wirkt die SiO_2 -Schicht als Schutzbeschichtung und bewirkt nicht die gewünschte Steigerung der Korrosion am Substrat.

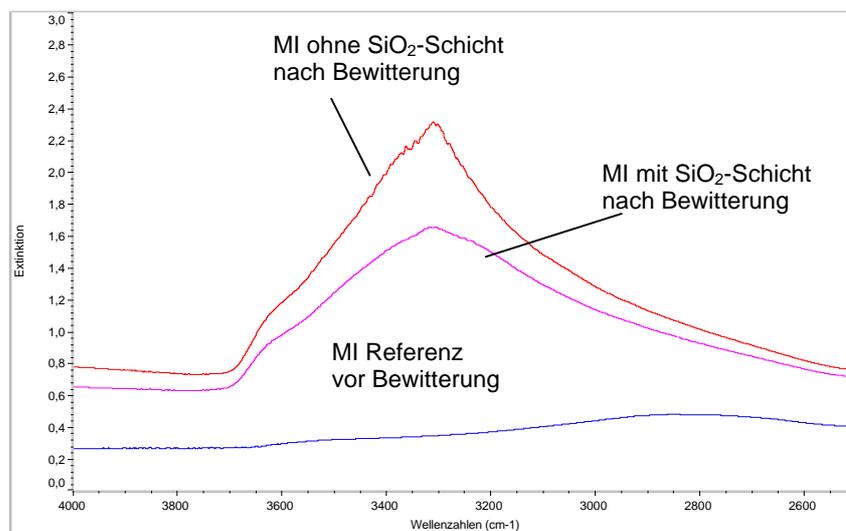


Abb. 5.2: Ergebnis der IR-Spektroskopie (in Transmission); Vergleich eines Modellglases MI vor Bewitterung mit der gleichen Probe nach Bewitterung sowie mit einem Modellglas mit SiO_2 -Schicht nach Bewitterung (jeweils 1 Tag Bewitterung: 40 °C, 98 % r.F., 5 ppm SO_2).

Dieser Versuch zeigt, dass eine Steigerung der Empfindlichkeit von porösen SiO_2 -Schichten durch ein höheres Angebot an mobilen Ionen im Substrat nicht erreicht werden kann. Aus diesem Grund konzentrierte sich die weitere Versuchsplanung auf die chemische Modifikation der SiO_2 -Schichten.

5.2.1.2 Kationenmodifiziertes TMOS-Sol

Eine Möglichkeit, die Korrosionsrate zu steigern, ist, die Kationen direkt in die Schicht einzubauen. In dem Experimententeil 5.2 sind die Gründe der Wahl des Kalium- und Calciumnitrats bereits erklärt.

Ausgehend von der reinen TMOS-Lösung wurde unter Zugabe von Calcium- und Kaliumnitrat eine Schicht hergestellt und diese auf ihre Empfindlichkeit getestet.

Zunächst wurde eine SiO_2 -Lösung als Referenz hergestellt, die anschließend mit dem Salz versetzt wurde. Das Einführen der Kationen erfolgte im gleichen Moment wie die Hydrolyse und Kondensation. Als Lösungsmittel wurde analog zu der kationenfremen Lösung Methanol eingesetzt.

Für die salzhaltigen Lösungen wurde kein extra Katalysator eingesetzt, da der pH-Wert des Sols über die Zugabe des Salzes bestimmt wird. Der pH-Wert des fertigen Sols liegt zwischen 6 und 7. Von dem Zusatz der organischen Komponente Polyethylenglycol (PEG) wurde abgesehen, da eine Erhöhung der Porosität der Schicht bei gleichzeitiger hoher Salzkonzentration nicht möglich ist. Um die Hydrolyse zu stabilisieren, wurde 1-Methoxy 2-propanol eingesetzt.

Kalium- und Calciummodifizierte Schichten

Um die Sensitivität / Reaktivität des Sensors zu erhöhen, wurde auf dem Prinzip der Erhöhung des (Erd-) Alkaligehaltes aufgebaut. Durch das Einführen von Kalium- und / oder Calciumionen wird das SiO_2 -Netzwerk aufgelockert und reaktiv gegenüber Angriff von wässrigen Lösungen oder Feuchtigkeit.

Durch den zusätzlichen Einbau von Kaliumionen in das bereits durch Calciumionen aufgelockerte Netzwerk, lässt sich die chemische Beständigkeit der Schicht weiter reduzieren. Der Einfluss der Netzwerkänderer auf die chemische Beständigkeit SiO_2 -haltiger Gläser wird industriell im Sinne einer Minimierung der (Erd-) Alkaliionen zur Verbesserung der Auslaugfähigkeit genutzt. In der hier vorgestellten Arbeit, wird gezielt der Umkehreffekt greifen: eine erhöhte Korrosivität durch möglichst hohe Konzentrationen an Alkali- und Erdalkaliionen.

Bei Zugabe der Salzlösungen (Kaliumoxalat, Kaliumacetat und Kalium EDTA) zur TMOS / Methanol-Lösung entsteht ein Niederschlag, der wasserlöslich ist und wahrscheinlich aus dem rekristallisierten Kaliumsalz besteht. Setzt man statt dessen Kaliumnitrat als Ausgangskomponente ein, kann man durch die zugegebene Menge KNO_3 die Bildung des Niederschlages steuern. Die maximale Konzentration an KNO_3 in der Lösung, bei der keine Kristallisation in der Schicht nach Temperung zu beobachten ist, entspricht einem Anteil von 5 Mol-% K_2O .

Eine klare und zur Beschichtung geeignete Lösung erhält man mit folgender Zusammensetzung: TMOS : PEG : CH₃OH : H₂O : MeOPr : Ca(NO₃)₂·4H₂O : KNO₃ = 1 : 0,4 : 30 : 60 : 40 : 0,23 : 0,12 woraus sich die Zusammensetzung der Lösung zu: 77 % SiO₂ - 18 % CaO - 5 % K₂O (Mol-%) errechnet. Auch durch den Einbau von Kaliumionen und Calciumionen konnte zwar eine erhöhte Korrosivität der Schichten gegenüber den reinen SiO₂-Schichten erhalten werden, jedoch lag die Korrosionsrate immer noch deutlich unter dem Wert der klassischen Glassensoren.

Calciummodifizierte Schichten

In einem anderen Versuch wurde nur Ca(NO₃)₂·4H₂O als Calciumoxidlieferant – gelöst in Methanol – eingesetzt. Der pH-Wert dieser Sol-Gel-Reaktion lag bei 6-7. Die molare Zusammensetzung war folgendermaßen: TMOS : PEG : CH₃OH : H₂O : MeOPr : Ca(NO₃)₂·4H₂O = 1 : 0,4 : 30 : 60 : 40 : 0,42.

Daraus ergibt sich eine Schicht von 30 % CaO - 70 % SiO₂ (Angaben in Mol-%). Im Lichtmikroskop wird die Korrosion der Schicht durch das Auftreten von Kristallen deutlich (Abb. 5.3 und Abb. 5.4).

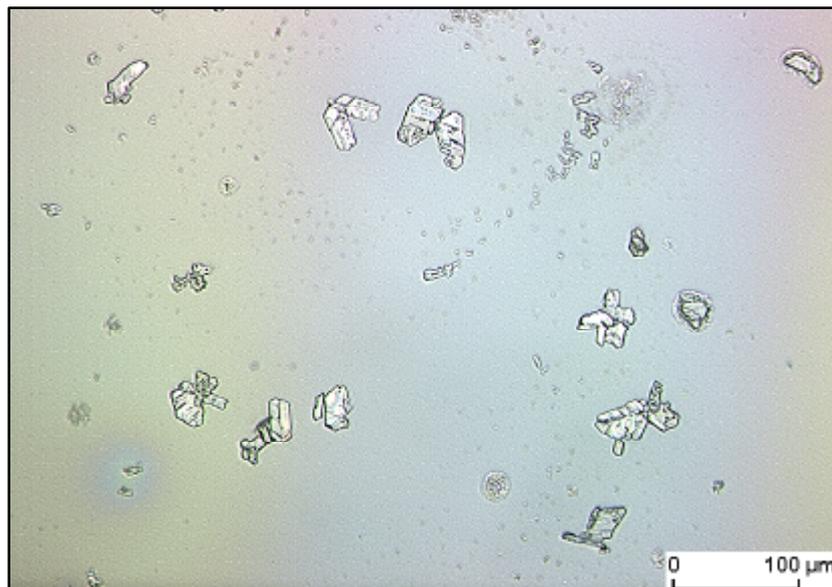


Abb. 5.3: Ergebnis der Lichtmikroskopie (Durchlicht): Schicht hergestellt aus einer 30 % CaO - 70 % SiO₂ Lösung nach beschleunigter Bewitterung mit Programm II, nach 24 Stunden im Klimaschrank, Kristalle als Korrosionsprodukte

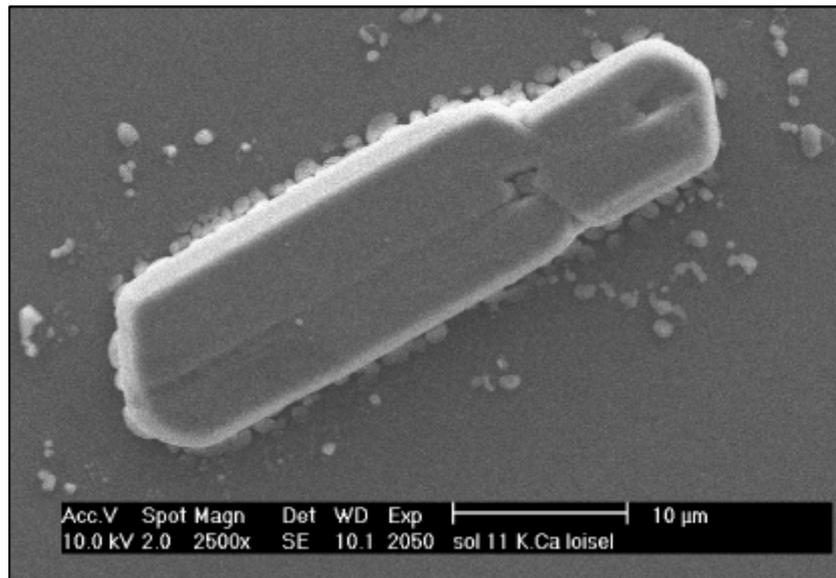


Abb. 5.4: REM Aufnahme eines Kristalls (gleiche Probe wie Abb. 5.3): nach EDX Analyse handelt es sich um Gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Diese Kristalle sind allerdings nur sehr vereinzelt auf der Oberfläche zu finden. Die IR-spektroskopische Messung ergab einen ΔE -Wert von lediglich 0,011 nach 24 Stunden mit Programm II. Diese Ergebnisse sind im Vergleich zum klassischen Sensor (ΔE -Wert = 0,580 nach 24 Stunden mit Programm II) noch nicht ausreichend (Abb. 5.5).

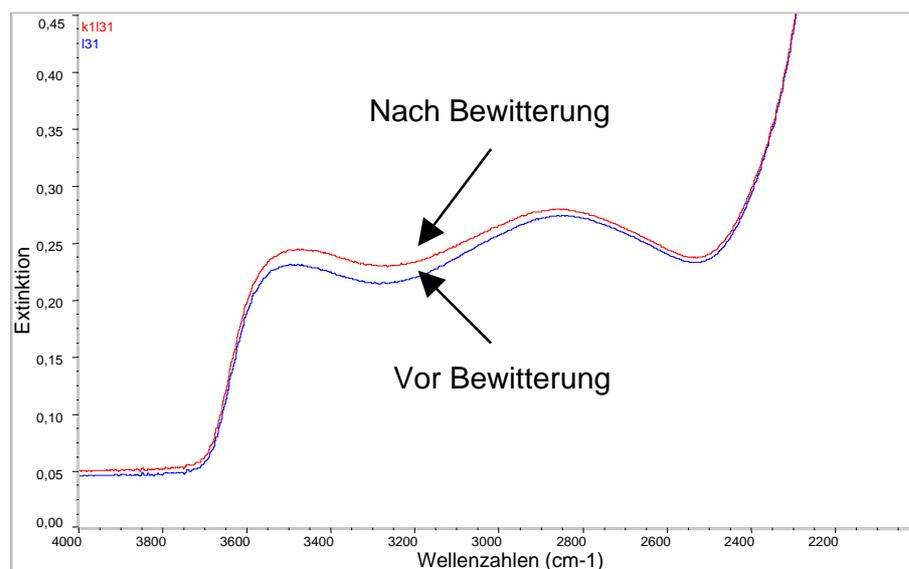


Abb. 5.5: IR-Spektroskopie an einer Beschichtung entsprechend der molaren Zusammensetzung 30 % CaO - 70 % SiO_2 ; (Programm II, 24 Stunden)

Zusammenfassend können die ersten Versuche zur Herstellung von korrosionsempfindlichen Schichten so bewertet werden, dass ein Sensor mit höherer Empfindlichkeit als der des klassischen Sensors auf diesem Weg nicht möglich ist.

5.2.2 Herstellung des Sols aus vorkondensierten Systemen

Nachdem die ersten Versuche zur Herstellung von korrosionsempfindlichen Schichten über den Weg des Einfügens der Netzwerkwaner bereits zu Beginn des Kondensationsprozesses keine Verbesserung der Sensitivität im Vergleich mit den klassischen Glassensoren zeigten, wurde der Weg über das nachträgliche Einführen von (Erd-) Alkaliionen in ein vorkondensiertes Sol getestet. Der Vorteil des vorkondensierten Sols ist seine höhere Viskosität, die aus der höheren Vernetzung resultiert.

Für diese Herstellung wurden folgende Ausgangskomponenten ausgewählt:

- Als Precursor für das SiO_2 -Netzwerk wird ein vorkondensiertes Sol bestehend aus einer SiO_2 -Lösung mit Partikeln von 25 nm Durchmesser (Silizium (IV) Oxid-Sol EM-Nr.142327 # 98-CH-058, w = 10 % Merck Confidential) verwendet. Diese Lösung enthält monodisperse, sphärische SiO_2 Partikel [UNG 88].
- Als Vorstufen für Alkali- und Erdalkalimetalloxide wurden Calciumnitrat bzw. Kaliumnitrat ausgewählt. Die Versuche mit Kaliumnitrat waren, wie auch in den Vorversuchen mit nicht vorkondensierten Solen (siehe Kapitel 5.2.1.2) nicht erfolgreich. Eine Konzentration von 5 Mol-% K_2O kann maximal ohne Kristallisation in die Lösung eingebracht werden. Dagegen lässt sich Calciumnitrat in weit höheren Konzentrationen problemlos einfügen. Aus diesem Grund wurde entschieden, nur mit Calciumnitrat in möglichst hoher Konzentration zu arbeiten.
- Ein Lösevermittler ist notwendig, um die Kationen in das vorkondensierte Sol einzufügen. Der Hydrolyse-Kondensations-Schritt ist bei einem vorkondensierten Sol teilweise abgeschlossen, weshalb nun ein polar aprotisches Lösungsmittel eingesetzt werden kann. Aceton besitzt diese Eigenschaften und unterstützt die Auflösung des Calciumnitrats durch Komplexbildung.
- Da im Falle eines vorkondensierten Sols Hydrolyse und Kondensation bereits fortgeschritten sind, ist die Zugabe eines Katalysators nicht notwendig. Der pH-Wert des Sols liegt bei 6-7. Salze lassen sich somit gut einfügen.

- PEG wurde in Vorversuchen eingesetzt, um eine hohe Porosität zu erhalten. Bei dem letztendlich eingesetzten extrem hohen Calciumgehalt lässt sich keine Porosität auf diesem Weg erzeugen, weshalb sich der Einsatz von PEG erübrigt.
- Es wurden Vorversuche zur Herstellung einer korrosionsempfindlichen Schicht aus einem vorkondensiertem Sol unter und ohne Zugabe des Stabilisators 1-Methoxy-2-propanol durchgeführt. Dabei zeigte es sich, dass die Korrosionseigenschaften unter Ausschluss des Stabilisators verbessert wurden, die Schichten demnach eine höhere Sensitivität besaßen. Daher wurde für die weiteren Versuche kein Stabilisator eingesetzt.

5.2.2.1 Reines SiO₂-Sol aus vorkondensierten Systemen

Systematische Versuche waren auch hier notwendig, um zunächst die Eigenschaft des reinen SiO₂-Systems kennen zu lernen. Die Ergebnisse sind wie für das SiO₂-Sol, das direkt aus TMOS hergestellt wurde (siehe 5.2.1.1): Die Sensitivität der erhaltenen SiO₂-Schicht reicht nicht aus. Es ist notwendig, die SiO₂-Schicht mit Kalium- und Calciumionen zu modifizieren.

5.2.2.2 Kationenmodifiziertes vorkondensiertes Sol

Calciummodifiziertes vorkondensiertes Sol

Der Zusatz von Calciumnitrat ermöglicht das Herstellen eines homogenen Sols mit verschiedenen Calciumnitrat-Konzentrationen.

Das vorkondensierte SiO₂-Sol enthält einen Feststoffgehalt von 10 Gew. %. Als Lösungsmittel wurde Aceton eingesetzt, welches im Verhältnis 4 : 1 (Aceton: Ca(NO₃)₂·4H₂O) verwendet wurde. Es wurden systematisch Konzentrationen zwischen 0 und 100 Mol-% CaO getestet.

- 30 % CaO - 70 % SiO₂-Schicht aus vorkondensiertem Sol

Ein Vergleich der 30 % CaO - 70 % SiO₂-Schicht aus vorkondensiertem Sol mit der 30 % CaO - 70 % SiO₂-Schicht hergestellt aus TMOS-Sol zeigt eine höhere Korrosionsrate für das vorkondensierte Sol. Für die neue Schicht wird bei SO₂-Bewitterung eine dichte Belegung mit Gipskristallen gefunden (Abb. 5.6 und Abb. 5.7)

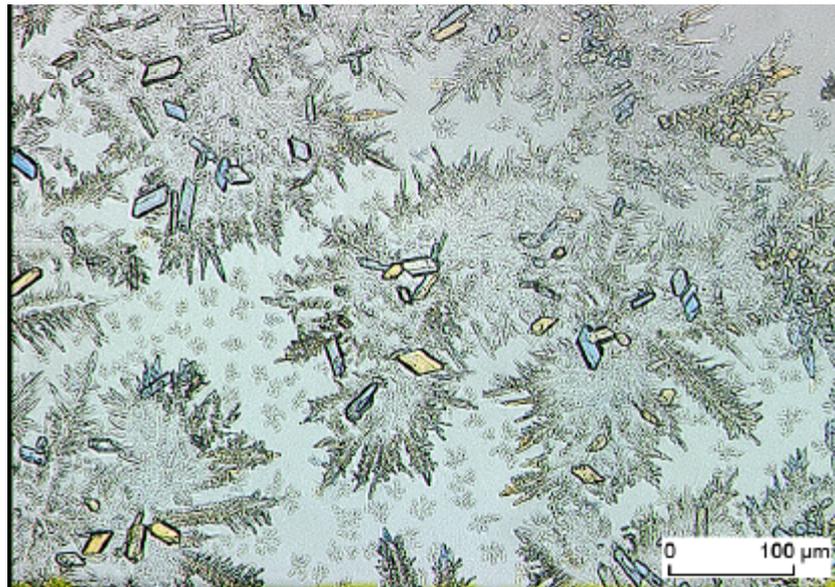


Abb. 5.6: Ergebnis der Lichtmikroskopie (Durchlicht): Schicht hergestellt aus einem 30 % CaO - 70 % SiO₂ -vorkondensierten System nach beschleunigter Bewitterung mit Programm II, nach 24 Stunden im Klimaschrank

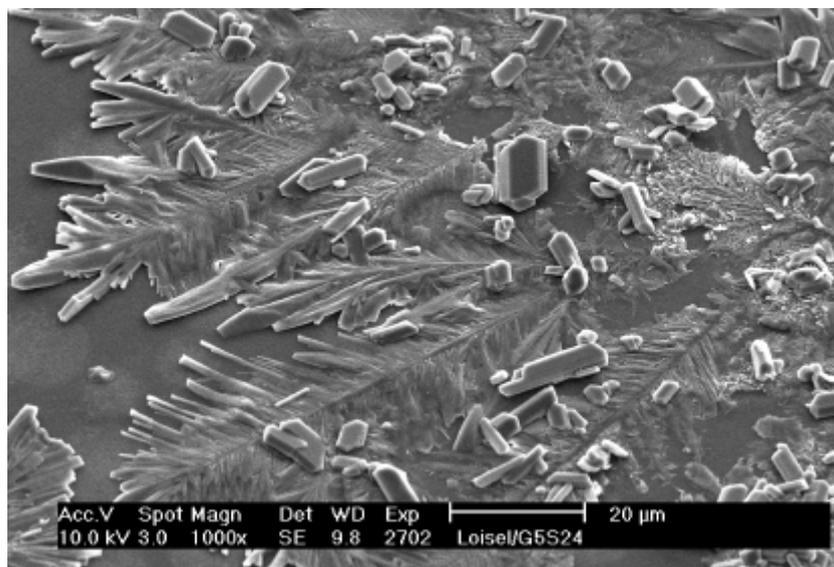


Abb. 5.7: REM Aufnahme der Kristalle (gleiche Probe wie Abb. 5.6)

Dieses Korrosionsphänomen ist stark genug, um mit IR-Spektroskopie nachweisbar zu sein. Die Ergebnisse der IR-Spektroskopie sind in Abb. 5.8 gezeigt. Im Bereich zwischen 2600-3600 cm⁻¹ beobachtet man bereits vor Bewitterung zwei Absorptionsbanden aufgrund verschiedenartig gebundener OH-Gruppen [DAV 96]. Nach Bewitterung ist eine weitere Absorption bei 3300 cm⁻¹ zu finden, auf deren Basis die ΔE -Auswertung durchgeführt wird.

Der entsprechende ΔE -Wert ist 0,113 für 2 Stunden mit Programm II. Dieser Korrosionsgrad ist sehr stark im Vergleich zur Schicht hergestellt aus 30 % CaO - 70 % SiO₂ TMOS-Sol (ΔE -Wert = 0,011; Programm II, 24 Stunden).

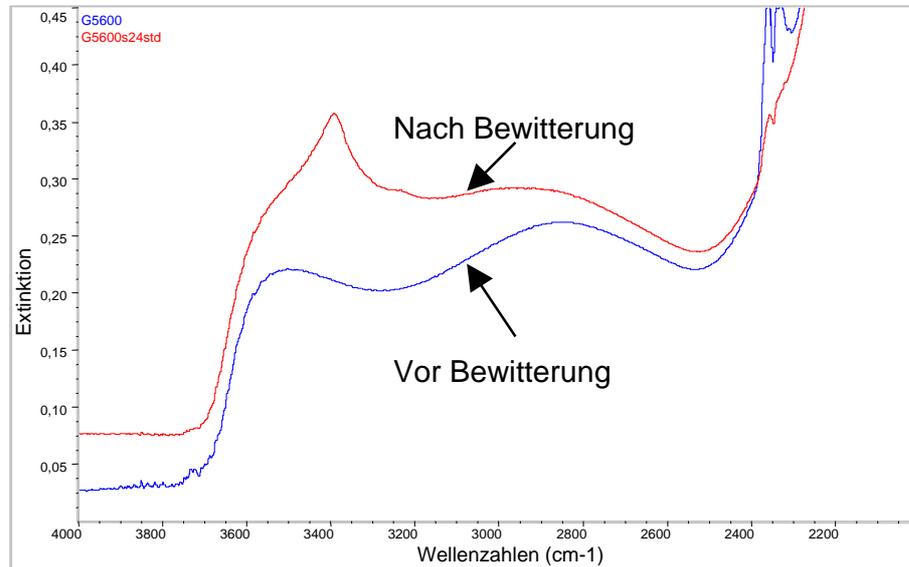


Abb. 5.8: IR-Spektroskopie: Ergebnisse einer 30 % CaO - 70 % SiO₂-Schicht hergestellt aus vorkondensiertem Sol; (Programm II, 2 Stunden)

Im Vergleich zum klassischen Glassensor (ΔE -Wert = 0,250; Programm II, 2 Stunden) ist der Korrosionsgrad noch nicht optimal. Eine weitere Steigerung der Empfindlichkeit ist notwendig. Deswegen wird die Calciumnitrat-Konzentration weiter erhöht.

- 90 % CaO - 10 % SiO₂-Schicht aus vorkondensiertem Sol

Ein Sol der Zusammensetzung 90 % CaO - 10 % SiO₂ zeigte die höchsten Korrosionswerte mit ΔE -Wert = 0,580. Auch im Vergleich mit dem klassischen Sensor aus einem Glasplättchen kann eine deutlich gesteigerte Sensitivität beobachtet werden. Auf diese vergleichenden Untersuchungen soll in Kapitel 6 eingegangen werden. Zur Verdeutlichung der vielversprechenden Ergebnisse sind hier die Gipskristalle als Korrosionsprodukte (Abb. 5.9 und Abb. 5.10) sowie die Auswertung der IR-Spektroskopie (Abb. 5.11) aufgeführt.

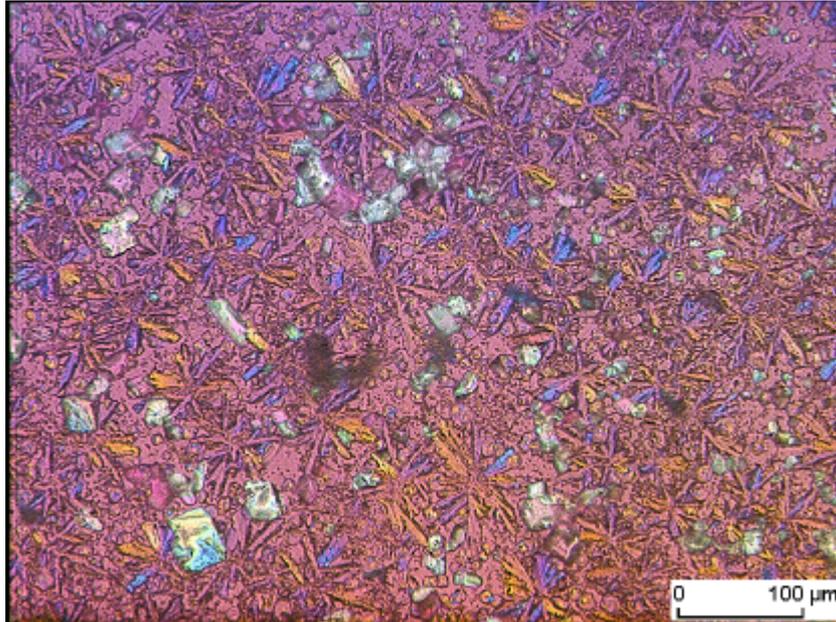


Abb. 5.9: Ergebnis der Lichtmikroskopie (Polarisation): Schicht hergestellt aus einem 90 % CaO - 10 % SiO₂ -vorkondensierten System nach beschleunigter Bewitterung mit Programm II nach nur 2 Stunden im Klimaschrank

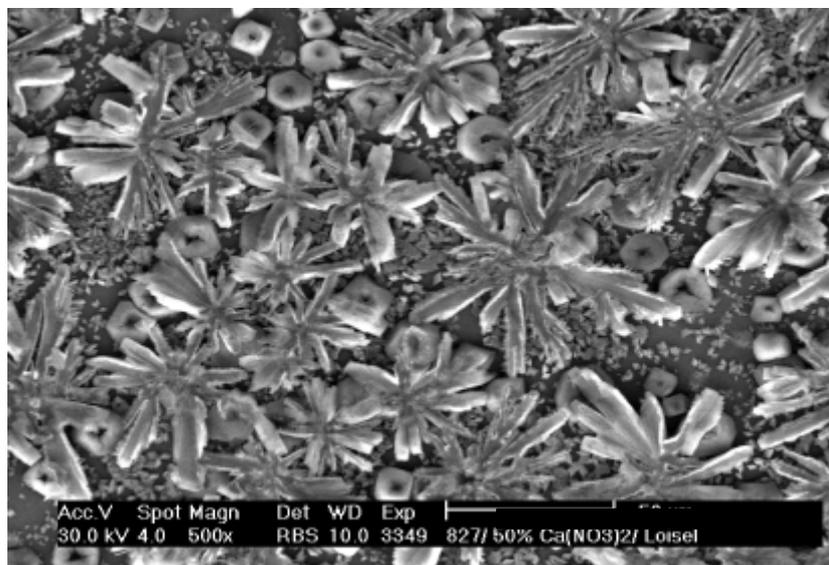


Abb. 5.10: REM Aufnahme der Kristalle (von Bild 5.9)

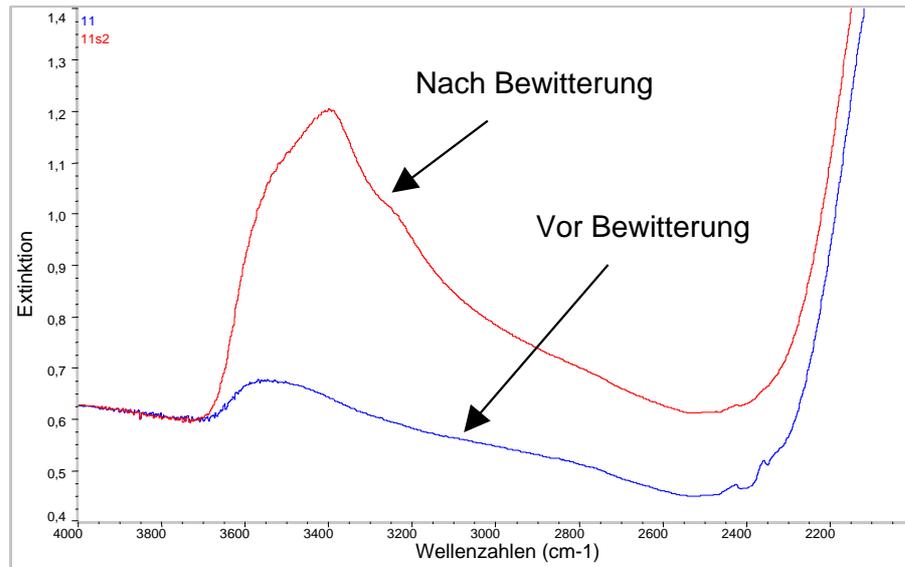


Abb. 5.11: IR-Spektroskopie: Ergebnisse einer 90 % CaO - 10 % SiO₂-Schicht hergestellt aus vorkondensiertem Sol; (Programm II, 2 Stunden)

Abbildung 5.12 zeigt die Vorgehensweise bei der Herstellung der 90 % CaO - 10 % SiO₂-Lösung. Das vorkondensierte Sol wird in einem Wasserbad bei 20 °C temperiert. Nach der Zugabe der Ca(NO₃)₂ · 4H₂O in Aceton zum SiO₂-Sol wird die Lösung weiter 2 Stunden unter Rühren bei 20 °C gehalten und kann anschließend für das Tauchbeschichten genutzt werden (siehe Anhang).

Vorkondensiertes SiO₂ Sol

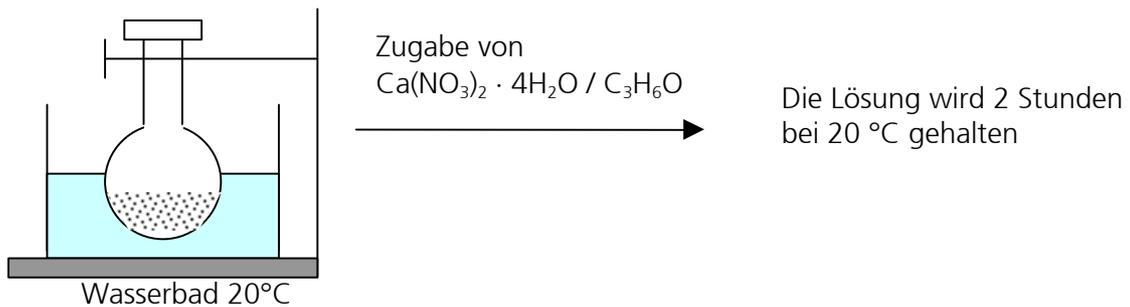


Abb. 5.12: Schema zur Herstellung des Sols

5.3 Optimierung des Systems

Die beschriebene Herstellung der Lösung bietet die Möglichkeit ein Sol mit hoher Calcium-Konzentration zu erhalten. In diesem Kapitel wird die Optimierung der Temperatur beim Härten und

die Optimierung der CaO-Konzentration im System CaO-SiO₂ beschrieben. Beide Faktoren sind wichtig, um eine möglichst empfindliche Schicht herzustellen.

Die optimale Zeit zum Tempern ist 5 Minuten. Die Proben werden direkt in den Ofen gelegt.

5.3.1 Optimierung der Temperaturbehandlung

Zur Untersuchung der richtigen Temperatur wurden zahlreiche Versuche durchgeführt.

Die niedrigste und höchste Temperatur wird durch zwei Rahmenbedingungen vorgegeben. Die Transformationstemperatur (T_g) des Objektträgers liegt bei 550 °C. Der Objektträger ist nicht mehr einsetzbar nach einer Temperaturbehandlung höher als 700 °C.

Der andere Parameter ist die Zersetzung von Calcium-Nitrat, die bei 561 °C einsetzt. Da möglichst kein Nitrat mehr in der Schicht verbleiben soll, muss auf jeden Fall bei höherer Temperatur gearbeitet werden. Die Experimente haben gezeigt (Abb. 5.13) dass hohe ΔE -Werte für eine Aushärtetemperatur von 600 °C erreicht werden (dargestellt am System 70 % CaO - 30 % SiO₂).

Die Temperatur von 600 °C stellt den Kompromiss dar zwischen der Transformationstemperatur (T_g) der Objektträger und der Zersetzungstemperatur von Calcium-Nitrat.

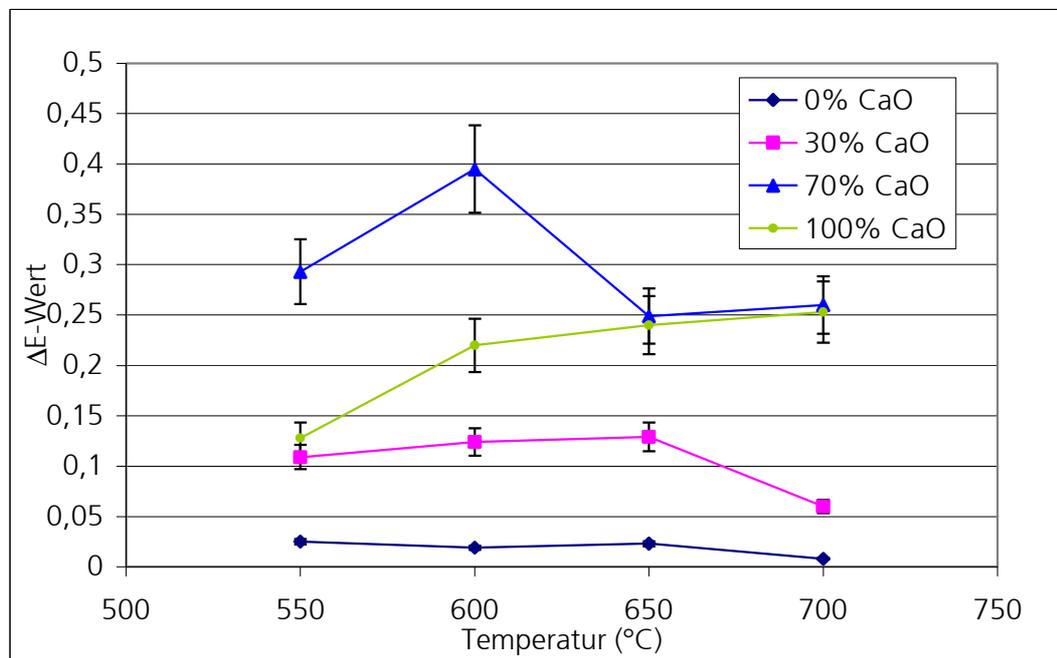


Abb. 5.13: Optimierung der Temperatur für das System CaO / SiO₂ (verschiedene molare Verhältnisse); Abhängigkeit der ΔE -Werte von Schichten nach Temperung bei verschiedenen Temperaturen; Korrosionsraten nach 1 Stunde Bewitterung mit Programm II

5.3.2 Optimierung der Konzentration

Ziel der Versuche war es, die maximale Konzentration von CaO einzufügen.

Tabelle 5.3 stellt die verschiedenen CaO Konzentration zusammen, die getestet wurden.

Tab. 5.3: Verschiedene CaO Konzentrationen, die in einem vorkondensierten SiO₂-Sol getestet wurden

Mol-% CaO	0	30	50	70	80	85	90	93	95	98	100
Mol-% SiO ₂	100	70	50	30	20	15	10	7	5	2	0

Wie aus Abb. 5.14 ersichtlich, wurde der höchste Korrosionsgrad für die Schicht hergestellt aus 90 % CaO und 10 % SiO₂ erhalten. Dieses Ergebnis gilt für 2 verschiedene Bewitterungen mit Schadgas (Programm II) und ohne Schadgas (Programm I) während 1 und 2 Stunden (siehe Tab. 5.4). Für jede CaO-Konzentration wurden 5 verschiedene Proben an 3 verschiedenen Stellen gemessen. Der Fehlerindikator ist für 15 ΔE -Wert Messungen angegeben.

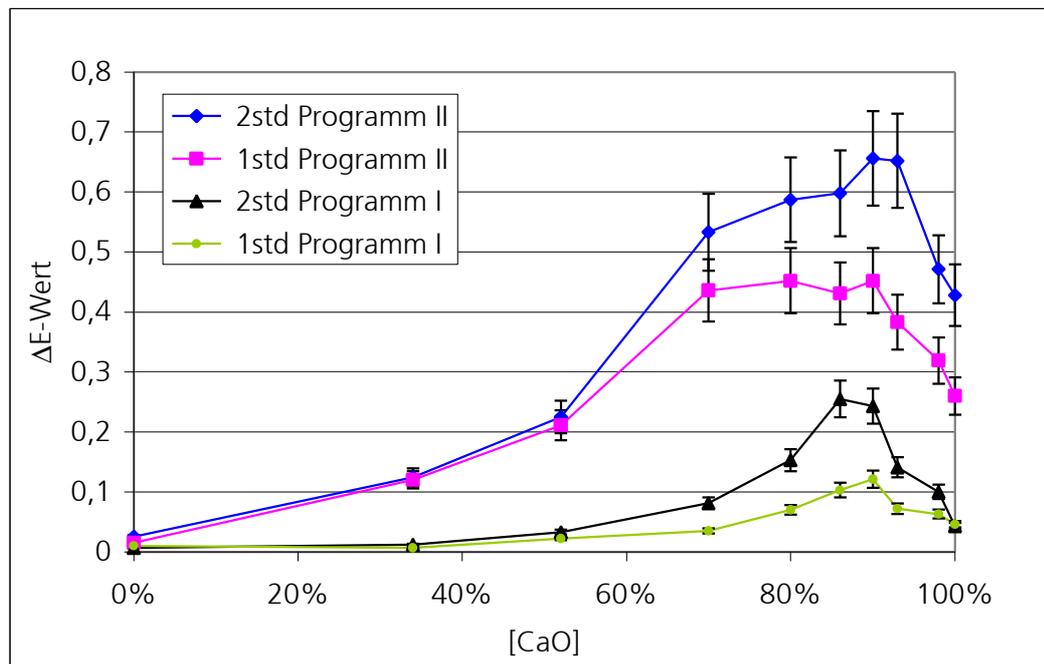


Abb. 5.14: Optimierung der CaO-Konzentration im System CaO / SiO₂; Abhängigkeit des ΔE -Wertes von der CaO Konzentration in der Lösung für verschiedene Bewitterungsprogramme (Temperatur beim Tempern: 600 °C).

Transparente und opake Schichten

Im System CaO-SiO₂ erhält man für 0 % CaO bis 50 % CaO eine transparente Schicht. Danach entsteht bis 100 % CaO eine opake Schicht (eine kristalline Phase).

Um Streuverluste bei der Messung der opaken Schicht auszuschließen, wäre es interessant mit einer transparenten Schicht bis 50 % CaO zu arbeiten. Ein Vergleich der Reaktivität mit dem klassischen Glassensor zeigt jedoch, dass die Empfindlichkeit der transparenten Schicht nicht ausreicht.

Der zweite Bereich von 50 % bis 100 % CaO in der Lösung zeigt eine interessante Möglichkeit den ΔE -Wert zu erhöhen. In diesem Bereich arbeiten wir mit einer kristallinen Phase.

Außerdem gibt es ein Synergie-Phänomen zwischen dem SiO₂-Sol, dem Calcium-Nitrat und dem Objektträger, das in Kapitel 6 beschrieben wird.

Bisher wurden die einzelnen Entwicklungsschritte des neuen Sensors beschrieben: Eine Schicht, hergestellt aus 90 % CaO - 10 % SiO₂ in Aceton als Lösungsmittel und einer Temperung von 5 Minuten bei 600 °C erwies sich als besonders geeignet.

Dieser optimale Sensor wurde durch verschiedene Analysemethoden charakterisiert. Die Zusammensetzung, die Struktur und der Alterungsmechanismus werden in Kapitel 6 beschrieben. Eine genaue Anleitung zur Herstellung des neuen Sensors ist im Anhang wiedergegeben.

5.4 Bewitterung

5.4.1 Künstliche Bewitterung

Zu Beginn der Schadenssimulation stand die Frage, welche Faktoren möglicherweise auf den Korrosionsmechanismus Einfluss nehmen können. Zur Beantwortung dieser Frage wurden die bekannten Untersuchungen am klassischen Glassensor herangezogen.

Die äußeren Parameter sind die Temperatur, die Feuchte, das Schadgas und biologischer Befall. In ersten Versuchen zum Bewitterungsexperiment wurden die Abhängigkeiten von Feuchtigkeit und Schadgas untersucht. Anschließend folgten erste Freilandbewitterungen. Diese Versuche stellen eine komplexe aber zugleich reale Situation für die Bewitterung dar.

Der Vorteil von künstlicher Bewitterung ist die Kontrolle und Steuerung von Temperatur, Feuchtigkeit sowie Art und Konzentration der Schadgase. Als Schadgas wurde SO₂ in der vorliegenden

Arbeit gewählt. Die Bewitterung im Klimaschrank ermöglicht in einer Art Zeitraffer eine Schädigung der Proben in kurzer Zeit.

Die Bewitterungsversuche wurden in einem kommerziellen Klimaprüfschrank mit Schadgasdosierungseinrichtung durchgeführt (Fa. Weiss Umwelttechnik GmbH, Typ SB 11 / 300 mit Begasungseinrichtung BSB II / 300 / 40). Damit ist es möglich, die Parameter Temperatur (10 °C bis 45 °C), relative Feuchte (15 % – 98 %) und zudosierte SO₂-Konzentration (0,5 ppm – 20 ppm) unabhängig voneinander einzustellen. Zwei Programme wurden in dieser Arbeit benutzt, eines ohne und eines mit Zugabe von SO₂ (Tab. 5.4).

Tab. 5.4: Bewitterungsprogramme mit und ohne Schadgas

Programm	Programm I	Programm II
Temperatur	40 °C	40 °C
Relative Feuchtigkeit	98 % r.F.	98 % r.F.
Schadgas	-	5 ppm SO ₂

Die Proben wurden den beschriebenen Bedingungen für 1 bzw. 2 Stunden ausgesetzt.

Die Proben wurden im Klimaschrank parallel zur Strömungsrichtung aufgestellt, so dass Vorder- und Rückseite der Proben gleichermaßen umströmt werden.

Bereits bei den Untersuchungen zu den klassischen Glassensoren wurde eine sehr gute Homogenität innerhalb des Prüfschranks festgestellt. Die Proben sind also unabhängig von ihrer lokalen Anordnung im Klimaschrank einem homogenen Schädigungspotential ausgesetzt, so dass bei Versuchen mit mehreren gleichzeitig bewitterten Proben eine identische Belastung der Proben vorausgesetzt werden kann.

Diese standardisierten Bewitterungsprogramme haben sich im ISC in verschiedenen Projekten bewährt. Die Korrosion der klassischen kaliumhaltigen Glassensoren wird dabei so stark beschleunigt, dass beispielsweise eine Exposition im Klimaschrank von zwei Tagen mit Programm II einer natürlichen Bewitterung von etwa zwei Monaten entspricht [FUC 91].

5.4.2 Natürliche Bewitterung

In Ergänzung zur Simulation der Umgebung im Klimaschrank sind Freiland-Expositionen überaus wichtig, um Proben unter realen Bedingungen zu testen. Die Bewitterungen im Klimaschrank

stellen modellhafte, stabile und konstante Klimasituationen dar. Im Museum hingegen variieren die Bedingungen abhängig von Tages- und Jahreszeit (Heizperioden), wenn keine ausreichende Klimaanlage vorhanden ist.

Das Einsatz- / Anwendungsgebiet des neuen Sensors zielte ersten Konzepten zufolge ausschließlich im Innenraum auf Kontrolle des Raum- und Vitrinenklimas ab. Da aber der klassische Glassensor auch im Außenbereich zum Einsatz kommt (allerdings unter modifizierten Expositionszeiten), wurde später ebenfalls eine Anwendung des neuen Sensors im Außenbereich in Betracht gezogen. Hauptaugenmerk lag jedoch weiterhin auf Innenexpositionen. Aus diesem Grund wurden 2 Expositionsplätze im Innenraum (Bronnbach ISC und Grünes Gewölbe, Dresden) und ein Untersuchungsort im Außenbereich (ISC, Bronnbach) gewählt.

Um statistische Schwankungen bei der Herstellung und Auswertung der Sensoren abzuschätzen, wurden mehrere Parallelproben ausgebracht.

Innenexposition

Die Sensoren – da beidseitig mit einer korrosionsfähigen Schicht ausgestattet – wurden aufrecht in dafür konstruierten Probenhaltern aufgestellt, um eine beidseitige Bewitterung zu ermöglichen.

Die Innenbewitterung in Bronnbach wurde in einem Büro durchgeführt. Die Proben wurden direkt neben einem Fenster (welches während der Exposition geschlossen blieb) und über einem Heizkörper platziert. Die Temperatur vor Ort variierte zwischen 18 und 22 °C. Die relative Feuchtigkeit lag zwischen 28 und 32 %. Die Proben im Innenbereich von Bronnbach wurden täglich gemessen. Abb. 5.15 zeigt ein Foto zur Aufstellung der Proben für die Innenbewitterung in Bronnbach.



Abb. 5.15: Exposition der Proben für die Innenbewitterung in Bronnbach (Büro)

In der Staatlichen Kunstsammlung Dresden, Grünes Gewölbe, wurden bereits umfangreiche Untersuchungen zur Umweltsituation ausgewählter Vitrinen durchgeführt [RES 00]. Mit Hilfe von Glassensoren konnte der Sanierungsprozess der Vitrinen über Monate überwacht werden.

Aufgrund der umfassenden Erkenntnisse zum Expositionsstandort der „Großmogul“-Vitrine im Grünen Gewölbe (Dresden) (Abb. 5.16) aus vorangegangenen Projektarbeiten und der Testphase eines neuen Filters in eben dieser Vitrine, bot sich eine ausgezeichnete Gelegenheit, den neuen Sensor zu testen und vergleichbare Ergebnisse der Glassensorstudien hinzuzuziehen. Der Filter hat die Aufgabe, die Essigsäurebelastung zu reduzieren.

Neben dem neuen Sensor, wurden der klassische Glassensor und Konzentrationsbestimmungen der Essigsäure zur Auswertung hinzugezogen.



Abb. 5.16: „Großmogul“-Vitrine im Grünen Gewölbe (Dresden)

Die erste Expositionsreihe wurde vom 07.02.02 bis 21.02.02. mit dem herkömmlichen Filter durchgeführt. Die zweite Reihe fand vom 21.02.02 bis 07.03.02 statt, nach dem Wechsel des Filters in der Vitrine.

Jede Serie bestand aus 3 Sensoren für die Vitrine des Großmoguls, sowie 5 Sensoren zur Untersuchung des Raumklimas. Die Sensoren wurden jeweils direkt nebeneinander platziert. Tempera-

tur und Luftfeuchtigkeit wurden mit einem Thermohydrographen registriert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.5 zusammengefasst.

Tab. 5.5: Temperatur und Feuchtedaten für die Innenexpositionen im Grünen Gewölbe in Dresden.

Expositionszeit	07.02.2002 – 21.02.2002 alter Filter	21.02.2002 – 07.03.2002 neuer Filter
Temperatur	22 °C – 26 °C	22 °C – 26 °C
Feuchte	52 % r.F. – 57 % r.F.	52 % r.F. – 57 % r.F.

Das Institut für Holztechnologie Dresden (ihd) wurde beauftragt, in der Ausstellungsvitrine, in welcher der Hofstaat des Großmoguls ausgestellt ist, die Konzentration an Essigsäure in der Luft vor und nach Filterwechsel zu bestimmen. Mittels eines Luftprobenahmesystems wurde Probeluft durch ein mit Carbotrap gefülltes Adsorptionsröhrchen gesaugt. Die in der Vitrine vorhandene Essigsäure wurde dabei adsorbiert.

Die quantitative Analyse erfolgte gaschromatographisch nach vorheriger Thermodesorption mit Kryofokussierung bei -150 °C mit GC-MS. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.6 zusammengefasst [RIC 02].

Tab. 5.6: Essigsäurekonzentration in der „Großmogul“-Vitrine

Datum	14.02.2002 alter Filter		27.03.2002 neuer Filter	
Essigsäurekonzentration in Vitrine (3 Messungen: 8 h, 9 h, 10 h)	8 h: 14 µg/m ³ 9 h: 206 µg/m ³ 10 h: 38 µg/m ³	Mittelwert: 86 µg/m ³	8 h: 4 µg/m ³ 9 h: 46 µg/m ³ 10 h: 61 µg/m ³	Mittelwert: 37 µg/m ³
Essigsäurekonzentration Umgebungsluft Roter Raum	15 µg/m ³		8 µg/m ³	

Die Einzelwerte in der Vitrine schwanken sehr stark, was wahrscheinlich mit der fehlenden Durchmischung der Luft (Umwälzung war nicht in Betrieb) begründet werden kann.

Außenexposition

Die Sensoren wurden in geschützten Probehaltern aufgestellt, die eine gleichwertige Bewitterung der sensitiven Seiten des Sensors unter gleichzeitiger Vermeidung direkten Nässeinflusses durch Regen ermöglichten. Die Abb. 5.17 zeigt die genaue Aufstellung der Sensoren.



Abb. 5.17: Exposition der Sensoren im Bronnbach

Der Expositionszeitraum lag zwischen 15.03.2002 und 28.03.2002. Die Sensoren wurden jeden Tag gemessen, und die aktuelle Wetterlage notiert: die ersten 3 Tage der Expositionsperiode war es sonnig und trocken, danach windig und regnerisch.

Diese Expositionen im Innen- und Außenraum stellen einen wichtigen Schritt dar, um das künftige Einsatzgebiet des neuen Sensors zu definieren. Die Ergebnisse werden im Kapitel 6.3.2 beschrieben.

6 Ergebnisse und Diskussion

Der Ausgangspunkt für die Entwicklung dieses neuen Typs Glassensor (Rapid-Sensor) war die Beobachtung besonderer Korrosionseffekte von SiO_2 -Schichten auf Glas. Um die Korrosionsvorgänge zu verstärken, wurde die Möglichkeit untersucht, Calcium- und Kaliumionen in SiO_2 -Schichten einzufügen. Durch systematische Experimente mit dem Ziel einen empfindlichen Sensor durch Sol-Gel-Technik zu entwickeln, konnte ein optimales System aus CaO und SiO_2 gefunden werden. Die genaue Charakterisierung der korrosionsempfindlichen Schicht und der Alterungsmechanismus des neuen Sensors werden im Folgenden erläutert. Die Herstellung des Rapid-Sensors erfordert eine Kontrolle der Homogenität der Oberfläche des Sensors. Ein systematischer Vergleich mit dem klassischen Sensor ist zur Verdeutlichung der erzielten Korrosionsbeschleunigung genauso wichtig wie dessen Freilandbewitterung im Innen- und Außenraum Bereich an konkreten Objekten. Dieses Kapitel begleitet die Entwicklung des neuen Sensors von der Herstellung bis zum fertigen Produkt.

6.1 Das optimale CaO- SiO_2 -System: der Rapid-Sensor

Wie der Name des neuen Sensors schon erkennen lässt, ist seine höhere Korrosionsempfindlichkeit und damit die kürzere Bewitterungszeit das besondere Merkmal. Um grundlegende Fragen zur Zusammensetzung der korrosionsaktiven Schicht zu klären, wurden sowohl die Beschichtungs-Lösungen an sich als auch das Substrat analysiert. Durch Kenntnis dieser chemischen Zusammensetzungen werden erste Hinweise auf den Reaktionsmechanismus der reaktiven Schicht erhalten. Gleichzeitig ermöglicht die Analyse mit ICP-AES eine Kontrolle der korrekten Rezeptur des neuen Sensors.

Eine entscheidende Rolle scheint auch das Substrat einzunehmen, da sich die eingesetzten Objektträger nicht vollständig inert gegenüber dem Herstellungsprozess verhalten. Aus diesem Grund ist ebenfalls die genaue chemische Charakterisierung des Glassubstrates notwendig. Von eminenter Bedeutung ist die Beschreibung (chemisch und topologisch) der Schicht: vor und nach der Bewitterung. Sowohl die Zusammensetzung als auch die Oberflächenstruktur haben einen großen Einfluss auf die Reaktivität der entstandenen Schicht. Verschiedene Methoden wurden hier benutzt: die Lichtmikroskopie LM, REM / EDX, Röntgen-Diffraktometrie XRD, ICP-AES, SNMS, AFM, IR-Spektroskopie in Reflexion und die Raman-Spektroskopie.

6.1.1 Charakterisierung der Lösung

Es ist immer sehr wichtig für ein neues Produkt eine Qualitätskontrolle aufzustellen, deswegen ist die Charakterisierung der Lösung nötig. Mittels Atom-Emissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) (siehe 4.6) kann man eine effektive qualitative und quantitative Kontrolle erreichen.

Für die Herstellung der sensitiven Schicht wird eine $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Aceton mit einem kolloidalen SiO_2 -Sol gemischt. Die genaue Synthese wird im Anhang beschrieben. Die Charakterisierung der Lösung wurde mit Hilfe der ICP-AES Analyse durchgeführt.

Für die Analyse wurde die Konzentration der Lösung durch Verdünnung mit Wasser herabgesetzt. Tab. 6.1 gibt die bestimmten Konzentrationen von SiO_2 und Calciumionen in Form von CaO wieder. Mit 9,1 mol % SiO_2 und 90,9 mol % CaO bestätigt diese Analyse die durch die Synthese vorgegebene Zusammensetzung der Komponenten. Es wurden keine weiteren Elemente in der Lösung durch AES gefunden.

Tab. 6.1: SiO_2 und CaO Konzentration in der Lösung zur Herstellung der sensitiven Schicht, ermittelt durch ICP-AES

ICP-AES	SiO_2	CaO
g/l	14,3	133,5
Mol / l	0,24	2,4
In Mol-% auf 100 %	9,09	90,90

Von dieser Ausgangssituation kommend, sollte die Lösung auf einem inerten Substrat durch Temperaturbehandlung zu einer stark calciumoxidhaltigen Schicht führen – mit einem Anteil von calciumsilicathaltigen Verbindungen.

6.1.2 Charakterisierung der Schicht vor der Bewitterung

Um Aussagen zum Mechanismus machen zu können, muß der tatsächliche vorher- und nachher- Status der Schicht charakterisiert werden. Interessant ist vor allem die Änderung der chemischen Zusammensetzungen der Schicht, die durch Bewitterung induziert wird. Die

Reaktivität des Sensors hängt auch von der Morphologie der Schicht, der Schichtdicke und der Rauigkeit der Oberfläche ab.

6.1.2.1 Die Morphologie der sensitiven Schicht

Lichtmikroskopie

Die Lichtmikroskopie ist zur Untersuchung der Oberfläche der sensitiven Schicht sehr wichtig, da sie eine einfache und schnelle Übersicht der charakteristischen Merkmale liefert.

Die Oberfläche des Rapid-Sensors besteht aus einer Vielzahl kleiner, polygoner Kristalle, die homogen verteilt und mit einem deutlichen Abstand zueinander auf der Oberfläche angesiedelt sind. Die Größe der Grundfläche der Kristalle variiert, wobei die Seitenlänge der Kristalle auf die Form eines Quaders vereinfacht auf 5 bis 10 μm geschätzt wird (Abb. 6.1)

Der Einsatz von Polarisations- bzw. Interferenzfiltern konnte nicht zur Bestimmung der Kristalle genutzt werden, da diese sich nur sehr wenig von der Oberfläche abheben.

Die Kristalldichte beträgt rund 8-10 Kristalle auf 400 μm^2 Fläche.

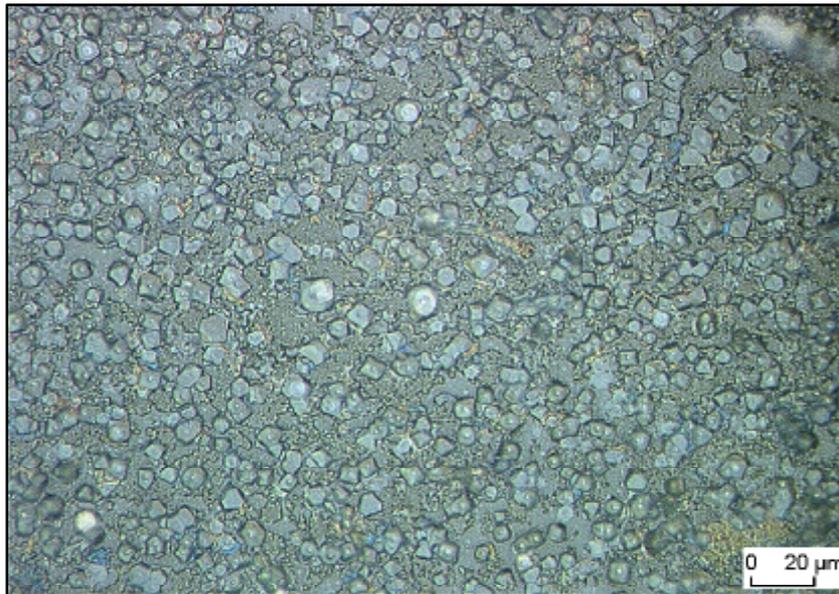


Abb. 6.1: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Rapid-Sensors (Durchlicht)

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Mit dem REM lässt sich eine Vergrößerung der Probe erreichen, die eine detaillierte Charakterisierung der vorliegenden Schicht ermöglicht. Bei einer 2000-fachen Vergrößerung wie im Bild 6.2, lässt sich sogar die Oberfläche der einzelnen Kristalle untersuchen. Bild 6.3 zeigt die perspektivische Aufnahme des Bruchs einer Schicht, hergestellt aus einer 90 % CaO-10 % SiO₂-Lösung nach Temperaturbehandlung. Das Glassubstrat (unten im Bild 6.3) zeigt das typische Bruchmuster für den Werkstoff Glas.

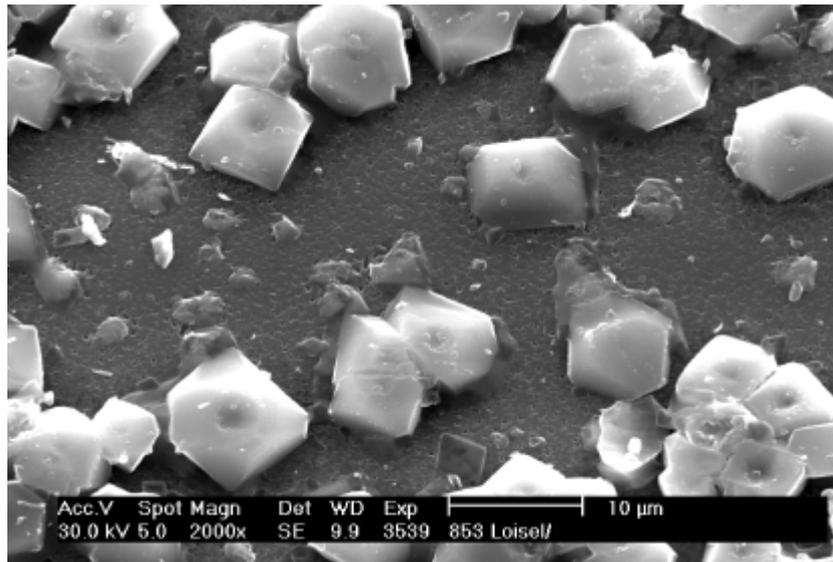


Abb. 6.2: REM Aufnahme der Oberfläche des Rapid-Sensors

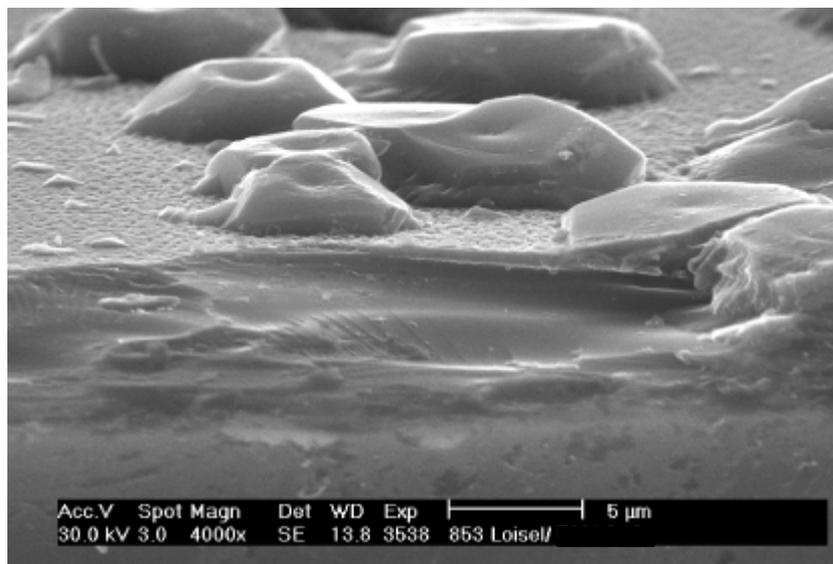


Abb. 6.3: REM Aufnahme der Oberfläche des Rapid-Sensors; die Probe wurde leicht gekippt

Dicht auf der Grenzfläche des Grundglases, findet man eine sehr dünne Schicht, die keine geschlossene Oberfläche aufweist. Die Dicke beträgt 0,5-1 μm. Kleine Löcher sind in der Oberflächenschicht deutlich erkennbar. Daneben liegen die bereits im optischen Mikroskop beobachteten Kristalle, die 2-3 μm aus der Schicht hinausragen. Interessant ist die Beschreibung der Kristallformen: Am häufigsten tritt eine hexagonale Kristallform auf. Die Abbildung 6.4 zeigt eine REM Aufnahme von der Oberfläche, wobei man die verschiedenen Wachstumsstufen erkennen kann.

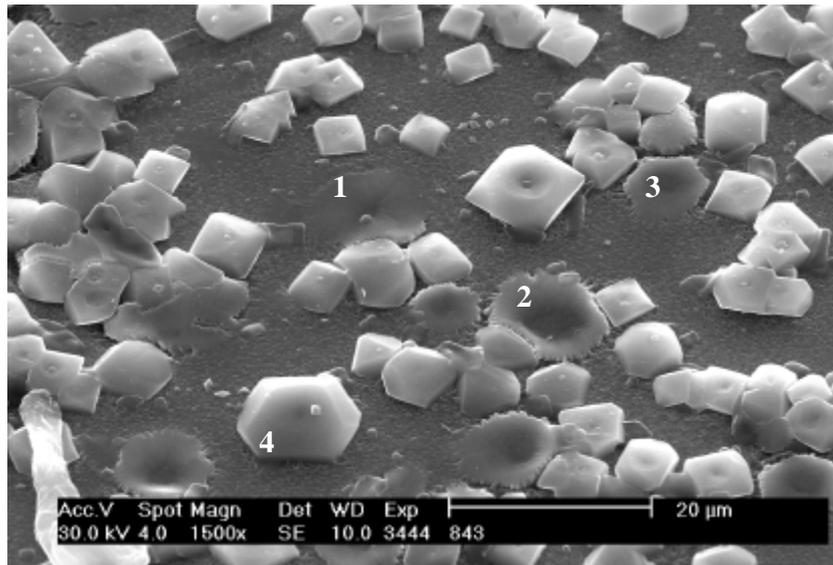


Abb. 6.4: REM Aufnahme der Oberfläche des Rapid-Sensors; verschiedene Wachstumsstufen

In Bild 6.4 kann man 4 verschiedene Wachstumsstufen bestimmen. Das Kristallwachstum fängt in einem Zentralpunkt an (1. Stufe). Dann wächst die Kristallphase am Rand dieses Zentralpunktes (2. Stufe). In der dritten Stufe kann man die Struktur bereits erkennen. Das Loch in der Mitte der Kristalle bedeutet, dass das Wachstum noch nicht ganz abgeschlossen ist (4. Stufe).

AFM Analyse

Die AFM Analyse zeigt die 3D-Morphologie und die Rauigkeit der Kristallphase (Abb. 6.5). Die Kristalle sind von 2 bis 3 μm hoch, von 3 bis 10 μm breit und 3 bis 10 μm lang. Die hexagonale Struktur kommt am häufigsten vor. Eine genauere Erklärung der Kristallstruktur kann zu diesem Zeitpunkt noch nicht gegeben werden.

Die Besonderheit der Kristalle, die Vertiefung in der Mitte, ist auch mit AFM deutlich sichtbar. Dieses Phänomen tritt bereits bei kleinen Kristallen auf und begleitet diese während des Wachstums.

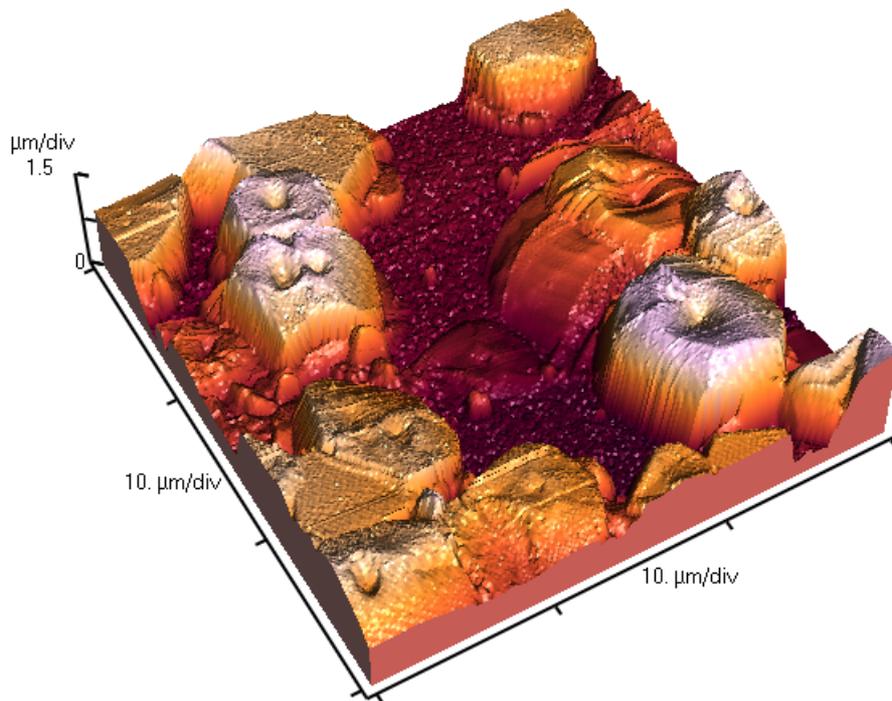


Abb. 6.5: AFM Analyse der Oberfläche des Rapid-Sensors

Um die Kristallphase näher zu bestimmen, war es nötig, einen Blick auf die Literatur zu werfen. In Gmelins Handbuch sind die synthetischen Silicate zusammengefaßt [GME 57]. Das Zustandsdiagramm CaO-SiO_2 für eine Temperatur von 600 °C zeigt verschiedene mögliche Silicate für eine Konzentration zwischen 0 und 100 % CaO . Man findet 3 verschiedene Verbindungen für den Temperaturbereich um 600 °C : $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Calciummetasilicat, $2\text{ CaO}\cdot\text{SiO}_2$ Calciumorthosilicat und $3\text{ CaO}\cdot 2\text{ SiO}_2$.

- $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ tritt in trikliner Form ($\beta\text{-CaO}\cdot\text{SiO}_2$) als Wollastonit auf.
- $2\text{ CaO}\cdot\text{SiO}_2$ tritt in 2 möglichen polymorphen Modifikationen auf: die $\beta\text{-}2\text{ CaO}\cdot\text{SiO}_2$ metastabile monokline prismatische Phase und die $\gamma\text{-}2\text{ CaO}\cdot\text{SiO}_2$ rhomboedrisch prismatische Phase.
- $3\text{ CaO}\cdot 2\text{ SiO}_2$ tritt in $\beta\text{-}3\text{ CaO}\cdot 2\text{ SiO}_2$ Modifikation auf. $\beta\text{-}3\text{ CaO}\cdot 2\text{ SiO}_2$ kommt als kleine nadel- und lattenförmige Kristalle vor.

Allein anhand der Morphologie der sensitiven Schicht kann man die Kristallphase nicht genauer bestimmen, weil die Kristalle nicht idiomorph ausgebildet sind. Deshalb muß die chemische Zusammensetzung geklärt werden.

6.1.2.2 Die chemische Zusammensetzung der Schicht

EDX Analyse

Die Oberfläche der Rapid-Sensoren besteht aus einer dünnen Schicht (0,5-1 µm) und einer Kristallphase. Die EDX Analyse von drei entsprechenden Stellen sind in Tabelle 6.2 und 6.3 zusammengefaßt.

Tab. 6.2: EDX Analyse der Oberfläche des Rapid-Sensors: dünne Schicht

Oxide	At-%
Na ₂ O	10
MgO	7
Al ₂ O ₃	2
SiO ₂	74
K ₂ O	1
CaO	6
Total	100

Der Vergleich zwischen Objektträger ohne Beschichtung und Objektträger mit dünner Schicht zeigt keine großen Unterschiede. Mit der EDX Analyse kann man die dünne Schicht nicht genau analysieren. Die Röntgenstrahlung dringt tiefer in den Objektträger ein, so dass man in erster Linie die Zusammensetzung des Objektträgers erfaßt.

Für die Analyse der Kristalle bekommt man, wegen der genügenden Dicke der Kristalle (2-3 µm) die gewünschte Information über die Zusammensetzung.

Für die Kristallphasen findet man zwei verschiedene Zusammensetzungen.

Tab. 6.3: EDX Analyse der Oberfläche des Rapid-Sensors: Kristalle

Oxide At-%	Zusammensetzung 1	Zusammensetzung 2
Na ₂ O	2	1
MgO	1	2
SiO ₂	48	29
CaO	49	68
Total	100	100

Wie erwartet, werden die Hauptkomponenten Ca und Si gefunden, sowie kleine Mengen von Na, K und Mg. Da die Lösung zur Herstellung der Schicht kein Natrium und Magnesium enthält, können diese Elemente nur von Objektträger kommen. Wir beobachten demnach hier eine Diffusion von Kationen aus dem Substrat in die Schicht. Die Zusammensetzung 1 in Tab. 6.3 entspricht dem CaO / SiO₂-Verhältnis der Kristalle ~ 1. Diese Ergebnisse sprechen für die Bildung von Calciummetasilicat. Die Zusammensetzung 2 entspricht dem CaO/SiO₂-Verhältnis der Kristalle ~ 2. Diese Ergebnisse sprechen für die Bildung von Calciumorthosilicat. Die Anwesenheit von Natrium und Magnesium ist noch zu klären.

ICP-AES

Die Methode der ICP-AES liefert ebenfalls Erkenntnisse zur qualitativen Zusammensetzung der sensitiven Schicht, zumindest für die in Wasser löslichen Komponenten. Quantitative Aussagen zum chemischen Aufbau sind begrenzt, da durch den Prozeß der Auflösung in Wasser die Löslichkeit der vorhandenen Verbindungen großen Einfluß auf das Ergebnis hat. Prinzipiell wurde die für die ICP-AES-Methode notwendige Lösung durch 24 h Einwirkung von 20 ml destilliertem Wasser auf 8 beidseitig beschichtete Objektträger hergestellt. Die entstandene Lösung wurde danach analysiert. Tab. 6.4 gibt einen Überblick über die gefundenen Elemente und die dazugehörigen Konzentrationen. Deutlich erkennbar ist der hohe Calciumgehalt: 249 g/l berechnet als CaO. Dieser Wert deutet auf eine hohe Löslichkeit der untersuchten Verbindungen hin. Außerdem findet sich viel (66 g/l) SiO₂ in der untersuchten Lösung wieder.

Im Handbook of Chemistry and Physics wird die Löslichkeit von verschiedenen „CaSiO“ Komponenten beschrieben. Die einzige lösliche Verbindung ist das farblose Metasilicat (α) Pseudowollastonite CaSiO₃ mit einer Löslichkeit von 0.0095 g für 100 ml Wasser. Das Metasilicat (β) Wollastonite CaSiO₃, das Di-orthosilicat Ca₂SiO₄ und das (tri-)silicat Ca₃SiO₅ lassen sich nicht in Wasser lösen.

Tab. 6.4: ICP-AES Analyse einer wässrigen Lösung, in der Rapid-Sensoren ausgelaugt wurden (Angaben in g/l)

Oxide	Objektträger	Rapid-Sensor
Na ₂ O	0,6	96,7
MgO	0,12	0,88
K ₂ O	0,1	2,29
CaO	0,25	249
SrO	0,01	0,22
BaO	0,01	0,04
SiO ₂	0,1	66

Neben diesen Hauptelementen der Schicht (siehe EDX Analyse Tab. 6.2) konnte eine erhöhte Konzentration an Natrium beobachtet werden. Dieses sehr mobile Ion (Na⁺) diffundiert – beschleunigt durch den Herstellungsprozeß der sensitiven Schicht – bei erhöhter Temperatur (600 °C) – zusammen mit anderen Komponenten (Mg, K, Sr) aus dem Substrat in die Schicht und bildet dort leichtlösliche Verbindungen. Tabelle 6.4 enthält ebenfalls die entsprechende Analyse der unbeschichteten Objektträger als Referenz. In der Lösung, hergestellt durch 24 h Einwirkung von Wasser auf die reinen Objektträger, finden sich die Elemente wieder, die zusätzlich zu Ca und Si in die sensitive Schicht eingewandert sind. Allerdings wird sichtbar, dass der Objektträger eine deutlich geringere Löslichkeit aufweist, da die genannten Elemente in sehr viel kleinerer Konzentration auftreten.

Eine weitere Bestätigung dieser Beobachtung der diffundierten Spezies konnte durch eine Untersuchung der Schicht mit SNMS erbracht werden.

SNMS

Die Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (SNMS) bietet die Möglichkeit, Tiefenprofile der Rapid-Sensoren zu erhalten. Ein Vorteil der SNMS Analyse ist, dass auch raue Schichten analysiert werden können.

Die Abbildung 6.6 zeigt das Tiefenprofil eines Rapid-Sensors vor der Bewitterung. Eine Vergrößerung für kleine Intensitäten wird in Abbildung 6.7 vorgestellt.

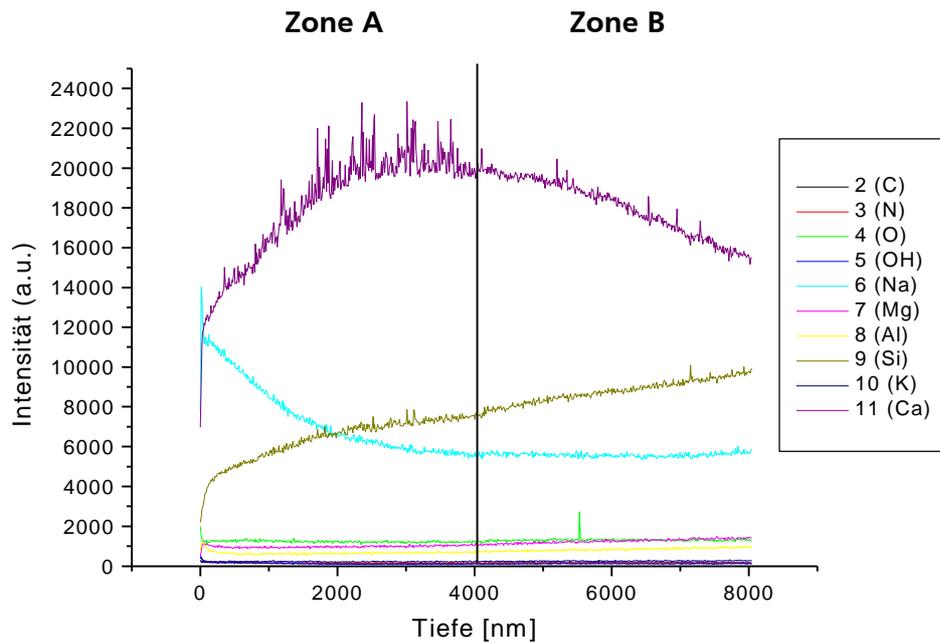


Abb. 6.6: SNMS Analyse eines Rapid-Sensors vor der Bewitterung (Bereich für höhere Intensität)

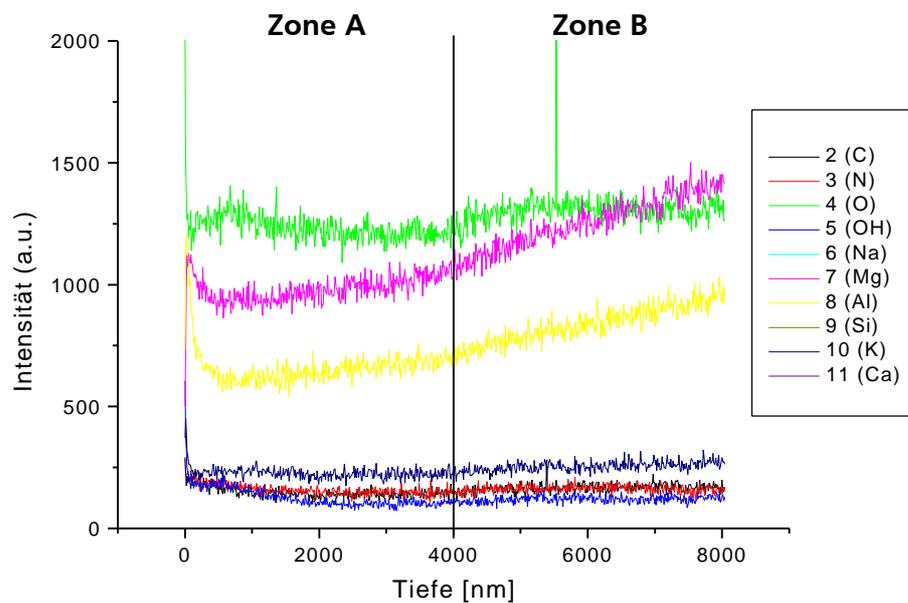


Abb. 6.7: SNMS Analyse eines Rapid-Sensors vor der Bewitterung (Bereich für niedrige Intensität)

Die Abbildung 6.6 zeigt zwei unterschiedliche Zonen: die erste (A) von der Oberfläche bis zu 4 μm Tiefe und die zweite (B) von 4 μm bis zu 8 μm Tiefe. Die erste Region charakterisiert die Kristallphase mit Kristallen von 3-4 μm Höhe und die dünne Schicht (0,5-1 μm), die direkt auf dem Substrat aufliegt. Die Messungen werden hier durch die Rauigkeit der Kristalle gestört. Der zweite Bereich entspricht dem modifizierten Objektträger mit hoher Ca Konzentration (4-

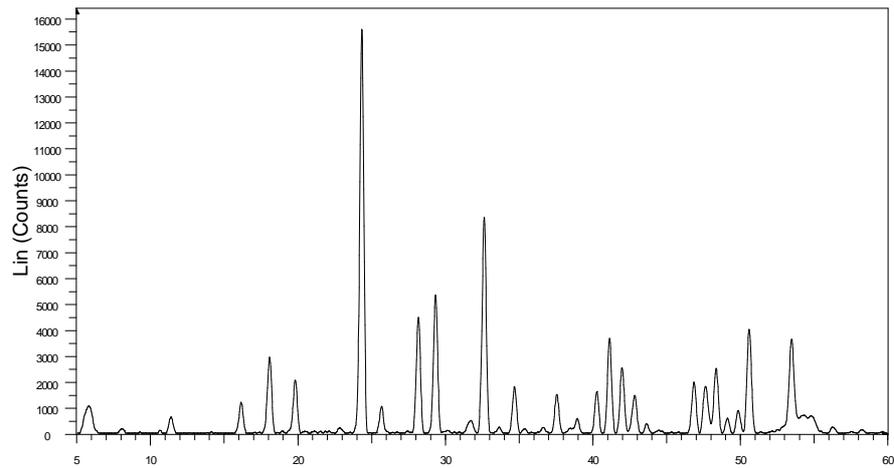
5 μm). Dieses Ergebnis zeigt die Interaktion zwischen Objektträger und Schicht. Der Objektträger spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung der Schicht: der Objektträger verschmilzt mit der Schicht und führt zur Bildung von Kristallen.

Die Abbildungen 6.6 und 6.7 zeigen die Tiefenprofile verschiedener Elemente (Ca, Na, K, Mg, Si, Al sind dabei die wichtigsten). Das Diffusionsphänomen der Kationen (Na, K, Mg, Al) aus dem Substrat in die Schicht wird deutlich, wobei Na^+ als das mobilste Ion sogar in der Kristallphase gefunden wird. Ähnliche Diffusionsphänomene für Na^+ sind in der Literatur beschrieben [FRI 67].

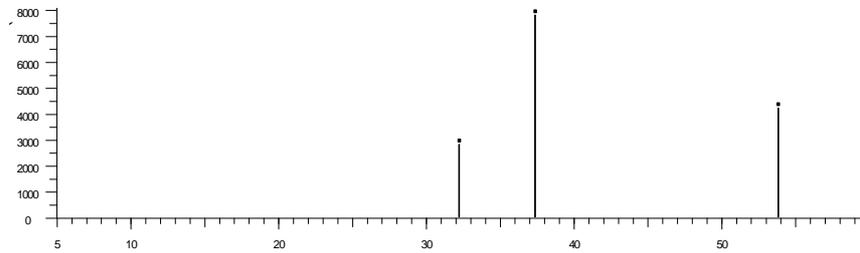
Röntgen – Diffraktometrie XRD

Die XRD Methode ermöglicht die Erfassung und Untersuchung kristalliner Substanzen. Die auf der Schicht befindlichen Kristalle sollten sich – bei ausreichender Menge und Größe – also durch Röntgendiffraktometrie analysieren und durch Vergleich der erhaltenen Reflexe mit vorhandenen Datenbanken zuordnen lassen. Abbildung 6.8 zeigt das Ergebnis einer Analyse einer sensitiven Schicht, hergestellt aus der 90 % CaO-10 % SiO_2 -Lösung.

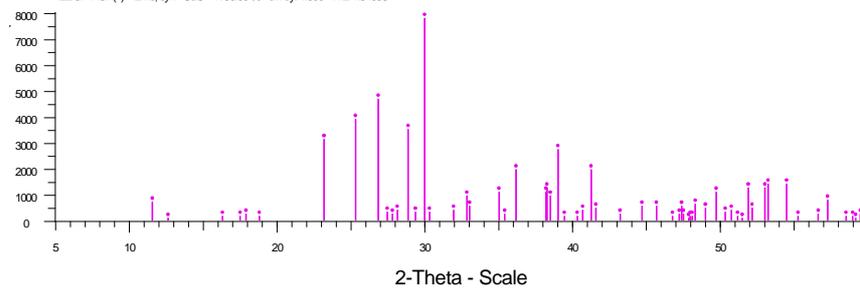
Um ausschließen zu können, dass das gezeigte Diffraktogramm auch Informationen aus dem Objektträger enthält, wurde ein zweites aufgenommen. Dabei wurde nur die Schicht untersucht, die zuvor vom Substrat mechanisch entfernt wurde. Die Diffraktogramm beider Experimente liefern das gleiche Ergebnis. Man erkennt deutlich, dass die Schicht kristalline Anteile besitzt. Diskrete Reflexe, verursacht durch die konstruktive Wechselwirkung zwischen der Strahlung und den Atomabständen, bestätigen das Vorhandensein von Kristallen. Die Hauptkomponente des Phasengemisches ist anhand der in den Datenbanken gespeicherten Strukturdaten nicht eindeutig zu identifizieren. Abbildung 6.8 zeigt den Vergleich des Diffraktogramms der Schicht mit Diffraktogrammen verschiedener, denkbarer Strukturen: CaO, CaSiO_3 , Ca_2SiO_4 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_8\text{Si}_5\text{O}_{18}$, und $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Zwar lassen sich mehrere Reflexe dieser Referenzdiffraktogramme wiederfinden, jedoch lässt sich der Hauptreflex bei $24,6^\circ$ keiner bekannten Verbindung zuordnen. Eine Mischung von verschiedenen Kristallphasen ist der Grund für die Komplexität des Diffraktogramms.



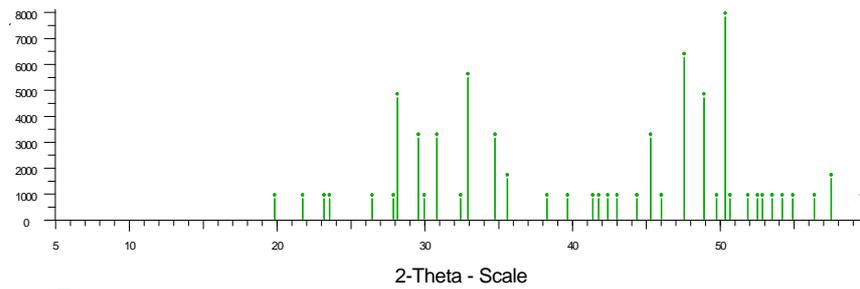
Loel Rapid-Sensor 14.05.03 - File: m_900.RAW - Type: 2Th alone - Start: 5.000 ° - End: 60.000 ° - Step: 0.020 ° - Step time: 30.0 s - Temp.: Room - Time Started: 3 s - 2-Theta: 5/



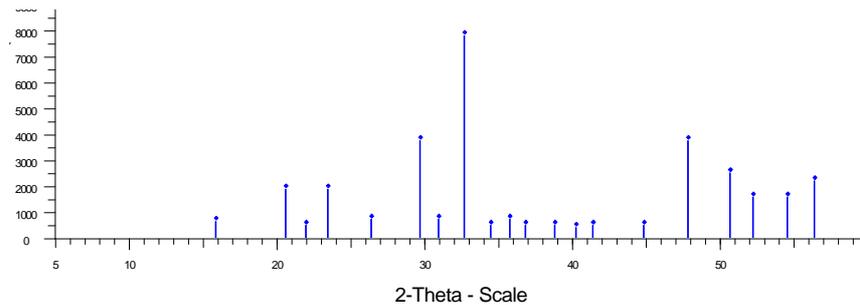
37-1497 (*) - Lime, syn - CaO - Y: 50.00 % - dx by: 1.000 - WL: 1.54056



43-1460 (*) - Wollastonite-2M - CaSiO3 - Y: 50.00 % - dx by: 1.000 - WL: 1.54056



03-1105 (D) - Rankinite - Ca3Si2O7·3CaO·2SiO2 - Y: 50.00 % - dx by: 1.000 - WL: 1.54056



01-1029 (D) - Calcium Silicate - Ca2SiO4 - Y: 50.00 % - dx by: 1.000 - WL: 1.54056

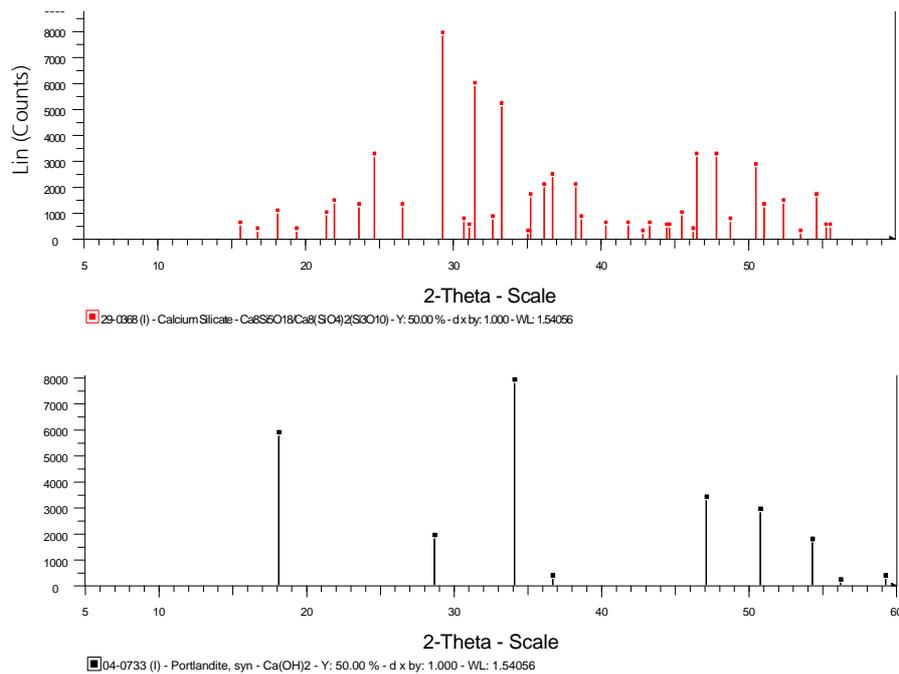


Abb. 6.8: Röntgendiffraktogramm eines Rapid-Sensors im Vergleich mit verschiedenen Strukturen (JCPDS Datenbank)

FT-IR: IRRS

Die FT-IR-Spektroskopie gestattet die qualitative Verfolgung von korrosiven Prozessen. Das IR-Spektrum des unbewitterten Rapid-Sensors ist in Abbildung 6.9 dargestellt. Die Vielzahl der Banden macht eine Analyse des Spektrums schwierig. Die Schicht besteht hauptsächlich aus CaO und SiO₂, weshalb verschiedene Schwingungen von Si-O⁻, Si-OH, Si-O-Si Bindungen erhalten werden.

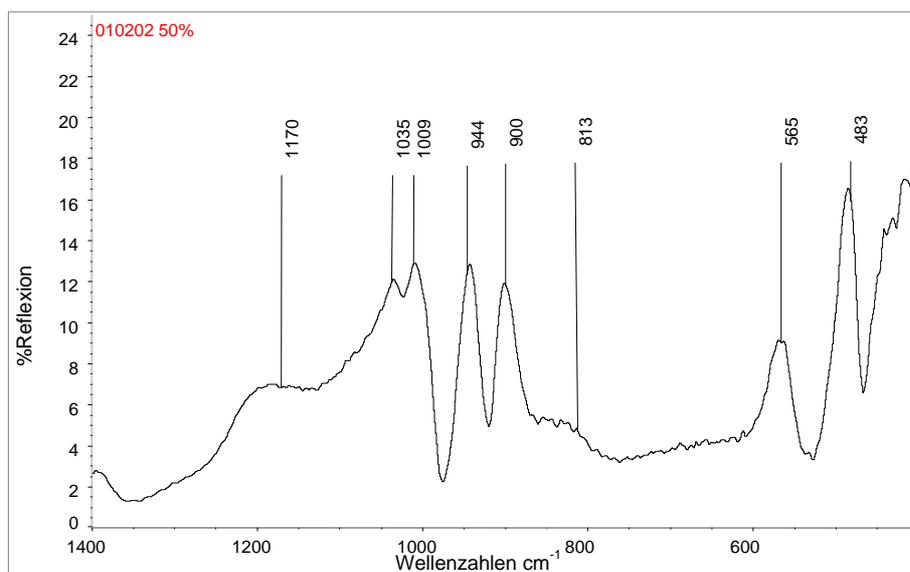


Abb. 6.9: IR-Spektrum (in Reflexion) der Rapid-Sensor Oberfläche

Zur Charakterisierung der Banden wird hier folgende Zuordnung getroffen (siehe 4.3.2):

1170 cm^{-1} : Brückensauerstoff, antisymmetrische Schwingung

1035 cm^{-1} : Si-O-Si-Valenzschwingung

1009 cm^{-1} : Si-O-H-Deformationsschwingung

944 cm^{-1} : Si-O⁻-Deformationsschwingung von endständigen O's

900 cm^{-1} : Si-O-H-Deformationsschwingung

813 cm^{-1} : NO₃⁻-Schwingung

565 cm^{-1} : Siloxane [H(O)Si]₂-O Skelettschwingung

483 cm^{-1} : Si-O-Si-Deformationsschwingung

Die Bande bei 944 cm^{-1} zeigt eine hohe Intensität, was bedeutet, dass eine Kristallphase mit Si-O⁻M (M= Kation: Ca²⁺, Mg⁺, Na⁺) Bindung vorhanden ist. Die Bande bei 1009 cm^{-1} demonstriert die starke Anwesenheit von Si-OH Bindungen.

Die Bande bei 813 cm^{-1} ist ein Nachweis für NO₃⁻. Dies verdeutlicht, dass Ca(NO₃)₂ als Ausgangskomponente bei der Herstellung der Schicht nicht vollständig umgesetzt wurde.

Raman

Die Raman-Spektroskopie ermöglicht Aussagen über die Schichtstruktur.

Das Raman Spektrum (Abb. 6.10) ist relativ komplex. Im Bereich von 1073 cm^{-1} beobachten wir nicht nur eine Bande sondern mehrere eng aneinander liegende Signale. Es ist anzunehmen, dass diese Banden verschiedenen Disilicaten (Si₂O₅) zuzuordnen sind, die im Bereich 1100-1050 cm^{-1} Signale hervorrufen. Die Banden bei 582 cm^{-1} , 476 cm^{-1} , 362 cm^{-1} und 297 cm^{-1} korrespondieren mit einer SiO₂-Schwingung. Dies bestätigt die Annahme, dass die Schicht Calciummetasilicat und Calciumorthosilicat enthält. Reste von nicht umgesetztem Calciumnitrat werden durch die Nitrat-Schwingung bei 1060 cm^{-1} (sehr schwach) und 860 cm^{-1} angezeigt.

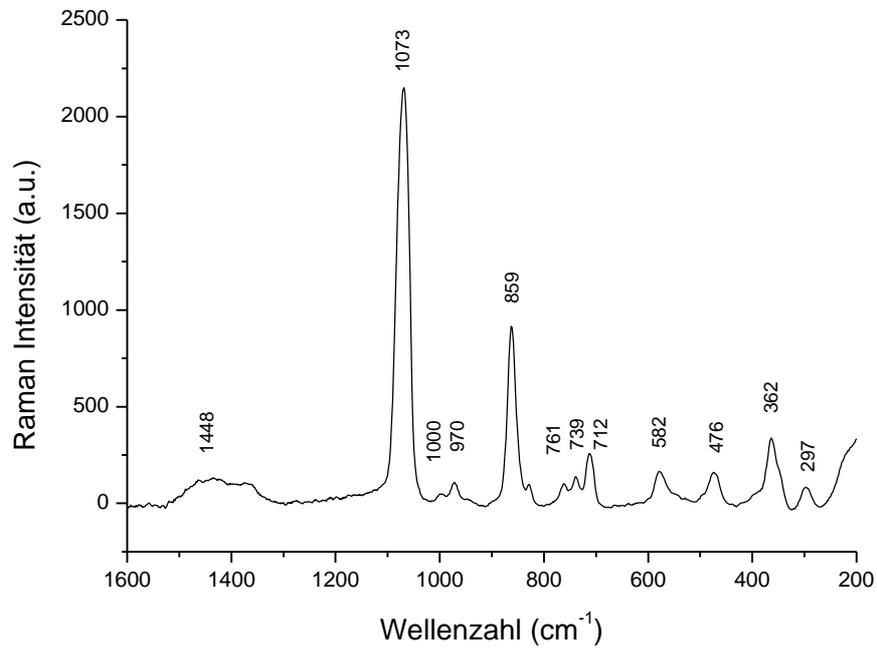


Abb. 6.10: Raman-Spektrum der kristallinen Phase des Rapid-Sensors

Mit Hilfe der EDX Analyse, der ICP-AES und des SNMS-Tiefenprofils wurden die Elemente bestimmt, aus der die kristalline Phase des Rapid-Sensors besteht: Si, O und Ca sind die Hauptelemente der Schicht. Mittels Röntgendiffraktometrie, IR- und Raman-Spektroskopie lassen sich Informationen über die Struktur erhalten: die Kristallphase besteht aus einer Mischung von Calciumoxid und verschiedenen Calciumsilicaten.

6.1.3 Charakterisierung der Schicht nach der Bewitterung

Die Charakterisierung der Schicht nach der Bewitterung ermöglicht unter anderem die Identifizierung der Korrosionsprodukte. Die REM / EDX Analyse, die IR-Spektroskopie in Reflexion sowie Raman-Spektroskopie sind die verschiedenen Methoden, die zur Untersuchung der Korrosionsprodukte eingesetzt werden.

Zur Bewitterung unter kontrollierten Bedingungen wurden mehrere Klimaschränke eingesetzt. Zum einen konnten die Temperatur und die relative Feuchte unabhängig voneinander variiert werden, zum anderen wurde ein Klimaschrank benutzt, der mit einer Schadgaseinrichtung ausgestattet war. Mit diesem konnte zusätzlich zu Temperatur und relativer Feuchte der SO_2 -Gehalt als konstanter Wert eingestellt werden (siehe 5.4.1).

Ein erster Teil beschreibt die Ergebnisse der Feuchte- und Temperatur-Bewitterung und der zweite Teil präsentiert die Ergebnisse mit Feuchte-Temperatur-Schadgas-Bewitterung.

6.1.3.1 Korrosionsprodukte nach Bewitterung bei konstanter Feuchte und Temperatur

In diesem Kapitel wird der Sensor nach 2 Stunden Bewitterung bei einer relativen Feuchte 98 % r.F. und bei einer Temperatur 40 °C (Programm I) beschrieben. Nach der Bewitterung wurde die Oberfläche des Rapid-Sensors analysiert.

Mit der Lichtmikroskopie (LM) bekommt man einen ersten Eindruck der optischen Veränderung der Schicht. Die Abbildungen 6.11 und 6.12 zeigen die Rapid-Sensoroberfläche vor und nach Bewitterung. Die Abbildung 6.11 zeigt vor Bewitterung eine homogene Verteilung der Kristallphase. Die amorphe dünne Schicht ist sichtbar zwischen die Kristalle. Diese zwei Besonderheiten der Oberfläche wurden bereits beschrieben. Betont sei hier nochmals, dass die Oberfläche zwar rau, aber dennoch homogen ist.

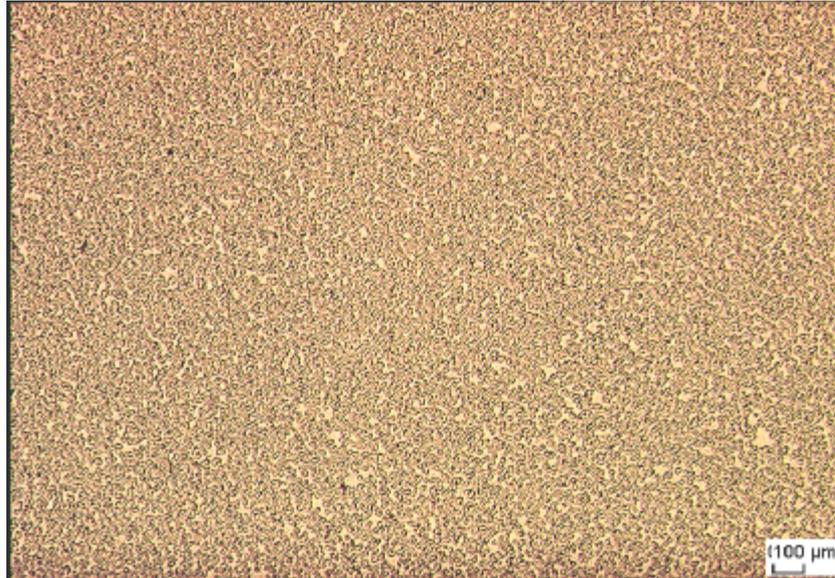


Abb. 6.11: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Rapid-Sensors vor Bewitterung (Durchlicht)

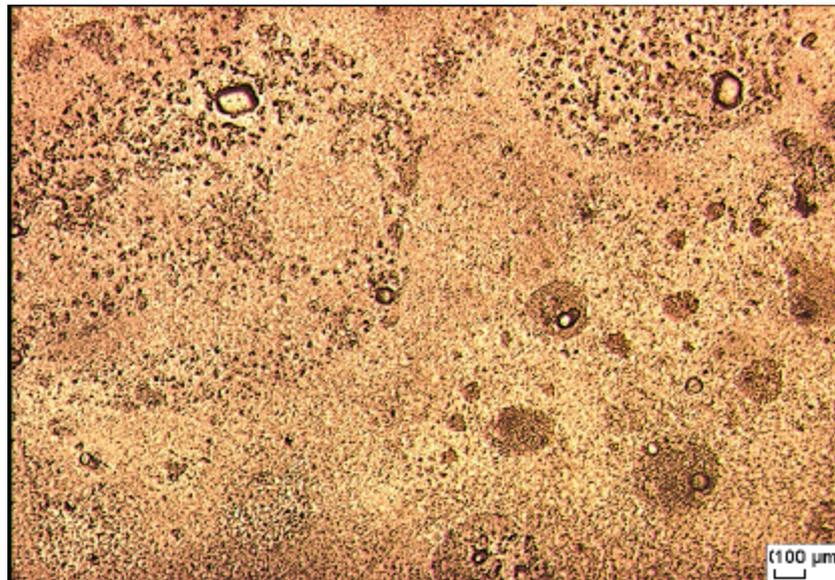


Abb. 6.12: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm I (Durchlicht)

Nach Bewitterung ist die Oberfläche nicht homogen (Abb. 6.12). Die Korrosionsprodukte erscheinen wie Inseln. Diese Korrosionsflecken wachsen unregelmäßig, wie auch bei der Bewitterung von klassischen Glassensoren beobachtet wurde. Um eine Korrosionsrate für den Sensor zu ermitteln, sollte deshalb bei IR-Transmissionsmessungen über eine Fläche von 1 cm x 1 cm integriert werden, was dann einen repräsentativen Mittelwert anzeigt.

Ein Vergleich der REM Aufnahmen vor (Abb. 6.13) und nach (Abb. 6.14) der Bewitterung des Rapid-Sensors verdeutlicht die Zersetzung der Oberflächenschicht durch korrosiven Abbau.

Vor Bewitterung erkennt man sehr gut die kristalline Phase in der Schicht. Definierte Kristalle heben sich wie Inseln vom Untergrund ab. Die amorphe Schicht ist ebenfalls zu sehen. Nach Bewitterung ist der Rapid-Sensor mit einer Korrosionskruste bedeckt. Es sind kaum einzelne Kristalle erkennbar, sondern flächendeckend Kristallkorrosionsprodukte. Die amorphe Schicht ist überdeckt.

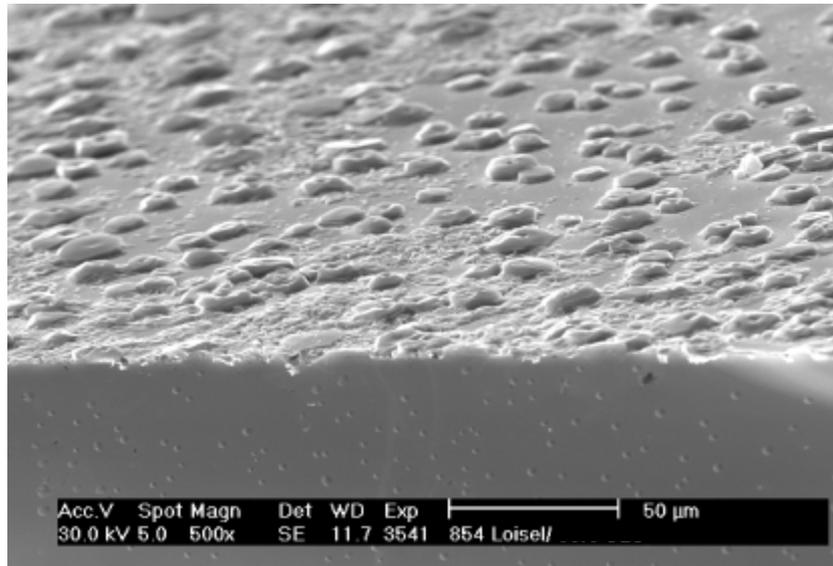


Abb. 6.13: REM Aufnahme der Oberfläche (leicht gekippt) des Rapid-Sensors vor Bewitterung

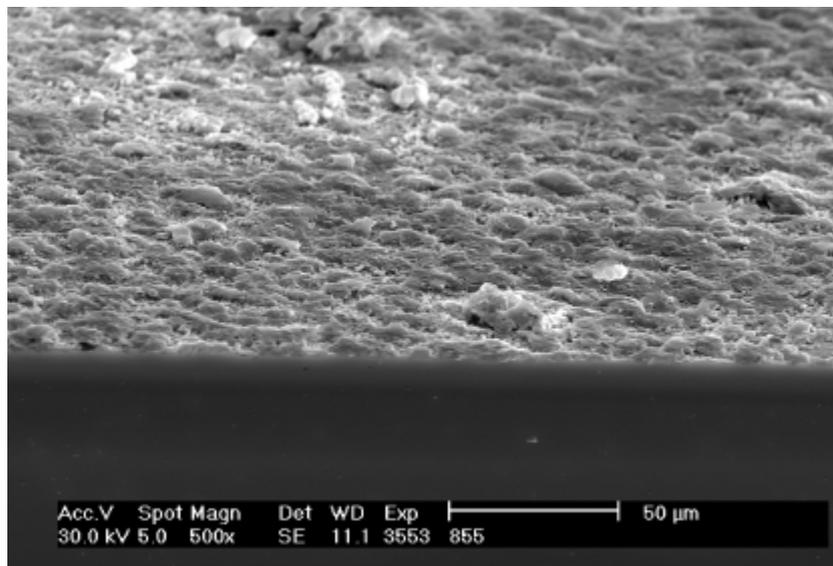


Abb. 6.14: REM Aufnahme der Oberfläche (leicht gekippt) des korrodierten Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm I

Mit einer höheren Vergrößerung lässt sich die Korrosionsschicht im Detail beobachten (Abb. 6.15 und Abb. 6.16)

Die lanzettenförmigen Korrosionskristalle wachsen ausgehend von den ursprünglichen Kristallen und auf der amorphen Schicht. Neben großen Kristallaggregaten (Abb. 6.15), werden auch kleine dünne ($2 \times 0,5 \times 0,5 \mu\text{m}$) in die Höhe wachsende Kristalle beobachtet. Abbildung 6.16 verdeutlicht, dass die Korrosionskristalle von der amorphen Schicht aus und vom Rand der Kristalle wachsen, nicht aber auf der Oberseite der ursprünglichen Kristalle vor Bewitterung. Trotzdem bewirkt die Reorganisation der Ionen ein „Verwachsen“ der ehemals definierten Kristalle. Für die Analyse der Elemente in der Korrosionskruste wurde EDX eingesetzt (Tabelle 6.5). Der Meßstrahl wurde dabei auf den Kristall in Abb. 6.15 gerichtet.

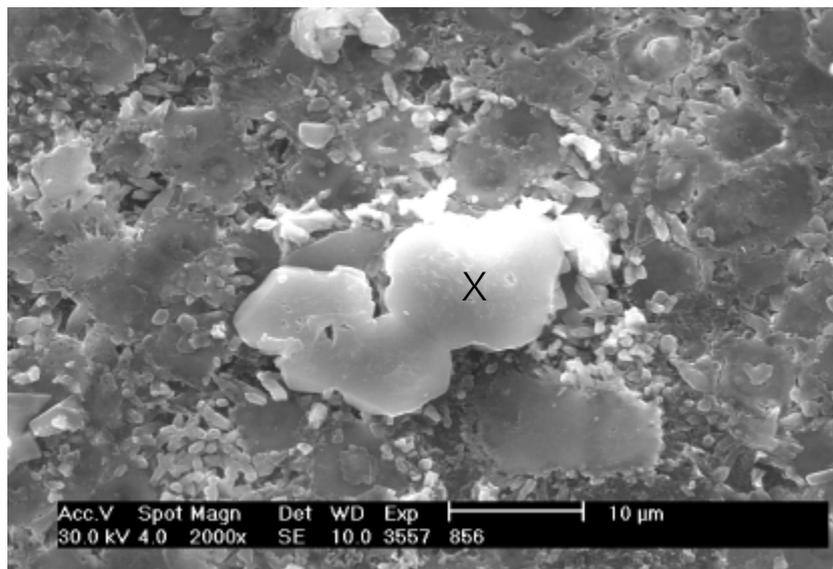


Abb. 6.15: REM Aufnahme der Oberfläche des korrodierten Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm I (X: Meßstrahl der EDX-Element Analyse)

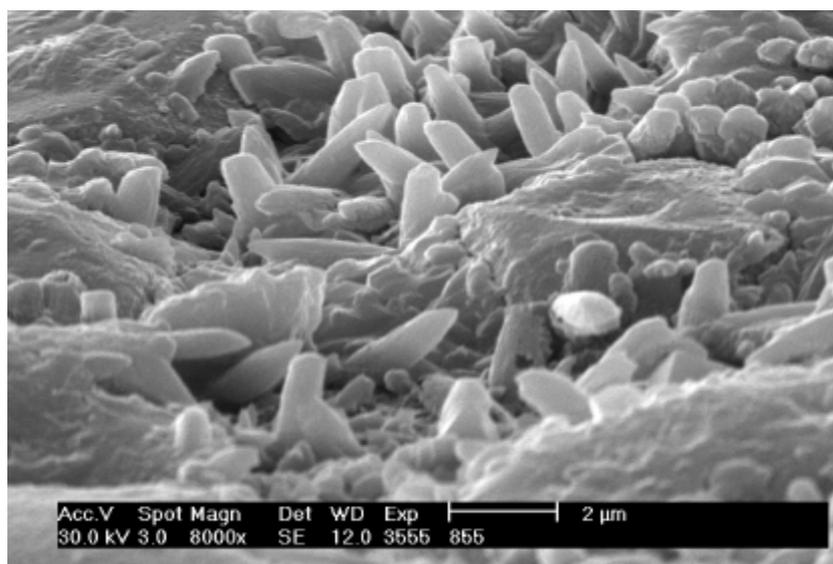


Abb. 6.16: REM Aufnahme der Oberfläche des korrodierten Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm I

Tab. 6.5: EDX Analyse der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm I (Punktanalyse auf dem Kristall in Abb. 6.15)

Element	At-%
C	50
Si	7
Ca	43
Total	100

Es zeigt sich, dass die aufgewachsenen Kristalle hauptsächlich aus Kohlenstoff und Calcium bestehen. Dies legt die Vermutung nahe, dass es sich um CaCO_3 handelt. Dieses bildet sich durch die Reaktion von CO_2 in der Luft mit einer reaktiven Ca-Komponente auf der Oberfläche des Sensors. Die kleinen Anteile Silicium, die ebenfalls detektiert werden, rühren aus dem Volumen des Anregungsstrahls her, der die Form einer „Birne“ hat und somit auch Informationen aus der direkten Umgebung des CaCO_3 -Kristalls liefert.

Eine genauere Interpretation liefert die IR-Spektroskopie in Reflexion. Abbildung 6.17 zeigt einen Vergleich zwischen dem Spektrum eines bewitterten Sensors und dem Referenzspektrum von CaCO_3 (Calciumcarbonat von Merck).

Der IR-Meßfleck ist kreisförmig mit einem Durchmesser von ca. 1 cm. Die Eindringtiefe des IR-Strahls in die Schicht beträgt nur ca. 1 μm [GEO 91].

Das Ergebnis ist nicht nur von Interesse für die Charakterisierung der Korrosionsprodukte sondern auch für die originale Calciumsilicat-Schicht. Interessant sind die Banden bei 878 cm^{-1} und 708 cm^{-1} , die die C-O Schwingung charakterisieren. Diese Information bestätigt die Annahme der Bildung von Calciumcarbonat als Korrosionsprodukt. Die Verwitterung der Calciumsilicat-Schicht wird durch die Bande bei 1090 cm^{-1} angezeigt. Die hier auftretende Si-O-Si-Valenzschwingung ist die einzige Bande der Schicht, die noch vorhanden ist. Die reaktive Schicht hat sich weitgehend umgesetzt.

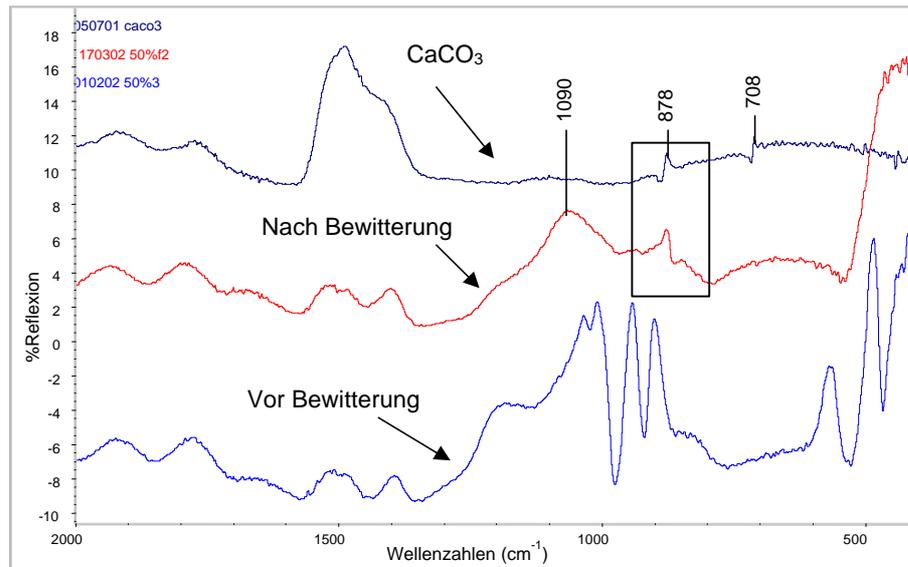


Abb. 6.17: Vergleich der IR-Spektren in Reflexion des Rapid-Sensors vor und nach der Bewitterung (2 Stunden, Programm I) mit dem Referenz-Spektrum von CaCO_3

Eine weitere spezifische Methode zur Identifikation von Kristallen ist die Raman-Spektroskopie. Abb. 6.18 zeigt das Raman-Spektrum der Korrosionsprodukte, die auf der Sensor-Oberfläche während der Bewitterung (Programm I) wachsen. Neben der Hauptbande bei 1052 cm^{-1} lassen sich zwei weitere Banden bei 1459 und 749 cm^{-1} ausmachen.

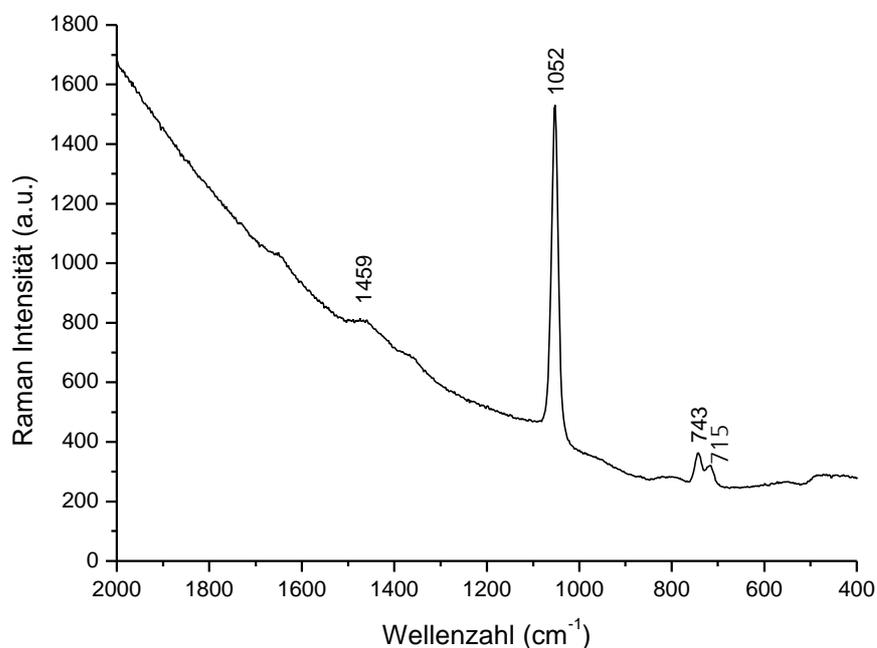


Abb. 6.18: Raman-Spektrum der Korrosionsprodukte des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm I

Referenzliteratur zur Identifikation und Zuordnung der Carbonat-Banden im Raman-Spektrum lassen die Aussage zu, dass es sich bei den untersuchten Kristallen tatsächlich um Carbonate

handelt [www.ijvs.com]. Drei Bereiche charakterisieren die C-O-Schwingungen für verschiedene Kationen:

- 1300 - 1500 cm^{-1}
- 800 - 900 cm^{-1}
- 670 - 700 cm^{-1}

Mit Ca^{2+} als Kation liegen die Banden der C-O-Schwingungen bei 280 cm^{-1} , 718 cm^{-1} , 1093 cm^{-1} und bei 1437 cm^{-1} [www.ijvs.com.]. Diese Banden korrelieren mit den gemessenen Raman-Spektren der Sensor-Kristalle nach Bewitterung.

Geringe Abweichungen sind aufgrund apparativer und präparativer Ursachen zu beobachten. Auch kann die genaue stöchiometrische Zusammensetzung des im Strahlvolumen befindlichen Untersuchungsmaterials durch den Einfluss der darunterliegenden Silicatphase vom Referenzspektrum abweichen. Die Beweglichkeit von Alkali- und Erdalkalitionen wurde in diesem Zusammenhang diskutiert.

Eine röntgendiffraktometrische Analyse der Schicht wurde durchgeführt. Die Analyse erfolgte direkt auf der Schicht. Die Abbildung 6.19 zeigt das Diffraktogramm der Korrosionsprodukte.

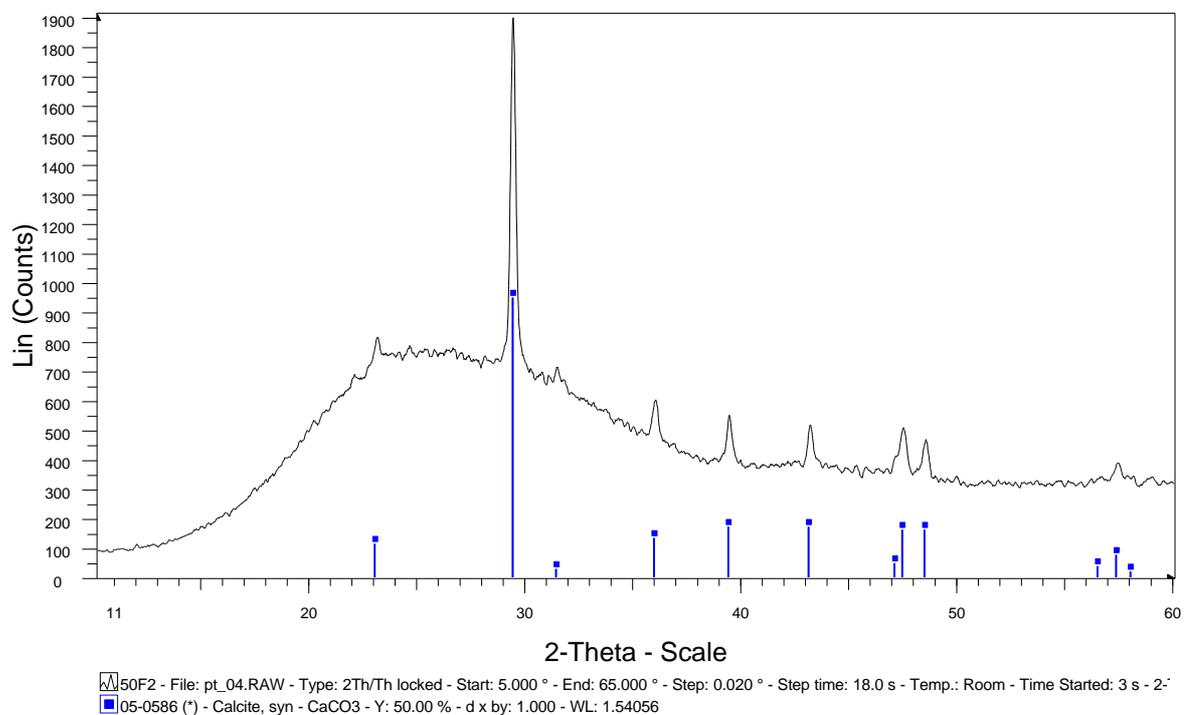


Abb. 6.19: Röntgendiffraktogramm von Korrosionsprodukten des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm I

Man erkennt deutlich, dass die Schicht kristalline Anteile besitzt. Mit Hilfe der Datenbank ist die Kristallphase genau zu identifizieren. Das Korrosionsprodukt ist Calciumcarbonat (Calcit).

Mit den eingesetzten Methoden der EDX Analyse, IR-, Raman-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie lässt sich feststellen, dass die Korrosionsprodukte auf der Oberfläche des Rapid-Sensors nach Bewitterung mit Programm I Calciumcarbonat als Hauptbestandteil enthalten. Wie leicht aus den optischen Aufnahmen der Mikroskopie zu erkennen ist, sind die Calciumsilikatkristalle der unkorrodierten, frischen Sensoroberfläche nicht vollständig zu Carbonat umgesetzt worden obwohl die Flächen und Kanten deutlich Korrosionsspuren erkennen lassen. Zudem muss -bedingt durch die Herstellung des Rapid-Sensors und der Mobilität vor allem der Natriumionen- die Mischkristallbildung in Betracht gezogen werden, was eine präzise Angabe der genauen chemischen Zusammensetzung erschwert.

6.1.3.2 Korrosionsprodukte nach Bewitterung mit Schadgas

Neben dem Einfluss von Temperatur und Feuchtigkeit, besitzen Schadgase eine wichtige Bedeutung bei der Bewertung von Museums- und Vitrinenklimata.

Schwefeldioxid ist bedingt durch seine gute Löslichkeit in Wasser gemäß (Glg. 6.1)



ein Gas mit hoher potentieller Korrosivität. Bei Anwesenheit von Feuchtigkeit bildet sich leicht eine saure Lösung, die auf eine Vielzahl von Materialien im Außen- wie im Innenbereich stark schädigend wirkt. Auch Glas wird bekanntlich durch Säure unter Auslaugung der Netzwerkandler / Kationen angegriffen, was im weiteren Verlauf dieses Zersetzungsprozesses zur Bildung einer Gelschicht und zum Transmissionsverlust u.a. des sichtbaren Lichts führen kann.

Die bemerkenswerte Abnahme des SO₂-Ausstoßes der Industrie in den letzten Jahren, verdeutlicht auch das wirtschaftliche Interesse zur Reduzierung dieses Schadgases.

Auch im Hinblick auf diese Reduzierung des SO₂-Ausstoßes ist ein Sensor mit höherer Sensitivität zur Erfassung geringerer SO₂-Mengen unumgänglich. Der für diese Arbeitsbereiche eingesetzte Klimaschrank zur Untersuchung des Einflusses von SO₂, ist mit einer Schadgasdosiereinrichtung ausgestattet. Programm II (Tab. 5.3.) wurde im Hinblick auf die Untersuchung des SO₂-Einflusses erarbeitet: Temperatur 40 °C, relative Feuchte 98 %, 5 ppm SO₂. Bedingt durch die hohe relative Feuchtigkeit wird dem SO₂ die verstärkte Möglichkeit des Lösens gegeben und damit die

Korrosivität künstlich erhöht. Die Konzentration von SO_2 ist mit 5 ppm im Vergleich zum Außenraum um etwa 1000-fach erhöht, um eine Beschleunigung der Reaktion zu erreichen. Untersucht wurden die Sensoren nach der Bewitterung ebenfalls mit der Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie, der IR- und Raman-Spektroskopie.

Schon mit bloßem Auge lässt sich die Änderung der Sensoroberfläche nach der Bewitterung mit Programm II erkennen. Das Lichtmikroskop bringt die Veränderung zum Vorschein (Abb. 6.20).

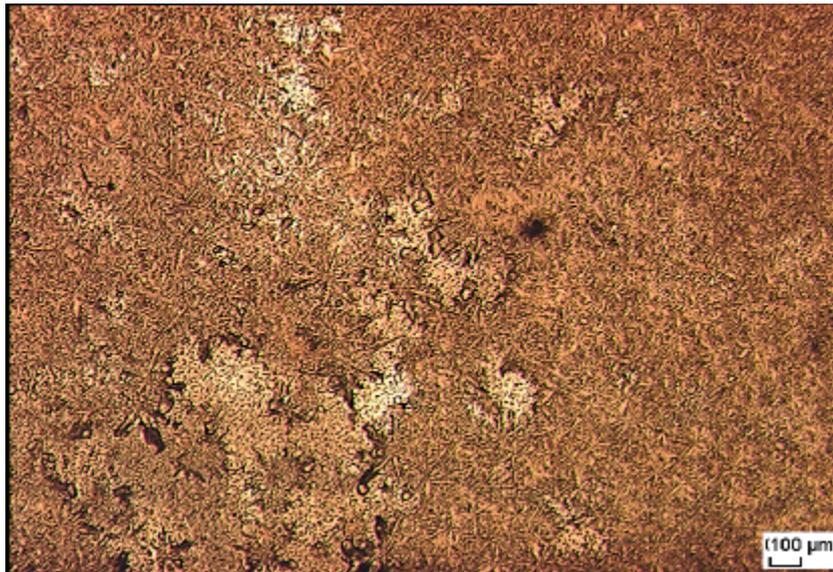


Abb. 6.20: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm II (Durchlicht)

Das Wachstum der korrosionsbedingten Kristalle fängt an einem Punkt an. Danach wachsen die Kristalle sternförmig auseinander, bis sie durch Aufeinandertreffen der Kristallisationsfronten benachbarter Zentren gestoppt werden. Neben diesen – der Morphologie nach – aus Gips bestehenden Kristalle, sind die kristallinen Bestandteile der Sensorschicht noch gut erkennbar.

Die REM Aufnahme (Abb. 6.21) zeigt der Oberfläche des Rapid-Sensors nach einer Expositionszeit von 2 Stunden im Klimaschrank nach Programm II.

Da die orthorhombische Struktur dieser Kristalle noch gut erhalten ist, lässt sich davon ausgehen, dass der amorphe Teil der Sensorschicht der Ursprung der Gipskristalle ist.

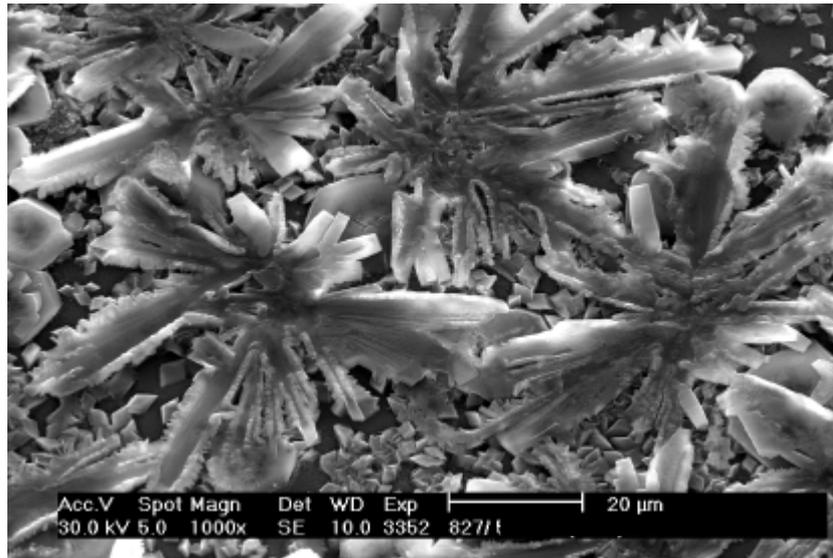


Abb. 6.21: REM Aufnahme der Oberfläche des korrodierten Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm II

Die EDX Analyse mit Fokus auf die sternförmigen Korrosionsprodukte bestätigt einen hohen Schwefel-Anteil mit 10 At-% (Tab. 6.6).

Neben Calcium mit 15 At-% finden sich noch Magnesium- und Natriumionen wieder. Auch in diesem Fall erhält man bedingt durch das Anregungsvolumen des Analysestrahls Informationen aus tieferer Schicht, eventuell auch aus dem Glassubstrat, was sich im hohen Si-Gehalt widerspiegelt.

Tab. 6.6: EDX Analyse der Korrosionsprodukte auf der Oberfläche des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm II

Element	At-%
O	43
Na	2
Mg	2
S	10
Si	27
K	1
Ca	15
Total	100

Die Abbildung 6.22 zeigt einen Vergleich zwischen den IR-Spektren der bewitterten Sensorschicht (2 Stunden, Programm II) und der $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ Referenzsubstanz (Fa. Merck).

Zur Identifikation von Gips kann die Deformationsschwingung von S-O bei 654 cm^{-1} herangezogen werden. Im Spektrum der Sensorschicht nach Bewitterung liegt diese Bande um 20 cm^{-1} bei 674 cm^{-1} verschoben.

Andere Absorption im Bereich von $1400 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ sind eine Störung des Systems. Sichtbar in allen Spektren. Zusätzlich zur Identifikation von Gips als Korrosionsprodukt lässt sich der Abbau der kristallinen Sensorschicht durch einen Vergleich der IR-Spektren vor und nach Bewitterung verfolgen (Abb. 6.22).

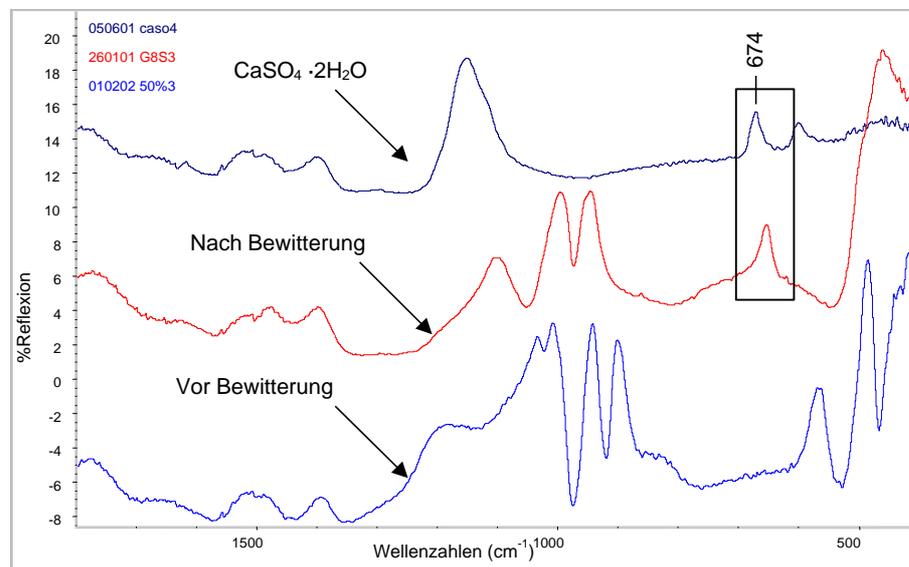


Abb. 6.22: Vergleich der IR-Spektren (im Reflexion) des Rapid-Sensors vor und nach der Bewitterung (2 Stunden, Programm II) und dem Referenz-Spektrum von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Verwitterung der Calciumsilicatschicht kann an folgenden Banden charakterisiert werden:

- die Bande bei 1100 cm^{-1} charakterisiert die Si-O-Si-Valenzschwingung [PAI 86]
- die Banden bei 997 cm^{-1} und 944 cm^{-1} stellen die Si-OH Deformationsschwingung [SCH 66] und die Si-O Deformationsschwingung von endständigen O's dar [HEN 75]
- die Banden bei 893 cm^{-1} , 565 cm^{-1} und 483 cm^{-1} entsprechen SiO-H Deformationsschwingungen, also der Skelettschwingung von Siloxanen und der Si-O-Si Deformationsschwingung

Die Banden bei 1100 cm^{-1} , 997 cm^{-1} und 944 cm^{-1} sind deutlich niedriger geworden. Im Vergleich, die 893 cm^{-1} , 565 cm^{-1} und 483 cm^{-1} -Band sind sehr stark abgeschwächt geworden.

Wir beobachten eine Verwitterung der Kristallphase direkt am Si-O-Si-Skelett und an der Oberfläche (Si-O-H Deformationsschwingung).

Eine ganz eindeutige Identifikation der Korrosionsprodukte lässt sich mit Hilfe der Raman-Spektroskopie erhalten. Abb. 6.23 zeigt wiederum das gemessene Raman-Spektrum der bewitterten Sensorschicht (2 Stunden, Programm II). Die Raman-Banden des Referenz-Gips-Spektrums (Merck-Produktes $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) bei 182 cm^{-1} , 414 cm^{-1} , 493 cm^{-1} , 620 cm^{-1} , 670 cm^{-1} , 1008 cm^{-1} , 1136 cm^{-1} und 3398 cm^{-1} zeigen eine hervorragende Übereinstimmung mit den Raman-Banden, die das Spektrum der bewitterten Probe aufweist. Die Bande bei 3398 cm^{-1} im Referenz-Spektrum rührt von den Schwingungen des Kristallwassers; die S-O-Schwingungen sind im Bereich von $900 - 1250 \text{ cm}^{-1}$ und $570 - 670 \text{ cm}^{-1}$ angesiedelt. Somit lässt sich als Korrosionsprodukt eindeutig Gips identifizieren. Für die Bildung von Gips ist die Oxidation von SO_2 zu SO_3 notwendig. Diese findet unter den Bedingungen im Klimaschrank nach Programm II statt, da ausreichend Sauerstoff aus der Umgebung vorhanden ist.

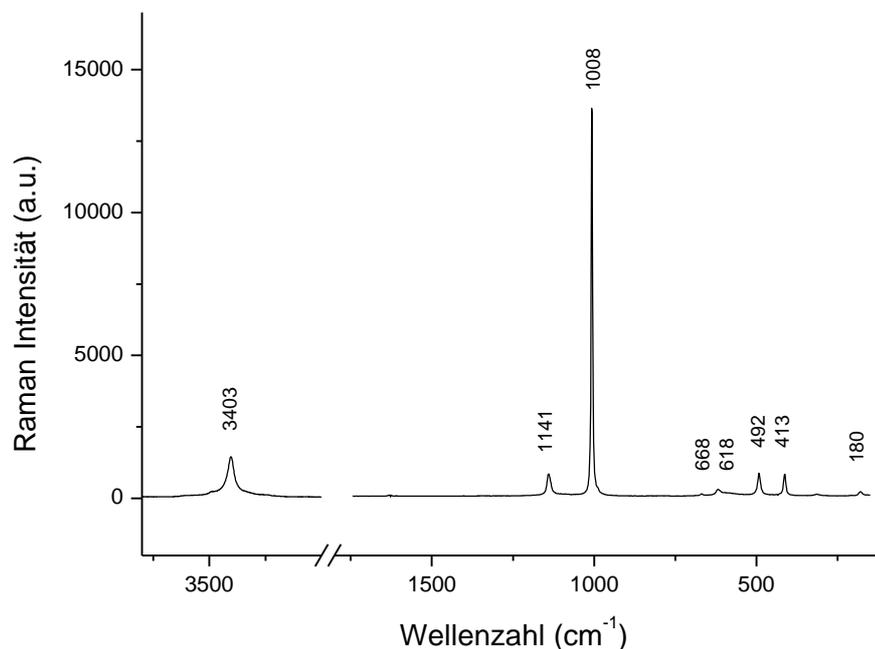


Abb. 6.23: Raman Spektrum von Korrosionsprodukten des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm II

Mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie versucht man die Struktur der Korrosionsprodukte zu identifizieren. Die Analyse wurde direkt auf der Schicht durchgeführt.

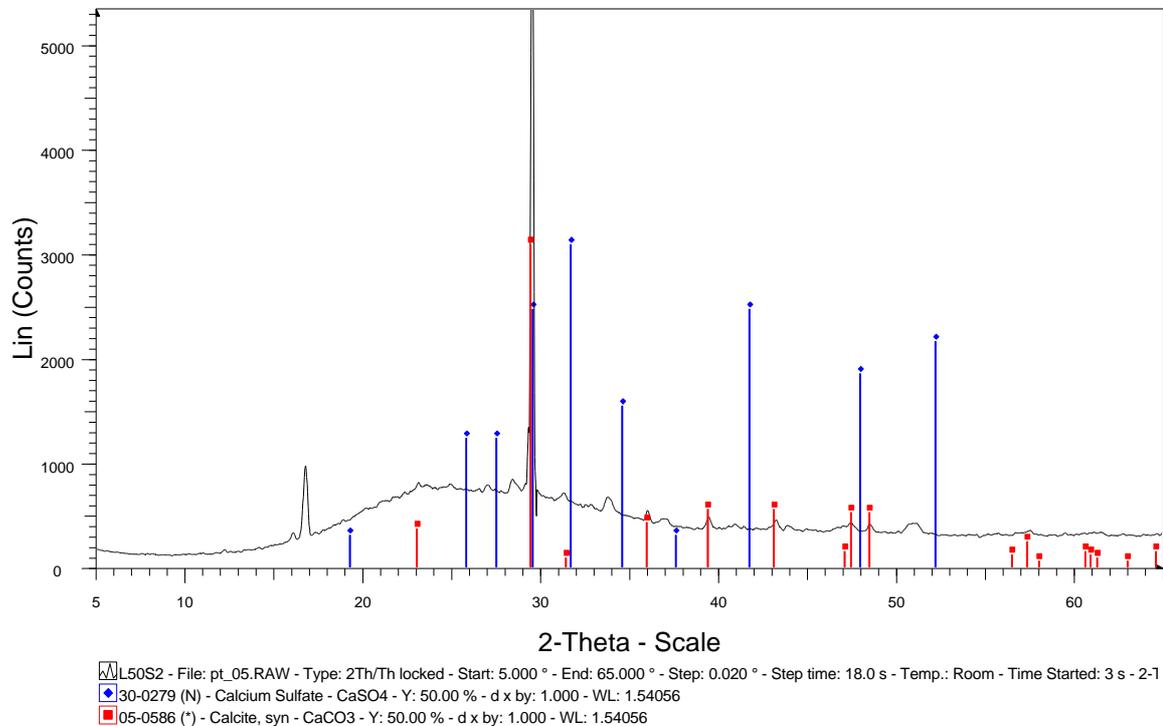


Abb. 6.24: Röntgendiffraktogramm von Korrosionsprodukten des Rapid-Sensors nach 2 Stunden Bewitterung mit Programm II

Die Kristallphase zeigt Reflexe, die zu identifizieren sind. Mit Hilfe der Datenbank ist die Kristallphase genau zu identifizieren. Die Korrosionsprodukte sind hauptsächlich Calciumcarbonat (Calcit) und teilweise Calciumsulphat (Gips).

Zusammenfassend lässt sich aus den Bewitterungsversuchen (Programm I und II) feststellen, dass der neue Sensor integrativ auf Temperatur, Feuchte, und Schadgas reagiert. Entsprechend der Reaktion des klassischen Sensors führt eine Temperatur / Feuchte- Bewitterung zur Bildung von CaCO₃-Kristallen, während bei Anwesenheit von SO₂ Gipskristalle gebildet werden. Diese Parallelen lassen den Schluss auf ein vergleichbares Reaktionsprinzip zu (siehe 6.4).

6.2 Qualitätskontrolle und Fehlerbetrachtung

Die Fehlerbetrachtung in diesem Kapitel soll sich auf den Rapid-Sensor beschränken. Analoge Überlegungen gelten natürlich auch für den klassischen Glassensor.

Bei Verwendung des Rapid-Sensors existieren folgende mögliche Fehlerquellen, deren Auswirkungen auf die Bewitterungsergebnisse in diesem Kapitel diskutiert werden:

- Fehler bei der Aufnahme des Transmissionsgrades mit dem IR-Spektrophotometer
- Schwankungen in der Homogenität und Reproduzierbarkeit der Rapid-Sensoren, welche auf der Herstellungsmethode beruhen
- Ungleiche Bewitterungs- und Lagerungsbedingungen der Sensoren innerhalb einer Bewitterungsserie, oder bei wiederholter Bewitterung unter den gleichen Bedingungen.

6.2.1 Meßfehler bei der Bestimmung des ΔE -Wertes

Der Standardfehler bei der Messungen des IR-Spektrophotometers beträgt weniger als 1 % [NIC 91]. Dies gilt allerdings in erster Linie für glatte Proben. Bei bewitterten Proben mit hoher Rauigkeit kann es zu Streuverlusten kommen.

Die ΔE -Werte eines Rapid-Sensors werden (wie bei klassischen Glassensoren) wie folgt berechnet: Nach einer Basislinienkorrektur werden die Extinktionswerte (E_0 und E_1) der beiden Kurven vor und nach Bewitterung bei 3300 cm^{-1} ermittelt. Die Differenz dieser beiden Werte ($E_1 - E_0$) ergibt den sogenannten ΔE -Wert [FUC 91]. Der ΔE -Wert ist ein Maß für die Zunahme des Anteils der Hydroxid-Gruppen und somit ein Maß für den Korrosionsfortschritt an der Rapid-Sensoroberfläche (Kapitel 4.3.1). Wird eine Messung an der gleichen Stelle eines Sensors wiederholt, so weichen die berechneten ΔE -Wert um weniger als 1 % voneinander ab.

6.2.2 Homogenität der Sensoroberfläche

Die Größe der exponierten Sensorfläche beträgt $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$. Mikroskopisch gesehen, ist die Oberfläche der frisch hergestellten Sensoren einheitlich, während die exponierten Sensoren fleckig aussehen. Das muß nicht eine Folge der Herstellung sein, sondern wird eher von Tropfenbildung (bei hoher Feuchte während der Bewitterung) auf der Oberfläche verursacht. Im folgenden soll der Einfluß solcher Inhomogenitäten auf die Bewertung der Korrosionsrate eines Sensors abgeschätzt werden.

Dazu werden die IR-Spektren an verschiedenen Stelle ein und der selben Probe verglichen. Die Abbildung 6.25 zeigt die Ergebnisse von 3 Messungen auf einer Probe vor und nach Bewitterung (Programm II, 2 Stunden).

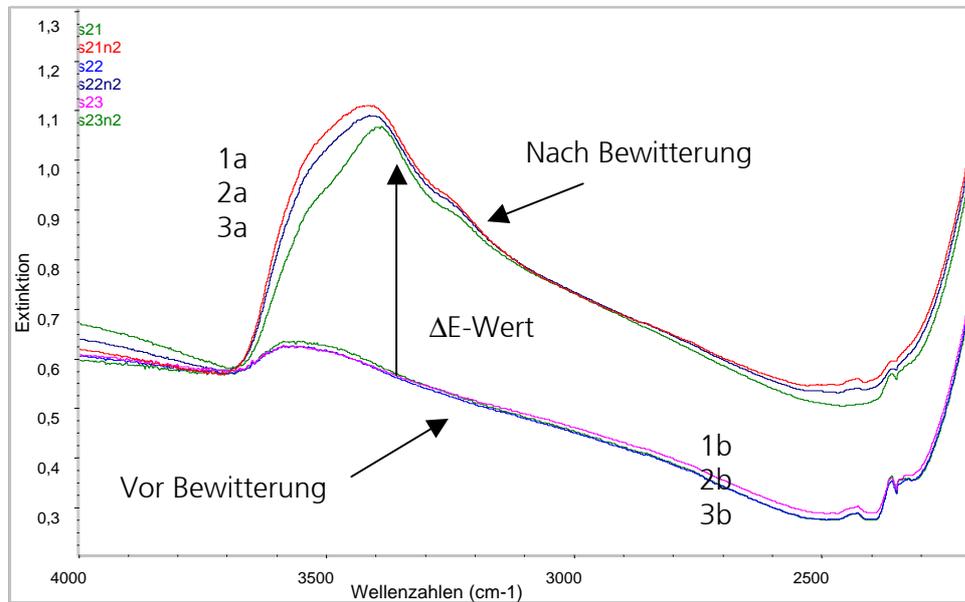


Abb. 6.25: IR-Spektren in Transmission gemessen an 3 verschiedenen Stellen vor (1b, 2b, 3b) und nach (1a, 2a, 3a) der Bewitterung (Programm II, 2 Stunden)

Der IR-Messfleck beträgt etwa 1 cm im Durchmesser. An verschiedenen Stellen eines Sensors vor Bewitterung erhält man Abweichungen im ΔE -Wert bis zu 3 %. Da der IR-Messfleck bereits über eine Fläche von etwa 1 cm² integriert, wird die auf der Probe unterschiedlich wachsende Korrosionskruste durch diesen Mittelwert bereits sehr gut charakterisiert.

6.2.3 Reproduzierbarkeit bei der Herstellung

Um die Reproduzierbarkeit zu definieren, vergleicht man zunächst die IR-Spektren in Transmission vor und nach Bewitterung von verschiedenen Proben, die am gleichen Tag aus einer frisch hergestellten Lösung erhalten wurden.

Vor Bewitterung wurden die Mittelwerte für eine Reihe von 20 Proben gemessen. Die Mittelwert beträgt 0,073. Nach der Herstellung liegt die Standardabweichung für den E_0 -Wert der Rapid-Sensoren bei 8 %.

Nach Bewitterung sind die Rapid-Sensoren mit einer Korrosionskruste bedeckt. Es wurden insgesamt 10 Proben gemessen. 5 von diesen Proben wurden mit Programm I bewittert, die 5

anderen mit Programm II. Die Standardabweichung für die zwei verschiedenen Bewitterungsprogramme liegt bei 14 %.

Für verschiedene Lösungen, die an verschiedenen Tagen hergestellt wurden, um damit verschiedene Produktionsserien von Rapid-Sensoren zu erhalten, wurden Fehlergrenzen abgeschätzt. Erfahrungswerte besagen, dass eine Spannbreite von 10 % erhalten wird.

Diese Schwankungsbreite ist annehmbar, wenn man bedenkt, dass zahlreiche Faktoren während der Sensorherstellung schwanken können (z. B. relative Feuchte bei der Beschichtung, Temperaturregelung bei der Temperung, resultierende Schichtdicke).

6.2.4 Bewitterungs- und Lagerungsbedingungen

Nach den bisherigen Ergebnissen erhält man die größten Schwankungen im ΔE -Wert für bewitterte Sensoren, auch wenn die gleichen Bedingungen im Klimaschrank eingestellt waren. Es stellt sich deshalb die Frage, wie konstant die Sollwerte in einer Klimakammer eingehalten werden. Laut Hersteller (Firma Weiss) schwankt die Temperatur um 2 Grad, während bei hoher Feuchte eine Abweichung bis zu 2 % angegeben wird. Untersuchungen im ISC mit klassischen Glassensoren haben ergeben, dass das Korrosivitätsniveau innerhalb der Kammer relativ homogen ist, so dass vorne oder hinten platzierte Sensoren gleichmäßig bewittert werden [BÖH 95]. Zu bedenken ist allerdings, dass jedes Öffnen des Schrankes zu einer Störung des Gleichgewichtes führt. Zu beachten ist außerdem, dass sich die Proben zwischen Herstellung und Bewitterung bereits verändern können; dies gilt ebenfalls für die Zeit zwischen der Bewitterung und der Messung.

Gerade bei der späteren Anwendung des Rapid-Sensors wird es nicht immer möglich sein, die Zeitspanne zwischen Herstellung, Bewitterung und Messung gleich zu wählen. Für eine zwischenzeitliche Lagerung bietet sich die Aufbewahrung im Exsikkator an.

Um den Einfluß des Klimas im Exsikkator auf den Sensor zu prüfen und um die konstante Qualität der empfindlichen Schicht nach Lagerung im Exsikkator zu gewährleisten, wurden Sensoren nach Lagerung im Exsikkator untersucht. Dazu wurden 3 Sensoren direkt nach der Herstellung IR-spektroskopisch vermessen und im geschlossenen Exsikkator aufbewahrt. Ein zweiter Satz Sensoren (3 an der Zahl) wurde nach einem Bewitterungsversuch (Programm I, 2 Stunden) im Exsikkator gelagert. Nach Zeitspannen von mehreren Stunden wurden diese Sensoren vermessen.

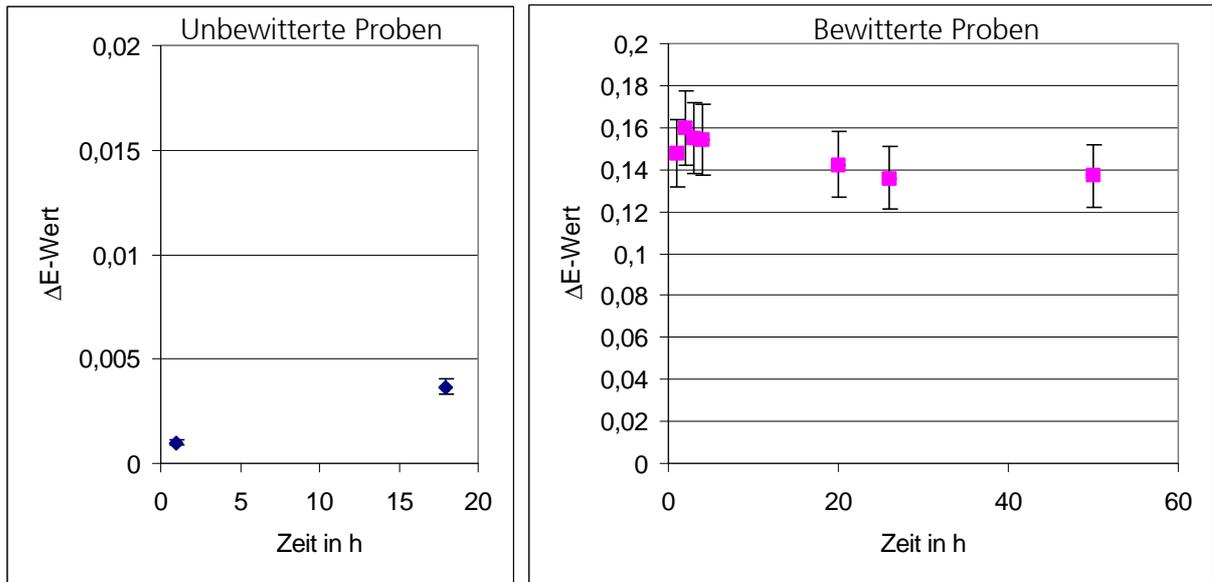


Abb. 6.26: Abhängigkeit der ΔE -Werte von der Lagerungszeit im Exsikkator, links: frisch hergestellte Sensoren und rechts: nach Bewitterung (Programm I, 2 Stunden)

Abbildung 6.26 zeigt das Ergebnis des beschriebenen Versuchs. Betrachtet man das Verhalten der neu hergestellten Sensoren, so lässt sich nach 18 h im Exsikkator ein Anstieg des E_0 -Wertes von 0,004 messen. Dieser Wert ist sehr niedrig und liegt bei einer Berechnung des ΔE -Wertes innerhalb der Fehlergrenze. Erfahrungswerte zeigen, dass sich frisch hergestellte Sensoren auch nach mehreren Wochen kaum verändert haben: bis zu 4 %. Daraus kann man schliessen, dass ein Exsikkator gut geeignet ist, frisch hergestellte Sensoren zu lagern.

Für bewitterte Sensoren schwankt der Meßwert nach Einbringen in den Exsikkator etwas um den ursprünglichen ΔE -Wert. Nach 24 h stellt sich allerdings ein stabiler ΔE -Wert ein, der etwas unter dem Ausgangswert liegt. Dieser „Trocknungseffekt“ wurde bereits für die klassischen Glassensoren beobachtet. Aus diesem Grunde empfiehlt die VDI-Richtlinie eine Lagerung von bewitterten Sensoren im Exsikkator für 24 Stunden, bevor die Messungen gemacht werden [VDI 93].

Um unvermeidbare Fehler zu verringern und um mit den Rapid-Sensoren verlässliche Ergebnisse zu erhalten, ist somit folgendes zu beachten:

Die Herstellung des Rapid-Sensors sollte so kurz wie möglich vor der Exposition erfolgen. Eine Lagerung im Exsikkator vor Auslieferung ist in jedem Fall notwendig. Während des Transports (z. B. Versand in ein Museum) muß der Verpackung ein Trockenmittel beigegeben werden. Die Handhabung der Sensoren zwischen der Herstellung, der Exposition und den Messungen sollte möglichst zügig erfolgen. Sensoren, die nur kurz oder unter milden Bedingungen ausgesetzt

sind, können durch Transport und Lagerung stärker verändert werden. Eine Mindestexpositionszeit von 2 Wochen für Museum oder Vitrinen sollte nicht unterschritten werden. Eine Doppelbestückung mit Rapid-Sensoren pro Expositionsort ist zu empfehlen.

6.3 Reaktionsfähigkeit des Rapid-Sensors

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines neuen Sensors mit einer höheren Empfindlichkeit als der klassische Glassensor. Um die Sensitivität des Rapid-Sensors einschätzen und quantifizieren zu können, bieten sich vergleichende Bewitterungen mit dem klassischen Glassensor an, wobei hier der empfindlichste Sensortyp M1,0 [FUC 91a, PIL 00, RÖM 02] ausgewählt wurde. Unter künstlichen Bewitterungsbedingungen wurden zu diesem Zweck klassische Glassensoren Typ M1,0 und Rapid-Sensoren beschleunigt bewittert und vermessen.

In Freilandversuchen im Innen- und Außenraum wurde ein Vergleich nach natürlicher Bewitterung angestellt. Nach dieser ersten Machbarkeitsstudie im ISC Bronnbach wird eine Studie im „Grünen Gewölbe“ in Dresden vorgestellt, bei der beide Typen Sensoren zur Bewertung des Gefährdungspotentials des Raum- und Vitrinenklimas eingesetzt wurden.

6.3.1 Künstliche Bewitterung

Programm I bei konstanter Temperatur und Feuchte (Kapitel 5.4.1)

Es ist zu beachten, dass für diesen Vergleich die Sensoren (klassische Glassensoren und Rapid-Sensoren) beidseitig bewittert wurden, obwohl klassische Glassensoren normal nur einseitig bewittert werden (die Rückseite wird versiegelt).

Es wurden 2 klassische Glassensoren und 5 Rapid-Sensoren 6 Tage im Klimaschrank exponiert. Die IR-Messungen wurden regelmäßig zunächst jede Stunde (1 h bis 12 h) dann im Abstand von Tagen (1 Tag bis 6 Tage) durchgeführt. Je ein IR-Spektrum wurde an 3 verschiedenen Stellen pro Sensor aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.27 zusammengefaßt.

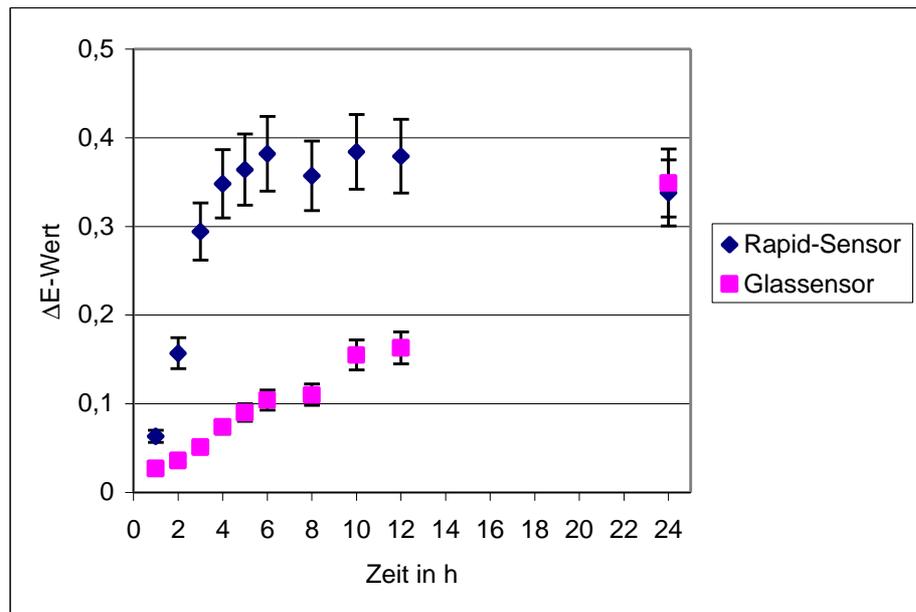


Abb. 6.27: Vergleich der ΔE -Werte von Rapid-Sensoren und klassischen Glassensoren nach künstlicher Bewitterung (Programm I) für verschiedene Expositionszeiten

Die Sättigung des Rapid-Sensors ist nach 6 Stunden (mit ΔE -Wert=0,38) erreicht, während die des klassischen Glassensors erst nach mehr als einem Tag eintritt. Für den auswertbaren Bereich kann man eine Erhöhung der Sensitivität des Rapid-Sensors für dieses Bewitterungsprogramm um den Faktor 4 abschätzen.

Programm II mit Schadgas (Kapitel 5.4.1)

Wie zuvor wurden beide Sensorentypen beidseitig bewittert. 2 klassische Glassensoren und 5 Rapid-Sensoren wurden im Klimaschrank 6 Tage exponiert. Die Auswertung erfolgte an 3 verschiedenen Stellen, gemessen ebenfalls analog zu Programm I. Die Messungen erfolgten zunächst jede Stunde dann im Abstand von Tagen. Abbildung 6.28 zeigt den Vergleich der ΔE -Werte zwischen Rapid-Sensor und klassischen Glassensoren nach künstlicher Bewitterung mit SO_2 .

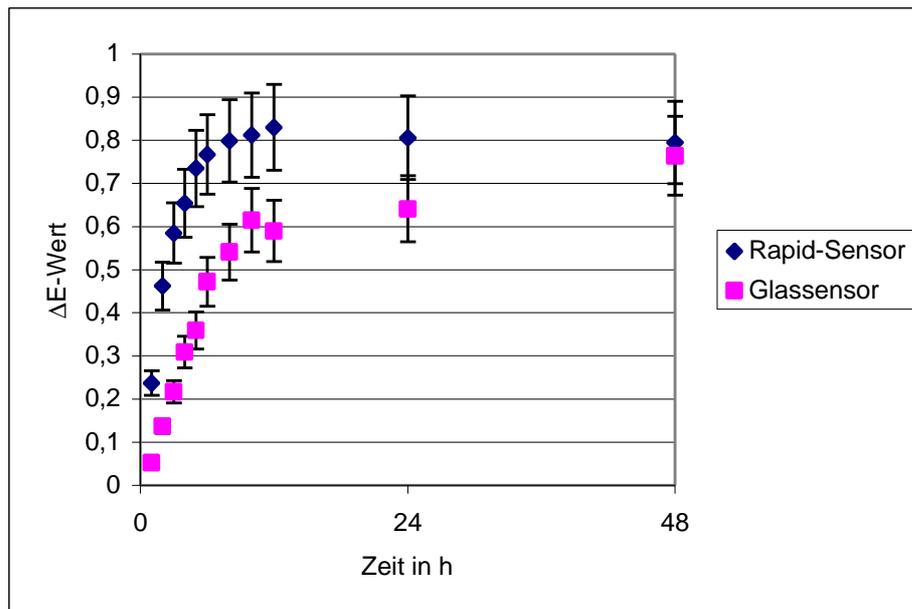


Abb. 6.28: Vergleich der ΔE -Werte von Rapid-Sensoren und klassischen Glassensoren nach künstlicher Bewitterung (Programm II) für verschiedene Expositionszeiten

Für den Rapid-Sensor wird zunächst ein nahezu lineares Anwachsen des ΔE -Wertes bis zu einem Zeitpunkt von 5 h beobachtet. Danach lenkt die Korrosionsrate ΔE in eine Sättigung ein, die nach 8 h einen stabilen Wert von 0,8 einnimmt. Der klassische Sensor zeigt bis 10 h ein lineares Korrosionsverhalten und erreicht nach 48 h den Sättigungswert von 0,8. Dies wurde bereits in [BÖH 98] berichtet.

Für die Bewitterung nach Programm II – mit Schwefeldioxid – ergibt sich entsprechend der betrachteten Ergebnisse eine Beschleunigung beim Einsatz des Rapid-Sensors etwa um den Faktor 2.

Generell beobachtet man sowohl bei Bewitterung nach Programm I wie auch bei Programm II eine deutliche Steigerung der Sensitivität durch den Einsatz des Rapid-Sensors. Allerdings hängt die Erhöhung der Reaktivität des Rapid-Sensors vom Programm, also von den Bewitterungsparametern ab. Anders ausgedrückt: Der Rapid-Sensor reagiert unter den gleichen Bedingungen auf jeden Fall schneller. Eine Bewertung von Umweltwirkungen ist durch kürzere Expositionszeiten möglich, wobei ein Faktor für die Beschleunigung in Freilandversuchen ermittelt werden muss.

6.3.2 Natürliche Bewitterung in Bronnbach (Innenraum / Außenraum)

Um die beiden Sensortypen unter realen Bedingungen zu testen, sind natürliche Bewitterungsversuche von unerlässlicher Bedeutung. Zunächst wurde der Vergleich zwischen dem klassischen Sensor und dem Rapid-Sensor auf natürliche Exposition im Innenraum beschränkt, dem voraussichtlich wichtigsten Anwendungsgebiet des Rapid-Sensors. Nichtsdestoweniger wird in diesem Abschnitt auch ein Versuch im Außenraum vorgestellt.

Innenraum

Für diesen Versuch wurden die Rapid-Sensoren und die klassischen Glassensoren wieder beidseitig bewittert. Insgesamt wurden 2 klassische Glassensoren und 5 Rapid-Sensoren 20 Tage in einem Büro im ISC exponiert. Für jeden Sensor erfolgten 3 Messungen an verschiedenen Stellen.

Abbildung 6.29 zeigt die Ergebnisse. Parallel wurden Temperatur und relative Feuchtigkeit bestimmt. Die Temperatur lag zwischen 18 und 22 °C, die relative Feuchtigkeit zwischen 28 und 32 % (siehe auch Kapitel 5.4.2).

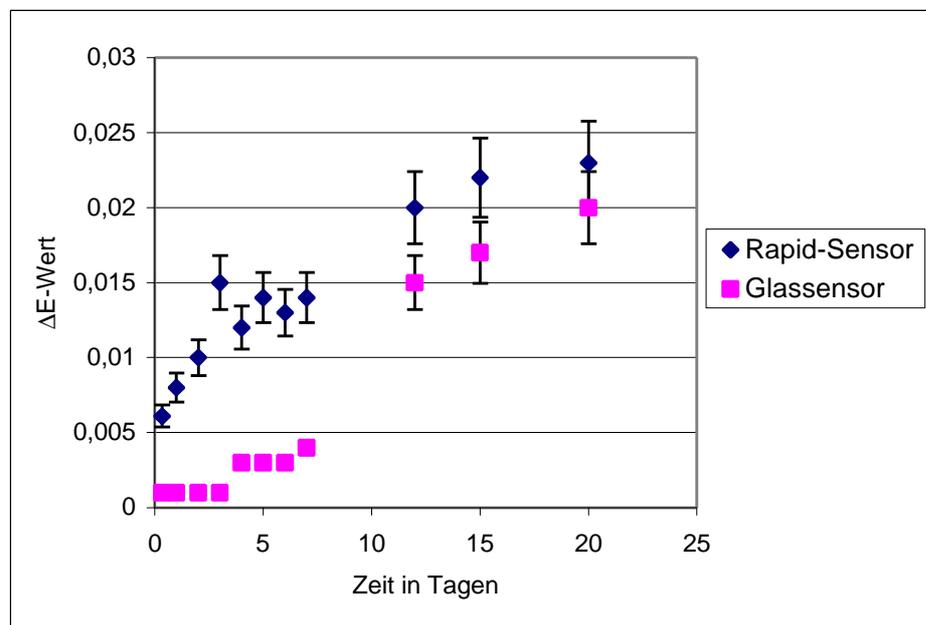


Abb. 6.29: Vergleich der ΔE -Werte von Rapid-Sensoren und klassischen Glassensoren nach natürlicher Bewitterung im Büro Bronnbach (Dezember 2001) für verschiedene Expositionszeiten

Innerhalb der ersten drei Tage Expositionszeit beobachtet man eine wesentlich höhere Sensitivität der Rapid-Sensoren, etwa um dem Faktor 10. Bis zu sieben Tagen bekommt man Korrosionsraten, die am Rapid-Sensor etwa dreimal so hoch sind. Nach 20 Tagen sind für beide Sensortypen die Auswertegrenzen vermutlich noch nicht erreicht, was sich auch in den immer

noch niedrigen Werten (unter 0,03) widerspiegelt. Diese Unterschiede zeigen, dass beide Sensoren unterschiedliche Wirkungsfunktionen haben. Die Vorteile der Rapid-Sensoren liegen in einem stärkeren Ansprechen auf Umwelteinflüsse, gerade in der ersten Bewitterungsperiode.

Außenraum

Dieser Versuch sollte zur Orientierung dienen, ob Rapid-Sensoren auch für den Außenraum geeignet sind. 4 Rapid-Sensoren wurden in einem Kunststoffträger exponiert und an 3 verschiedenen Stellen IR-spektroskopisch gemessen. Damit ergibt sich ein Durchschnittswert aus 12 Messungen.

Abbildung 6.30 zeigt den Verlauf des ΔE -Wertes der Rapid-Sensoren, die in Bronnbach von 15.03.02 bis 28.03.02 natürlicher Bewitterung ausgesetzt waren (siehe auch Kapitel 5.4.2).

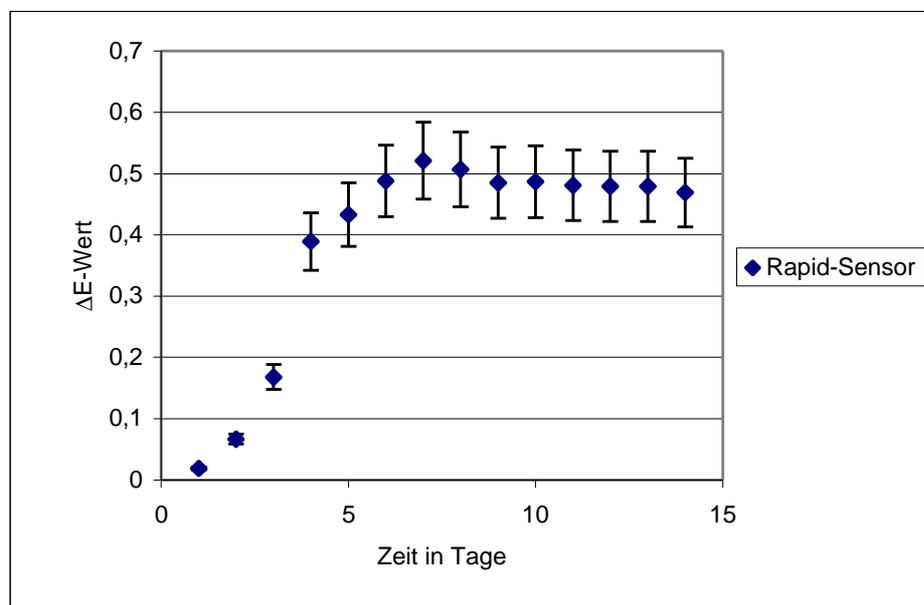


Abb. 6.30: Verlauf des ΔE -Werte von Rapid-Sensoren nach natürlicher Bewitterung für verschiedene Expositionszeiten

Die Wetterdaten wurden während der Außenexposition aufgezeichnet. Vom ersten Tag bis zum 3. Tag war das Wetter sonnig, kalt und ohne Regen, vom 4. Tag bis zum Ende war der Himmel bedeckt, kalt und mit viel Regen. Diese Unterschiede im Wetter spiegeln sich im ΔE -Wert wider. Zwischen dem dritten und dem vierten Tag wird ein stärkerer Anstieg beobachtet. Nach einer Woche hat der Sensor seinen Sättigungsbereich erreicht. Der anschließende leichte Abfall des ΔE -Wertes läßt sich mit der Abtrocknung der Sensoroberfläche durch Verdunstung erklären. Bei klassischen Glassensoren (Typ M1,0) ist das frühestens nach einigen Wochen der Fall [RÖM 00]. Dieses Ergebnis spricht dafür, dass der Rapid-Sensor auch im Außenraum vielversprechend einzusetzen ist.

6.3.3 Expositionsreihe im Grünen Gewölbe / Dresden

Im Grünen Gewölbe in Dresden konnte mit den neuen Rapid-Sensoren im Zeitraum von 07.02.02 bis 07.03.02 an einer Expositionsserie teilgenommen werden. Ziel dieser Studie war die Bewertung einer modifizierten Filteranlage für die Großmogul Vitrine zur effektiven Absorption von ausdünstender Essigsäure. Zur Kontrolle wurde ebenfalls das Raumklima (Roter Raum) bestimmt. Parallel zu den Rapid-Sensoren wurden nach dem Filterwechsel auch klassische Sensoren exponiert. Der Vorzustand – also das Klima vor dem Filterwechsel – ist für die klassischen Sensoren aus früheren Studien [PIL 00] bekannt.

Die Rapid-Sensoren wurden aufrecht in Probenhaltern zwecks effektiver beidseitiger Bewitterung exponiert. Insgesamt kamen 7 Rapid-Sensoren zum Einsatz:

- 1 Referenzsensor zur Bewertung der Transportbedingungen wurde nicht im Museum exponiert, sondern verblieb in der Verpackung mit Trockenmittel.
- In der Vitrine „Großmogul“ wurden 3 Sensoren exponiert.
- Im Ausstellungsraum „Roter Raum“ wurden insgesamt 3 Sensoren exponiert.

Die Ergebnisse der Rapid-Sensoren sind in Tabelle 6.7 zusammengefaßt.

Tab. 6.7: Ergebnisse von Rapid-Sensoren im Grünen Gewölbe

ΔE -Wert	Referenz (1) Reise	Großmogul (2) Vitrine	Roter Raum (2)
Alter Filter 07.02.02 bis 21.02.02	0,017	0,047	0,055
Neuer Filter 21.02.02 bis 07.03.02	0,021	0,039	0,057
Fehler	0,005	0,007	0,01

(1) Die angegebene Abweichung bezieht sich auf 3 Messungen auf der gleichen Probe.

(2) Die Abweichung bezieht sich auf die 3 Sensoren mit je 3 Messungen.

Die Rapid-Sensoren zeigen an, dass das Korrosionsniveau in der Vitrine Großmogul nach Filterwechsel niedriger liegt als vorher. Damit bestätigt sich die verbesserte Wirkung des neuen Filtermaterials, was sich auch in einem Absinken der Essigsäurekonzentration von 15 auf $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ widerspiegelt (siehe 5.4.2). Das Korrosionsniveau im Roten Raum bleibt unverändert niedrig.

Die klassischen Glassensoren wurden wie bei Sensorstudien üblich eingesetzt: Die Rückseite der Sensoren ist durch Anbringen eines Deckgläschens versiegelt. Nur eine Seite des Sensors reagiert damit auf die Umgebungsbedingung. Damit sind die Ergebnisse mit beidseitig bewitterten Rapid-Sensoren nicht direkt vergleichbar.

Die Ergebnisse von klassischen Glassensoren sind in Tabelle 6.8 zusammengestellt, wobei hier (wie im früheren Studien) 3 Monate Expositionszeit gewählt wurde. Die Abweichung bezieht sich auf 2 Sensoren, die parallel exponiert wurden (nur 1 Messung pro Sensor).

Tab. 6.8: Ergebnisse von klassischen Glassensoren

ΔE -Wert	Großmogul Vitrine	Roter Raum
neuer Filter 21.02.02 bis 24.05.02	0,017	0,02
Fehler	0,003	0,001

Die klassischen Glassensoren korrodieren in der Vitrine und im Raum etwa gleich stark, obwohl die Essigsäurekonzentration in der Vitrine deutlich höher war ($37 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Vergleich zu $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ im Raum). Auch die Rapid-Sensoren (Tab. 6.7) weisen für den Raum und die Vitrine ein vergleichbares Korrosionsniveau auf.

Zu beachten ist, dass die Essigsäurebestimmung eine Spotmessung ist, während die Rapid-Sensoren über 14 Tage, die klassischen Glassensoren über 3 Monate die Umweltwirkung integrieren. Deshalb stellt die Übereinstimmung der Aussage von Rapid-Sensoren und klassischen Sensoren die Ergebnisse der Essigsäurebestimmung in Frage, zumal im Raum nur eine Probe genommen wurde und die 3 Proben aus der Vitrine bis zu einem Faktor 10 schwanken (siehe Tab. 5.5 in Kapitel 5.4.2).

Abschließend sollen die Ergebnisse der Referenzprobe betrachtet werden. Dieser Rapid-Sensor wurde mit nach Dresden verschickt und lagerte dort in einem geschlossenen Beutel mit Trockenmittel. Dennoch hat sich der Sensor stark verändert: der ΔE -Wert ist etwa halb so hoch, wie der des exponierten Sensors (Tabelle 6.7). An dieser Stelle muss aber auf die allgemein sehr niedrigen Werte verwiesen werden. Mit 0,05 liegt der Rapid-Sensor an seiner unteren Auswertegrenze (vergleiche dazu Abb. 6.30). Für diese niedrigen Korrosionsniveaus sollten 4 Wochen Expositionszeit empfohlen werden. Damit würde der Rapid-Sensor immer noch deutlich

unter der Expositionszeit von 3 Monaten liegen, die für den klassischen Glassensor für diese Anwendung mindestens notwendig ist.

6.3.4 Vergleich verschiedener Sensorstudien und Laborversuche

Zunächst sollen die Ergebnisse der beiden Innenraumstudien verglichen werden, die Ergebnisse der Rapid-Sensoren aus Dresden und Bronnbach. Während das Klima in Bronnbach deutlich trockener war (um 30 % r. F.) liegen die Feuchtwerte im Dresden höher (um 55 % r. F.), wobei in Dresden (vermutlich nicht in Bronnbach) mit der korrosiven Wirkung der Essigsäure zu rechnen ist. In Bronnbach erreichen die Rapid-Sensoren einen Wert von 0,02, in Dresden liegt ΔE -Wert bei 0,05 (14 Tage Exposition). Die Ergebnisse der Rapid-Sensoren sind damit im Einklang mit den Klimadaten und dem geschätzten Schadstoffniveau am Expositionsort.

Setzt man diese Werte mit Laborversuchen in Verbindung, so zeigt sich, dass die Werte im unteren Bereich der Wirkungskurven liegen. Für die Bewitterung bei konstanter Temperatur und Feuchte wurde eine Sättigung bei einem Wert von 0,4 festgestellt, während bei Schadstoffzufuhr die Sensoren sogar bis 0,8 auswertbar waren. Um verlässlichere Werte in der Auswertekurve zu erhalten, werden deshalb für Rapid-Sensoren 4 Wochen Expositionszeit in Innenräumen empfohlen.

Vergleicht man die Studie in Bronnbach im Innenraum mit der im Außenraum, so zeigt sich, dass die Rapid-Sensoren außen sehr viel schneller ansprechen. Hier wird eine Sättigung nach 7 Tagen erreicht. Damit können interessante Anwendungsgebiete für die neuen Sensoren erschlossen werden.

Parallel zu Rapid-Sensoren, die eine höhere Sensitivität im Vergleich zu klassischen Glassensoren durch empfindliche Schichten erreichen sollten, wurden neue Sensoren auf der Basis von Glaspulver entwickelt [KRI 01]. Ein direkter Vergleich durch eine Kalibrierung ist nicht möglich, da Glaspulversensoren anders ausgewertet werden: die Messung erfolgt in IR-Transmission, allerdings mit einer integrierenden Kugel, so dass andere Banden ausgewertet werden können, die außerdem flächig integriert werden. Die Ergebnisse der Laborversuche im Klimaschrank und erste Freilandstudien zeigen aber an, dass die Glaspulversensoren am empfindlichsten sind (Expositionszeit in Innenräumen im Bereich einiger Tage). Die Rapid-Sensoren nehmen eine Mittelstellung ein (empfohlene Expositionszeit etwa 4 Wochen), während klassische Glassensoren mindestens 3 Monate exponiert werden müssen, um auswertbare Ergebnisse zu bekommen [RÖM 02].

6.4 Mechanismus der Verwitterung

Für die klassischen Glassensoren folgt der Mechanismus der Verwitterung dem in der Literatur beschriebenen Zweistufenprozess: Alkali- und Erdalkaliionen werden ausgelaugt (ähnlich einer Reaktion in wässrigen Lösungen bei niedrigen pH-Werten) und reagieren mit Luftinhalstoffen zu Carbonaten (bei Abwesenheit von Schadgasen), zu Sulfaten (bei Anwesenheit von SO_2) oder beispielsweise zu Acetaten (kommt in unbelüfteten Vitrinen vor, wenn Essigsäure anwesend ist).

Auch für die neuen Rapid-Sensoren werden ähnliche Umsetzungsprodukte gefunden: bei einer Bewitterung bei erhöhter Temperatur und Feuchte entstehen Carbonate, unter dem Einfluss von SO_2 werden Sulfate gebildet. Das lässt zunächst auf einen ähnlichen Reaktionsmechanismus schliessen.

Der Alterungsprozess des Rapid-Sensors ist nicht reversibel, was für eine echte chemische Umsetzung spricht. Im Gegensatz dazu wird für die Alterung von porösen SiO_2 -Schichten ein reversibler Alterungsprozess angenommen, wobei das Anlaufen der Schichten durch Waschen mit Wasser beseitigt werden kann [HEL 99].

Bei Rapid-Sensoren geht man allerdings nicht von einem Glas aus (im Gegensatz zu klassischen Glassensoren), sondern von einer Kristallphase, gebildet aus vorkondensiertem SiO_2 -Sol und Calciumnitrat, eingesetzt in einem Molverhältnis von $\text{Ca} : \text{Si} = 10 : 1$. Laut EDX, IR, Raman liegen eine Mischung von calcium- und siliciumhaltigen Verbindungen vor. Durch Diffusion von Natrium- und Magnesiumionen aus dem Objektträger in die Schicht ist allerdings auch mit anderen Zusatzkomponenten zu rechnen.

Beschränkt man sich auf mögliche Reaktionen der Calciumsilicate, so ist der Literatur zunächst zu entnehmen, dass diese wenig wasserlöslich sind.

Die Reaktion von Calciumsilicaten in wässriger Lösung ist in Gmelins Handbuch beschrieben [GME 57]. Bei Berührung mit Wasser wird Calciumorthosilicat bereits in der Kälte langsam unter Hydrolyse angegriffen. Dabei scheidet sich $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ab unter gleichzeitiger Bildung von wasserhaltigen Calciumsilicaten verschiedener Zusammensetzung. Es stellt sich ein Gleichgewicht ein zwischen Bodenkörper und flüssiger Phase. Abhängig von der vorhandenen Wassermenge ändert sich der CaO-Gehalt des Bodenkörpers. Häufiges Ersetzen des Wassers führt schließlich zu reinem $\text{SiO}_2\text{-aq}$ als Bodenkörper.

In der Zement-Forschung ist die Hydratations-Kinetik der Calciumsilicate ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C3S), $2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C2S)) ein wichtiges Thema [POP 00]. Die Hydratations-Kinetik beschreibt zuerst die Bildung einer ersten Lamelle aus einer Calciumsilicathydrat-Schicht. In einer zweiten Etappe wächst diese Schicht und wird zu dendritischem Calciumsilicathydrat bis zum Sättigung. Die Reaktion erfolgt in wässriger Lösung.

Der Mechanismus der Verwitterung ist ein komplexer Vorgang, deutlich komplexer als eine Reaktion in wässriger Lösung. Trotzdem können wir für die Verwitterung der Rapid-Sensoren folgende Hypothese aufstellen. Zuerst erfolgt eine Hydratation der Kristallphase, danach wird ein Ionenaustausch (Ca^{2+} gegen H^+ und Wasser) angenommen. Die Reaktivität gegenüber Luftinhalstoffen – Schadgasen – ist in solcher Umgebung optimal und führt deshalb zu definierten Korrosionsprodukten wie z.B. Calciumsulfat. Die Abbildung 6.31 versucht schematisch den Mechanismus der Verwitterung eines Kristalles auf der Rapid-Sensor darzustellen. Auf jeden Fall ist zu beachten, dass dieses Schema nur eine starke Vereinfachung möglicher Reaktionen darstellt.

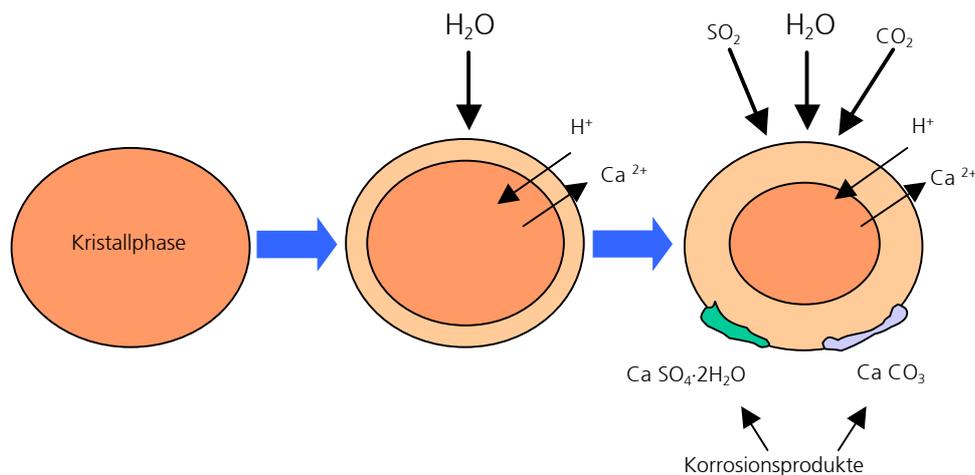


Abb. 6.31: Schema zum Mechanismus der Verwitterung von Rapid-Sensoren

Die weitere wichtige Frage, die im Zusammenhang mit dem Mechanismus zu klären war, bezieht sich auf die Auswertemethode: ist die IR-Spektroskopie in Transmission tatsächlich geeignet, um die Korrosionsreaktion zu verfolgen?

Der Unterschied zwischen Rapid-Sensoren und klassischen Glassensoren betrifft lediglich die Hydratations-Kinetik. Bei Rapid-Sensoren läuft die Verwitterung deutlich schneller ab. Der Ionenaustausch und der Korrosionsprozess sind jedoch ähnlich. Die Verwitterung ist durch eine Zunahme an OH-Gruppen in der Schicht charakterisiert. Diese Veränderung ist durch infrarotspektroskopische Untersuchungen quantitativ erfassbar, wie für den klassischen Glassensor in vielfältigen Anwendungen bewiesen wurde.

7 Zusammenfassung und Ausblick

Umweltmonitoring ist ein wichtiges Thema, dem im Bereich Kulturgüterschutz eine besondere Bedeutung zukommt. Hier müssen Dosimetermaterialien eingesetzt werden, da selten direkte Analysen an wertvollen Objekten möglich sind. Deshalb werden seit 1988 vom Fraunhofer ISC Glassensoren als integrative Methode zur Abschätzung der Schadenswirkung komplexer Umweltbedingungen angeboten. Diese Glassensoren werden als dünne Plättchen empfindlicher Kalk-Kalisilicatgläser hergestellt. Für verschiedene Einsatzgebiete im Innen- und Außenraum sind Expositionszeiten von 3 bis 12 Monaten üblich.

Das Ziel dieser Arbeit war es, ein neues Dosimetermaterial zu entwickeln, das schneller reagiert als der klassische Glassensor. Einen vielversprechenden Ansatz dafür bietet der Sol-Gel Prozeß, mit dem dünne Schichten hergestellt werden können. Erste Versuche mit transparenten Schichten einer glasähnlichen Zusammensetzung (mit einem hohen Anteil an K und Ca) waren nicht erfolgreich, da eine deutliche Erhöhung der Reaktivität nicht erreicht wurde. Schichten, die einen sehr hohen Ca-Anteil aufweisen, zeigten allerdings die gewünschte Empfindlichkeit gegen Umwelteinflüsse.

Die neuen „Rapid-Sensoren“ werden aus einem vorkonsensierten SiO_2 -Sol (Silizium (IV) Oxid-Sol) und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in Aceton (Molverhältnis Ca : Si = 10 : 1) hergestellt. Objektträger werden mit diesem Sol beidseitig beschichtet. Die Tauchbeschichtung und die Temperung (5 Minuten bei 600 °C) wurden auf hohe Empfindlichkeit gegen Feuchtigkeit und Schadgase (Screening Test in einer Klimakammer) optimiert.

Die neuen Sensoren sind im sichtbaren Spektralbereich nicht transparent, sondern opak, können aber wie die klassischen Glassensoren mit IR-Spektroskopie (in Transmission) ausgewertet werden, wobei der Anstieg der OH-Bande bei 3300 cm^{-1} als Mass für den Korrosionsfortschritt (genannt ΔE -Wert) dient.

Die aktive Sensorschicht setzt sich aus kristallinen und amorphen Bestandteilen zusammen. Die Zusammensetzung und Morphologie der Kristallphase wurde weitestgehend charakterisiert. Mit Lichtmikroskopie lässt sich die Oberfläche des Rapid-Sensors als eine Vielzahl kleiner polygoner Kristalle charakterisieren, für die im REM beobachtet verschiedene Wachstumsstufen erkennbar sind. Mit Hilfe der EDX-Analyse und ICP-AES wurden Si, O, Ca und Na als die Hauptelemente der Schicht bestimmt. Mit SNMS-Tiefenprofil konnte eine Diffusion von Na aus dem Objektträger in die Schicht nachgewiesen werden, was zu einer besonders guten Haftung

führt. Mittels Röntgendiffraktometrie, IR- und Raman-Spektroskopie lassen sich Informationen über die Struktur der Schicht erhalten: die Kristallphase besteht aus einer Mischung aus Calciumoxid und Calciumsilicaten, die mit XRD schwer zu unterscheiden sind. Auch im infraroten Spektralbereich weisen die Si-O-Schwingungen auf silicathaltige, Bestandteile in der amorphen Schicht hin.

Für die Kalibrierung des neuen Dosimetermaterials sind Bewitterungen unter kontrollierten Bedingungen grundlegend notwendig. Dazu wurde ein Bewitterungsprogramm (I) mit hoher Feuchte und Temperatur (40 °C, 98 % r.F.) sowie ein zweites mit Zugabe von SO₂ als Schadgas (II) gewählt. Beide Programme beschleunigen die Umweltwirkung im Vergleich zu Realbedingungen und haben sich in anderen Versuchen mit klassischen Glassensoren bewährt.

Zusammenfassend lässt sich aus den Bewitterungsversuchen feststellen, dass der neue Sensor integrativ auf Temperatur, Feuchte, und Schadgas reagiert. Entsprechend der Reaktion des klassischen Sensors führt eine Temperatur / Feuchte- Bewitterung zur Bildung von CaCO₃-Kristallen, während bei Anwesenheit von SO₂ bevorzugt Gipskristalle gebildet werden. Diese Parallelen lassen den Schluß auf ein vergleichbares Reaktionsprinzip zu, obwohl die Reaktion der Calciumsilicate, aus denen die Schicht besteht, nur bedingt mit der für Glas typischen Verwitterung vergleichbar ist. Mit REM kann man bei Rapid-Sensoren beobachten, dass die Reaktion am Rand der Kristalle beginnt und in die Tiefe fortschreitet, bis zur vollständigen Umsetzung (Sättigung). Die kristallinen Korrosionsprodukte breiten sich im weiteren Verlauf auch auf der amorphen Schicht aus. Der Mechanismus ist nicht reversibel und entspricht damit nicht dem für poröse SiO₂-Schichten beschriebenen Alterungsprozeß.

Erste Sensorstudien unter natürlicher Bewitterungsbedingungen ermöglichen einen Vergleich mit klassischen Glassensoren und umreißen das künftige Einsatzspektrum. Expositionen in der ISC-Außenstelle Bronnbach und im Grünen Gewölbe in Dresden zeigen, dass die Rapid-Sensoren schneller reagieren als klassische Glassensoren (Steigerung um etwa Faktor 3). Unter moderat korrosiven Bedingungen im Innenraum sind 4 Wochen Expositionszeit günstig (mindestens 3 Monate für Glassensoren) während im Außenraum Rapid-Sensoren innerhalb von 7 Tagen ansprechen (einige Wochen für herkömmliche Glassensoren).

Mit den neuen Rapid-Sensoren als Umweltwirkungsdosimeter können eine Vielzahl von neuen Anwendungen erschlossen werden. Der Rapid-Sensor ist besonders für die Erfassung von Kurzzeiteffekten interessant, wie beispielsweise die unterschiedliche Wirkung von warmen und kalten Perioden vor und hinter Außenschutzverglasungen für Glasmalereien (mit

herkömmlichen Glassensoren konnte bisher nur ein ganzer Jahreszyklus abgedeckt werden). Wegen seiner Empfindlichkeit ist er nicht nur generell zur Bewertung der Umgebungsbedingungen in Museen und Vitrinen interessant, sondern auch für die Überwachung von Transportbedingungen, wo sinnvolle Expositionszeiten im Bereich einiger Tage liegen. Als Umweltwirkungsdosimeter im Außenraum kann der Rapid-Sensor eine wichtige Rolle spielen zum Vergleich der Korrosivität verschiedener Industriestandorte, wenn es auf kurze Expositionszeiten ankommt.

Vor einem Routineeinsatz müssen allerdings noch einige offene Fragen geklärt werden. Zur Ergänzung der bisherigen Laborversuche muss eine ganze Bandbreite von verschiedenen Feuchte- und Temperaturwerten (auch in Kombination und als Zyklus) getestet werden, um eine möglichst genaue Dosis-Wirkungsbeziehung aufzustellen. Dazu müssen auch Versuche mit anderen Schadgasen, wie beispielsweise Essigsäure, die bei der Überwachung von Vitrinen eine grosse Rolle spielt, durchgeführt werden. Rapid-Sensoren können dann als Ergänzung der bisherigen Glassensoren ein neues Spektrum an Wirkungsuntersuchungen abdecken.

7 Summary and perspectives

Environmental monitoring is an important topic, which deserves special attention for the field of cultural heritage. More than in other disciplines, the application of dosimeter materials is necessary, since rarely direct (and destructive) analyses are possible at valuable objects. Therefore, Fraunhofer ISC offers since 1988 glass sensors as integrative method for the assessment of the damage potential of complex environmental conditions. These glass sensors are prepared as thin slices of sensitive potash lime silicate glass. For different fields of application indoor and outdoor, exposition times of 3 to 12 months are requested.

The goal of this work was to develop a new dosimeter material, which reacts faster than the classical glass sensor. The sol-gel process offers a promising approach for the preparation of thin layers. First attempts with transparent layers with a composition similar sensitive glass (with a high concentration of K and Ca) were not successful, since a clear increase of reactivity was not reached. Layers, which exhibit a very high calcium concentration finally showed the desired sensitivity to environmental influences.

The new "Rapid-Sensor" is prepared from a pre-condensed SiO_2 -Sol (silicon (IV) oxide Sol) and $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ in acetone (molar ratio Ca : Si = 10 : 1). Microscopic slides are coated with this sol from both sides by dip coating. The curing process (5 minutes at 600 °C) has been optimised for high sensitivity to humidity and pollutants (screening test in a climatic chamber).

The new sensors are not transparent, but opaque. Nevertheless, they can be evaluated like the classical glass sensors with IR spectroscopy (in transmission mode), whereby the increase of the OH-band at 3300 cm^{-1} serves as a measure for the corrosion progress (so-called ΔE -value).

The sensitive coating consists of crystalline and amorphous components. The composition and morphology of the crystal phase were characterised as far as possible. With light microscopy the surface of the Rapid-Sensor can be described as a multiplicity of small polygonal crystals, for which in the SEM different growth steps are recognisable. With EDX and ICP AES analysis, the elements Si, O, Ca were determined as the main elements of the layer. With SNMS depth profile the diffusion of Na from the support (microscopic slide) into the layer can be proven, what leads to a particularly good adhesion. By means of X-ray, IR and Raman spectroscopy information about the structure can be received: the crystal phase consists of a mixture of calcium oxides and silicates, which can not be differentiated further with XRD. In the infrared spectrum signals designated to vibrations of Si-O confirm that silicates are present in the amorphous layer.

For the calibration of the new dosimeter material, weathering experiments under controlled conditions are fundamentally necessary. Therefore, an accelerated ageing program (I) with high humidity and temperature (40 °C, 98 % r.F.) as well as a second program with the addition of SO₂ as pollutants (II) has been selected. Both programs accelerate the environmental effect as compared with natural conditions and have been applied in previous experiments with classical glass sensors.

As a conclusion, it can be stated from the environmental testing that the new sensor integrates the impact of temperature, humidity, and pollutants. Similar to the reaction of the classical sensor weathering at high temperature and high humidity leads to the formation of CaCO₃ crystals, whereas in the presence of SO₂ gypsum crystals are preferably formed. These similarities permit the conclusion that a comparable reaction principle might exist, although the reaction of the calcium silicate, of which the layer consists, is not necessarily comparable with the typical glass weathering. With SEM one can observe that the reaction of Rapid-Sensors begins at the edge of the crystals and progresses into depth, up to complete conversion (saturation) has been achieved. The crystalline corrosion products spread over the amorphous layer. The mechanism is not reversible and does not correspond thereby to the ageing process described for porous coatings of SiO₂.

First sensor studies under natural weathering conditions make a comparison possible with classical glass sensors and outline the future spectrum of use. Exposures in Bronnbach and in the Grünen Gewölbe Museum (Green Dome) in Dresden show that the Rapid-Sensors react faster than classical glass sensors (about three times increase). Under moderately corrosive conditions indoor 4 weeks exposure time are requested (at least 3 months for glass sensors). For outdoor applications Rapid-Sensors respond favourably within 7 days (some weeks for conventional glass sensors).

With the new Rapid-Sensor as environmental effect dosimeter a multiplicity of new applications can be opened. The Rapid-Sensor is particularly interesting for the assessment of short time effects, like for example different effects from warm and cold periods (seasonal changes) in front and behind external protection glazings for stained glass windows (with conventional glass sensors so far only a whole yearly cycle can be recorded). Because of its sensitivity it is not only generally applicable for the evaluation of the environmental conditions in museums and showcases, but also for the monitoring of transport conditions, where requested exposure times lie in the range of some days. As environmental effect dosimeter outdoors the Rapid-Sensor can

play an important role for the comparison of different corrosivity levels on industrial sites, if it depends on short exposure times.

Before a routine application can be recommended some open questions must still be clarified. In addition to the laboratory tests performed already, a whole range of temperature and humidity levels (also in combination and as cycle) has to be tested, in order to set up a realistic dose-response function. Experiments with other relevant pollutants must be performed, such as acetic acid, which plays an important role when rating the damage potential of showcases. Rapid-Sensors can cover then additional fields of applications to broaden the spectrum of impact assessment provided right now by the classical glass sensors.

8 Literatur

- [ALM 90] Almeida R.M., Guiton T.A., Pantano C.G.: Characterization of silica gels by Infrared reflection spectroscopy, *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 193-197.
- [BAC 97] Bach H., Krause D.: *Thin Films on Glass*, ISBN 3-540-58597-4 Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1997.
- [BAN 90] Bansal N.P.: Influence of several metal ions on the gelation activation energy of silicon tetraethoxide, *J. Am. Ceram. Soc.* 73/9 (1990) 2647-2652.
- [BAN 92] Bansal N.P.: Low temperature synthesis of CaO-SiO₂ glasses having stable liquid-liquid immiscibility by the sol-gel process, *J. Mat. Sci.* 27 (1992) 2922-2933.
- [BER 82] Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M.A., Gottardi V., Guglielmi M.: Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass, *J. Non-Cryst. Solids* 48 (1982) 117-128.
- [BÖH 95] Böhm T., Fuchs D.R.: Glassensor-Studie zur Wirkungsverteilung in einem Schadgas-Klimaschrank, *VFI*, 3 (1995) 53-56.
- [BÖH 98] Böhm T.: *Quantitative Betrachtung zur Verwitterung von Kalk-Kalisilicatglas*, Dissertation, Universität Würzburg, 1998.
- [BRA 01] Brand J.: *Anti-Haft-Beschichtung für Druckgusswerkzeuge*, Patentblatt 12 (2001), Nr40, ISSN 0031-2894.
- [BRI 86] Brinker C.J., Taillant D.R, Roth E.P., Ashley C.S.: Sol-gel transition in simple silicates III, *Structural studies during densification*, *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 117-126.
- [BRI 90] Brinker C. J., Scherer G.W.: *Sol-Gel-Science: The physics and chemistry of sol-gel-processing*, Academic Press, San Diego (1990).
- [BRI 94] Brinker C.J., Hurd A.J.: Fundamentals of sol-gel dip-coating, *J. Phys. III France* 4 (1994) 1231-1242.

- [CAM 98] Camuffo D.: Microclimate for cultural heritage, Elsevier, Amsterdam, 1998.
- [CAR 71] McCarty G.J., Roy R.: Gel route to homogeneous glass preparation, II. Gelling and Dessication, J. Am. Ceram. Soc. Discussion and notes 54/6 (1971) 639.
- [CHA 91] Chang J., Yasumori A., Yamane M.: Composition of precursor solution for the preparation of the glass of $\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system using sodium acetate solution, J.Non-Cryst. Solids 134 (1991) 32-38.
- [CLA 76] Clark D.E., Dilmore M.F., Ethridge E.C., Hench L.L.: Aqueous corrosion of soda-silica and soda-lime-silica glass, J. Am. Ceram. Soc. 59/1-2 (1976) 62-65.
- [CLA 79] Clark D.E., Pantano C.G., Hench L.L.: Corrosion of glass. Books for Industry, New York (1979).
- [CLA 92] Clark D.E., Zaitos B.K.: Corrosion of glass, ceramics and ceramic superconductors. New Jersey (1992).
- [DAV 96] Davis K.M., Tomozawa M.: An infrared spectroscopic study of water-related species in silica Glasses, J. Non-Cryst. Solids 201 (1996) 177-198.
- [DIS 71] Dislich H.: Neue Wege zu Mehrkomponentenoxidgläsern. Angew. Chem. 83/12 (1971) 428-435.
- [DOR 75] Doremus R.H.: Interdiffusion of hydrogen and alkali ions in a glass surface, J. Non-Cryst. Solids 19 (1975) 137-144.
- [DOR 80] Doremus R. H. :Infrared spectroscopy of surfaces of glasses containing alkaliions, J. Non-Cryst. Solids 41 (1980) 145-149.
- [FRI 67] Frischat G.H.: Natrium-Selbstdiffusion in Natriumaluminosilicatgläsern, Glastechn. Ber, 10 (1967) 382-385.

- [FUC 89] Fuchs D.R., Patzelt H., Schmidt H.: Umweltbedingte Schädigungen an historischen Glasfenstern: Phänomene, Mechanismen, Konservierungskonzepte. In: Bagda E.: Umwelteinflüsse auf Oberflächen, Kontakt & Studium, Bd. 282 (1989) 174-192.
- [FUC 91a] Fuchs D. R., Römich H., Schmidt H.: Glass Sensors: Assessment of complex corrosive Stresses in conservation Research, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 185 (1991) 239-251.
- [FUC 91b] Fuchs D. R., Römich H., Tur P. Leißner J.: Konservierung historischer Glasfenster - Internationale Untersuchungen neuer Methoden Teil 1. Bericht UFOPLAN_Nr. 108 07 005 / 03 (1991).
- [GEO 91] Geotti-Bianchini F., De Riu L., Gagliardi G., Guglielmi M., Pantano C. G.: New interpretation of the IR reflectance spectra of SiO₂-rich films on soda-lime glass, Glastech. Ber. 64/8 (1991) 205-217.
- [GEO 95] Geotti-Bianchini F., De Riu L.: Infrared spectroscopic analysis of water incorporated in the structure of industrial soda-lime-silica glasses, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 68/7 (1995) 228-240.
- [GLA 01] Glaubitt W., Gombert A.: Verfahren und Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung einer Antireflexionsbeschichtung. US 6,177,131 B1 erteilt 23.01.2001, EP 0 835 849 B1, erteilt 08.08.2001
- [GME 57] NN: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie , 8. Auflage, Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstrasse, 28 (1957) 1041.
- [GÖK 88] Göke G.: Moderne Methoden der Lichtmikroskopie: Vom Durchlicht-Hellfeld-bis zum Lasermikroskop. Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart (1988)
- [GÜN 90] Günzler H., Böck H.: IR-Spektroskopie - Eine Einführung. 2., überarbeitete Auflage, 2 Nachdruck, Verlag Weinheim (1990).
- [HAA 95] Haare D., Spiess H.W.: Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper, Steinkopf Verlag, (1995) 117-119.

- [HAY 80] Hayashi T., Saito H.: Preparation of CaO-SiO₂ glasses by the gel method, J. Mat. Sci. 15 (1980) 1971-1977.
- [HEL 89] Hellwig G., Bauser H.: Verfahren zur Herstellung einer Korrosionsschutzschicht auf Metalloberflächen und nach dem Verfahren erhältliches Werkstück, Patentblatt 109 (1989), Nr 31, ISSN 00312894.
- [HEL 99] Hensch G.: Ursache der Alterung von porösen Sol-Gel-Antireflexionsschichten, Dissertation, Universität Clausthal, 1999.
- [HEL 00] Hensch G.: Ursache der Alterung poröser Sol-Gel-Antireflex-Schichten, Hüttentechnische Vereinigung der Deutschen Glasindustrie, (2000) 30.
- [HEN 75] Hench L. L.: Characterization of glass corrosion and durability, J. Non-Cryst. Solids. 19 (1975) 27-39.
- [HEN 90] Hench L. L., West J. K.: The sol-gel process , Chem. Rev 90 (1990) 33-72.
- [HIN 70] Hinz W.: Silikat Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik , Band 1 Die Silikat und Ihre Untersuchungsmethoden, VEB Verlag für Bauwesen Berlin, (1970).
- [HUM 92] Humbert B., Burneau A., Gallas J.P., Lavelley J.C.: Origin of the Raman bands, D₁ and D₂, in high surface area and vitreous silicas, J. Non-Cryst. Solids 143 (1992) 75-83.
- [ILE 79] Iler R. K.: The Chemistry of Silica, Wiley, New York, (1979).
- [JCP 82] NN: International Center for Diffraction Data (JCPDS): Powder Diffraction File-Inorganic Phases Search Manuel (Fink Method). Pennsylvania / USA (1982).
- [JEN 97] Jenett H.: Sekundärneutralteilchen-Massenspektroskopie (Plasma-SNMS) Analytiker Taschenbuch 16, Berlin, Heidelberg, New York 1997.
- [JOH 85] Johnson D. W.: Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass, J. Am. Ceram. Soc. Bull. 64/12 (1985) 1597-1602.

- [KAT 92] Katayama Y., Ando E., Kawaguchi T.: Characterisation of SiO₂ films on a glass substrate by sol-gel and vacuum deposition methods, *J. Non-Cryst Solids* 147/148 (1992) 437-441.
- [KRI 01] Krickser A.: IR-Spektroskopische Untersuchungen des Bewitterungsverhaltens von Glaspulver zur Entwicklung eines neuartigen Umweltsensors, Dissertation Universität Würzburg, 2001.
- [KWO 87] Kwon S. H., Chung S. J.: Synthesis of glasses in the Na₂O-CaO-Al₂O₃-SiO₂ system by a sol-gel process, *Phys. Chem. of Glasses* 28/1 (1987) 28-33.
- [LAN 42] Landau L., Levich B.: Dragging of a Liquid by a Moving Plate, *Acta Physicochim. URSS* 17 (1942) 42-54.
- [LEI 96] Leissner J., Beuschlein S., Pilz M., Martin G., Blades N., Redol P.: Assessment and monitoring the environment of cultural property, Research Report for EC-Project EV5V-CT92-0144 "AMECP", Fraunhofer-Institut für Silicatforschung, Würzburg / Bronnbach, 1996.
- [LEI 97] Leissner J.: Schädliches Mikroklima in Vitrinen?, *Glaswelt* 11 (1997) 64-68.
- [LÖB 02] Löbmann P., Lange U., Glaubitt W., Hutter F., Sporn D.: Powders, fibers, thin films and aerogels: Sol-gel-derived piezoelectric materials, *Key engineering materials*, ISSN 0252-1059, 224-226 (2002) 613.
- [LUO 88] Luo S., Tian K.: Low temperature synthesis of monolithic silica glass from the system Si(OC₂H₅)₄-H₂O-HCl-HOCH₂CH₂OH by the sol-gel method, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1988) 254-262.
- [MAG 90] Magruder R.H., Morgan S.H., Weeks R.A., Zuhr R.A.: Effects of ion implantation on intermediate range order: IR spectra of silica, *J. Non-Cryst. Solids* 120 (1990) 241-249.
- [MILL 84] McMillan P.: Structural studies of silicates glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy, *American Mineralogist* 69 (1984) 622-644.

- [MÜF 98] Müller-Fildebrandt C. Persönliche Mitteilung, Technische Universität Clausthal 1999.
- [NEW 89] Newton R., Davison S.: Conservation of Glass, Butterworth-Heinemann, 143 (1989).
- [NIC 91] NN: Nicolet instruments of discovery, Introduction to the 510P, Fourier transform infrared spectrometer, P/N 269-054201 (1991).
- [PAI 86] Pai P. G., Chao S., Lucovsky G.: Infrared spectroscopic study of silicon oxide (SiO_x) films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition, J. Vac. Sci. Technol. A4(3) (1986) 689-694.
- [PAU 90] Paul A.: Chemistry auf glasses. Zweite Auflage. London (1990).
- [PIL 00] Pilz M.: Umweltsituation im Grünen Gewölbe Dresden, Charakterisierung mit Hilfe von Glassensoren, Restauro 6 (2000) 422-427.
- [POH 85] Pohl E.R., Osterholtz F. D.: Molecular Characterization of Composite Interfaces, eds. H. Ishida, G. Kumar, Plenum, New York, (1985) 157.
- [POP 00] Popova A., Geoffroy G., Rennou-Gonnard M. F., Faucon P., Gartner E.: Interactions between polymeric dispersants and calcium silicate hydrates, J. Am. Ceram. Soc., 83/10 (2000) 2556-2560.
- [RES 00] NN: Restauro, Zeitschrift für Kunsttechniken, Restaurierung und Museumsfragen, 6 (2000).
- [RIC 02] Richter R.: Interne Bericht, Grünes Gewölbe, Dresden, (2002).
- [RIZ 91] Rizkalla A.S., Jones D.W., Hall G.C., Sutow E.J.: Composition of feldspathic glass synthesized by sol-gel, Br. Ceram. Trans. J. 90 (1991) 81-84.
- [RÖM 72] Römpp H., Ühlein E.: Römpps Chemie-Lexikon, Franckh'sche Verlagsbuchhandlung Stuttgart 1972.

- [RÖM 98] Römich H., Fuchs D., Leissner J.: Glass sensor studies for the evaluation of protective glazings on stained glass windows: a survey of results after 10 years experience. Proceedings of the CVMA-Colloquium, Stained Glass as Monumental painting, Kraków, Poland, (1998) 14-16.
- [RÖM 99a] Römich H.: Historic glass and its interaction with the environment, in Buch ed. Tennent N. (ed.) in „The Conservation of Glass and Ceramics“, James & James, London (1999) 5-14.
- [RÖM 99b] Römich H.: Laboratory experiments to simulate corrosion on stained glass windows, in Buch ed. Tennent N. (ed.) in „The Conservation of Glass and Ceramics“, James & James, London (1999) 57-65.
- [RÖM 99] Römich H., Böhm T.: Deterioration of glass by atmospheric attack, in: „Climate and Atmospheric Pollution Effects on Materials and Equipment“, Submitted for CEES-Publication No. 2, Hrsg. Gesellschaft für Umweltsimulation GUS, Pfinztal, ISBN 3-9806167-2-X, ISSN 1104-6341, (1999) 182-202.
- [RÖM 00] Römich H., Fitz S.: Ergebnisse einer Pilotstudie zum Einsatz von Glassensoren als Umweltwirkungs-Dosimeter an sechs Standorten in Deutschland, Tagungsband zur 29. Jahrestagung der Gesellschaft für Umweltsimulation e.V (GUS), Pfinztal (2000) 18-1 bis 18-16.
- [RÖM 02] Römich H., Loisel C., Mottner P., Krickser A., Fricke J.: Umweltwirkungsmessungen mit Glassensoren: Vergleich von Kurzzeit- und Langzeiteffekten Tagungsband zur 31. Jahrestagung der Gesellschaft für Umweltsimulation e.V. (GUS), Pfinztal (2002) 17/1 –17/14.
- [ROP 92] Ropp R. C.: Inorganic Polymeric Glasses, Amsterdam-London-New York, 67, (1992).
- [ROS 98] Rose K., Amberg-Schwab S.: Antistatikmittel, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung zur Herstellung von antistatischen Beschichtungen, Patentblatt 118 (1998), Nr.28, ISSN 0031-2894.

- [ROS 99] Rose K., Heinrich M.: Faseroptischer Sensor, Patentblatt 119 (1999), Nr.22, ISSN 0031-2894.
- [ROY 69] Roy R.: Gel route to homogeneous glass preparation, J. Am. Ceram. Soc. Discussion and notes, 52/6 (1969) 344-345.
- [ROY 94] Roy R.: Preventive Conservation, Practice, Theory and Research, Reprints of the Contributions to the Ottawa Congress, the International Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, London, ed. A. Roy, P. Smith, 1994.
- [SCH 59] Scholze H.: Der Einbau des Wassers in Gläsern, Teil I-Teil IV. Glastechn. Ber. 32 (1959) 81-88, 142-152, 278-281, 314-320.
- [SCH 66] Scholze H.: Gases and Water in glass, Part One, The Glass Industry, (1966) 546-551.
- [SCH 77] Scholze H.: Glas-Natur, Struktur und Eigenschaften. Dritte neubearbeitete Auflage, Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1977.
- [SPO 97] Sporn D., Glaubitt W., Gombert A., Wittwer V.: Anorganische, poröse Antireflexschichten auf Flachglas, Deutsche Glastechnische Gesellschaft –DGG–, Frankfurt / Main, 71. Glastechnische Tagung, (1997) 191-194.
- [STÖ 99] Stöckle B., Krätschmer A.: Quantification of effects of air pollutants on copper and bronze, Proceedings of the UN / ECE Workshop on quantification of effects of air pollutants on materials, Umweltbundesamt, Berlin, 1998.
- [UNG 88] Unger K., Glesche H., Kinkel J.: Spherical SiO₂ Particles, United States Patent. N°4-775-520, October 4, 1988.
- [VAR 87] Varshneya A. K., Suh N.: Sol-gel-derived soda-lime-high-silica glass, J. Am. Ceram. Soc. 70/1 (1987) C-21 bis C-22.
- [VDI 90] NN: Immissionsratenmessung und Materialkorrosion, VDI-Kommission Reinhaltung der Luft, Band 11, 1990.

- [VDI 93] NN: Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe, Exposition von Glassensoren. VDI-Richtlinie 3955 / Blatt 2, Beuth Verlag, Berlin 1993.
- [VDI 95] NN: Umweltsimulation-Grundlagen und Methoden. VDI-Richtlinie 3958 / Blatt 1, Beuth Verlag, Berlin 1995.
- [VDI 96] NN: Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen, Exposition von Stahlblechen (Manksches Karussell). VDI-Richtlinie 3955 / Blatt 1, Beuth Verlag, Berlin 1996.
- [VDI 99] NN: Umweltsimulation Methodik, Anwendung, Nutzen, Kommission Reinhaltung der Luft im VDI und DIN, Band 31, 1999.
- [VDI 00] NN: Bestimmung der korrosiven Wirkung komplexer Umgebungsbedingungen auf Werkstoffe, Exposition von Naturstein-Plättchen (Manksches Karussell). VDI-Richtlinie 3955 / Blatt 3, Beuth Verlag, Berlin 2000.
- [WAR 41] Warren B.E.: Summary of work on atomic arrangement in glass, J. Am. Ceram. Soc. 24 (1941) 256-261.
- [YOS 90] Yoshino H., Kamiya K., Nasu H.: Ir study on the structural evolution of sol-gel derived SiO₂ gels in the early stage of conversion to glasses, J. Non-Cryst. Solids 126 (1990) 68-78.
- [ZAC 33] Zachariasen W. H.: Die Struktur der Gläser, Glastechn. Ber, 11 (1933) 120-123.

9 Anhang

Protokoll der Herstellung der Rapid-Sensoren

9.1 Liste der Chemikalien

Chemikalien	Menge
Silicium (IV) Oxid-Sol EM-Nr.142327 # 98-CH-058, w = 10 %, Partikelgröße 25 nm, Merck Confidential M=60,08 g/mol	6,01 g
Aceton CH ₃ OCH ₃ , C ₃ H ₆ O pures, ≥ 99,0 %, [67-64-1] EG Nr 2006622, Fluka M=58,08 g/mol	23,23 g
Calcium Nitrat Tetrahydrat Kalksalpeter Ca(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O, CaN ₂ O ₆ · 4H ₂ O [13477-34-4] EG Nr 2333321, Fluka M=236,15 g/mol	23,61 g

Molverhältnisse: SiO₂: C₃H₆O: Ca(NO₃)₂ · 4H₂O = 0,1 : 4 : 1

Substrat: Objektträger, knittel Gläser, ca. 76 x 26 mm, Dicke 1 mm, geputzt, gebrauchsfertig.

9.2 Herstellung der Lösung

Drei Stufen sind im gesamten Ablauf zu beachten. Zuerst wird die A-Lösung hergestellt, gefolgt von der B-Lösung und am Ende die C-Lösung.

9.2.1 A-Lösung (SiO₂-Sol)

6,01 g Silicium (IV) Oxid-Sol werden in einem Kolben eingewogen. Mit einem Magnetrührer wird das Sol gerührt. Der verschlossene Kolben wird während 20 Minuten in einem Wasserbad bei 20 °C temperiert.

9.2.2 B-Lösung ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$)

23,61 g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ werden in ein 100 ml Becherglas eingewogen. Dazu werden 23,23 g Aceton langsam zudosiert. Die Mischung wird 20 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt, bis zur vollständigen Auflösung des Calcium-Nitrats.

9.2.3 C-Lösung

Die Lösung B wird nach 20 Minuten zu der A-Lösung langsam zudosiert. Die Mischung wird 2 Stunden unter Rühren im Wasserbad bei 20 °C gehalten. Diese C-Lösung ist damit fertig zum Beschichten.

9.3 Protokoll für Tauchbeschichtung und Temperung

Als Substrat werden saubere Objektträger verwendet. Die Objektträger wurden zunächst in einer spülmittelhaltigen, warmen Lösung gereinigt, anschließend 5 min. in eine NaOH-Lösung (pH = 10) getaucht, gründlich mit destilliertem Wasser abgespült, in eine HNO_3 -Lösung (pH = 4) getaucht und wiederum mit destilliertem Wasser gespült. Danach erfolgte eine Reinigung mit Ethanol und die Trocknung der Objektträger mit Druckluft.

Die Rapid-Sensoren werden durch Tauchbeschichten von Objektträgern mit Lösung C hergestellt. Die Umgebungsbedingungen der Tauchmaschine sollten unter einem Abzug optimiert werden: 20 °C und über 50 % r.F. Die Tauchgeschwindigkeit sollte 1,6 mm/s betragen. Die Objektträger werden 2 mal getaucht. 5 Minuten Trocknung sind nötig zwischen den beiden Tauchvorgängen. Die Proben sollten bei etwa 20°C trocknen, wobei die Werte für die relative Feuchtigkeit während dieser 5 Minuten deutlich über 50 % liegen sollten.

Die Probe wird anschliessend 5 Minuten in einen Ofen gestellt, der bereits vorher auf 600 °C aufgeheizt wurde. Direkt danach werden die beschichteten und getemperten Substrate in einem Exsikkator mit Silicagel trocken gelagert, um jegliche Verwitterung vor der Exposition als Rapid-Sensor zu vermeiden.

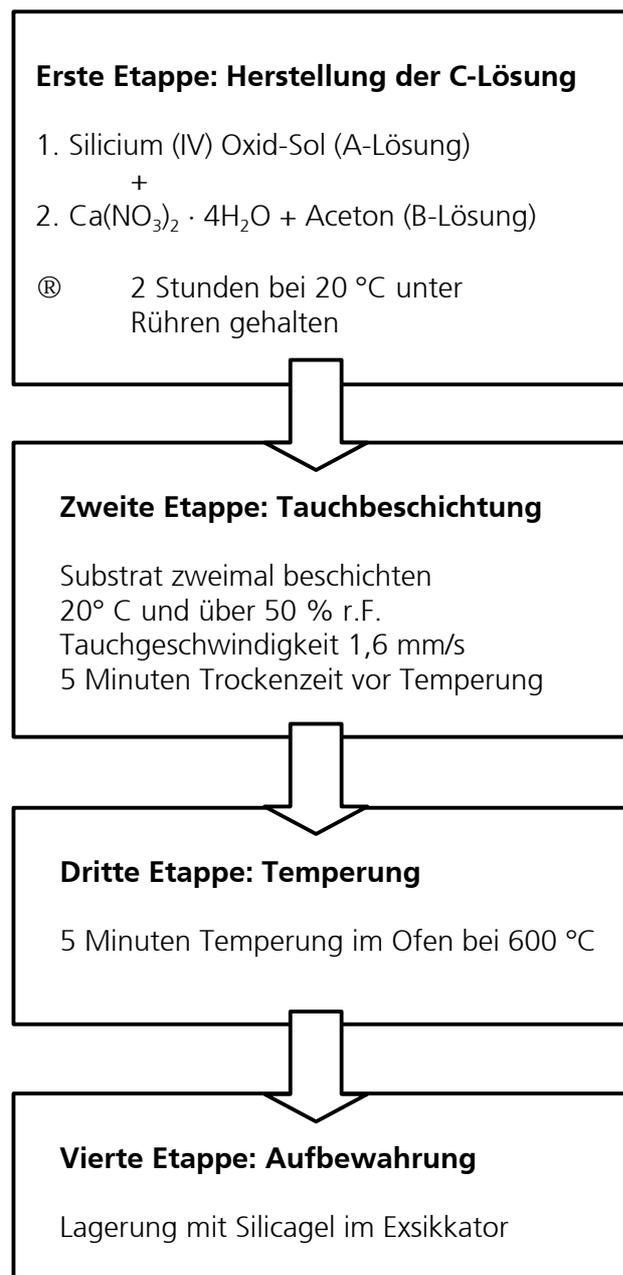
Die Objektträger können halbiert werden, wobei die geteilten Gläser zum besseren Transport und zur einfacheren Handhabung in einen Plastikdiarahmen eingebracht werden.

9.4 Verfallsdaten und Frische der Chemikalien

Die C-Lösung soll nicht länger als zwei Wochen gelagert werden. Eine Lagerung im Kühlschrank wird empfohlen.

Rapid-Sensoren sollten bis zu einem Monat nach der Herstellung verwendet werden. In dieser Zeit müssen die Rapid-Sensoren im Exsikkator mit Silicagel gelagert werden.

9.5 Zusammenfassung des Prozesses



Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation "Korrosionsempfindliche Dosimetermaterialien zur Überwachung der Umweltbedingungen an Kulturgütern" selbständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Ich erkläre außerdem, dass diese Dissertation weder in gleicher oder anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Ich habe früher außer den mit dem Zulassungsgesuch urkundlich vorgelegten Graden keine weiteren akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den

Claudine Loisel

Lebenslauf

Name: Claudine Loisel

Geburtsdatum: 17.02.1970

Geburtsort: Rennes (Frankreich)

Staatsangehörigkeit: Französisch

Schulbildung:

1981-1985 Grundschule in Janzé Frankreich (Collège Saint Joseph)

1985-1990 Gymnasium in Rennes (Lycée Saint Vincent)

Juni 1990 Abschluss: Abitur (Baccalauréat scientifique série D)

Studium:

1990-1993 DEUG A (Physik und Chemie), Universität Rennes I

1993-1994 Licence de Chimie, Universität Rennes I

1994-1996 Maîtrise de Chimie, Universität Rennes I

1996-1997 Diplôme d'études approfondies chimie du solide et inorganique moléculaire (DEA)

Juni 1997 Abschluss: Diplom-Arbeit

Berufstätigkeit:

Mai 1999-Mai 2002

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Fraunhofer-Institut für Silicatforschung (ISC), Würzburg, Außenstelle Bronnbach; Arbeit an der Dissertation unter der Betreuung von Prof. Dr. G. Müller, Lehrstuhl für Silicatchemie der Bayerischen Julius-Maximilians Universität.

Juni 2002-Januar 2004

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Centre de Recherches sur la Conservation des Documents Graphiques (CRCDG), Paris; Europäische Projekt LiDo (Light Dosimeter). Belohnt durch den „Pan European Grand-Prix for Innovation“ in Monaco im Dezember 2003 für die LightCheck® Dosimeter.

Seit Juni 2004

Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Laboratoire de Recherches des Monuments Historiques (LRMH), Champs sur Marnes, Paris; Sektion Glasmalerei.

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. G. Müller. Seine aufgeschlossene und freundliche Betreuung sowie seine kritischen Fragen trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Dr. K. Sebastian für die Möglichkeit, diese Arbeit in Bronnbach auszuführen.

Ganz herzlich bedanken möchte ich mich, bei Frau Dr. H. Römich für die fachliche und menschliche Betreuung während der Arbeit und ihre stete Bereitschaft zur Diskussion. Ich werde niemals die Korrekturdiskussion im Rom vergessen.

Walther Glaubitt danke ich für die Herzlichkeit und stets optimistischen Worte auch in schweren Momenten meiner Doktorarbeit,

Peer Löbmann für seine kritischen Anmerkungen und die Diskussionsbereitschaft.

Ein Dankeschön an Herrn Richter für die Möglichkeit, im Grünen Gewölbe Dresden Untersuchungen durchführen zu können.

Vielen Dank an Herrn Heide von der TU Clausthal, für die interessante Diskussion der SNMS Analyse-Ergebnisse,

Manfred Roemer, für seine unermütlche Hilfe und die aufgebrachte Geduld bei der Ausführung von XRD-Analysen,

Herrn Hopp und Herrn Henkel, die mir gern verschiedene Analysemethoden zur Verfügung stellten.

Dem EDV-Team des ISC Würzburg; P. Bonfig, A. Boguschewski und K. Keck, danke ich, für ihre Hilfe bei so manchem Computerproblem.

Ein Dankeschön an alle Doktoranden, die mit mir diese besondere Zeit geteilt haben. Anna, Karine, Stephane, Sebastien, Stephan H, Dragan, Frank , Uta L, Anke D.

An die Bronnbacher: Rita, Anita, Christine, Alexandra, Noemie, Isabelle, Kathrin, Doris, Gabi U. Peter T., Peter M., Karl Heinz, Jan, Anton, Heiko, Frank, Rudolf und unseren Emil....

Ein herzliches Dankeschön dem „CRCDG-Team“ und seinem Direktor Bertrand Lavédrine in Paris. Sie haben mir immer Kraft gegeben um die nächste Etappe zu bestehen. Merci à vous tous...

Die unvergessen schöne Zeit, die ich in Deutschland mit Esme, Elke, Katrien K, Sandra P und Steffi verbracht habe, werde ich nie vergessen.

Meinen lieben Eltern Marie-Françoise et Louis, meinen drei Schwestern Frédérique, Patricia et Nadège und Marie-Rose, meiner Oma, die mich mit ihren lieben Gedanken immer unterstützt und mir viel Halt gegeben haben, möchte ich ganz lieb danken. Je n'aurais jamais réussi ce travail sans vous....il est pour vous...

Danke an meine Freundinnen; Isabelle, Pierrette et Nicole, die mich immer wieder motiviert haben.

Für Sandra: Es gibt nicht genügend Worte, um Danke sagen zu können. Du weißt, was ich meine...du warst immer da für mich auch in schwierigen Momenten....

Der letzte Dank geht zu Hanne, Gabi und Sandra. Wir sind Freunde für's Leben!

Merci du fond du cœur...à notre Amitié....an unsere Freundschaft.... „das ist wie das!“ ...

Für die finanzielle Unterstützung des Projektes „Korrosionsempfindliche Dosimeter Materialien zur Überwachung der Umweltbedingungen an Kulturgütern“ (FR 537/23-1), danke ich der DFG und dem Fraunhofer Institut für Silicatforschung, Würzburg.