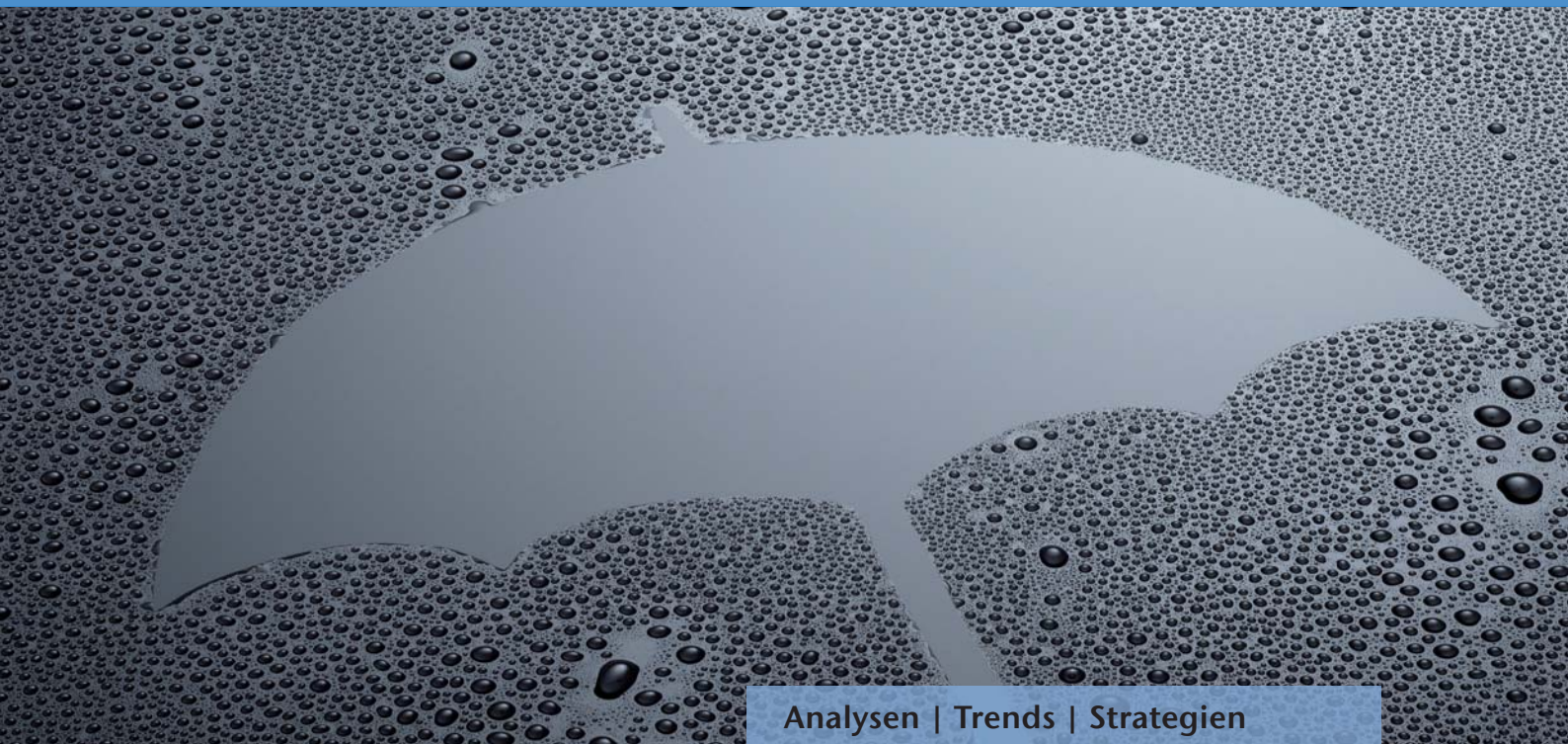


# Schützen und Veredeln von Oberflächen



## Analysen | Trends | Strategien

### Hochleistungs- und Verschleißschutzschichten:

Intelligente Oberflächen, Funktionale Oberflächen, Wechselwirkungen, Erosionsschutz, Nanocontainer

| **Funktionsschichten:** Plasmabeschichtung, Atomic Layer Disposition, Polymer Based Functional Films, Helamb Verfahren | **Diagnostik von Schichten:**

Oberflächen für den sterilen Behälterbau, Lack und Haftung, Korrosionsschutz



# BMBF-Innovationsforum »Schützen und Veredeln von Oberflächen«

Fachtagung  
am 28./29. Februar 2012  
an der TH Wildau [FH]



GEFÖRDERT VOM



 Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

## Impressum

### Projektleitung

Prof. Dr. rer. nat. habil. Sigurd Schrader  
*Herausgeber des Tagungsbandes*  
 Technische Hochschule Wildau [FH]  
 Bahnhofstraße, 15745 Wildau  
[www.th-wildau.de/innovationsforum](http://www.th-wildau.de/innovationsforum)

### Organisation/Koordination

Dipl.-Betriebsw. (FH) Jenny Moscardini  
*Redaktion des Tagungsbandes*  
 T +49 3375 508-463  
 F +49 3375 508-213  
[jenny.moscardini@th-wildau.de](mailto:jenny.moscardini@th-wildau.de)

Redaktionsschluss 16.02.2012

### Gesamtherstellung

Verlag News & Media - von Amsberg  
 Perelsplatz 18, 12159 Berlin  
 T +49 30 85962170  
 F +49 30 85962171  
[verlag@newsmedia.de](mailto:verlag@newsmedia.de)

Nachdruck einzelner Artikel und Beiträge  
 bei Quellenangabe frei.



GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
 für Bildung  
 und Forschung

In Zusammenarbeit mit



Mit freundlicher Unterstützung von



innovations  
 for high  
 performance  
 microelectronics



# Inhalt

- 5 Vorwort  
*Sigurd Schrader, Leiter des Innovationsforums*

## Hochleistungs- und Verschleißschutzschichten

- 7 *Ines Junge*  
Intelligente Oberflächen – Innovationen aus Wissenschaft und Wirtschaft in Berlin-Brandenburg
- 13 *Klaus Nassenstein*  
Funktionale Oberflächen durch Thermisches Spritzen
- 21 *Immo Garrn*  
Wechselwirkungen von PVD-Schichtsystemen mit Gegenwerkstoffen bei der Zerspanung
- 27 *Patricia Lammel, Oliver Rohr*  
Erosionsschutz in der Luftfahrt
- 35 *Matthias Schenderlein*  
Nanocontainer für selbstheilende Antikorrosionsbeschichtungen

## Funktionsschichten

- 37 *Uwe Beck*  
Plasmabeschichtungsverfahren – eine Übersicht
- 41 *Hassan Gargouri*  
Atomic Layer Deposition (ALD) von dünnen funktionellen Schichten
- 45 *Joachim Stumpe*  
Polymer Based Functional Films for Optics and Life Science
- 53 *Gerrit Herbst*  
Helamb Verfahren – Neues Verfahren zum Schutz von Oberflächen

## Diagnostik von Schichten

- 59 *Uwe Beck*  
Charakterisierung idealer, realer und modifizierter Oberflächen für den sterilen Behälterbau

- 69** *Ute Holzhausen*  
Lack und Haftung: Praxisnahe Prüfmöglichkeiten
- 73** *Jan Michael*  
Funktionalisierte Nanodiamanten als Nanoagenten  
für den Korrosionsschutz

### **Anhang**

- 77** Programm Workshop am 27.10.2011
- 78** Programm Workshop am 15.12.2011
- 79** Programm Fachtagung am 28./29.02.2012

# Vorwort

*Sigurd Schrader*

Die Beschichtung von Oberflächen ist Teil vieler Spitzentechnologien, sei es im Maschinen- und Anlagenbau, der Automobilindustrie, der Luft- und Raumfahrttechnik, der Optik, Halbleiter- und Speichertechnologie, Photovoltaik und Energietechnik, der Biotechnologie oder Medizintechnik. Überall dort, wo Oberflächeneigenschaften wichtig sind, kommen Beschichtungstechniken zum Einsatz.

Neben Schutzschichten für hoch beanspruchte Baugruppen, die gegen Verschleiß, Korrosion oder Hitze schützen, kommt eine Vielzahl von Funktionsschichten zum Einsatz, welche die mechanischen und tribologischen, optischen, elektrischen, magnetischen, chemischen und katalytischen, biologischen oder physiologischen Eigenschaften der Oberflächen gezielt einstellen.

Ebenso breit gefächert wie die möglichen Anwendungen ist die Zahl der Verfahren zur Erzeugung und Charakterisierung dieser Schichten.

Das Innovationsforum soll dazu beitragen, die in den Ländern Brandenburg und Berlin vorhandenen Ressourcen im Bereich der Beschichtungstechnik und Schichtdiagnostik zu bündeln, effektiver nutzbar zu machen, das Know-how weiter auszubauen und mittels strategischer Partnerschaften regional sowie überregional deren wirtschaftliche Bedeutung zu stärken.

Insgesamt sollen langfristige Perspektiven für die Zusammenarbeit hauptsächlich zwischen kleinen und mittelständischen Unternehmen sowie Forschungseinrichtungen auf den Gebieten Forschung, Entwicklung und Produktion im Bereich der Oberflächentechnik aufgezeigt und nachhaltig verfolgt werden.

Der Standort Wildau kann auf eine bis ins 19. Jahrhundert zurückreichende Tradition im Maschinen- und Anlagenbau und auf über 60 Jahre erfolgreiche Ingenieurausbildung zurückblicken. Die TH Wildau, welche das Innovationsforum »Schützen und Veredeln von Oberflächen« durchführt, wurde 1991 gegründet und ist mit mehr als 4.000 Studierenden die größte Fachhochschule Brandenburgs. Sie verfolgt das Prinzip der Einheit von Forschung und Lehre, indem neueste Entwicklungen in Wissenschaft und Technik für die Lehre nutzbar gemacht und in Form zahlreicher anwendungs- und grundlagenorientierter Forschungs- und Entwicklungsprojekte umgesetzt werden. Seit mehreren Jahren gehört die TH Wildau zur Spitzengruppe der forschungstärksten Fachhochschulen der Bundesrepublik Deutschland und hat sich zu einem leistungsfähigen Partner, insbesondere in der angewandten Forschung entwickelt.

Das Innovationsforum soll einen Beitrag zur Fortsetzung dieser erfolgreichen Entwicklung liefern. Es soll Ausgangspunkt einer nachhaltigen und fruchtbaren Zusammenarbeit von Fachleuten aus Forschung, Entwicklung und Anwendung in den Bereichen der Oberflächentechnik und -diagnostik sein.

Prof. Dr. rer. nat. habil. Sigurd Schrader  
*Leiter des Innovationsforums*

*»Schützen und Veredeln von Oberflächen«*





# Intelligente Oberflächen – Innovationen aus Wissenschaft und Wirtschaft in Berlin und Brandenburg

Ines Junge

## Zusammenfassung

In der oberflächentechnologischen F&E von Wissenschaft und Wirtschaft versammelt die Hauptstadtregion eine bisher wenig beachtete Kompetenz, deren besondere Stärken bei der Dünnschichttechnik in Elektronik, Photonik und Photovoltaik, bei Bauteilbeschichtung/Verfahrenstechnik und Oberflächen- und Schichtanalytik sowie bei biokompatiblen, bioaktiven und biologisierten Oberflächen liegen.

Durch die Analyse von rund 350 Akteuren der Region – wissenschaftliche Arbeitsgruppen, Unternehmen und Netzwerken – ergibt sich ein differenziertes Bild über Stärken und Chancen von über 20 Anwendungsfeldern der Querschnittstechnologie. Als solche leisten Oberflächentechnologien einen wesentlichen Beitrag zur Schaffung von Arbeitsplätzen in den regionalen Innovationsclustern und weiteren Industrien sowie industrienahen Dienstleistungen. Wissenschaftliche Einrichtungen beschäftigen ca. 1.000 Mitarbeiter, mindestens 2.500 industrielle Arbeitsplätze sind unmittelbar mit Oberflächentechnik verbunden, darüber hinaus sind Oberflächentechnologien für eine Vielzahl von Unternehmen mit weiteren 25.000 Arbeitsplätzen außerhalb ihres Kerngeschäfts relevant.

## Abstract

In academic and industrial research and development of surface technology the german capital region shows hitherto rarely considered competencies, whereof thin film technology in electronics, photonics and photovoltaics, component coating/process engineering and surface and thin film analysis as well as biocompatible, bioactive and biological surfaces appear to be particular strengths.

For over 20 application fields of this interdisciplinary technology strengths and chances are illustrated by studying about 350 regional players – scientific workgroups, companies and networks. Surface technology plays an important part in creating additional jobs within the regional cluster initiatives, further industries and industryrelated services. The scientific institutions employ about 1,000 people; at least 2,500 industrial jobs are directly related to surface technology. Furthermore some 25,000 employees are to be found in companies which cover surface technologies outside their core business area.

## Inhalt der Studie

Als Teil von Materialinnovationen werden intelligente bzw. funktionale Oberflächen in nationalen wie internationalen Strategien als wichtige Zukunftstechnologie hervorgehoben, jedoch je nach Gewichtung unterschiedlich eingeordnet: unter Materialforschung bzw. Werkstofftechnik, Nanotechnologie oder Produktionstechnologie, verschiedentlich auch als F&E-Schwerpunkt in den einzelnen Naturwissenschaften.

Mangels Studien oder hinreichend aussagekräftigen Grundlagen aus Förderstatistiken über die Kompetenz von Wissenschaft und Wirtschaft im Technologiefeld liefert die vorliegende Studie »Intelligente Oberflä-

Intelligente Oberflächen – Innovationen aus Wissenschaft und Wirtschaft in Berlin-Brandenburg; Junge, I.; Hammel, C. (Hrsg.), Regioverlag, Berlin, 2012, ISBN 978-3-929273-83-0



Branchen/ Anwendungsfelder	Stärken/Chancen	Schwächen/Risiken	Erfordernisse
Dünnschicht-Elektronik und Optoelektronik	<p>Vielschichtig betriebene grundlagen- und anwendungsorientierte Forschung (Silizium-, Verbindungshalbleiter-, organische Elektronik etc.)</p> <p>Einmalige Dichte von Kompetenzen in der Dünnschichttechnologie, oft in Synergie mit Photonik, Photovoltaik</p>	Spezifische Profilierung des Standorts in der Dünnschicht-Elektronik neben Photonik und Dünnschicht-Photovoltaik schwierig	<p>Region als Dünnschichtkompetenzzentrum gemeinsam mit Photonik, Photovoltaik, Messtechnik und Analytik profilieren</p> <p>Potenzial in Verbindung mit Anwendern (gedruckte Elektronik, Wearables, Sicherheitstechnik) nutzen</p> <p>Sichtbarkeit als Enabling Technology erhöhen</p>
Dünnschicht-Messtechnik, Sensorik/Aktuatorik	Hohe Kompetenzdichte in der Dünnschichttechnologie	<p>Forschungsseitig stärkere Präsenz als unternehmensseitig</p> <p>Andere Regionen haben mehr Marktanteil in der Sensorik</p>	<p>Gesonderte Feststellung des F&amp;E-Bedarfs nötig (Gesamtbetrachtung inkl. Bioanalytik/-sensorik)</p> <p>Innovationspotenzial bei der aktiven Beeinflussung von Umgebungsparametern (Aktuatorik) in Kooperation mit Energietechnik, Verkehrstechnik, Produktionstechnik nutzen</p>
Lichtemission/Photonik	<p>Breites Spektrum von Kompetenzen in der Dünnschichttechnologie: Halbleiter-Nanophotonik-Forschung, polymerbasierte Photonik</p> <p>Relativ hohe Zahl an Firmenausgründungen</p> <p>Vernetzung der Forscher untereinander und mit Unternehmen</p>		Region als Dünnschichtkompetenzzentrum gemeinsam mit Elektronik, Photovoltaik, Messtechnik und Analytik profilieren
Photovoltaik	<p>Vielschichtig betriebene grundlagen- und anwendungsorientierte Forschung (Dünnschicht-, Silizium-, organische PV etc.)</p> <p>Gute Vernetzung der Akteure</p> <p>Einmalige Dichte von Kompetenzen in der Dünnschichttechnologie, oft mit Querverbindungen zu Halbleiterelektronik/Photonik</p>	Produktionskapazitäten noch (bedarfsgerecht) steigerungsfähig	<p>Beschichtungsdienstleistungen und Anlagenbau, auch Analytik zur Qualitätssicherung für die PV auf Energietechnik ausweiten</p> <p>PVcomB stärken</p>
Bauteilbeschichtung, Verfahren, Simulation	<p>F&amp;E für industrielle Oberflächentechnik breit aufgestellt</p> <p>Viele Oberflächenveredler und Zulieferer</p> <p>Hohes Branchenwachstum, dabei Diversifizierung charakteristisch</p>	Ausgeprägte Diversifizierung erschwert Wahrnehmung als Branche	<p>Innovationen stärker in das Blickfeld rücken</p> <p>Einzelunternehmen stärken</p> <p>Entschichtungs- und Reparaturtechniken als Grundlage von Servicegeschäften weiterentwickeln</p>
Oberflächen- und Schichtanalytik, Anlagentechnik	<p>Schwerpunktkompetenz Analytik</p> <p>Deutschlandweites Branchenwachstum im Anlagenbau</p> <p>Hochspezialisierte Bedienung der Dünnschichttechnologie und Oberflächenanalytik (v.a. wissenschaftliche Einrichtungen)</p>	Zum Teil kleiner Anwenderkreis, Entwicklung zu Massenprodukten fraglich	Entwicklungschancen der Region als Analytik-Zentrum für Dünnschichttechnologie erkunden

Branchen/ Anwendungsfelder	Stärken/Chancen	Schwächen/Risiken	Erfordernisse
Luft- und Raumfahrttechnik	Wenige, aber bedeutsame wissenschaftliche und wirtschaftliche Akteure, gut vernetzt  Hohe Instandhaltungskompetenz; überregional nur wenige spezialisierte Zulieferer	Substitution von gefährlichen Substanzen (Gesetzesvorgaben) als Innovationstreiber noch nicht genutzt	Weiter beobachten und unterstützen
Fahrzeugbau	Aktualität der Forschungsthemen (wie Beschichtung von Leichtbaumaterialien)	Relativ wenige oberflächentechnologische Aktivitäten bei Fahrzeugbau-Akteuren	Weiter beobachten und unterstützen
Marine Technik	F&E zu Unterwasseranstrichstoffen (Sportbootbau)	Wenige Akteure  Konkurrenzfähigkeit zu marinen Standorten gering	Von Grundlagen- und angewandter Forschung bei LifeScience und Umwelttechnik profitieren
Biokompatible und bioaktive Oberflächen	Diverse Verfahren in der Anwendung, auch in den nachstehenden Life-Science-Gebieten  Vielzahl von Anwendern	Konservativ-abwartende Haltung zur verbreiteten Anwendung  Kompetenz in der Öffentlichkeit wenig sichtbar	Werkstoffe im Zellkontakt als regionale Stärke bekannter machen  Demonstrationsprojekte starten
Bio-Analytik und Diagnostik	Breites Know-how an Immobilisierungsmethoden  Breit aufgestellte Biomolekülforschung; Diagnostika und Forschung zu Biosensorik  Regionale Netzwerkiniciativen  Metallische Substrate im Zellkontakt		Grundlagenforschung an elektronischer Auslesung von Biomolekülbasierten Signalen ausbauen  Oberflächentechnologie als Enabling Technology für Biosensorik sichtbar machen
Nano-Biotechnologie	Grundlagenforschung stark besetzt; einschlägige Kompetenzen bei Entwicklung von Biomaterialien, bei Grenzflächen und Kolloiden an Forschungsinstituten  Internationale Ausrichtung und Vernetzung  Etliche Anwender in Analytik und Verkapselung von Wirkstoffen	In manchen Anwendungsfällen Zulassungsprozess und Risiko-/Folgenbewertung nötig	Weiter beobachten und unterstützen
Energiewandlung und -speicherung	Katalyseforschung als Grundlage für künftige Energietechnologien gut vertreten  Kompetenz zu Ressourceneffizienz limitierter Werkstoffe, zum Beispiel katalytische Nanopartikel in Beschichtungssystemen  Werkstoff-Know-how bei Gasturbinen	Defizit bei Elektrochemie/Batterie-forschung (gilt deutschlandweit)  Kaum Unternehmen als Anwender von Dünnschicht- und Membrantechnologien in Brennstoffzellen und Energiespeichern  Ausbau einschlägiger Forschungskapazitäten an anderen deutschen Standorten	Oberflächen-/Dünnschicht-/Membrantechnik als Enabling Technology für die Energietechnik voranbringen
Umwelttechnik	F&E und Anwender im Bereich Oberflächenmodifizierungen für Antifouling-Anwendungen	Betätigungsfeld bionische Oberflächen kaum besetzt  Nanotechnologie im Umweltsektor an anderen deutschen Standorten weiter entwickelt	Bauwesen und Umwelttechnik als vielfältiges und Gewinn bringendes Einsatzfeld (Ressourcen- und Energieeffizienz) erschließen

Übersicht 1: Stärken-Schwächen-Profil ausgesuchter Anwendungsfelder von Oberflächentechnologien<sup>1</sup>

chen« eine detaillierte Analyse der Forschung und Entwicklung von rund 350 identifizierten Akteuren – wissenschaftlichen Arbeitsgruppen, Unternehmen und Netzwerken – in der Hauptstadtregion und trägt somit zur Fundierung der Innovationsstrategie der Länder Berlin und Brandenburg bei.

Die systematische Darstellung der Oberflächentechnologien unter Zuordnung zu den innovationspolitischen Clustern der Region und zur Vielfalt der Oberflächentechnologie anwendenden Branchen zeigt, in welchen Bereichen von Wissenschaft und Wirtschaft Berlin-Brandenburg über oberflächentechnologische Kompetenzen verfügt, welche Kooperationen bereits bestehen, welche Bedeutung den Bereichen jeweils zukommt und wie sich die Region entsprechend profilieren kann.

Die Untersuchung hat gezeigt, dass die Hauptstadtregion, obwohl sie nicht als Zentrum für Oberflächentechnologien gilt, in wichtigen Themenfeldern über herausragende Kompetenzen, Forschungsstärke sowie über eine entsprechende organisatorische, personelle und apparative Ausstattung verfügt. So gehört Berlin-Brandenburg bei Forschung und Entwicklung in der Dünnschichttechnik, also bei

- Dünnschicht-Elektronik und Sensorik,
- Photonik,
- Dünnschicht-Photovoltaik

zu den Spitzenregionen in Deutschland. Vergleichsweise gut aufgestellt sind sowohl Forschungseinrichtungen als auch Unternehmen in den Bereichen

- Bauteilbeschichtung/Verfahrenstechnik,
- Oberflächen- und Schichtanalytik/Anlagentechnik,
- biokompatible und bioaktive Oberflächen,
- Bio-Analytik und Diagnostik, Nano-Biotechnologie.

Hohe Forschungskompetenz bei gleichzeitig noch geringer Zahl industrieller Akteure haben des Weiteren die Wachstumsthemen Energiewandlung und -speicherung sowie Umwelttechnik.

Eine nach Berlin und Brandenburg differenzierende Verortung der Kompetenzen zeigt, dass die größten Schnittmengen beider Ländern in den Bereichen

- Bio-Analytik und Diagnostik,
- Dünnschicht-Messtechnik (Sensorik) und
- Bauteilbeschichtung/Verfahrenstechnik

liegen.

Themen wie Oberflächen- und Schichtanalytik/Anlagentechnik, biokompatible und bioaktive Oberflächen sowie Energiewandlung und -speicherung sind dagegen überwiegend in Berlin angesiedelt.

Stärken und Schwächen sowie Ansatzpunkte zur Verbesserung der Wettbewerbsposition von Wissenschaft und Wirtschaft in der Region wurden durch die Studie themenspezifisch aufgezeigt und übersichtlich zusammengefasst (Übersicht 1).

In den insgesamt über 20 identifizierten Anwendungsfeldern von Oberflächentechnologien sind zahlreiche Akteure vorhanden:

So befassen sich im Bereich der öffentlichen Forschung in Berlin 24, in Brandenburg 14 wissenschaftliche Einrichtungen mit jeweils mehreren Abteilungen mit oberflächenrelevanten Themen. Rund 200 identifizierte wissenschaftliche Arbeitsgruppen mit durchschnittlich fünf Mitgliedern bedeuten etwa 1.000 oberflächenrelevante Arbeitsplätze in der Wissenschaft.

Auf wirtschaftlicher Seite betreiben 93 kleine und mittelständische Unternehmen (79 in Berlin, 14 in Brandenburg) sowie 19 Großunternehmen (16 in Berlin, 3 in Brandenburg) ausschließlich oder zum Teil Forschung und Entwicklung in den Oberflächentechnologien. Dazu kommen 66 Unternehmen, die oberflächentechnologische Dienstleistungen anbieten ohne signifikant eigene Forschung zu betreiben (35 in Berlin, 31 in Brandenburg). Etwa 2.500 industrielle Arbeitsplätze bestehen in Unternehmen, deren Kerngeschäft Oberflächentechnik ist. Oberflächentechnologien sind darüber hinaus für eine Vielzahl weiterer Unternehmen mit insgesamt rund 25.000 Mitarbeitern relevant.

Die akademischen Aus- und Weiterbildung ist dadurch gekennzeichnet, dass oberflächentechnologische Inhalte über die verschiedenen natur- und ingenieurwissenschaftlichen Fächer sowie Universitäten und Hochschulen breit gestreut sind. Einschlägige Studiengänge gibt es nicht, jedoch bestehen im Rahmen der Studiengänge Verfahrenstechnik, Werkstofftechnik, Physik und Chemie vielfältige Möglichkeiten zur Vertiefung des Themas Oberflächen. Von Nachwuchssorgen bzw. Fachkräftemangel berichten einige Akteure in den Oberflächentechnologien, dem insbesondere bei hochspezialisierten Anforderungen mit dem Heranziehen des eigenen Nachwuchses begegnet wird.

Berlin-Brandenburg hat zur Umsetzung seiner gemeinsamen Innovationsstrategie innoBB Strukturen geschaffen, die regionalen Stärken weiter auszubauen. Es wird empfohlen, das Thema Oberflächentechnologien im Rahmen dieser Strukturen aufzugreifen, da die Oberflächentechnologien einen Beitrag zu mehr Innovation und damit zu mehr Arbeitsplätzen leisten

können. Naheliegend sind insbesondere folgende Maßnahmen:

- stärkere Bekanntmachung vorhandener Kompetenzen, um besser als Standort für oberflächentechnologische Forschung und Entwicklung wahrgenommen zu werden,
- stärkere Vernetzung der oberflächentechnologischen Kompetenzen über die jeweiligen Disziplinen und Anwendungsgebiete hinaus, um Kooperationspotenziale an den Schnittstellen der Disziplinen besser zu nutzen.

Die Chance, Kompetenzen der Oberflächentechnologien stärker beim Aufbau der innovationspolitischen Cluster einzubeziehen, liegt in ihrer Eigenart als Querschnittstechnologie, Querbezüge herzustellen, Synergien zu fördern und Innovationen in Form neuer Kombinationen hervorzubringen. Den Intermediären, Technologietransferstellen und den Clustermanagements wird empfohlen, Oberflächentechnologien mit dem Ziel, (Verbund-) Projekte zu initiieren, aufzugreifen.

In einigen noch kleinen und noch sehr forschungsnahen Gebieten hat die Region herausragende Kompetenzen bei der Entwicklung völlig neuer Oberflächentechnologien und darauf basierender Oberflächeneigenschaften. Um die Kompetenzen in solchen hoch innovativen Technologiegebieten stärker in die Anwendung zu bringen, wird empfohlen, zur Entwicklung von Anwendungsszenarien intensiver mit der in der Region stark vertretenen Kreativbranche zu kooperieren. Eine zu gründende »Oberflächenbibliothek« würde der Kreativbranche und interessierten Anwendern den Zugang zu den oberflächentechnologischen Kompetenzen der Region deutlich erleichtern. Für eine Wissenslandkarte mit den relevanten Wissensträgern hat die vorliegende Studie bzw. das durchgeführte Technologie-Scanning die erforderliche Vorarbeit geleistet.

## Anmerkung

- [1] Anwendungsfelder mit der größten Schnittmenge zwischen Berlin und Brandenburg sind hervorgehoben, Bereiche wie die verkehrstechnischen Felder, zu denen Brandenburg Kompetenzen beisteuert, sind hier in die Rangfolge integriert worden.

## Autorin

Dipl.-Ing. Ines Junge

TSB Technologiestiftung Berlin

Bereich Technologie und Innovation

Fasanenstraße 85, 10623 Berlin

T +49 30 46302-527

junge@tsb-berlin.de



# Funktionale Oberflächen durch Thermisches Spritzen

Klaus Nassenstein

## Zusammenfassung

Thermisches Spritzen ist ein Verfahren der Oberflächentechnik. Es existiert eine Vielzahl von unterschiedlichen Prozessen. Es können prinzipiell alle Werkstoffe, die einen Schmelzpunkt besitzen als Beschichtungswerkstoff verarbeitet werden. Die Beschichtungswerkstoffe werden üblicherweise als Pulver oder Draht dem Prozess zugeführt, dann aufgeschmolzen und zum Bauteil beschleunigt, wo es durch eine relativ Bewegung zwischen Spritzpistole und Bauteil zur Schichterzeugung kommt. Das zu beschichtende Bauteil erleidet i. a. keinerlei Einfluss durch Wärme, Spannungen oder andere Vorgänge. Aufgrund dieser Tatsache finden thermische Spritzschichten eine Vielzahl von Anwendungen in fast allen technischen Branchen.

## Abstract

Thermal Spraying is a process within the topic coating technology. There is a variety of difference thermal spray processes. In principal all materials which have a melting point can be used as coating material. The coating material is usually supplied to the process as powder or wire, then molten and accelerated to the component. Due to a relative movement between spray gun and component a coating is produced. In common the coated component is not influenced by heat, stress or other process. Due to this fact thermal spray coatings show a lot of applications in almost all technique branches.

## 1 Thermisches Spritzen

Aufgrund der Forderung nach unterschiedlichen Eigenschaftsprofilen (z. B. Verschleißbeständigkeit, chem. Beständigkeit) einerseits und der Wirtschaftlichkeit andererseits bieten sich die Verfahren des thermischen Spritzens an, um entsprechende Schichtverbundwerkstoffe herzustellen, die die verschiedenen Anforderungsprofile erfüllen. In vielen Anwendungen bestimmt die Oberfläche bzw. deren Beschaffenheit sowie die daraus resultierende Eigenschaft die Funktion des gesamten Bauteils.

Die Verfahren des thermischen Spritzens sind dadurch gekennzeichnet, dass ein pulver- oder drahtförmiger Werkstoff in eine Energiequelle geführt wird. Als Energiequelle dient ein Plasma, ein Lichtbogen (streng physikalisch ebenfalls ein Plasma) oder eine Brenngasflamme, die eine Pistole oder Brenner unter Zuleiten von Gasen und/oder elektrischem Strom generiert. Der zugeführte Werkstoff schmilzt an oder auf. Im folgenden kommt es aufgrund der kinetischen Energie der Flamme oder des Plasmas zum raschen Beschleunigen

der Partikel auf eine werkstoff- und verfahrensabhängige Geschwindigkeit in Richtung des zu beschichtenden Grundwerkstoffs. Dort prallen sie auf und bilden eine Schicht infolge einer Relativbewegung von Werkstück und Pistole.

Ein wesentlicher Vorteil des thermischen Spritzens ist es, dass i. a. keine unzulässige Temperaturbeanspruchung des Substrats während des Beschichtens auftritt. Infolgedessen kommt es zu keiner Gefügeänderung des Grundwerkstoffs. Diese Tatsache eröffnet dem thermischen Spritzen ein überaus großes Anwendungspotenzial, das in vielen Fällen unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten keine anderen Verfahrensalternativen zulässt. Daher findet das thermische Spritzen in fast allen Branchen Anwendung.

Lebensmittel, Chemie, Luftfahrt, Druck, Papier, Automobil, Elektronik, Öl- und Off Shore, Energie, Schifffahrt, Glas, Stahl, Hydraulik, Textil, Konsumgüter, Turbinen- und Anlagenbau, Kunststoff, Medizin und Medizintechnik

## 2 Verfahren und Anwendungsbereiche

Die Fertigungstechnik unterteilt die Fertigungsverfahren gemäß DIN 8580 in sechs unterschiedliche Gruppen: Urformen, Umformen, Trennen, Fügen, Beschichten und Stoffeigenschaften ändern. Das thermische Spritzen unterliegt dabei der Hauptgruppe 5, Beschichten, wobei weitere Unterteilungen folgen und die genaue Definition zum thermischen Spritzen in der DIN EN 657 zu finden ist [DIN05].

Unter die Hauptgruppe 5 fallen auch Verfahren wie Auftragsschweißen und PVD (Physical Vapour Deposition) bzw. CVD (Chemical Vapour Deposition). Ein großer Unterschied zum thermischen Spritzen liegt dabei in der erzielbaren Schichtdicke der Verfahren.

$s < 50\mu\text{m}$	$50\mu\text{m} < s < 1\text{mm}$	$s > 1\text{mm}$
PVD-Schichten CVD-Schichten Diffusionsschichten Ionenimplantation	Thermische Spritzschichten Emaillerschichten Schmelzbadtauchschichten	Auftragsschweißen Plattieren Auftragslöten

Tab. 1: Erzielbare Schichtdicken verschiedener Beschichtungsverfahren [RL98]

Abbildung 1 zeigt die weitere Aufteilung der Gruppe 5.4.3 nach DIN EN 657. Einige der dort genannten Verfahren werden im Folgenden kurz beschrieben.

In Tabelle 2 sind abschließend noch einmal verschiedene Spritzverfahren mit ihren Einsatzbereichen beispielhaft zusammengefasst.

## 3 Plasmaspritzen

Thermische Plasmen können auf unterschiedliche Weise erzeugt werden. Die mittels elektrischer Energie erzeugten thermischen Plasmen finden die größte technische Bedeutung, wobei sowohl Gleichstrom- oder Wechselstromquellen als auch Hochfrequenz-Generatoren genutzt werden können. Einem Gas bzw. einem Gasgemisch wird beim Durchströmen des hochenergetischen Feldes Energie übertragen. Technische Bedeutung haben bislang vorwiegend Gleichstromplasmaspritzenanlagen erlangt.

Beim konventionellen Gleichstrom (DC)-Plasmaspritzen wird mittels eines Trägergasstroms der Spritzzusatzwerkstoff innerhalb bzw. außerhalb der

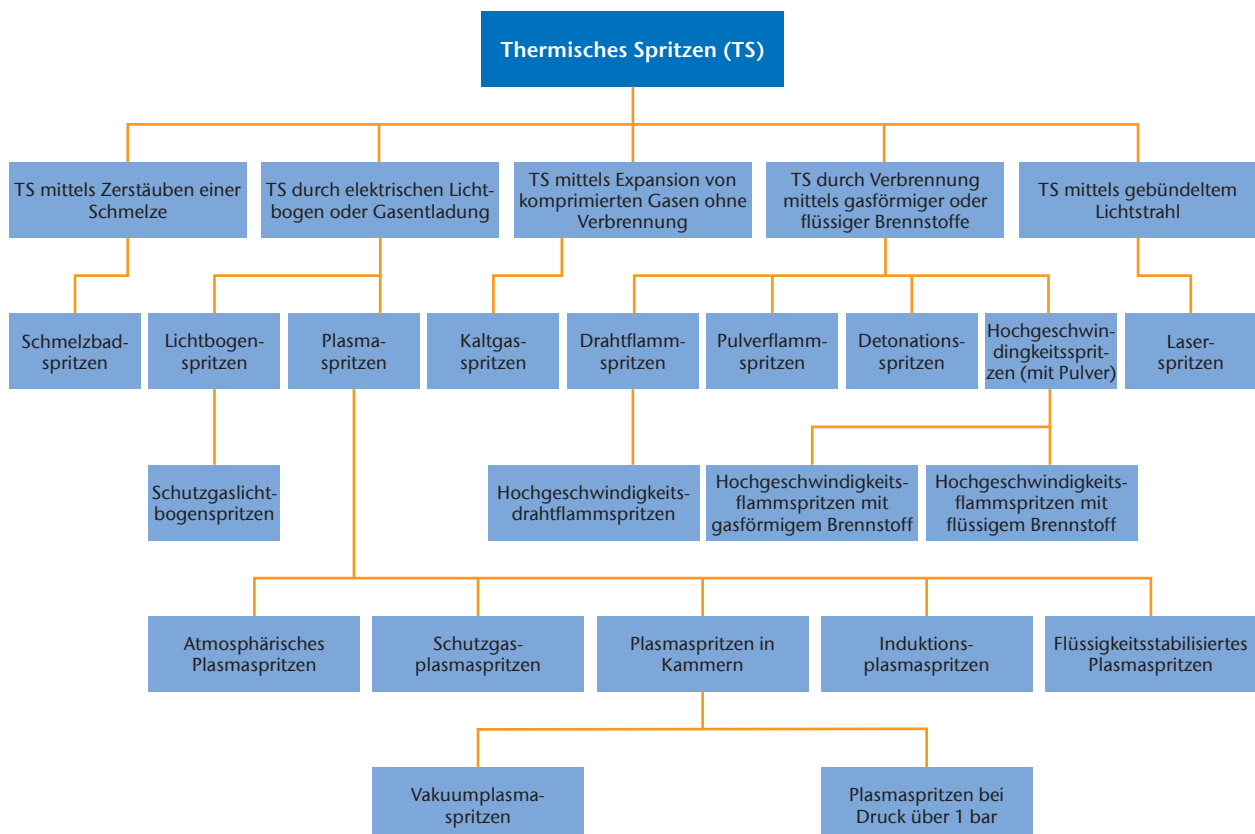


Abb. 1: Einteilung nach DIN EN 657 [DIN05]



Branche	Bauteil	Verfahren	Werkstoff
Energieversorgung	Leitschaufeln, Brennkammern (Gasturbinen)	Plasma	Nickelbasislegierungen, Y2O3-ZrO2
Automobil	Zylinderkurbelgehäuse, Getriebesynchronringe, Lamdasonden	Lichtbogen, Flamm-spritzen Plasma	Stahl, Molybdän, Al2O3
Luftfahrt	Kompressorstatoren, Schaufeln	Plasma, HVOF	Cr3C2-NiCr, Y2O3-ZrO2, Cr/Ni/In, AlSi-Polyester
Hydraulik	Kolbenstangen, Schonbuchsen, Pumpenwellen	Plasma, HVOF	NiCr-Legierungen, Cr3C2-NiCr, Al2O3-TiO2
Ölindustrie offshore	Kolbenstangen, Kugelhähne, Schieber	HVOF	WC/Co, WC/Co/Cr, Cr3C2-NiCr
Papierindustrie	Trockenzylinder, Antriebszylinder	HVOF	WC/Co, WC/Co/Cr, Cr3C2-NiCr
Stahlwerke	Rollgangsrollen, Stranggussrollen, Einbaugehäuse	Pulver-Flammspritzen, Draht-Flammspritzen, HVOF	NiCrBSi + WC/Co Legierungen, NiCr-Legierungen, WC/Co, WC/Ni
Medizin, Medizintechnik	Hüftendoprothesen, Zahnimplantate, chirurgische Werkzeuge	Plasma HVOF	Titan, Hydroxyapatite, WC/Co

Tab. 2: Einsatzbereiche verschiedener thermischer Spritzverfahren

Brennerkonfiguration in ein thermisches Plasma injiziert. Dabei wird der pulverförmige Spritzzusatzwerkstoff an- oder aufgeschmolzen und mittels der expandierenden Gasströmung auf das zu beschichtende Substrat geschleudert.

Wie in Abbildung 2 dargestellt besteht ein Plasma-brenner aus einer stabförmigen Wolframkathode und einer koaxialen ringförmigen Kupferanode. Die wassergekühlten Elektroden sind gegeneinander elektrisch isoliert. Der plasmaerzeugende Lichtbogen wird mittels Hochfrequenz gezündet. Der zwischen den beiden Elektroden entstehende Lichtbogen weist eine sehr hohe Energiedichte auf. Die von der Kathode emittierten Elektronen werden durch das anliegende Potenzial

in Richtung der Anode beschleunigt, ionisieren und dissoziieren das in den Spalt zwischen Anode und Kathoden einströmende Plasmagas. Üblicherweise wird Argon als Primärgas und Wasserstoff als Sekundärgas eingesetzt. In geringerem Umfang finden auch Mischungen aus Argon und Stickstoff sowie Helium oder Stickstoff und Wasserstoff Anwendung. Beim Einsatz von Argon als Plasmagas wird die Gasströmung drallbehaftet eingeleitet. Dadurch wird der Lichtbogen eingeschnürt. Durch die Zentrifugalkraft werden die kalten Gasanteile an die Düsenwand beschleunigt, die somit einer geringeren thermischen Belastung ausgesetzt ist. Beim Einsatz von Stickstoff als Primärgas wird das Gas in der Regel ohne Drall zugeführt.

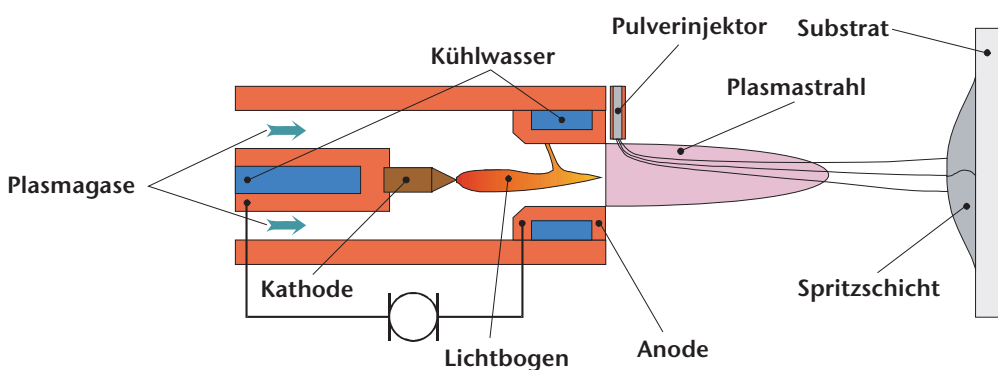


Abb. 2: Schematischer Aufbau eines Plasma-brenners

Der Anodenfußpunkt des Lichtbogens wandert bei konventionellen DC-Plasma-spritzsystemen sowohl in axialer als auch in radialer Richtung, so dass eine thermische Überlastung der Elektrode vermieden wird. Das führt allerdings zu einer hochfrequenten Fluktuation des Plasmastrahls.

Bei der Rekombination der erzeugten Plasmagasionen entsteht Wärme. Abhängig von dem eingesetzten Plasmagasmischung und der elektrisch eingesetzten Leistung können im Gasstrom Temperaturen von bis zu 15000 K realisiert werden. Durch den Einsatz modifizierter Düsengeometrien werden Gasströmungsgeschwindigkeiten von mehr als dreifacher Schallgeschwindigkeit erreicht.

Die Plasmaspritzverfahren werden anhand der umgebenden Atmosphäre unterschieden. Neben dem atmosphärischen Plasmaspritzen (APS), findet das Verfahren in inerte Unterdruckatmosphäre (LPPS – **L**ow **P**ressure **P**lasma **S**praying / VPS – **V**akuum **P**lasma **S**praying) und definiert eingestellter Überdruckatmosphäre (CAPS – **C**ontrolled **A**tmosphere **P**lasma **S**praying) Anwendung.

Zum Reduzieren der Umweltbelastung und Geräuschemission werden konventionelle Plasmaspritzanlagen in einer Schallschuttkabine mit Staubabsaugung betrieben. Im industriellen Einsatz befinden sich Anlagensysteme mit Leistungsaufnahmen von 50 - 200 kW.

Im Vergleich zu konventionellen Flamm- und Lichtbogenspritzverfahren sind die Reaktionen mit der umgebenden Atmosphäre beim Plasmaspritzen wegen der Schutzwirkung des inerten Plasmagases und der kürzeren Verweilzeiten deutlich niedriger. Anwendung finden die atmosphärischen Plasmaspritzverfahren vorwiegend bei dem Verarbeiten von metallischen und keramischen Schichtsystemen.

## 4 Vakuumplasmaspritzen

Beim Vakuumplasmaspritzen (**VPS**) bzw. Niederdruckplasmaspritzen (**LPPS**) wird die Vakuumkammer zum Entfernen von Restgasverunreinigungen auf einen Kammerdruck von ca.  $10^{-3}$  mbar evakuiert. Anschließend wird durch das Einleiten von Argon der Prozessdruck in einem Bereich von 20 – 500 mbar eingestellt. Dieses ermöglicht das Beschichten in einer kontrollierten Inertgasatmosphäre, so dass auch reaktive Spritzzusatzwerkstoffe wie z. B. Ti und Ta verarbeitet werden

können. Aufgrund der geringeren Dichte steigt die freie Weglänge der Ionen, so dass bei dieser Verfahrensvariante eine höhere Plasmastrahl- und Partikelgeschwindigkeit realisiert wird. Es lassen sich mittels Vakuumplasmaspritzen sehr dichte Spritzschichten herstellen, die eine geringe Sauerstoffaufnahme aufweisen. Zudem besteht vor dem Beschichten die Möglichkeit, Oxide durch den Einsatz eines übertragenen Lichtbogens von der Substratoberfläche zu entfernen und das Substrat vorzuwärmen.

Die räumliche Ausdehnung des Plasmastrahls im Vakuum bedingt allerdings eine Abnahme der Energiedichte. Um eine Verbesserung des Aufschmelzverhaltens bei Refraktärmetallen zu erreichen wird der Kammerdruck erhöht. Dies bedingt eine Abnahme der Partikelgeschwindigkeit und eine Zunahme der Verweilzeit der Spritzpartikel im Plasma. Zudem sind die aufschmelzbaren Partikelgrößen gegenüber dem atmosphärischen Plasmaspritzen geringer und die Kornfraktionen enger zu klassifizieren.

### 4.1 Spritzzusatzwerkstoffe

Neben Hartstoffen (Carbiden, Nitriden, Boriden, u. Siliciden) und den hochschmelzenden Übergangsmetallen der IVa (Ti, Zr, Hf), Va (V, Nb, Ta) VIa (Cr, Mo, W), können beim VPS Spritzen auch ternäre und höherwertige Mischhartstoffe verarbeitet werden. Die Vorteile der VPS Technik hinsichtlich der höheren Schichthaftung, Schichten höherer Phasenreinheit und Phasenstochiometrie ermöglichen es, die Werkstoffeigenschaften der metallischen Hartstoffe auf die Spritzschicht zu übertragen.

Zu den nichtmetallischen Hartstoffen werden die Werkstoffe  $Al_2O_3$ ,  $CrO_3$ ,  $ZrO_2$  und  $TiO_2$ , ihre Mischkristalle, die Stabilisierungssysteme sowie sonderkeramische Hartstoffe spritztechnisch verarbeitet. Die Oxidkeramiken werden größtenteils mittels APS zu verschleißfesten, temperatur- und korrosionsbeständigen Schichten verspritzt. Zudem werden Wärmedämmschichten und biokompatible Schichten durch Plasmaspritzen hergestellt.

Hartmetalle können mittels des Plasmaspritzverfahrens verarbeitet werden. Aufgrund der hohen Prozesstemperaturen können allerdings Zersetzungerscheinungen der Cermetwerkstoffe nicht vermieden werden.

Mittels des VPS Verfahrens werden zudem intermetallische Legierungssysteme verarbeitet. Zu diesen zählen binäre und ternäre Nickelbasislegierungen,

MCrAlY-Legierungen, Triballoy und Superlegierungen. Zudem ermöglicht das Verfahren die Verarbeitung von reaktiven, oxidationsempfindlichen Refraktärmetallen (Ti, Zr, Hf, V, Ta, Mo und W), insbesondere Beschichtungen mit Ti, Tantal und Niob für Korrosionsschutzanwendungen.

#### 4.2 Applikationsbeispiele

Die Einsatzgebiete plasma gespritzter Schichten und Schichtsysteme wird in der Regel wie folgt unterteilt: Verschleißschutz, Wärmedämmung, elektrische Isolation, Sonderanwendungen (z. B. Implantatbeschichtungen, supraleitende Schichten)

Sowohl in der Chemischen als auch in anderen Industriezweigen besteht die Notwendigkeit, Bauteile und Bauteiloberflächen die aggressiven Medien ausgesetzt sind, mit Korrosionsschutzschichten zu versehen.

Als Beispiel hierfür seien Vakuumplasma gespritzte Heißgaskorrosionsschutzbeschichtungen auf Basis des Werkstoffsystems NiCoCrAlY-Legierungen genannt.

#### Verschleißschutzschichten

Die steigenden Anforderungen an die Konstruktionswerkstoffe insbesondere an das Reibungs- und Verschleißverhalten führte in den letzten Jahren zu einer Optimierung bestehender Werkstoffsysteme sowie zur Entwicklung neuer Beschichtungswerkstoffe. Hier sind in erster Linie Oxidkeramiken auf der Basis  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zu nennen. In Abbildung 3 ist eine mit  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  Kolbenstange eines Hydraulikzylinders für den Off-Shore Bereich dargestellt. Als Beschichtungsverfahren wurde hier das atmosphärische Plasmaspritzen eingesetzt.



Abb. 3: APS beschichtete Kolbenstange für den Off-Shore Bereich (Hunger KG)

#### Wärmedämmschichten

Durch die Verwendung von Keramik ist im Vergleich zu Metallen eine Erhöhung der möglichen Einsatztemperaturen von Bauteilen erreichbar. In der Anwendung zur Beschichtung von Bauteilen im Turbinen- und Mo-

torenbau bieten Keramiken in Form von Wärmedämmschichten vielfältige Einsatzpotentiale. Wärmedämmschichten auf Basis von Zirkonoxid werden bereits seit Jahren erfolgreich bei Turbinen- und Dieselmotorteilen eingesetzt. Durch den Einsatz dieser Beschichtungen ist eine Erhöhung der Betriebstemperaturen, eine geringerer Kühlbedarf und einer Verringerung der Temperaturspitzen in den metallischen Bauteilen möglich. In Abbildung 4 ist eine mit einer Zirkonoxidkeramik beschichtete Turbinenschaufel dargestellt.



Abb. 4: Beschichtete Turbinenschaufel (LWT, Universität Dortmund)

Das Hauptproblem besteht bei Wärmedämmschichten in der Thermoschockbeständigkeit der aufgebrachtten Schicht. Während der Betriebsdauer können infolge thermomechanischer Beanspruchungen vollständige oder partielle Abplatzungen auftreten, die zu einem Versagen des Bauteils führen. Durch verfahrensspezifische Maßnahmen lässt sich die Thermoschockbeständigkeit verbessern. Hierzu werden definierte Porositätsgrade durch kontrollierte Segmentierung der Schicht, feinverteilte Mikrorisse oder eine gezielte Eigenspannungsverteilung der Beschichtung eingestellt.

### Implantatbeschichtungen

Seit vielen Jahren werden in der Endoprothetik thermisch gespritzte Schichten zur zementfreien Implantation in klinischen Tests eingesetzt. Die Beschichtungen unterscheiden sich in Porosität, Porenstruktur und Porenverteilung. Zudem finden in der Medizin bioinerte, biokompatible und bioaktive Werkstoffe Einsatz.

## 5 Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (eng. HVOF für High Velocity Oxy Fuel)

Das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen lässt sich auf die Entwicklung des Detonationsflammspritzen (D-Gun) Anfang der 50iger Jahre von der Firma Union Carbide, heute Praxair, zurückführen [Po55]. Beim Detonationsflammspritzen handelt es sich um einen diskontinuierlichen Prozess, bei dem in einem Rohr Brenngas-Sauerstoffgemisch mit einer Frequenz von 4 - 20 Hz [Irv55/Lin] gezündet werden, um den Spritzzusatzwerkstoff an- bzw. aufzuschmelzen und über die Austrittsöffnung zu beschleunigen. Die Temperaturen des detonierten Gases betragen ca. 3.870°C [Bud88], dabei erreichen die Spritzpartikel Geschwindigkeiten von bis zu 600 m/s [Schw70].

Zu Beginn des jeweiligen Zyklus werden dosierte Mengen an Sauerstoff und Brenngas mit dem, durch das Trägergas injizierten, Spritzzusatzwerkstoff elektrisch gezündet. Dabei steigt der Druck an und aufgrund der verwendeten Geometrie wird die Flammfront zu

einer Detonationswelle mit Überschallgeschwindigkeit beschleunigt. Diese Detonationswelle entzündet und treibt das Gemisch mit Überschallgeschwindigkeit voran. Dabei kann sich der Druck in der Reaktionskammer nicht abbauen. Hieraus resultiert das Detonationsphänomen eines deutlichen Druckanstiegs, hervorgerufen durch den schnellen Temperaturanstieg des verbrennenden Brenngas-Sauerstoff-Gemischs. Der Druck beträgt ca. 1 MPa, und infolge des erhöhten Druckes resultieren Heißgastemperaturen von ca. 3500 °C.

Die mittels des HVOF-Verfahrens hergestellten Schichten zeichnen sich durch hohe Haftzugfestigkeiten und geringe Porosität aus. Hauptanwendungsgebiet für das Detonationsflammspritzen ist die Herstellung von Verschleißschutzschichten auf Basis von Wolframkarbid-Kobalt (WC-Co) sowie Chromkarbid-Nickel Chrom (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NiCr).

Der Vorteil des Hochgeschwindigkeitsflammspritzens besteht darin, dass im Vergleich zu anderen thermischen Beschichtungsverfahren der Spritzzusatzwerkstoff einer geringeren thermischen Belastung ausgesetzt ist und die Spritzpartikel eine deutliche höhere kinetische Energie bei Aufprall auf die Bauteiloberfläche aufweisen. Dies führt bei der Verwendung vieler Spritzzusatzwerkstoffe zu vorteilhaften Eigenschaften der gespritzten Schichten.

Der Erfindung von Browning folgten Patentanmeldungen für die Diamond Jet durch Perkin Elmer Metco Corp., der JP5000 durch Hobart Tafa Technologies Concord, TopGun der Firma UTP, sowie der CDS durch die Firma Plasmatechnik. Die Firma Miller Thermal Spray

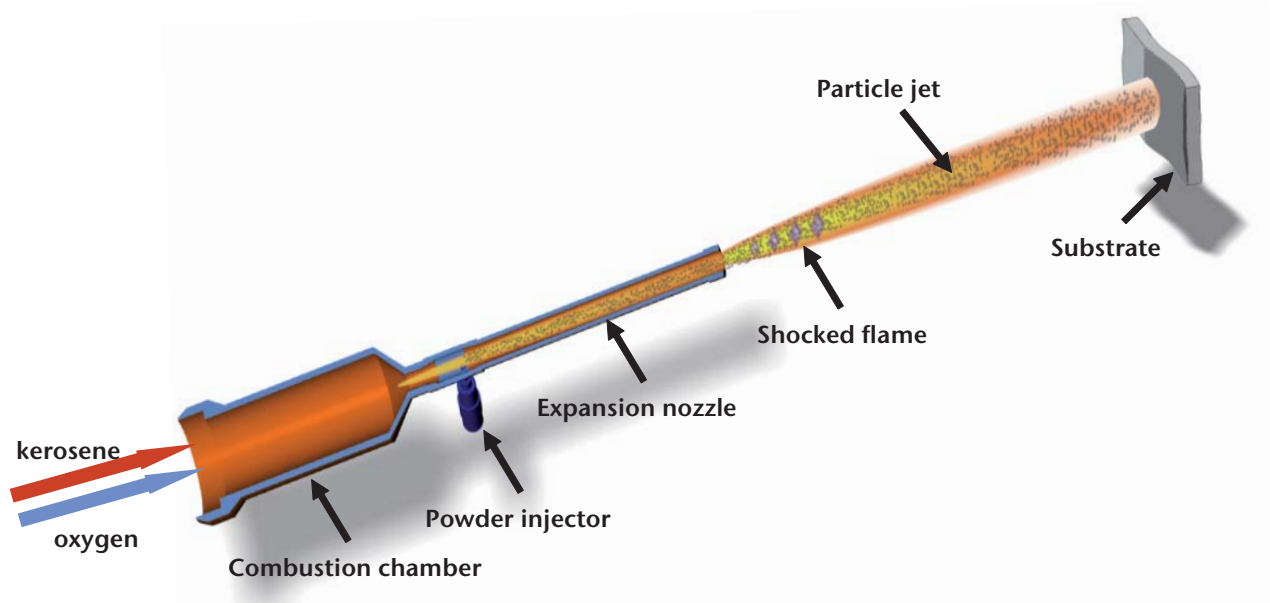


Abb. 5: Prinzip des HVOF-Verfahrens



Inc. führte das System HV 2000 ein, das nach Angaben des Herstellers erste System, für den automatisierten Spritzprozess entwickelt wurde. In Deutschland folgten Entwicklungen von verschiedenen Hochgeschwindigkeitssystemen durch die Firma OSU Maschinenbau GmbH. Das waren die 1980er und 90er Jahre. Seit dem sind zahlreiche weitere HVOF Pistolen auf dem Markt erschienen und auch wieder verschwunden. Übrig geblieben sind im wesentlichen JP5000, K2, Diamond Jet und Woka Star sowie TopGun.

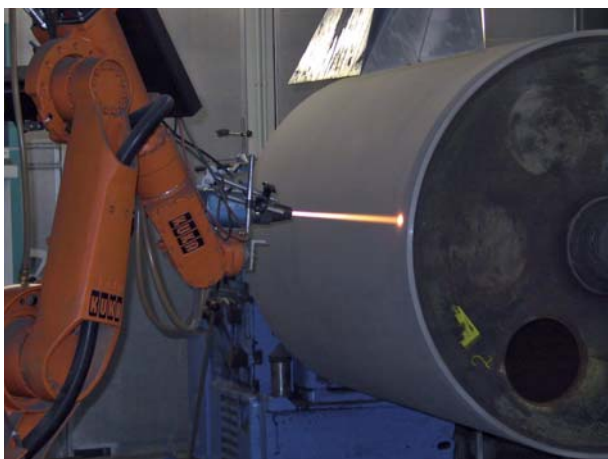


Abb. 6: HVOF K2 Pistole beim Beschichten einer Walze für die Stahlindustrie

Aufgrund der vielen unterschiedlichen Entwicklungen auf dem Hochgeschwindigkeitssektor und den ständig wachsenden Applikationen für HVOF-Schichten kann das Verfahren als das innovative Verfahren der Thermischen Spritzverfahren angesehen werden, dass sich neben den konventionellen Spritzverfahren mit stetig wachsendem Marktanteil etabliert hat. Zudem bieten die HVOF-Verfahren im Vergleich zum Plasmaspritzen verschiedene Vorteile, insbesondere sind hier die niedrigeren Investitionskosten und Mobilität der Anlagentechnik aufzuführen.

### 5.1 Beschichtungswerkstoffe

Die einsetzbaren Werkstoffe für Anwendungen auf dem HVOF Spritzsektor sind aufgrund der Entwicklungsarbeiten auf der Seite der Anlagentechnik sowie von der Pulverherstellerseite nicht nur auf Anwendungen von karbidischen Werkstoffen beschränkt. Es haben sich bereits im praktischen Einsatz Anwendungen von Inconel 718 für Applikationen bei Flugzeugturbinenbauteilen, Kupfer-Nickel-Indium Werkstoffen für Anwendungen gegen Fretting-Korrosion, sowie Aluminium-Polyester für Einlaufbeläge in Dichtelementen bewährt.

Darüber hinaus können Stähle, Eisenbasislegierungen, Nickel- und Nickelbasislegierungen, wie z. B. Nickel-Chrom (80/20) oder selbstfließende NiCrBSi-Legierungen, sowie Kobaltbasislegierungen, Aluminium, Aluminium-Bronzen, Kupfer, verarbeitet werden.

Hauptanwendungsgebiet der HVOF-Verfahren ist die Herstellung von Verschleißschutzschichten auf Basis von Cermet Werkstoffen. Aufgrund der höheren Partikelgeschwindigkeiten und der geringeren thermischen Belastung des Spritzzusatzwerkstoffs weisen die Schichten eine höhere Dichte, Haftzugfestigkeit und Härte gegenüber plasmagespritzten Schichten auf. Da sich die thermisch aktivierte Zersetzung und eine Oxidation im Spritzprozess in weiten Grenzen noch nicht nachteilig auf die Verschleißbeständigkeit auswirkt, bieten die Hochgeschwindigkeits-Verfahren für diese Werkstoffe eine hohe Prozesssicherheit. Bei erhöhten Korrosionsanforderungen sind die Spritzbedingungen hinsichtlich möglichst geringer Porosität und geringem Oxidanteil zu optimieren.

Das HVOF-Spritzen von Metallegierungen bietet gegenüber den konventionellen Verfahren des Flamm- und Lichtbogenspritzens den Vorteil der Herstellung von Schichten hoher Dichte und deutlich geringerem Oxidgehalt, was zu einer höheren Korrosionsbeständigkeit der Spritzschichten führt. Beim Spritzen der selbstfließenden NiCrBSi-Legierungen bietet das HVOF-Verfahren den Vorteil, dass der Arbeitsschritt des Einschmelzens entfallen kann.

### Literatur

- [DIN 05] N. N. (2005): DIN EN 657, Thermisches Spritzen: Begriffe, Einteilung. Beuth Verlag, Berlin.
- [RL98] Reymann, H. K.; Lugscheider, E. (Hrsg.): Thermisches Spritzen antiadhäsiver, verschleißfester und korrosionsbeständiger Funktionsschichten. Werkstoffwissenschaftliche Schriftenreihe, Band 31, Verlag Mainz, 1998.
- [Po 55] Poorman, R., et al. (1955): Methods and Apparatus Utilizing Detonation Waves for Spraying and other Purposes; U.S. Patent 2,714,563.
- [Irv 93] Irving, B.; et al. (1993): The HVOF process. The hottest topic in thermal spray industry. Welding Journal, New York, Band 72, Heft 7, S. 25-30.
- [Bud 88] Budinski, K. (1988): Surface Engineering for Wear Resistance; Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J.; USA.
- [Schw 70] Schwarz, E. (1970): Detonation Gun Process – Ein Verfahren zum Aufbringen hochverschleißfester Schichten, Metalloberfläche 24, Heft 10, S. 404-407.

## Autor

**Dr.-Ing. Klaus Nassenstein**  
GTV Verschleißschutz GmbH  
Gewerbegebiet „Vor der Neuwiese“  
57629 Luckenbach  
T +49 2662 9576-0  
[info@gtv-mbh.de](mailto:info@gtv-mbh.de)

# Wechselwirkungen von PVD-Schichtsystemen mit Gegenwerkstoffen bei der Zerspaltung

Immo Garrn

## Einleitung

PVD- und CVD-Beschichtungen werden seit ca. 40 Jahren auf Schneidwerkzeugen für die Metallbearbeitung eingesetzt. Mittlerweile ist eine Vielzahl von Schichtsystemen verfügbar, die sich in Hinsicht auf ihre chemische Zusammensetzung und kristallographische Ausprägung unterscheiden. Die Vielzahl der Auswahlmöglichkeiten machen es den Herstellern und Anwendern schwer, die richtige Schicht für eine Anwendung vorherzubestimmen. Eine rationale Auswahl erfordert Verständnis der Verschleißsituation, der eine Werkzeugoberfläche in der Zerspaltung eines bestimmten Werkstoffes bzw. Werkstofftyps bei einer bestimmten Operation ausgesetzt ist. Über die Kenntnis

der Verschleißmechanismen in dieser Operation lässt sich über die Gewichtung des Einflusses verschiedener Schichteigenschaften auf den Verschleiß die Auswahl eines passenden Schichtsystems erleichtern, wenn auch nicht mit letzter Sicherheit vorhersagen.

Im Folgenden soll eine kurze Darstellung der Belastungsarten, denen eine beschichtete Werkzeugoberfläche ausgesetzt ist und des Einflusses einiger Schichteigenschaften auf den Widerstand gegen diese Verschleißmechanismen gegeben werden, um die Kriterien für die Schichtgestaltung transparenter zu gestalten.

## 1 Verschleißmechanismen an der Schneide

Beim Zerspaltungsvorgang umfließt der Werkstückstoff den nie ideal scharfen Schneidkeil wie in Abbildung 1a gezeigt. Hierbei treten im Werkstück Verformungen auf, die einerseits zu Spanbildung und zum Spanbruch, andererseits zu einer stark verformten, neuen Oberfläche führen. Hierdurch entsteht eine mechanische Belastung der Werkzeugoberfläche mit zeitlich nicht konstanten Normal- und Schubbelastungen. Durch die Umformung und die Reibung des Spans auf der Werkzeugoberfläche entsteht zudem eine in der Abbildung symbolisierte Wärmebelastung, die messtechnisch nicht zugänglich ist. FEM-Simulationen zeigen, je nach Auflösung der Systeme und Güte der verwendeten Materialmodelle sehr unterschiedliche Grenzflächentemperaturen. Untersuchungen von (Bach et al 2004) zeigten an Hand von REM-Untersuchungen an Spanunterseiten beim Drehen von C45E, dass Temperaturen bis zum Schmelzpunkt des zerspalteten Materials auftreten können. Abb.1b zeigt derartige Aufschmelzungen beim Bohren in TiAl6V4. Man muss also davon ausgehen, dass zumindest in einigen Nanometern beider-

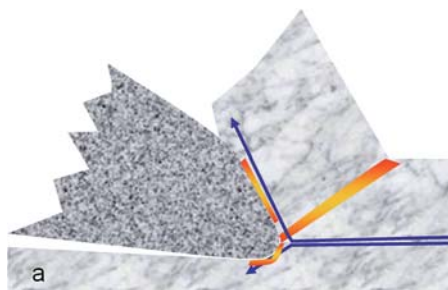


Abb 1a: Materialfluß um Schneidkeil mit Stellen erhöhter Wärmeentstehung

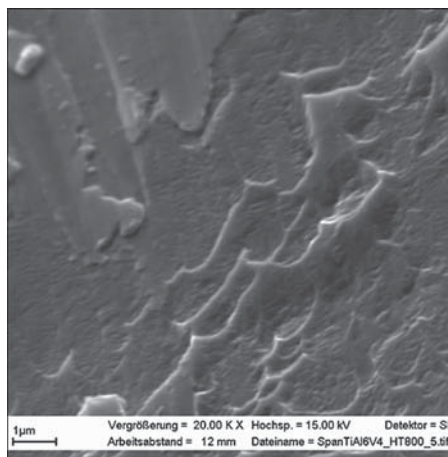


Abb. 1b: Aufschmelzungserscheinungen an Unterseite eines Bohrspans aus TiAl6V4

seits der Grenzfläche Span-Schicht Temperaturen in der Größenordnung der Schmelztemperatur der niedrigst schmelzenden Phase im Kontakt auftreten.

Während unter dem frisch gebildeten Span bis zur Trennung von der Schneide zunächst weder Kühlschmierstoff noch Luft in nennenswerten Mengen auftritt, ist beim Austritt der Schneide aus dem Schnitt damit zu rechnen, dass ein Kontakt mit Kühlschmierstoff oder Luft bei den genannten Temperaturen auftritt.

Aus dieser Belastungssituation ergibt sich, dass folgende Verschleißmechanismen an der Schichtoberfläche wirksam werden:

- Abrasion durch Mikroflügen/Mikrospanen harter Bestandteile des Spanmaterials (z. B. Karbidphasen)
- Adhäsion von Spanmaterial durch Stau an Rauigkeitshügeln, durch Diffusion von Spanmaterial bzw. von Werkzeugmaterial in und durch die Schicht und durch chemische Reaktion mit der Schicht. Dies führt zu in den ersten beiden Fällen zu Verschleiß durch Kraftübertragung, im zweiten Fall durch Atomübergänge über die Grenzfläche.
- Oxidation bei Austritt der Schneide aus dem Kontakt

## 2 Messverfahren für die Beurteilung von Schicht-Span-Wechselwirkungen

Für die Schichtauswahl für eine spezifische Bearbeitung ist es nun wichtig, die Belastungssituation richtig

einzuschätzen und die Antwort einer Schicht auf diese möglichst gut vorhersagen zu können. Hierzu müssen sowohl die (thermo-)mechanischen als auch die tribochemischen Kennwerte einer Schicht sinnvoll beschrieben werden.

Für die mechanischen Wechselwirkungen existieren viele Testverfahren und Kennwerte. Die Härte und die elastische Steifigkeit lässt sich für Schichten z. B. mit einem Nanoindenter nach dem Verfahren von (Oliver et al. 1992) bestimmen, die Techniken für die Bestimmung der Zähigkeit werden z. B. von (Zhang et al. 2012) kritisch dargestellt. Diesen Kennwerten ist gemeinsam, dass sie Einzelgrößen darstellen, nicht aber den Widerstand gegen eine reale Belastungssituation. Die Haftfestigkeit der Schicht am Substrat und ihre Festigkeit in sich lässt sich durch den Schichthaftungstest dem VDI 3198 oder den Ritztest gemäß DIN 1071-3 bestimmen.

Diese Tests lassen sich teilweise auch bei erhöhten Temperaturen durchführen und somit näher an die reale Belastung annähern. Sie liefern jedoch nur statische Annäherungen an die reale Belastungssituation.

Tests mit geneigter Belastung, wie sie (Bouzakis et al. 2001) oder (Chen 2011) vorschlagen stellen bereits eine gewisse Dynamik in der Belastung und den Wechsel zwischen Schlag- und Gleitbelastungen dar, stellen aber nicht die Temperaturbelastung im Schnitt dar.

Der Reibbeiwert kann über Stift-Scheibe-Reibtests die Situation unter dem heißen, frisch erzeugten Span darstellen. Bei diesem wird über eine lange Versuchszeit eine Verschleißspur erzeugt, wodurch Einflüsse der

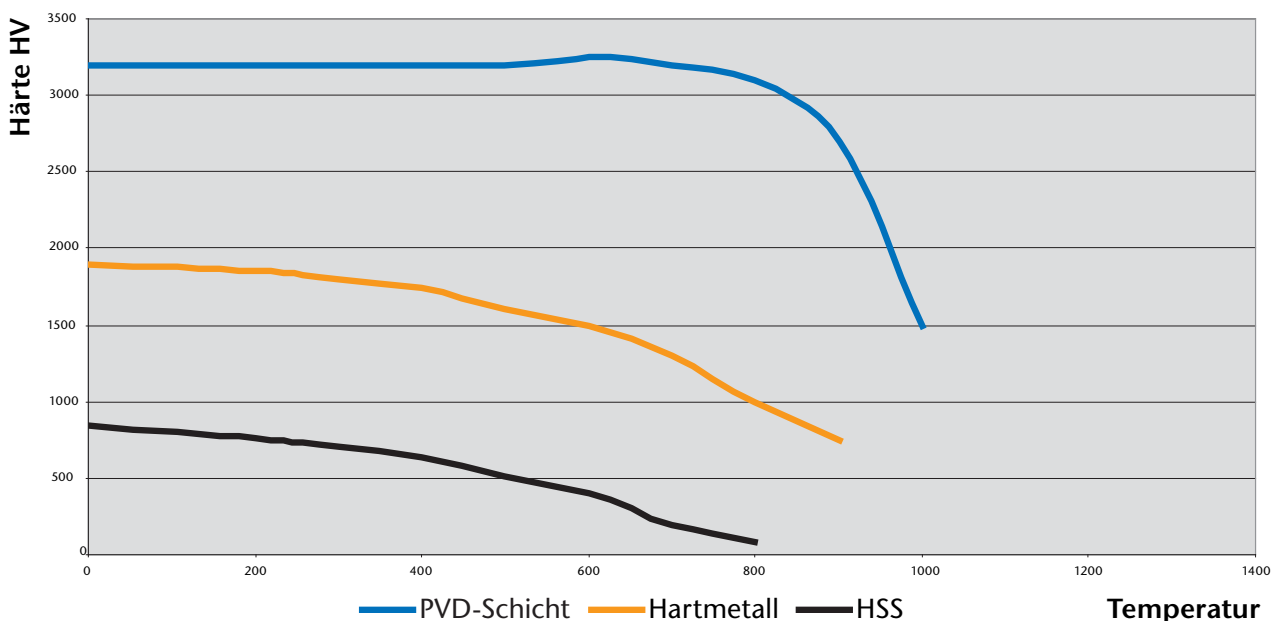


Abb.2: schematischer Verlauf der Härte von HSS, Hartmetall und Beschichtungen über der Temperatur



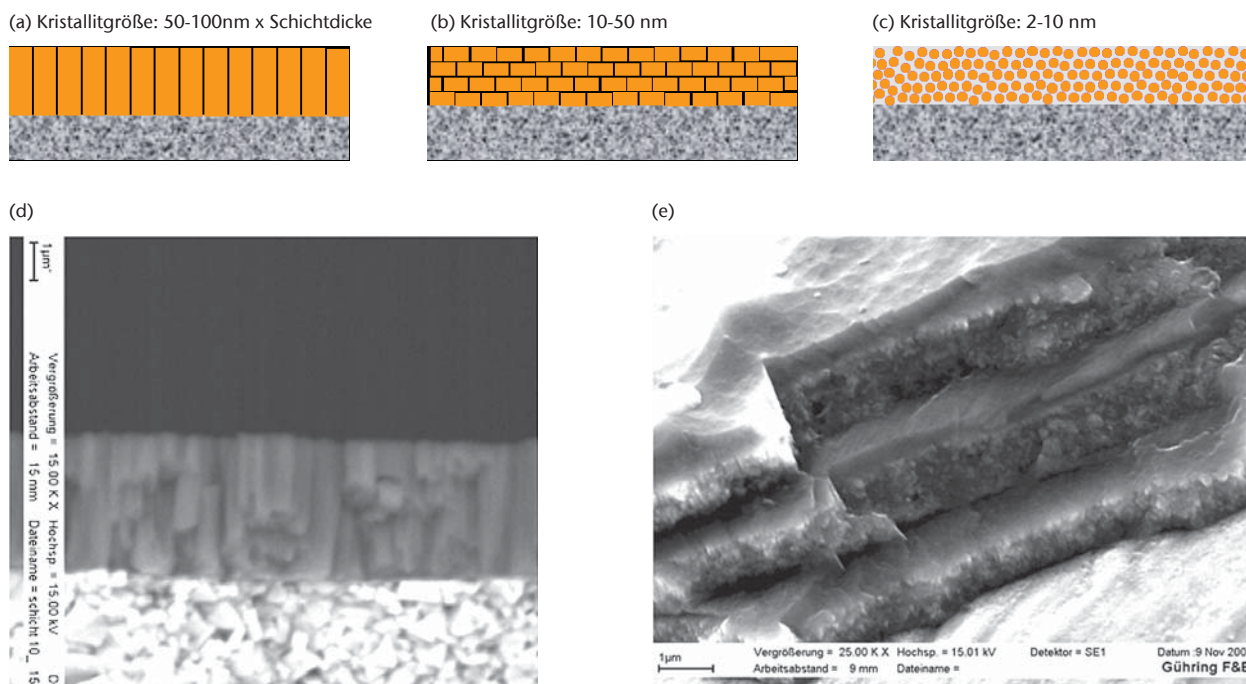


Abb.3 Grundstrukturen von Beschichtungen schematisch: (a) Stengelkristallwachstum, (b) nanokristallin ohne Vorzugsrichtung, (c) Nanokompositstruktur und im Bruchbild, (d) Stengelkristallwachstum, (e) nanokristallin ohne Vorzugsrichtung (rauhiger Bruchspiegel) und Nanokompositstruktur (glasartiger Bruchspiegel) als Mehrlagenschicht

Oberflächenrauigkeit ausgeschaltet werden, wie es in der fortgeschrittenen Verschleißsituation selber auch der Fall ist. Der Versuch ist nicht genormt, somit kann ein realistischer Gegenkörper für den Versuch verwendet werden.

Den Reibbeiwert des kalten Spanes während des Abtransportes kann durch eine ebenfalls nicht genormte Abwandlung des Ritztests mit konstanter Last, die niedrig genug ist, noch keine Verformung der Oberfläche hervorzurufen, bestimmt werden. Dieser Versuch beschreibt den Einfluss der Werkzeugoberflächengestalt auf den Spanfluss.

Diese Tests kommen realen Belastungen nahe, sind aber rein beschreibend, nicht erklärend.

Die Tribochemie wird oft nur über die Beständigkeit gegenüber Oxidation eingeschätzt sowie durch die Temperatur, bei der die Warmhärte einer Schicht beginnt, stark abzusinken. Abb. 2 zeigt schematisch, den Warmhärteverlauf einer Beschichtung im Verhältnis zu Hartmetall bzw. einem Schnellarbeitsstahl. Dies berücksichtigt jedoch nicht die im Reibkontakt real vorhandene chemische Situation. Die Analyse der Verschleißoberfläche einer Schicht im REM unterstützt durch lokale chemische Analyse per EDX (Energiedispersive Röntgenfluoreszenzspektroskopie) gibt hier nach einem Zerspanversuch viele Auskünfte, setzt je-

doch Zerspanversuche voraus. Diese stellen jedoch oft Kapazitätsengpässe dar. Daher wird versucht schneller durchführbare und flexible Versuche zu finden, tribochemische Reaktionen nachzustellen ohne Zerspanversuche durchführen zu müssen.

Ein Verfahren zur Einschätzung dieser tribochemischen Reaktionen schlagen (*Gimenez et al 2007*) einen statischen Diffusionstest vor, bei dem ein beschichteter Hartmetallkörper mit Spanmaterial unter Luftabschluss für eine bestimmte Zeit bei einer hinreichenden Temperatur gehalten wird und folgend das Ausmaß chemischer Reaktionen und von Diffusionserscheinungen per REM/EDX-Analyse qualitativ dargestellt werden kann.

Dieses Verfahren ist gemein, dass sie das Verständnis für die Vorgänge fördern, aber meist nicht zu einem quantifizierbaren Ergebnis führen.

Die im Folgenden dargestellten Ergebnisse tribochemischer Untersuchungen sollen die Einflüsse von Schichtchemie und -struktur auf einen Teile der adhäsiven Verschleißvorgänge darstellen. Zu deren Verständnis ist es zuvor jedoch notwendig, kurz auf die Gefüge von Schichten einzugehen, da sich herausstellen wird, dass diese maßgeblichen Einfluss auf das Diffusionsverhalten haben.

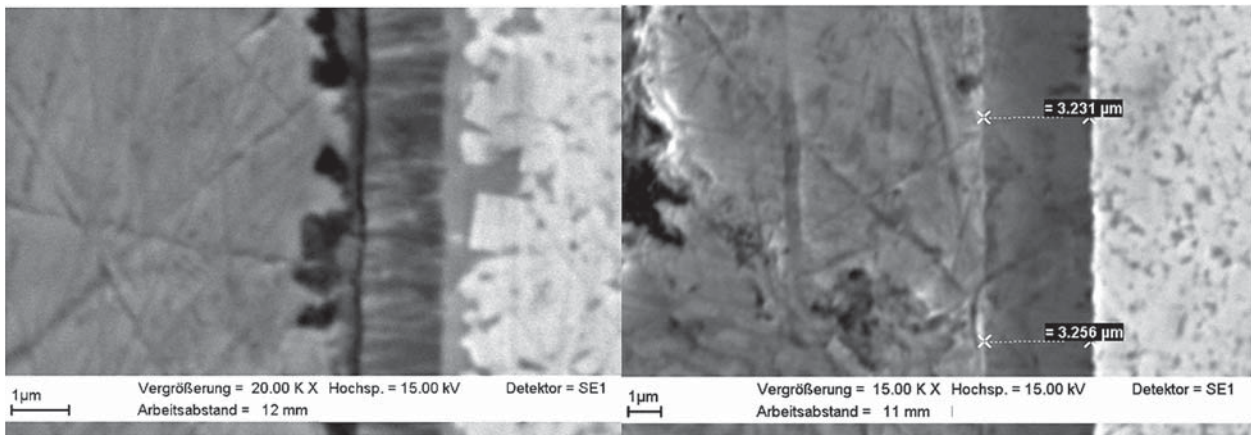


Abb. 4: Diffusion von GG25 durch TiAlN-Schicht (1h 1100°C): (a) Schicht mit Stengelkristallwachstum (b) Schicht mit vorzugsrichtungslosem Nanokristallwachstum

### 3 Schichtstrukturen

Auch wenn Beschichtungen nur wenige µm dünn sind, so weisen sie doch ein Gefüge auf. Es gibt drei grundsätzliche Möglichkeiten, Schichten kristallisieren zu lassen (Abb. 3). Stengelkristallwachstum ergibt die höchsten Warmhärten und die größte Flexibilität der Schicht. Dahergalt diese Gefügearprägung lange als bevorzugte Kristallisationsweise (z. B. Brändle et al 1997). Vorzugsrichtungsloses, feinkörniges Wachstum erhöht die Zähigkeit auf Kosten von Warmhärte und Flexibilität. Nanokompositschichten, die durch die gemeinsame Abscheidung zweier nicht miteinander mischbarer Komponenten entstehen, führen zu sehr hohen Härten – auch Warmhärten –, sind jedoch auch eher spröde (Verprek et al 1995).

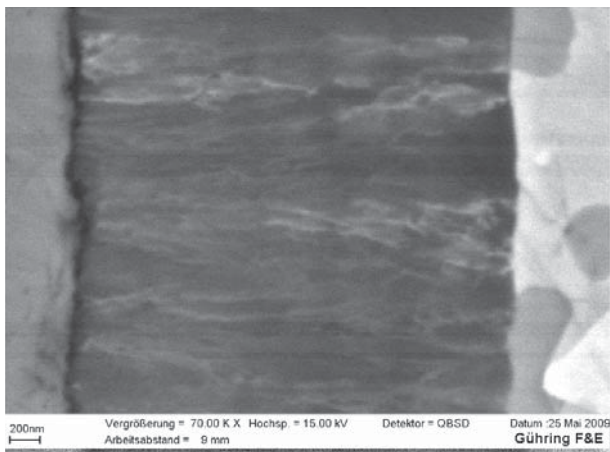


Abb. 5: reduzierte Korngrenzdifffusion bei feinerem Stengelgefüge

### 4 Einfluss der Schichtstrukturen auf das Diffusionsverhalten von Spanmaterial

Abb. 4 zeigt das Diffusionsverhalten von Gusseisen GG25 gegenüber TiAlN-Schichten gleicher Zusammensetzung, aber unterschiedlicher Kristallisationsart. Es ist deutlich erkennbar, dass die stengelförmig gewachsene Schicht eine sehr starke Diffusion von Spanmaterial entlang der Korngrenzen durch die Schicht ermöglicht, während die vorzugsrichtungslos kristallisierte keine merklichen Wechselwirkungen zeigt. Hier wird die Korngrenzdifffusion aktiviert, wodurch der Zusammenhalt der Hartstoffkörner gestört wird. Die Schicht verliert an Festigkeit. Zudem erhöht sich die Kraftübertragung des Spans auf die Schicht, da nun viskose Reibungsprozesse zwischen dem ablaufenden Span und dem in die Schicht eindiffundierten Spanmaterial wirksam werden. Zudem treten an der Oberfläche leichter Mikroverschweißungen auf. Dies beschleunigt Verschleißprozesse. Ein deutlicher Vorteil vorzugsrichtungslos nanokristallinen Schichtwachstums ist unter dem Gesichtspunkt des Diffusionswiderstandes deutlich zu sehen.

Abb. 5 zeigt in höherer Vergrößerung das Diffusionsverhalten einer gegenüber der stengelförmig kristallisierten Schicht aus Abb. 4 feinkörniger kristallisierten Schicht. Die Reduktion des in gleicher Zeit transportierten Volumens wird deutlich, was sich auch in erhöhter Verschleißbeständigkeit im Einsatz spiegelt.

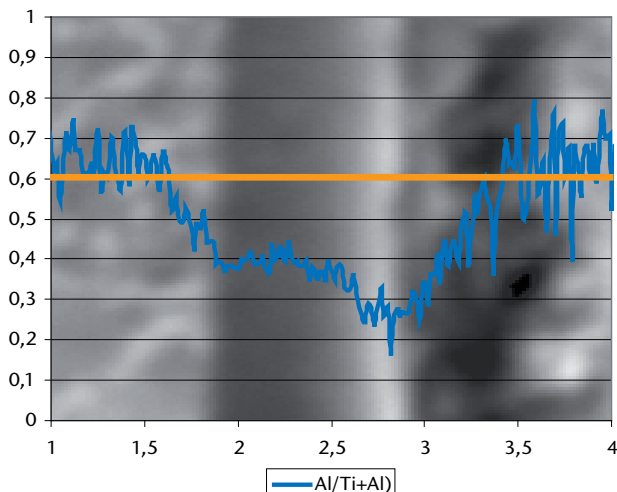
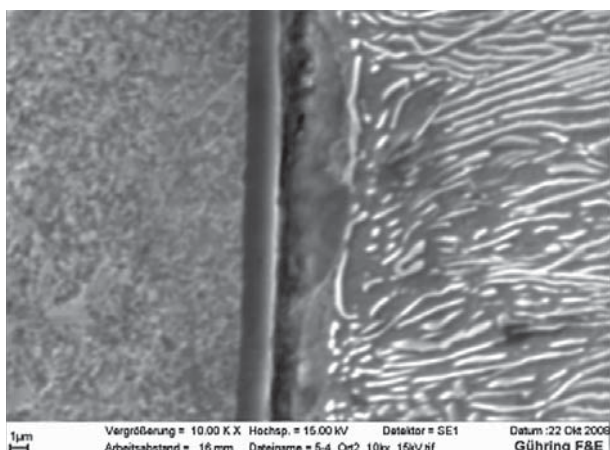


Abb. 6: Diffusionspaarung Hartmetall (links)-TiAlN-Schicht-C70-Stahl (rechts): (a) Überblick, perlitfreien Grenzbereich im Stahl; (b) Verminderung des Al-Anteils in der Schicht insbesondere an der Grenzfläche zum Stahl. Schichtstruktur selber bleibt intakt.

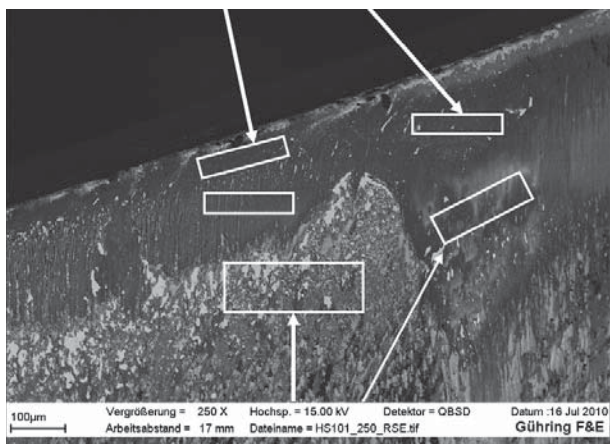
## 5 Einfluss der Schichtchemie auf den Adhäsivverschleiß

Jeder Atomwechsel zwischen Schicht und Span stellt nicht nur ein elementares Verschleißereignis, sondern auch einen Energiebeitrag zur Reibung und somit zur Temperaturentwicklung in der Grenzfläche wie zum Energiebedarf für den Zerspanungsprozess dar. Daher ist es notwendig sich auch darüber klar zu werden, ob Komponenten der Beschichtung mit dem Span chemisch reagieren können. Bekannt ist z. B. die Reaktion zwischen Diamant und Stahl bei Temperaturen ober-

halb von 600°C, die den Einsatz von Diamantschichten bei der Stahlzerspanung unter normalen Bedingungen verhindert.

Abb. 6 zeigt, wie in einer Diffusionspaarung C70-Stahl- TiAlN-Schicht eine deutliche Veränderung des Al-Anteils der Schicht auftritt. War der Al-Anteil an den metallischen Elementen der in der nicht eingesetzten Schicht 60 at%, so verringert er sich während einer Kontaktzeit von 1h bei 1200°C deutlich, während im Stahl und im Hartmetall jeweils eine erhöhte Konzentration nachgewiesen wird. Eine Auflösung von Beschichtung und eine bevorzugte Lösung des Aluminiumnitrides wird hier erkennbar. Der genaue Mechanismus dieses Vorganges ist noch nicht geklärt.

Al/(Ti+Al) ~0,98  
Wenig Fe, hoher Sauerstoffanteil



Al/(Ti+Al) ~ 0,4  
Viel Fe, Sauerstoff an Fe gebunden  
Ursprünglich Al/(Ti+Al) = 0,6

Abb. 7: Veränderungen des Verhältnisses von Al und Ti in TiAlN 40:60 beim Durchgangslochbohren von C70

## 6 Grenzen der isolierten Betrachtung des Diffusionsversuches

Um zu klären, inwieweit diese Reaktionen in einer Realzerspanung auftreten wurde dieser Vorgang nachgestellt, indem Durchgangslöcher unter Minimalmengenschmierung gebohrt wurden und das Werkzeug nach erstem Verschleiß auf die Zusammensetzung der Schicht analysiert wurde. Das Ergebnis zeigt Abb. 7.

Während im hinteren Bereich des Spanablaufes das Ergebnis des Diffusionstests tendentiell bestätigt wird und eine Absenkung des Al-Anteils auftritt, so ist an der Schneide ein gegenteiliger Effekt zu erkennen. Dies erklärt sich daraus, dass beim Austritt des Werkzeugs aus dem Werkstück beim Durchbruch die heiße Schneide sofort in Kontakt mit Umgebungsluft kommt und so-



mit einer Veränderung der Umgebung gegenüber dem Versuch auftritt. Hierbei wird die Schichtoberfläche oxidiert, wobei ein hartes Aluminiumoxid und ein weiches Titanoxid entsteht. Letzteres wird bei der Folgebearbeitung abgetragen, während ersteres verschleißfest genug ist, um auch bei weiteren Folgebearbeitungen stehen zu bleiben und die Oberfläche teilweise zu passivieren. Somit reichert sich der dann spanmaterialarme Bereich an der Schneide mit Aluminiumoxid an. Dort, wo Spanmaterial beim Austritt der Schneide aus dem Schnitt an der Oberfläche verbleibt, passiviert dieses die Oberfläche zu Schicht und ermöglicht den Ablauf der im Diffusionsversuch gefundenen Vorgänge.

## 7 Zusammenfassung

Die Verschleißigenschaften moderner Beschichtungen werden nicht nur von ihren mechanischen Eigenschaften bestimmt, sondern auch sehr deutlich von chemischen und strukturellen Eigenschaften. Es stellt sich heraus, dass die stengelförmigen Schichtstrukturen erheblich empfindlicher auf Diffusionserscheinungen reagieren als vorzugsrichtungsfrei kristallisierte oder Nanokompositschichten. Zudem spielen Reaktivitäten zwischen Schicht und Spanmaterial in einigen Kombinationen eine sehr starke Rolle. Die Reaktionen mit der Umgebung sind insbesondere bei Operationen im unterbrochenen Schnitt zu beachten.

Insgesamt ergibt sich hier ein weiterer Bereich an Eigenschaften, die sauber erkundet werden müssen, um den Einsatzwert einer bestimmten Beschichtung für einen bestimmten Einsatzfall einschätzen zu können.

Mehrlagenschichten als Lösungsansatz, widerprüchliche Anforderungen zu lösen.

Die bestehenden Untersuchungsmethoden erlauben es jedoch nicht, eine genaue, vorhersagende Modellierung des Einsatzverhaltens zu erreichen. Die mechanischen Prüfverfahren sind dem realen Belastungsfall noch zu unähnlich, als dass mehr als ordnende Hinweise erhalten werden können. Der geschilderte Diffusionsversuch übertreibt die auftretenden Phänomene, da es zuviel Wärme in den dem Kontaktbereich benachbarten Räumen einbringt und damit die Prozesse beschleunigt. Andererseits fehlen die dynamischen Komponenten.

Um zu einem guten Modell des Schichtverschleißes zu kommen, fehlt noch viel an grundlegendem Verständnis der Vorgänge. Hier ist noch ein weites Feld

zu bearbeiten, bis der Versuch zur Optimierung von Schichtsystemen ersetzt werden kann. Die Erkenntnisse aus den bisherigen Beschreibungsversuchen führen jedoch zu technisch gut einsetzbaren Schichtsystemen, deren Eignung vieltausendfach in der Praxis gezeigt wurde.

## Literatur

- (Bach2004): Bach, F.-W., Schäpperkötter, D.: Z. Metallk. 95 1031  
 (Bouzakis et al. 2001) Bouzakis K. D., Michailidis N., Hadjiyannis S., Efsthathiou, K., Pavlidou E. Erkens G., Rambadt S., Wirth I. Surf. Coat.Tech 146-147, 443  
 (Brändle et al. 1997) Brändle, H., Shima, N.: EP1021 584 B1  
 (Chen et al. 2011) Chen, Y., Nie, X.: Surf Coat Tech 206, 1977  
 (Gimenez et al. 2007) Gimenez, S., Huang, S., Van der Biest O., Vleugels J.: App.SurfSci 253, 3547  
 (Oliver et al 1992) Oliver, W. C., Pharr, J. J.: Mater Res. 7, 1564  
 (Veprek et al 1995) Veprek, S., Reiprich, S.: Thin Solid Films 268 ,64  
 (Zhang et al 2012) Zhang, S., Zhang, X.: Thin Solid Films 520, 2375

## Autor

**Immo Garrn**  
 Gühring oHG  
 Winterlinger Straße 12, 72488 Sigmaringen

# Erosionsschutz in der Luftfahrt

Patricia Lammel, Oliver Rohr

## Zusammenfassung

Der Vortrag gibt einen kurzen Überblick über den Stand der Technik und neue Entwicklungen des Erosionsschutzes in der Luftfahrt. Nach einer kurzen Darstellung der Grundlagen und Prüfverfahren der Sand- und Regen-erosion werden Ergebnisse aus aktuellen Forschungsprojekten zur Erhöhung der Erosionsbeständigkeit von Faser-verbundwerkstoffen durch galvanisch abgeschiedene metallische Schichten vorgestellt.

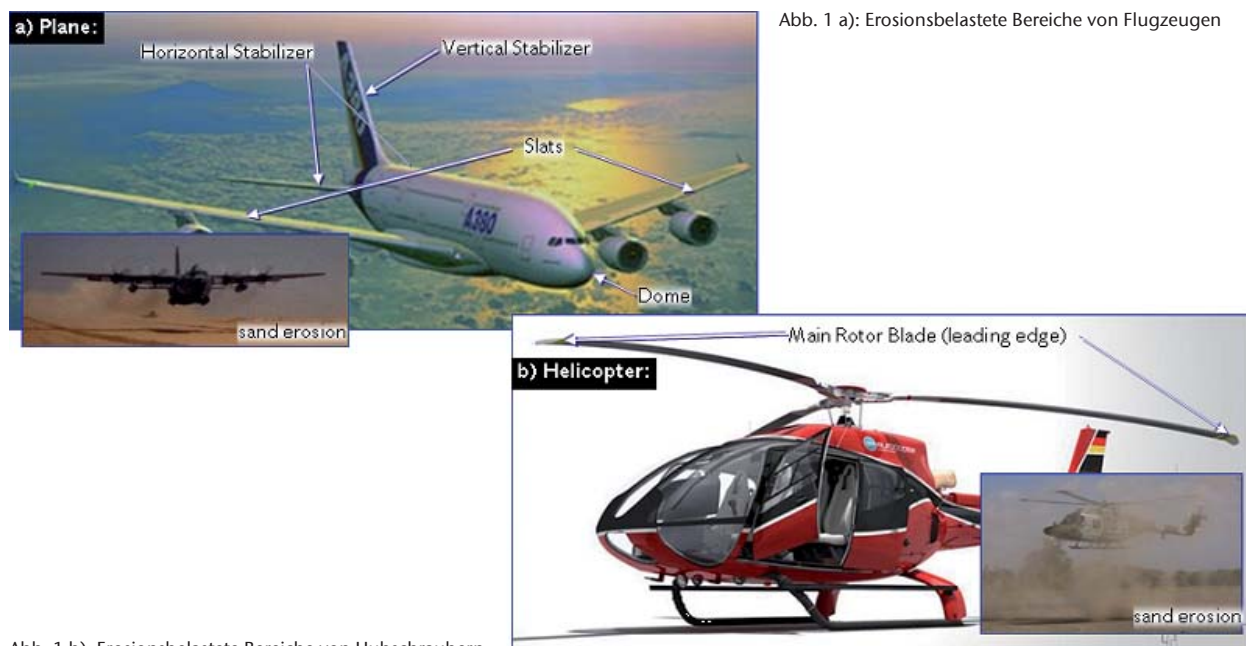
## Abstract

The presentation gives a short overview on the state of the art and recent developments of erosion protection in aviation. The theory and test methods of sand- and rain erosion will be provided in a brief introduction. Then recent results of research projects on electroplating of metallic coatings on composite materials to improve the rain and sand erosion resistance will be presented.

## 1 Stand der Technik

Erosionsschäden an Fluggeräten entstehen überwiegend durch den Aufprall von Regentropfen, Hagelkörnern, Vulkanasche, Sand- und Eispartikel. Die hohen Fluggeschwindigkeiten von bis zu 250 m/s führen beim Flug durch regen- oder sandbelastete Umgebung wegen der hohen Aufprallgeschwindigkeit bzw. -energie der Regentropfen und Partikeln zu erosivem Verschleiß an den Oberflächen von Flugzeugen und Hubschraubern.

Bei Flugzeugen sind davon hauptsächlich die Vorderkanten von Tragfläche, Seiten- und Höhenleitwerk, sowie Radome betroffen (Abb. 1). Erosiver Verschleiß tritt bei Hubschraubern besonders an den Vorderkanten der Rotorblattspitzen auf. Außerdem werden optische Sensoren, Positionslichter, Windschutzscheiben und Triebwerke durch den Einfluss erodierender Partikel und Tropfen degradiert.



Beispiele für erosive Verschleißerscheinungen an den Oberflächen von Komponenten von Flugzeugen und Hubschraubern sind in Abb. 2 a-d illustriert.

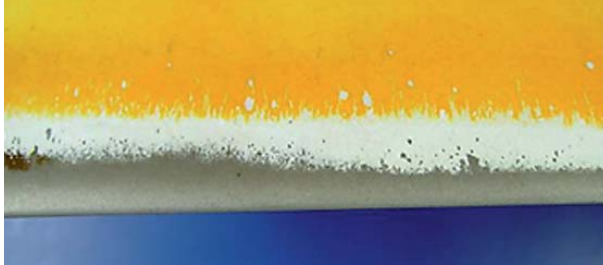


Abb. 2 a): Beispiele für Erosionsschäden:  
Hubschrauber Rotorblatt, erosiver Verschleiß der Lackierung



Abb. 2 b): Beispiele für Erosionsschäden:  
Positionslicht Flugzeug, Transmissionsabnahme durch Erosion

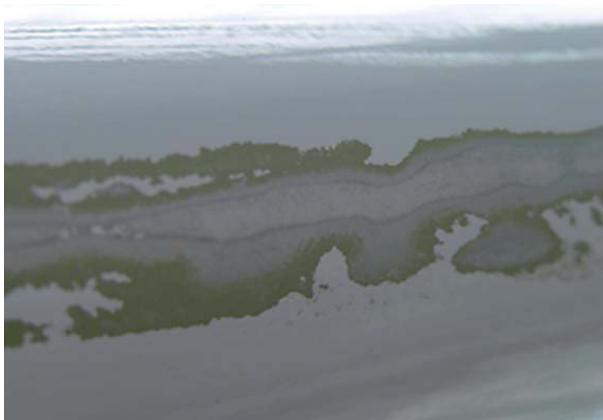


Abb. 2 c): Beispiele für Erosionsschäden:  
Vorderkante Höhenleitwerk, erosiver Verschleiß der Außenlackierung



Abb. 2 d): Beispiele für Erosionsschäden:  
Vorderkante Tragfläche, erosiver Verschleiß der Außenlackierung

Für den Erosionsschutz von Strukturteilen werden – je nach Anwendung und Bauteilwerkstoff – metallische Kappen, Erosionsschutzfolien und Erosionsschutzlacke eingesetzt (Tab. 1).

	Bauteile	FVK	Metall
Zivilflugzeuge	Radardome	Beschichtung aus Primer, Erosionsschutzlack, Topcoat	
	Vorflügel	Beschichtung aus Primer, Erosionsschutzlack, Topcoat	Anodisiertes Aluminium und Klebprimer
	Höhenleitwerk	a) Beschichtung aus Primer, Erosionsschutzlack, Topcoat	Anodisiertes Aluminium und Klebprimer
		b) Stahlfolie	
Seitenleitwerk	a) Beschichtung aus Primer, Erosionsschutzlack, Topcoat	Anodisiertes Aluminium und Klebprimer	
	b) Stahlfolie		
Hubschrauber	Hauptrotorblätter	a) Erosionsschutzkappen aus Ni	
		b) Erosionsschutzfolie	

Tab. 1: Übersicht der Erosionsschutzmaßnahmen für Zivilflugzeuge und Hubschrauber

Radome aus GFK werden bei Zivilflugzeugen mit einer organischen Beschichtung aus Primer, Erosionsschutzlack und Decklack versehen. Eine vergleichbare Beschichtung wird auch für Bauteile aus Faserverbundwerkstoffen, z. B. Seiten- und Höhenleitwerk verwendet. Alternativ kommen dort auch Stahlfolien zum Einsatz. Metallische Komponenten aus Aluminium, z. B. die Vorflügel der Tragfläche und die metallischen Vorderkanten von Höhen- und Seitenleitwerk werden anodisiert. Die dadurch erzeugte Aluminiumoxidschicht und ein zusätzlich aufgetragener Klebprimer bilden den Erosionsschutz.

Für Hubschrauberrotorblätter werden oftmals metallische Kappen aus Nickellegierungen eingesetzt. Außerdem werden elastomere Erosionsschutzfolien für den Erosionsschutz von Sandpartikeln verwendet.

## 2 Aktuelle Entwicklung und Anforderungen

Neben der grundsätzlichen Notwendigkeit des Erosionsschutzes, die sich aus der hohen Fluggeschwin-

digkeit und den Einsatzbedingungen von Fluggeräten ergibt, gibt es Entwicklungen und Anforderungen, die aktuell zu einer verstärkten Beschäftigung mit dem Thema Erosion- und Erosionsschutz auch in der Forschung führen:

- a) Der Einsatz von Kunststoffen, sowie Glas- und Kohlenfaserverbundwerkstoffen (GFK, CFK) nimmt in der Luftfahrt stetig zu. Mittlerweile liegt der CFK Anteil des Airbus A350 bei 52%. Die geringere Erosionsbeständigkeit von Verbundkunststoffen gegenüber Metallen erfordert besondere Erosionsschutzmaßnahmen.
- b) Auf Grund gestiegener Umwelt- und Arbeitsschutzanforderungen (REACH, low VOC) müssen bewährte Lacksysteme durch neue Produkte ersetzt werden, deren Erosionsschutz überprüft werden muss.
- c) Die Reduzierung von Wartungskosten erfordert höhere Standzeiten der Erosionsschutzsysteme.
- d) Der Einsatz von Hubschraubern in Regionen mit besonders erosiver Belastung wie z. B. Wüsten in Afghanistan und Irak erfordern einen verbesserten Erosionsschutz. Zusätzlich wird eine Verbesserung der Allwettertauglichkeit gefordert.
- e) Neue aerodynamische Konzepte werden zur Verringerung des Treibstoffverbrauchs und der Emissionen erarbeitet, die dafür erosionsbeständigere Oberflächen benötigen.

Die europäische Luftfahrtbranche strebt eine deutliche Reduzierung des Treibstoffverbrauchs zur Senkung der CO<sub>2</sub>- und Stickoxidemissionen an (ACARE Vision 2020 [1]). Neben der Gewichtsreduzierung durch den Einsatz von Faserverbundwerkstoffen und Hybridbauweisen sowie verbesserter Triebwerke, wird auch die Optimierung aerodynamischer Eigenschaften von Flugzeugen ange-

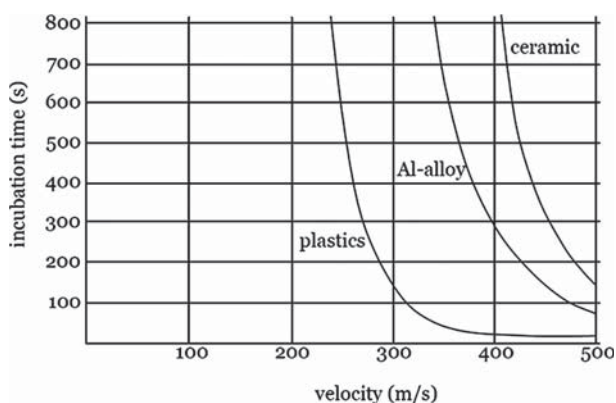


Abb. 3: Zusammenhang zwischen Inkubationszeit und Tropfengeschwindigkeit für 3 verschiedene Materialien. (Tropfengröße 1,2 mm, Einfallswinkel 90°, Regenintensität 200 mm/h. [6].

strebt. Das Konzept des »laminar flow wings« [2] erfordert spezielle Oberflächen, die eine laminare Strömung ermöglichen. Störungen an der Oberfläche führen zu turbulente Strömungen, die erhöhte Reibungsverluste bewirken und damit die Effizienz beeinträchtigen. Neben Beschichtungen, die eine verminderte Neigung zur Vereisung sowie zur Anhaftung von Verschmutzungen und Insekten haben, werden momentan auch erosionsbeständigere Beschichtungen entwickelt.

### 3 Grundlagen der Sand- und Regenerosion

Für die Entwicklung und Bewertung von Erosionsschutzschichten ist die Kenntnis grundlegender theoretischer Zusammenhänge nötig. Nach ASTM G 40 [3] wird Erosion als »progressive loss of original material from a solid surface due to mechanical interaction between that surface and a fluid, a multicomponent fluid, impinging liquid or solid particles« definiert. In den folgenden Abschnitten werden kurz die wichtigsten Einflussgrößen, Verschleißmechanismen und Prüfverfahren der Sand- und Regenerosion erläutert. Schäden verursacht durch Stein- oder Hagelschlag werden hierbei nicht betrachtet.

#### 3.1 Regenerosion

Die Haupteinflussgrößen der Regenerosion sind die Tropfengeschwindigkeit, Tropfeinfallswinkel, Regenintensität und Tropfengröße. Für die Kennzeichnung der Regenerosionsbeständigkeit von Werkstoffen wird oft die »Damage Threshold Velocity (DTV)« und Inkubationszeit verwendet [4]. Die DTV gibt die Tropfengeschwindigkeit an, unterhalb der keine Erosionsschäden auftreten. Wird die DTV überschritten, treten Schäden nach einer bestimmten Inkubationszeit auf. Den Zusammenhang zwischen Inkubationszeit und Tropfengeschwindigkeit für die drei Werkstoffklassen, Kunststoffe, Metalle und Keramik zeigt Abb. 3.

Regenerosionsschäden entstehen nach J. E. Field et al. [5] in einem zweistufigen Schadensmechanismus. Der Aufprall von Wassertropfen mit hoher Geschwindigkeit erzeugt einen großen Wasserhammerdruck (ca. 10.000 bar). Der Kontaktpunkt zwischen Tropfen und Oberfläche bewegt sich schneller ( $V_c$ ) über die Oberfläche als die Druckwelle im Tropfen (C) (Abb. 4 a, b).

Der hohe Wasserhammerdruck kann in der Oberfläche erste Risse und Schichtdurchbrüche erzeugen.



Verlangsamt sich der Kontaktpunkt im zweiten Schritt, wird der Druck im Tropfen schlagartig abgebaut und breitet sich in Form von lateralen Wasserstrahlen mit hoher Geschwindigkeit entlang der Oberfläche aus (Abb. 4 c). Die lateralen Wasserjets können Unebenheiten und lose haftende Schichten abtragen (Abb. 4 d).

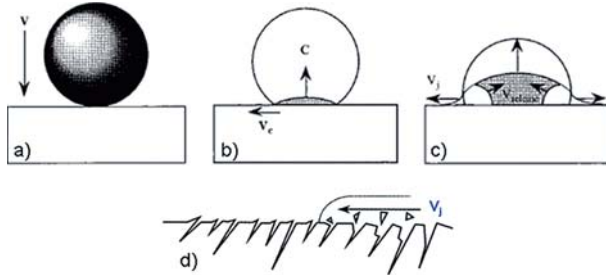


Abb. 4: Schadensmechanismus der Regeneration [5]

### 3.2 Sanderosion

Die wesentlichen Einflussgrößen der Sanderosion sind die Partikelgeschwindigkeit, Einstrahlwinkel, Partikeleigenschaften (Größe, Form, Härte) und die Partikelkonzentration. Die Partikelgeschwindigkeit  $V$  hat den größten Einfluss auf die Erosionsrate. Für viele Werkstoffe gilt

$$\frac{dm}{dt} = kV^n$$

wobei der Exponent  $n$  der Partikelgeschwindigkeit typischerweise zwischen 2 und 3 liegt und  $k$  der Proportionalitätskonstante entspricht [7]. Abhängig vom Einstrahlwinkel treten zwei Erosionsmodi auf (Abb. 5). Bei duktilen Metallen liegt das Maximum der Erosionsrate bei einem Einstrahlwinkel von etwa 20° bis 30°. Spröde Werkstoffe zeigen den höchsten Abtrag bei senkrechtem Partikeleinfall (90°).



Abb. 5: Einfluss des Einstrahlwinkels auf die Erosionsrate [8].

Die Ursache dafür sind unterschiedliche Verschleißmechanismen. Bei flachem Einstrahlwinkel überwiegt Abrasion (Abb. 6 a). Bei steilerem Einfallswinkel können abhängig von der Partikelgeschwindigkeit Ermüdung (Abb. 6 b), plastische Deformation oder Oberflächenzerrüttung (Abb. 6 c) sowie Aufschmelzungen (Abb. 6 d) beobachtet werden.

Der Gewichtsverlust steigt bei den meisten Werkstoffen nach einer kurzen Inkubationszeit linear mit der eingestrahelten Sandmasse an. Die Erosionsbeständigkeit von Materialien wird deshalb üblicherweise mit der dimensionslosen Erosionsrate charakterisiert, definiert als Gewichtsverlust pro eingestrahelter Sandmasse.

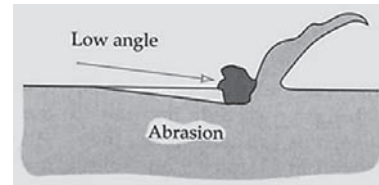


Abb. 6 a): Typische Verschleißmechanismen der Sanderosion [9]: Abrasion bei flachem Einstrahlwinkel

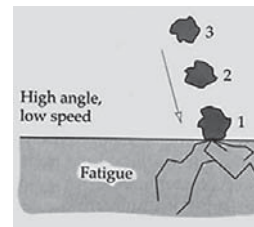


Abb. 6 b): Typische Verschleißmechanismen der Sanderosion [9]: Ermüdung, steiler Einfallswinkel, niedrige Partikelgeschwindigkeit

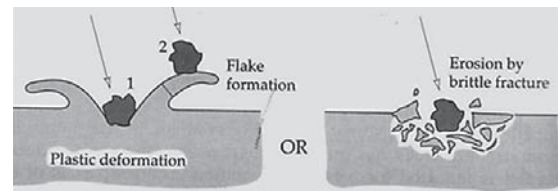


Abb. 6 c): Typische Verschleißmechanismen der Sanderosion [9]: Plastische Deformation oder Oberflächenzerrüttung, steiler Einfallswinkel, mittlere Partikelgeschwindigkeit

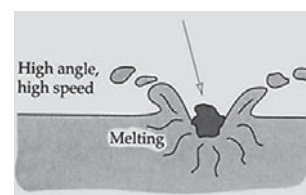


Abb. 6 d): Typische Verschleißmechanismen der Sanderosion [9]: Aufschmelzungen, steiler Einfallswinkel, hohe Geschwindigkeit

### 3.3 Prüfen der Sand- und Regenerosionsbeständigkeit

Die unterschiedlichen Verschleißmechanismen der Sand- und Regenerosion erfordern für die Prüfung und Bewertung von Materialien und Beschichtungen entsprechend angepasste Prüfmethode. Die in vielen Laboren vorhandenen einfachen Lack- bzw. Verschleißprüfgeräte wie z. B. Taber Abraser, Sandrieseltest oder



Ritzhärteprüfung eignen sich nur bedingt zur Prüfung der Sand- und Regenerosionsbeständigkeit.

Zur Prüfung der Regenerosionsbeständigkeit z. B. nach ASTM G73 [10] werden »Rotierende Arm«-Prüfstände eingesetzt. Die Proben werden dabei an den Enden eines rotierenden Arms befestigt und durch ein künstlich erzeugtes Regenfeld mit typischen Tropfengrößen zwischen 1 und 2 mm bewegt. Um die hohen Tropfenaufprallgeschwindigkeit von 225 m/s zu erreichen, beträgt der Durchmesser des rotierenden Arms etwa 3 bis 4 m. Die Prüfstände sind dadurch sehr groß und kostspielig zu unterhalten.

Um das Erosionsverhalten flacher Proben schnell und unkompliziert zu untersuchen, wurde bei EADS Innovation Works ein Laborprüfstand entwickelt. [11]. Das Funktionsprinzip des PJET Prüfstandes (pulsating jet erosion test) ist in Abb. 7 dargestellt. Mittels einer Hochdruckpumpe wird ein kontinuierlicher Wasserstrahl mit hoher Geschwindigkeit (225 m/s) und definiertem Durchmesser erzeugt. Der kontinuierliche Wasserstrahl wird durch eine rotierende Scheibe in kurze Wasserjets mit einem Durchmesser von 2 mm zerteilt. Auf Grund der kugelförmigen Front erzeugen die Wasserjets ähnliche Erosionsschäden wie Wassertropfen. In Vergleichsversuchen wurden dieselben Schadensmechanismen durch den Einsatz des PJET und des Rotierenden Arm-Prüfstand ermittelt. Folglich erzielten die getesteten Beschichtungen gleiche Ergebnisse hinsichtlich der Erosionsbeständigkeit.

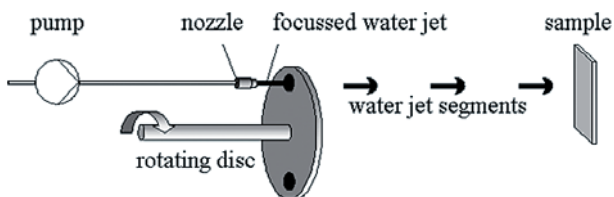


Abb. 7: Prinzip des Regenerosionsprüfstands PJET der EADS.

Der Ablauf des Testprogramms ist exemplarisch in Abb. 8 dargestellt. Die Anzahl der auf einer Stelle applizierten Wasserjets wird innerhalb einer Reihe mehrfach wiederholt und stufenförmig erhöht. Die Erosionskriterien haben einen Durchmesser von 1 bis 2 mm. Die Regenerosionsbeständigkeit wird durch die Impactzahl angegeben, die nötig ist um erste Schäden der Oberfläche oder Schichtdurchbrüche zu erzeugen.

Prüfstände, die zum Prüfen der Sanderosion eingesetzt werden, basieren meist auf dem Sandstrahlprinzip [7]. Dabei werden Sandpartikel in einer Düse durch Druckluft beschleunigt und erzeugen einen Sandstrahl,

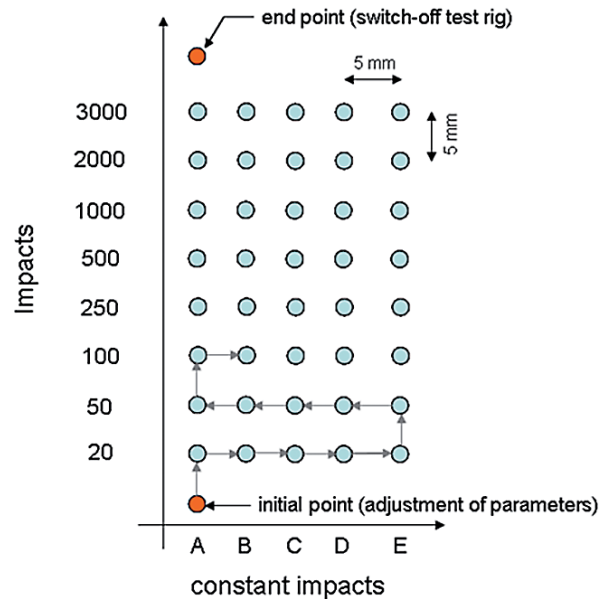


Abb. 8: Beispiel einer durch den PJET erzeugte Testmatrix.

der auf die Prüfkörper gerichtet wird. Abb. 9 zeigt den bei EADS Innovation Works eingesetzten TE 68 Erosionsprüfstand. Das Prüfverfahren und die Auswertung werden in ASTM G76 [12] beschrieben. Der Gewichtsverlust der Proben wird in Abhängigkeit von der applizierten Sandmasse bestimmt. Die Steigung im linearen Teil der Erosionskurve ergibt die dimensionslose Erosionsrate, definiert als Gewichtsverlust der Probe geteilt durch das Gewicht der applizierten Sandmasse, die zur quantitativen Bewertung der Erosionsbeständigkeit eingesetzt wird.

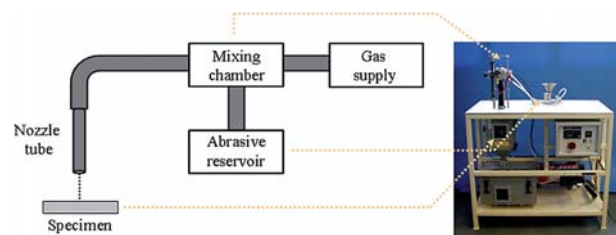


Abb. 9: TE 68 Sanderosionsprüfstand.

## 4 Metallische Schichten als Erosionsschutz für FVK

Faserverbundkunststoffe (FVK) besitzen im Vergleich zu Metallen eine geringere Beständigkeit gegenüber Sand- und Regenerosion. Zur Verbesserung der Erosionsbeständigkeit von FVK untersucht EADS Innovation Works momentan den Einsatz von galvanisch abgeschiedenen Metallschichten, die auf Grund geringer Schichtdicken von etwa 50  $\mu\text{m}$  einen Gewichtsvorteil

gegenüber metallischen Kappen aufweisen. Zudem können mittels galvanischer Abscheidung auch komplexe, mehrfach gekrümmte Geometrien beschichtet werden.

Erste Studien zeigten, dass galvanisch abgeschiedene, metallische Schichten die Regenerosionsbeständigkeit von GFK deutlich verbesserten [13] [14]. Wie Abb. 10 zeigt, versagte das unbeschichtete GFK-Substrat bereits nach einer Impactzahl von 500. Höhere Impactzahlen führten dazu, dass die Faserschichten durch die Wassertropfen sichtbar durchtrennt wurden. Eine dünne Kupferschicht (35  $\mu\text{m}$ ) steigerte die Regenerosionsbeständigkeit. Erste Mikroschäden wurden bei einer Impactzahl von etwa 2000 sichtbar. Mit zunehmender Impactzahl wurden die Erosionsschäden deutlicher und die Oberflächenrauheit stieg an. Die Cu Schicht wurde nach 25000 impacts partiell abgetragen. Durch die Abscheidung einer zusätzlichen metallischen Schicht auf der Cu Schicht konnten die Erosionseigenschaften weiter verbessert werden. Aufgrund der hohen Härte bieten Hartchromschichten einen guten Schutz gegenüber Regeneration. Dünne Hartchromschichten (35  $\mu\text{m}$ ) versagten erst nach 50000 impacts. Da Hartchrombeschichtungen aus karzinogenen, Cr(VI) basierten Elektrolyten abgeschieden werden, sollen diese durch alternative, chromatfreie Beschichtungen wie Ni-basierte Dispersions- und Legierungsschichten ersetzt werden.

Ni-SiC Dispersionsschichten zeigten nach 10000 bis 50000 impacts eine leichte Verformung der Oberfläche. Die Ni-SiC Schicht und die darunter liegende Cu Schicht wurden schließlich nach 70000 impacts zerstört.

Reine Nickelschichten (30  $\mu\text{m}$ ) zeigten bis auf eine geringe Zunahme der Rauheit nahezu keine Oberflächenveränderung bei einer Impactzahl von 150000. Nickel-Wolfram (Ni-W) Legierungen besitzen hohe Härtewerte und gelten dadurch als viel versprechender Ersatz für Chrombeschichtungen. Die Beständigkeit gegenüber Regeneration liegt für Ni-W Schichten (34  $\mu\text{m}$ ) bei > 150000 impacts.

Metallische Beschichtungen auf CFK zeigten auch bei Sanderosionsversuchen eine deutlich höhere Erosionsbeständigkeit als das unbeschichtete Substratmaterial. In Abb. 11 ist die Sanderosionsrate metallischer Schichten auf CFK aufgeführt.

CFK als auch GFK besitzen sehr hohe Erosionsraten. Der Wert liegt in etwa bei 0,4. Duktile Cu Schichten haben unter den getesteten metallischen Schichten die höchste Erosionsbeständigkeit gegenüber Sand-

partikeln. Die Erosionsrate liegt bei 0,05. Chrom- und Nickel-basierte Schichten haben eine geringfügig höhere Erosionsrate zwischen 0,08 und 0,09. Die harten Ni-W Schichten haben vermutlich auch eine höhere Sprödigkeit und deshalb eine höhere Erosionsrate. Die Erosionsrate liegt bei 0,2 und ist damit jedoch deutlich unter dem Wert der Faserverbundwerkstoffe.

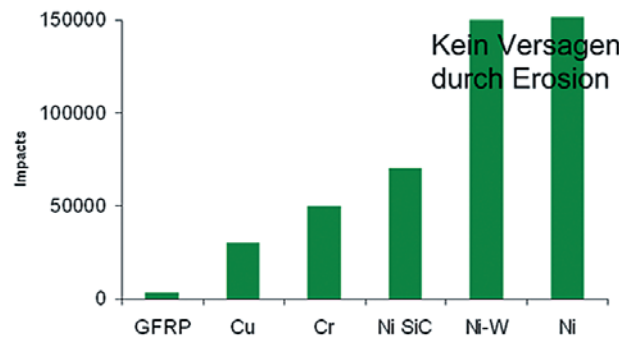


Abb. 10: Regenerosionsbeständigkeit metallischer Beschichtungen auf GFK. PJET, Jetgeschwindigkeit 225 m/s, Jetdurchmesser 2 mm, Impactfrequenz 40 Hz.

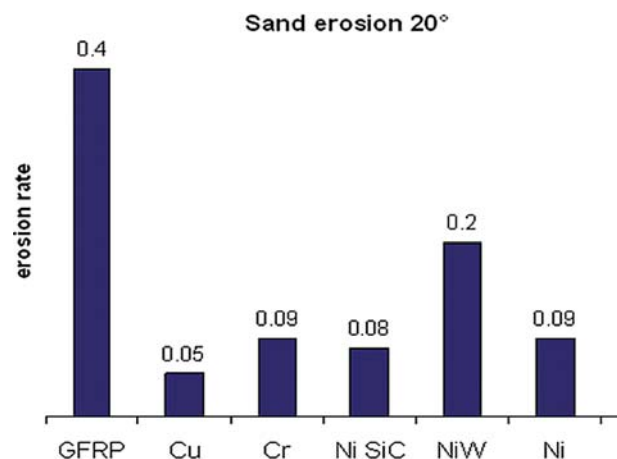


Abb. 11: Sanderosionsrate metallischer Beschichtungen auf GFK. Runde Quarzpartikel, 220  $\mu\text{m}$  Durchmesser, Partikelgeschwindigkeit 55 m/s, Anstrahlwinkel 20°.

## Literatur

- [1] ACARE Vision 2020: <http://www.acare4europe.org/docs/Vision%202020.pdf>, Zugriff 06.02.2012.
- [2] Gubisch, M.: Go with the Flow. Flight International, 26 July-1 August 2011: <http://www.cleansky.eu/sites/default/files/documents/flight-laminar.pdf>, Zugriff 06.02.2012.
- [3] ASTM G40-5: Standard Terminology Relating to Wear and Erosion. 1 May 2005.
- [4] Gohardani, O.: Impact erosion testing aspects on current and future flight conditions. Progress in Aerospace Sciences 47 (2011), pp. 280-303.
- [5] Field, J. E., Jackson, M. J.: Modelling liquid impact fracture thresholds in brittle materials British Ceramic Transactions 99, 1 (2000), pp. 1-13.
- [6] Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung, Handbuch Regenerosion (1979).
- [7] Hutchings, I. M.: Solid Particle Erosive Wear Testing in ASM Handbook, Volume 8, Mechanical Testing and Evaluation, ASM International, Materials Park, OH, USA, 2000, pp. 338-345.
- [8] Barkoula, N. M.: Solid Particle Erosion Behaviour of Polymers and Polymeric Composites. Dissertation, Kaiserslautern 2002.
- [9] Stachowiak, G. W., Batchelor, A. W.: Engineering Tribology. Elsevier. Amsterdam, Boston, Heidelberg 2005.
- [10] ASTM G73-10: Standard Test Method for Liquid Impingement Erosion Using Rotating Apparatus. 1 April 2010.
- [11] Grundwürmer, M.: Development and Characterisation of Liquid Impact Resistant Sol-Gel Coatings. Dissertation. Düsseldorf 2008.
- [12] ASTM G76-07: Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets. July 2007.
- [13] Lammel, P. et al.: Droplet erosion performance of composite materials electroplated with a hard metal layer. Wear 271 (2011), pp. 1341-1348.
- [14] Lammel, P. et al.: Analysis of rain erosion resistance of electroplated nickel-tungsten alloy coatings, Surface and Coatings Technology 206 (2012), pp. 2545-2551.

## Autoren

**Dipl.-Chem. Patricia Lammel<sup>abc</sup>, Dipl.-Ing. Oliver Rohr<sup>a\*</sup>**

a) EADS Deutschland GmbH, EADS Innovation Works,  
Dept. Metallic Technologies & Surface Engineering  
81663 München

b) CEST GmbH  
Viktor-Kaplan-Straße 2  
2700 Wiener Neustadt, Österreich

c) Institut für Polymere Materialien und Prozesse  
Universität Paderborn  
Warburger Straße 100  
33098 Paderborn

\* korrespondierender Autor



# Nanocontainer für selbstheilende Antikorrosionsbeschichtungen

Matthias Schenderlein

Für Oberflächen aus Metall stellt die Korrosion ein schwerwiegendes Problem dar. Daher müssen diese Oberflächen durch geeignete Beschichtungen geschützt werden. Die Schutzwirkung beruht zum einen auf der reinen (passiven) Barrierewirkung der Beschichtung, in dem die korrosionsverursachenden Spezies von dem Metall ferngehalten werden. Zum anderen auf der Zugabe von Korrosionsinhibitoren in die Beschichtung, die aktiv werden sobald die Korrosion beginnt.

Bei Beschädigung der Beschichtung geht die Barrierewirkung verloren und der Korrosionsschutz muss von den Inhibitoren gewährleistet werden. Häufig wirken sich dabei gerade die Korrosionsinhibitoren mit sehr guten Schutzeigenschaften negativ auf die Beschichtungsstabilität aus oder weisen eine hohe Gesundheits-/Umweltgefährdung auf, wie z. B. Chrom(VI)-Verbindungen. Um dennoch die Vorteile der stabilen, passiven Barriereigenschaften und die Wirkung hocheffizienter Inhibitoren nutzen zu können, bedarf es neuer, innovativer Lösungsansätze.

Bei der von uns vorgestellten Methode werden die Korrosionsinhibitoren in Mikro- und Nanocontainer eingekapselt, wodurch Reaktionen zwischen Bestandteilen der Beschichtungsformulierung und den Inhibitoren verhindert werden. Gleichzeitig wird dabei das Problem des allmählichen »Auswaschens« des Inhibitors aus der Beschichtungsmatrix umgangen. Die Freisetzung des Inhibitors geschieht bei unserem Ansatz erst, nachdem ein vorher definierter Auslösemechanismus initiiert wurde.

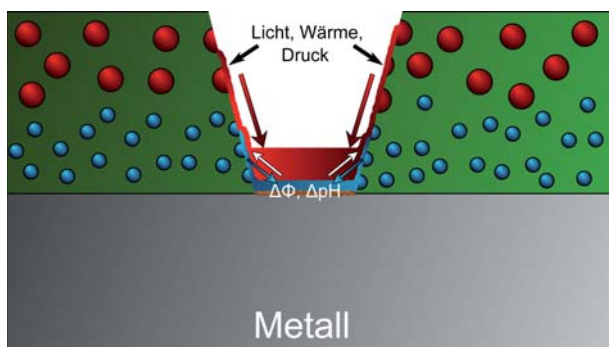


Abb. 1: Wirkprinzip der selbstheilenden Antikorrosionsbeschichtung mit Nano-/Mikrocontainern

Auslösestimuli können dabei externe Trigger wie zum Beispiel Licht, Wärme oder einfach die mechanische Beschädigung sein oder interne, durch die beginnende Korrosion induzierte Trigger wie Änderungen im pH-Wert oder dem elektrochemischen Potential, die an der Korrosionsstelle lokalisiert sind. Somit wird erreicht, dass der Inhibitor nur dort freigesetzt wird, wo Bedarf besteht (Abb. 1). Dadurch erhöht sich die Lebensdauer der Beschichtung und des zu schützenden Metallsubstrats erheblich. Die Art und Weise dieser Selbstheilung der Beschichtung hängt dabei von den in den Nanobehältern eingekapselten Wirkstoffen ab (Latnikova et al. 2011:369; Shchukin et al. 2007:926).

Die spezifischen Anforderungen einer Schutzbeschichtung lassen sich neben einer großen Bandbreite von Inhibitoren auch über ein breites Spektrum an Nano- und Mikrocontainern realisieren.

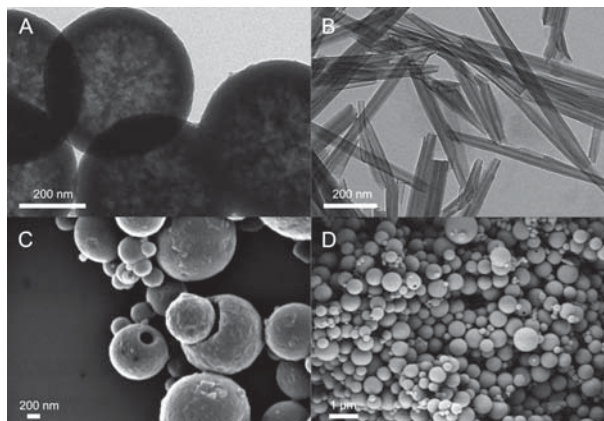


Abb. 2: TEM-Aufnahmen von a) Silica-Teilchen und b) Halloysiten und SEM-Aufnahmen von c) Titandioxid- und d) Polyepoxidkapseln

Diese lassen sich grob in anorganische und organische Behälter einteilen. Bei den anorganischen Containern arbeiten wir mit mesoporösen und Kern-Schale-Teilchen aus Silica oder Titandioxid und natürlich vorkommenden Behältern, wie zum Beispiel den Halloysit-Nanoröhren (Abb. 2). Für eine bessere Kontrolle der Inhibitorfreisetzung können diese Teilchen noch mit einer Polyelektrolythülle ummantelt werden. Die organischen Container sind ebenfalls entweder kompakte oder Kern-Schale-Teilchen, aus verschiedenen

Polymere, wie Polyepoxid, Polyharnstoff oder Polyurethan.

Durch die Vielzahl der möglichen Container-Inhibitor-Kombinationen und die Variabilität bei dem Auslöser für die gesteuerte Inhibitorfreisetzung entstehen einzigartige Produkte, die für einen effektiven, nachhaltigen und dauerhaften Korrosionsschutz sorgen und sich darüber hinaus für verschiedenste Beschichtungssysteme anpassen lassen.

## Literatur

Latnikova, Alexandra et al. (2011): Polyfunctional active coatings with damage-triggered water-repelling effect.

Shchukin, Dmitry et al. (2007): Self-Repairing Coatings Containing Active Nanoreservoirs.

## Autoren

**Dr. Matthias Schenderlein**

**Dr. Dilek Akcakayiran**

**Dr. Ingo Buchem**

**Dr. Nick Fandrich**

**Enrico Scherke**

**Dr. Dmitry Grigoriev**

**Dr. Dmitry Shchukin**

Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung

Abteilung Grenzflächen

Projekt InteNsA

Am Mühlenberg 1, 14476 Potsdam

T +49 331 567-9738

schenderlein@mpikg.mpg.de

www.smart-nanocontainers.com

# Plasmabeschichtungsverfahren – eine Übersicht

Uwe Beck

## Kurzfassung

Einleitend wird eine kurze Einordnung der Plasmaverfahren innerhalb der Beschichtungstechnologien vorgenommen. Die vielfältigen Möglichkeiten der Plasmaverfahren werden an Hand von Beispielen zu Schichtfunktionalitäten, Produkten und Anlagenkonzepten erläutert. Es wird aufgezeigt, dass die Plasmaverfahren industriell angewandte Nanotechnologie sind und branchenübergreifend eine Schlüsseltechnologie darstellen, die in der Verschränkung mit der Nanotechnologie noch ein enormes Zukunftspotenzial aufweist, und für alle Kernbranchen des Wirtschaftsstandortes Deutschland unverzichtbar sind. Dieser Aufgabe widmen sich in Deutschland unter dem Dach von PLASMA Germany insbesondere die EFDS in Dresden und INPLAS in Braunschweig. Der in Cannes prämierte INPLAS-Film »Plasma leuchtet ein«, der unter Federführung des FhG IST in Braunschweig entstand, zeigt auf, in wie vielfältiger Weise die Plasmatechnik schon heute unseren Alltag bestimmt.

## Abstract

As an introduction to the topic, the role of plasma technology among other deposition techniques is explained. The manifold possibilities of plasma processes are demonstrated with the aid of examples of film- and coating functionalities, products and layouts of deposition systems. It is shown that plasma technology is applied nanotechnology and as a key technology of major interest to many industrial branches with a huge perspective regarding further new applications combining plasma- and nanotechnology. Hence, it is already a vital technology for the German economy and will become together with nanotechnology even more essential in the near future. Under the umbrella of PLASMA Germany, EFDS in Dresden and INPLAS in Braunschweig are promoting these developments. In charge of the FhG institute IST, the INPLAS documentary film »A bright advantage« shows, how plasma technology is already affecting our everyday life.

Die uns bekannten, etwa 30 000 Jahre alten Höhlenmalereien, stellen wohl den eigentlichen Ursprung der Beschichtungstechnologien dar. Zuvor wurden von unseren Vorfahren schon Zeichen auf Oberflächen eingritzelt, die sehr existenzielle Informationen beinhalteten. Die beiden Prinzipien, der additiven (Beschichtung) bzw. subtraktiven (Strukturierung) Oberflächenmodifizierung haben nicht nur bis heute überlebt, sondern bestimmen unser heutiges Leben und unsere heutige Technik in einem für viele nicht bekannten Ausmaß. Beide Prinzipien sind eng miteinander verschränkt und haben vor erst etwa 50 Jahren das Zeitalter der miniaturisierten Elektronik begründet.

Die ersten Großflächenanwendungen der Schichttechnik liegen in Indien fast 5000 Jahre, in Mitteleuropa etwa 1500 Jahre zurück, nämlich die Verwendung von Blattgold. Dekoration und Korrosionsschutz waren dann über einige Jahrhunderte die Triebkräfte der

Schichttechnik. Dabei dominierten die sogenannten nassen Verfahren, insbesondere Farben und Lacke, aber auch Passivierungsverfahren, zum Beispiel das Salzbadnitrieren, zunächst für den Korrosionsschutz, später auch für den Verschleißschutz. All diese Verfahren arbeiten bei Atmosphärendruck und sind Dickschichttechniken mit Schichtdicken von deutlich über 10  $\mu\text{m}$  in der Regel aber sogar mehreren 100  $\mu\text{m}$ .

Die Vorboten der industriellen Revolution brachten vor ca. 250 Jahren Entdeckungen auf verschiedenen Gebieten der Technik. Für die Schichttechnik waren wohl die von Galvani und Volta die bedeutsamsten. Die Galvanotechnik, heute unter dem Begriff ECD (electrochemical deposition) erfasst, ermöglicht im Bereich des automobilen Korrosionsschutzes heute 12 Jahre Garantie gegen Durchrosten bei Einzelschichtdicken von unter 10  $\mu\text{m}$  (ZnNi). Insgesamt haben strombehaftete und stromlose ECD-Verfahren heute auch im Dünn-



schichtbereich wichtige Anwendungen, sind aber auf Metalle und Metalllegierungen beschränkt.

Die Dünnschichttechnik mit Schichtdicken deutlich kleiner 10 µm wird im Bereich optischer Vergütungen seit etwa 70 Jahren, mit dem Übergang zur Planartechnik in der Elektronik industriell seit ca. 50 Jahren angewendet. Dazu wurden trockene, Vakuum gestützte Verfahren, zunächst fast ausschließlich thermische Verdampfungsprozesse, eingesetzt. Die Entwicklung des Magnetrons/Plasmatrons verhalf dann der Plasma basierten Schichtabscheidung vor etwa 40 Jahren zum Durchbruch.

Obwohl die Verdampfungstechnologien insbesondere mit Elektronenstrahlverdampfern auch heute noch ihre Bedeutung haben (optische Vergütungen, Metallband- und Folienbeschichtung), auch andere Beschichtungstechnologien, die ohne Vakuum bzw. Plasma auskommen, z. B. die ECD-Verfahren, die Sol-Gel Technik und die Atomlagenabscheidung (ALD, atomic layer deposition), industriell etabliert sind, haben die Plasmaschichtungsverfahren seit mindestens 20 Jahren branchenübergreifend vollkommen neuen Funktionalitäten und Anwendungen den Weg bereitet.

Plasmatechnik war Dünnschicht- und Nanotechnologie von Beginn an. Die ersten SiO<sub>2</sub> basierten Dielektrika waren nur etwas »dicker« als 100 nm. Bedenkt man, dass natürliche Passivschichten auf Chrom, Aluminium und Edelstahl nur wenige Nanometer »dick« sind und auch unter schweren Umgebungsbedingungen einen sicheren Korrosionsschutz gewährleisten, erhält man eine Vorstellung, was mit Dünnschichttechnik ressourcensparend und umweltfreundlich möglich ist. Insgesamt werden die Verfahren der Dünnschichttechnik unter den Begriffen PVD (physical vapour deposition) und CVD (chemical vapour deposition) zusammengefasst. Beide Gruppen erfordern einen gewissen Unterdruck bis hin zum Hochvakuum und sind in der weit überwiegenden Mehrzahl der Anwendungen Plasma basiert, Plasma oder Ionen unterstützt. Wichtige Ausnahmen davon können in der Gruppe der PVD-Verfahren das Verdampfen und in der Gruppe der CVD-Verfahren die ALD-Abscheidung darstellen.

Was macht das Plasma als Werkzeug der Beschichtungstechnik so interessant? In Synergie mit der Nanotechnologie ist das Zukunftspotential der Plasmaschichttechnik immens, weil nahezu alle Substratmaterialien mittels Plasma beschichtbar, fast alle Schichtmaterialien mittels Plasma realisierbar sind, neue Werkstoffe fernab chemisch-thermodynamischer

Gleichgewichtsprozesse synthetisiert werden können und auch, weil das Vakuum in einer integrierten Fertigung ein preiswerter Reinraum ist.

Mit PVD-Verfahren insbesondere dem Magnetron-Sputtern (Katodenzerstäubung) können neben Metallen und Legierungen Halbleiter im Gleichstrom-Betrieb (DC-Mode, direct current) oder Puls-Betrieb (MF-Mode, medium frequency) mit nahezu beliebigen Zusammensetzungen, Legierungen und Dotierungen vom festen Targetmaterial zerstäubt werden, wobei Argon als inertes Trägergas fungiert. Teil- oder vollreaktive Prozesse (DC, MF) ermöglichen die Abscheidung von Oxiden, Nitriden und Karbiden, wobei dem Trägergas Argon dann Sauerstoff, Stickstoff bzw. Kohlenwasserstoffe zugemischt werden. Eine weitere Erhöhung des Ionisationsgrades wird beim HPPMS (high pulse power magnetron sputtering) Verfahren erreicht, kurze Pulsdauern bei großen Pulshöhen.

Beim Magnetron-Sputtern können die resultierenden Substrattemperaturen unter 100 °C gehalten werden, so dass auch Kunststoffe beschichtbar sind. Im Prinzip kann jedes feste Targetmaterial durch Ionenbeschuss zerstäubt werden, im Plasma mit dem Reaktivgas reagieren und auf dem Substrat nicht nur wie beim Verdampfen kondensieren, sondern ionisiert mit höheren Energien auftreffen, was zu höheren Packungsdichten und besseren Haftfestigkeiten führt. Magnetron-Sputtern bei höheren Frequenzen (RF, radio frequency) war noch vor 20 Jahren Stand der Technik insbesondere zur Zerstäubung nichtleitender keramischer Targets. Mit Einführung der MF-Verfahren wurden diese aber weitgehend verdrängt, zum einen wegen des höheren technischen Aufwandes, zum anderen wegen zum Teil deutlich höherer Substrattemperaturen. Neben dem Magnetron-Sputtern als reinem Plasmaprozedur gibt es bei den additiven Verfahren Kombinationsprozesse mit Plasma- oder Ionen-Unterstützung bzw. -Verstärkung. Bekanntestes Beispiel ist der IBAD-Prozess (IBAD, ion beam assisted deposition), der vor allem für qualitativ hochwertige optische Schichten zum Einsatz kommt. Bei den subtraktiven Verfahren sind vor allem Plasmainmersionsschichten, z. B. das Plasmanitrieren für voluminöse 3D-Bauteile, zu nennen. Hierbei wächst die Nitrierschicht in das Substrat hinein. Subtraktive Verfahren, mit der Fähigkeit zu strukturieren, sind zum Beispiel das RIE-Verfahren (RIE, reactive ion etching).

Im Gegensatz zum Magnetron-Sputtern gibt es bei den Plasma verstärkten (PE, plasma enhanced) PECVD-



Verfahren kein festes Targetmaterial, sondern alle Reaktanten werden in gasförmiger Form in die Reaktionskammer eingelassen. Damit ist die Realisierbarkeit als Schichtmaterial an das Vorhandensein außerhalb des Plasmas hinreichend stabiler, im Plasma hinreichend reaktiver Precursoren gebunden. Außerdem sind die Substrattemperaturen trotz der Plasmaunterstützung oft deutlich höher als beim Magnetron-Sputtern und liegen oft bei mehreren hundert Grad. Viele Reaktivgase sind zudem recht aggressiv bzw. giftig, z. B.  $TiCl_4$  zur CVD Abscheidung von  $TiN/TiO_2$  oder metallorganische Precursoren (MO-CVD), wie sie in der Halbleiterindustrie verwendet werden. Die Plasmaerzeugung erfolgt mittels MF-, RF-, MW- (microwave), ICP- (inductively coupled plasma), CCP- (capacitive coupled plasma) oder ECR (electron cyclotron resonance) Anregung. PECVD-Verfahren mit geringster thermischer Substratbelastung sind nur über Pulstechniken (z. B. PI-CVD, plasma impulse CVD) oder bei sehr geringen Schichtdicken, z. B. für die Oberflächenfunktionalisierung über Plasmapolymersationsprozesse realisierbar. Mit Hochtemperaturprozessen von bis zu 1000 °C werden z. B. Diamant-Schichten mit HF-CVD (HF, hot filament) hergestellt.

Mit Plasma wird darüber hinaus gereinigt, modifiziert und aktiviert, mittlerweile auch bei Atmosphärendruck, bekeimt z. B. für nachfolgende ECD-Prozesse, geätzt und strukturiert, passiviert und hermetisiert. Plasma ist ein Werkzeug für fast alle Fälle, dass sowohl elektrische Leitbahnen wie durchbruchfeste Isolatorschichten erzeugen kann. Komplexe Schichtsysteme von einigen hundert Schichten (gechirpte Laserspiegel), diamantähnliche Gradientenschichten und haftvermittelnde Schichten überdecken einen Einzelschichtdickenbereich von einem Nanometer bis wenigen Mikrometern, bei Gesamtschichtdicken von typischerweise unter 10  $\mu m$ .

Die Anwendungsbreite der mit Plasmaverfahren hergestellten Schichten kennt kaum eine Begrenzung. Praktisch alle Funktionen können auf der Oberfläche untergebracht bzw. mit der Beschichtung realisiert werden. Das Substrat hat lediglich die mechanische Integrität des Produkts sicherzustellen. Die integrierte Elektronik, wie wir sie heute in Form von Mikroprozessoren und Speicherchips kennen, wäre ohne Plasmatechnik in Form von PVD- und CVD-Verfahren nicht existent. Gleiches trifft auf magnetische (Festplatten) und optische Datenspeicher (CD, DVD, BRD) zu. Auch klassische optische Vergütungsschichten, wie sie sich

auf feinoptischen Bauteilen, Brillengläsern und Kameraobjektiven befinden, werden zunehmend bzw. ausschließlich mit Plasma oder Ionen unterstützten bzw. reinen Plasma-Verfahren hergestellt. Die gesamte Displaytechnik gäbe es ohne Plasmabeschichtungstechnik nicht. Festkörperlaser und LEDs sind Beispiele für miniaturisierte Lichtquellen. Großflächige Beschichtungen von Architekturglas (Wärmeschutz- bzw. Low-E) werden praktisch ausnahmslos mittels Magnetronsputtern hergestellt. Auch Folien und Funktionstextilen werden mit Plasmaverfahren metallisiert oder modifiziert. Barrierschichten auf Folien und in PET-Getränkflaschen werden mit Plasmaverfahren hergestellt. Reibung und Verschleiß mindernde Schichten sowie Hartstoffschichten auf Werkzeugen für die Span abhebende Materialbearbeitung wären ohne Plasmatechnik undenkbar. Dünnschichtphotovoltaik und Dieseleinspritztechnik ebenso. Die Zahl der Beispiele ließe sich fast beliebig fortsetzen.

Angepasst an die unterschiedlichen Verfahrensarten und zugeschnitten auf die zu beschichtenden Produkte existiert eine Vielzahl von Anlagenkonzepten, die sich grob in Chargen-Anlagen (batch), Cluster-Systeme (meist mit zentralem Handlingsystem und Schleuse), Durchlaufsysteme (in-line, air-to-air) und Rolle-zu-Rolle (roll-to-roll, air-to-air) Anlagen unterteilen lassen. Produkte, die in Chargenanlagen hergestellt werden, sind zum Beispiel Bohrer, Cluster-Systeme sind in der Halbleiterindustrie weit verbreitet, Durchlaufsysteme werden zum Beispiel im Bereich Architekturglas und Rolle-zu-Rolle Systeme im Bereich der Folienbeschichtung eingesetzt.

Plasma Germany mit seinen Trägergesellschaften ist das Netzwerk zur Plasmatechnik in Deutschland. Zwei dieser Trägergesellschaften, die EFDS in Dresden und INPLAS in Braunschweig widmen sich explizit der Dünnschicht- bzw. Plasmabeschichtungstechnik. Die großen internationalen Konferenzen, die anwendungsübergreifend Plasmaverfahren zum Thema haben, sind die SVC (in den USA, wechselnde Orte), die ICMCTF (in San Diego, USA), die PSE-Europe (in Garmisch-Partenkirchen) und die PSE-Asia (in Asien, wechselnde Orte). Der INPLAS-Film »Plasma leuchtet ein« bietet einen 2010 in Cannes prämierten Überblick darüber, wie Plasmatechnologien heute unseren Alltag bestimmen.

## Autor

**Uwe Beck**

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)

Fachbereich 6.7 »Oberflächenmodifizierung und -messtechnik«

Unter den Eichen 27, 12205 Berlin

# Atomic Layer Deposition (ALD) von dünnen funktionellen Schichten

Hassan Gargouri, Rolf Rudolph, Michael Arens, Tim Bülow, Sami Hamwi und Wolfgang Kowalsky

## Zusammenfassung

Atomic layer deposition (ALD, deutsch: Atomlagenabscheidung) ist ein chemisches Abscheidungsverfahren zur atomlagengenauen Herstellung dünner Schichten. Das Filmwachstum bei der Atomlagenabscheidung erfolgt durch sequenzielle, selbstlimitierende Oberflächenreaktionen von zwei Precursormaterialien und ermöglicht damit eine konforme Beschichtung von Oberflächen und 3D-Strukturen. Das jetzige Hauptanwendungsfeld von ALD liegt im Bereich der Mikro- und Nanoelektronik, speziell in der Abscheidung von dielektrischen Dünnschichten. Aufgrund der extrem niedrigen Permeationsraten ( $< 10^{-6}$  g/(m<sup>2</sup> Tag) für Wasser), die mit spezifischen ALD-Dünnschichten erreicht werden können, sind diese prinzipiell

ell auch dazu geeignet empfindlichste Materialsysteme zuverlässig zu verkapseln.

Halbleiterbauelemente auf Basis von organischen Materialien sind sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und müssen deshalb verkapselt werden. Erste Dünnschichtverkapselungen auf der Basis von ALD-abgeschiedenen Aluminiumoxidschichten (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) und Nanolaminaten (aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>) zeigten bereits das große Potential dieses Verfahrens für die Herstellung von Diffusionsbarrieren [Park05: H21, Meyer09: 1845]. Wir erläutern hier den prinzipiellen Verlauf des ALD-Prozesses, stellen typische apparative Lösungen vor und zeigen ein Anwendungsbeispiel der ALD von dünnen funktionellen Schichten.

## 1 Einführung in die ALD

Die Atomlagenabscheidung ist ein CVD-Verfahren (engl.: chemical vapour deposition, CVD) zur Herstellung von sehr dünnen Schichten. Dabei handelt es sich um ein zyklisches Verfahren, bei dem die Precursormaterialien abwechselnd in die Prozesskammer eingeleitet

werden. Das Filmwachstum auf dem erhitzten Substrat erfolgt durch eine selbstlimitierende Oberflächenreaktion der Precursormaterialien. Ein konkretes Beispiel zu ALD ist die Abscheidung von Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), bei der Trimethylaluminium (TMA, C<sub>3</sub>H<sub>9</sub>Al) und Wasser

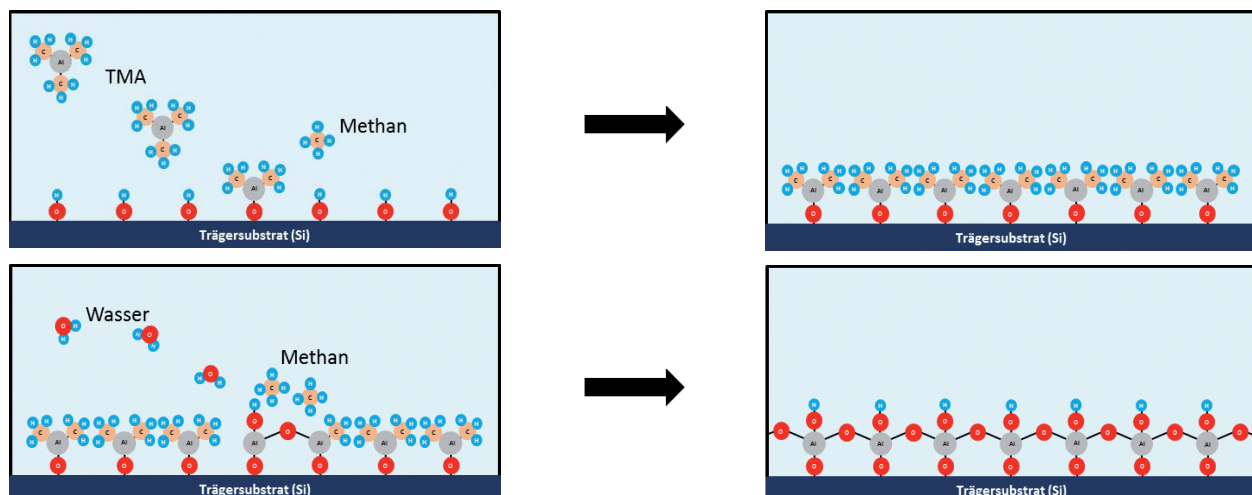


Abb. 1: Schematische Darstellung der Oberflächenreaktionen bei einem ALD-Zyklus am Beispiel von Trimethylaluminium und Wasser als Precursormaterialien

(H<sub>2</sub>O) verwendet werden. Im ersten Schritt reagiert eine Methylgruppe (CH<sub>3</sub>) aus der Aluminiumverbindung mit der an der Substratoberfläche vorhandenen OH-Gruppe unter Bildung von Methan (CH<sub>4</sub>). Diese Reaktion setzt sich auf der gesamten Oberfläche fort. Nach einem Spülschritt der Kammer von den restlichen TMA-Molekülen mit einem Inertgas (Argon oder Stickstoff) wird in einem weiteren Schritt Wasserdampf eingeleitet. Die H<sub>2</sub>O-Moleküle reagieren mit den CH<sub>3</sub>-Gruppen auf die Substratoberfläche unter Bildung von CH<sub>4</sub> und damit wird eine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Monolage hergestellt. Nach einem Spülschritt kann der Zyklus mehrmals wiederholt werden um die gewünschte Schichtdicke zu erzielen. Die ALD-Zyklussschritte für die Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt.

Die Atomlagenabscheidung bietet viele Vorteile gegenüber anderen Verfahren. Die selbstlimitierende Abscheidung atomarer Monolagen ermöglicht die konforme Beschichtung von schwer zugänglichen Oberflächen und 3-dimensionalen Strukturen. Der ALD-Prozess erlaubt die Herstellung von hochqualitativen, dichten Schichten, die prinzipiell für die Verkapselung von empfindlichen Materialsystemen geeignet sind. Durch die Anzahl der Zyklen kann die Schichtdicke kontrolliert und exakt erzielt werden. Dank der Plasmatechnik als Lieferant von radikalen Gasen wie atomarer Sauerstoff und Wasserstoff sind die Atomlagenabscheidung von metallischen Schichten und die Abscheidung bei niedrigen Temperaturen möglich. Trotz des noch eingeschränkten Angebots an Precursormaterialien und der langen Prozesszeit verglichen mit anderen Abscheidungsverfahren wird die ALD-Technik im Bereich der Mikro- und Nanoelektronik bereits eingesetzt. Auch als Korrosionsschutz und Diffusionsbarriere, insbesondere für die organische Elektronik, werden die ALD-Schichten verwendet.

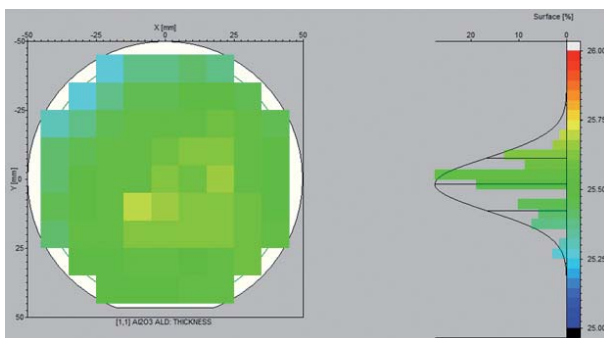


Abb. 2 a): Variation der Schichtdicke auf 4-Zoll-Wafer bei 200 °C: thermisch-abgeschiedenes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## 2 Typische ALD-Anlagen

Im Bereich der Halbleiter sind die technologischen Anlagenanforderungen sehr hoch, um die gewünschte Qualität der abgeschiedenen Schichten zu gewährleisten. Insbesondere bei der Atomlagenabscheidung erfolgt das Schichtwachstum in der Praxis weitaus komplexer als nach den Modellvorstellungen der Theorie und erschwert damit die Konzeptionierung und die Realisierung von ALD-Anlagen. Für die verschiedenen Kundenanforderungen existieren auf dem Markt unterschiedliche Anlagentypen von einfachsten thermischen Anlagen bis hin zu großen Batchanlagen bzw. in letzter Zeit auch Roll-to-Roll-Anlagen. Basierend auf der langjährigen Erfahrung in der Entwicklung und im Bau von Ätz- und Beschichtungsanlagen hat SENTECH Instruments für dieses neue Geschäftsfeld zwei ALD-Anlagentypen entwickelt, die sich in der Substratbeladungsart unterscheiden.

Sowohl mit einer Beladeschleuse für das voll automatisierte System als auch mit manueller Beladung können die ALD-Anlagen mit Plasmaquellen ausgestattet werden. Die Anlagen können mit weiteren Optionen, wie dem Einbau eines Ellipsometers für die Verfolgung der Schichteigenschaften während des Prozesses oder einer Turbopumpe mit Sperrventil, um einen besseren Basisdruck im Reaktor zu erzielen, ausgestattet werden. Aufgrund der langjährigen Erfahrung im Bereich der Plasmatechnik sind die plasmabasierten ALD-Prozesse für SENTECH von großer Bedeutung. Hierfür wurden die thermische und die plasmaunterstützte Abscheidung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> auf der entwickelten ALD-Anlage optimiert und miteinander verglichen. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass beide Prozesse sehr gute Schichtdickenhomogenität von +/- 1% auf 4-Zoll-Wafer bei einer Substrattemperatur von 200 °C liefern

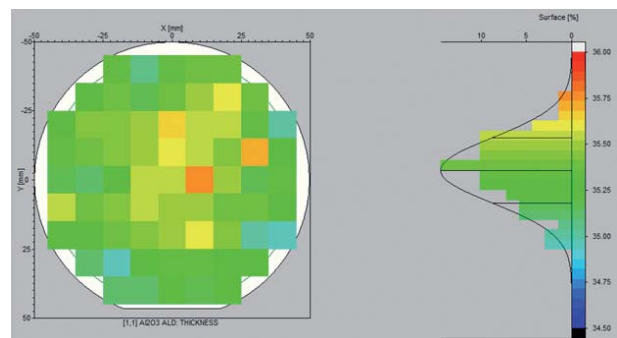


Abb. 2 b): Variation der Schichtdicke auf 4-Zoll-Wafer bei 200 °C: plasmaunterstützte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Abscheidung

(siehe Abbildung 2). Auch die anderen Schichteigenschaften wie z. B. der Brechungsindex sind bei beiden Prozessen gleich.

### 3 Anwendungsbeispiel: Verkapselung von OLEDs

Leuchtdioden auf der Basis von organischen Halbleitermaterialien (engl.: organic light emitting diodes, OLEDs) reagieren sehr empfindlich auf Sauerstoff und Feuchtigkeit und müssen deshalb gut verkapselt werden. Mit dem ALD-Verfahren können konforme und sehr dichte Schichten abgeschieden werden, die dazu geeignet sind, diese Bauteile zuverlässig zu verkapseln. Ein wichtiges Maß für die Güte einer ALD-Schicht, bezogen auf dessen Barrierewirkung, ist die Anzahl der Defekte (in Form von mikroskopisch kleinen Löchern/Materiallücken, engl. pinholes). Pinholes stellen einen geeigneten Penetrationspfad für Sauerstoff und Wasser dar und würden damit die Verkapselungswirkung der ALD-Schichten einschränken. Zum Nachweis derartiger Schädigungen in den Schichten wurde ein Elektrolyseverfahren mit Hilfe einer präparierten Kupfersulfidlösung ( $\text{CuSO}_4$ ) angewendet. Thermische und plasmaunterstützte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten wurden auf Aluminium- und Silberelektroden mit unterschiedlichen Dicken abgeschieden und auf Defektdichte untersucht. Bei beiden Abscheidungsprozessen zeigen die Ergebnisse eine starke Abhängigkeit der Defektdichte von den Dicken der ALD-Schichten. Die auf der Silberelektrode abgeschiedenen plasmaunterstützten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -

Schichten zeigen eine kleinere Defektdichte als beim thermischen Prozess bei der gleichen Schichtdicken. In Abbildung 3 sind die Defektdichten für thermisches und plasmaunterstütztes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , abgeschieden bei  $80^\circ\text{C}$ , auf Aluminium- und Silberelektrode und in Abhängigkeit der ALD-Zyklusanzahl bzw. von der Schichtdicke, wiedergegeben.

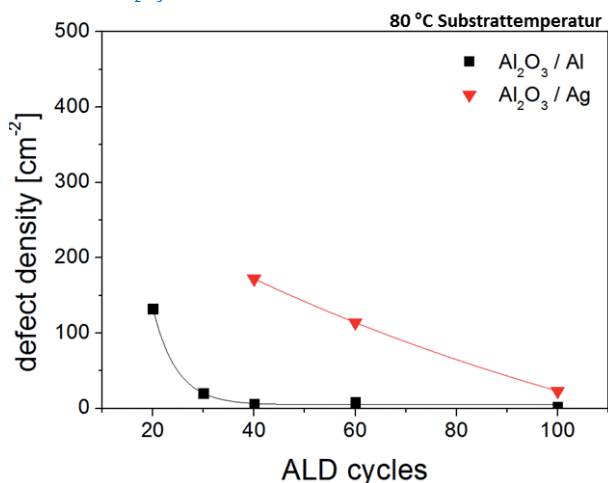
### 4 Fazit

Die kontrollierte und homogene Abscheidung von extrem dünnen und dichten Schichten macht die ALD zu einem interessanten Beschichtungsverfahren in der Halbleitertechnik. Die selbstlimitierende Abscheidung atomarer Monolagen ermöglicht die konforme Beschichtung von strukturierten und porösen Oberflächen, die für herkömmliche Abscheidungsverfahren (z. B.: CVD und PECVD) eine große Herausforderung darstellen. Durch den Einsatz der Plasmatechnik als Lieferant von radikalischen Gasen für die ALD eröffnen sich neue Möglichkeiten für die Herstellung von Schichten zukünftiger Anwendungen.

### Danksagung

Wir danken dem Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) für die finanzielle Unterstützung, die über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e. V. (AiF) erfolgte.

Thermische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozesse



Plasmaunterstützte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozesse

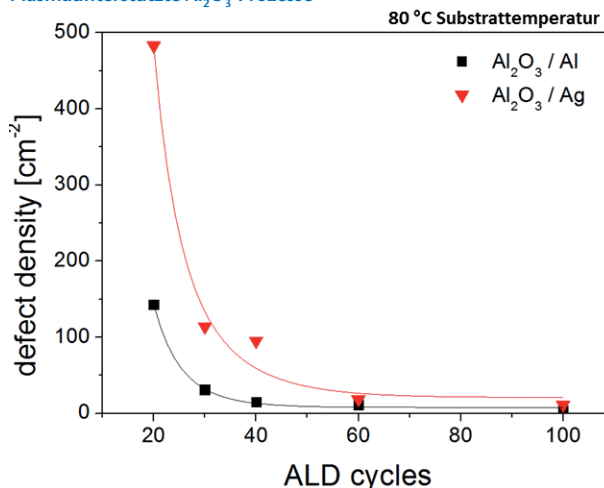


Abb. 3: Defektdichte von thermischen und plasmaunterstützten ALD- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten in Abhängigkeit von der Zyklusanzahl (bzw. Schichtdicke) auf Al und Ag

## Literatur

- [Park05: H21]: Park et al.: »Ultrathin film incapsulation of an OLED by ALD«, Electrochem. Solid-State Lett. 8, H21-H23 (2005)
- [Meyer09: 1845]: Meyer et al.: »Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> Nanolaminates as Ultra-high Gas-Diffusion Barriers – A Strategy for Reliable Encapsulation of Organic Electronics«, Adv. Mater. 21, 1845 (2009)

## Autoren

**Dr.-Ing. Hassan Gargouri**

**Rolf Rudolph**

**Michael Arens**

SENTECH Instruments GmbH

Schwarzschildstraße 2, 12489 Berlin

T +49 30 6392-5534

hassan.gargouri@sentech.de

**Tim Bülow**

**Sami Hamwi**

**Wolfgang Kowalsky**

TU Braunschweig

Institut für Hochfrequenztechnik

Schleinitzstraße 22, 38106 Braunschweig

# Polymer Based Functional Films for Optics and Life Science

*Joachim Stumpe, Andreas Holländer, Sebastian Döring, Thomas Fischer, Regina Rosenhauer*

## Abstract

Fraunhofer IAP focuses on the development of polymer materials, processing and structurization technologies and the functionalization of surfaces with the aim of fabrication of functional elements. Tailor made functional polymers and organic-inorganic nano-composites are suitable for application in organic electronics, organic photonics, plastic optics and diagnostics in life science. There are elements for light management, organic DFB-lasers, optical layers for OLED and LC displays, data storage, and sensors for life science application.

## Zusammenfassung

Das Fraunhofer IAP verbindet die Entwicklung von Polymermaterialien, Verarbeitungs- und Strukturierungstechnologien sowie die Funktionalisierung von Oberflächen mit dem Ziel der Entwicklung Polymer basierter Funktionssysteme. Die entwickelten Polymere und organisch-anorganischen Nanokomposite dienen der Entwicklung der organischen Elektronik, organischen Photonik, der Kunststoff-Optik sowie der medizinischen Diagnostik. Sie umfassen Elemente zum Licht-Management, organische DFB-Laser, optische Schichten in OLEDs und LC Displays, sowie Elemente zur Datenspeicherung, Sensorik und Diagnostik.

## 1 Introduction

New technologies require advanced materials and advanced processing methods to create smaller, thinner, more efficient, multifunctional elements and devices. This is especially true for optical technologies. The photon will replace the electron as a key driving force in the technological progress. Photonics and optics become more and more an enabling technology governing the technology progress in many other fields.

Organic materials become important for many applications. While in the past polymers were mainly used as construction or supporting materials the recent technological progress leads to polymers which can carry out physical or biological functions. LCDs, OLEDs, organic lasers, plastic optics, diffractive elements or photonic crystals are well known examples for this remarkable trend. Advanced polymers combine extremely large opportunities in variations of structures and tuning of properties with cost efficient polymer-like processibility avoiding vacuum technologies.

Moreover, organic-inorganic nanocomposites containing inorganic nanoparticles embedded in a photoprocessable organic matrix offer further opportunities

for polymer based optics and photonics. They combine the advantages of organic compounds, like process ability and structure ability with the advantages of inorganic systems, such as high refractive index, photoluminescence, and high photo-/thermal stability in the new hybrid materials useful for the creation of efficient, stable and multifunctional elements for optical, electro-optical and photonic applications.

In most cases the functionality of devices is based on micro- and nanostructuring of functional polymers. Cost-effective, all-optical methods for nano- and micro-patterning have got attraction over the last decade to overcome traditional processing based on photo- or electron-beam lithography. For this purpose multifunctional materials are needed which combine excellent optical properties based on polymer design and microstructures due to all-optical patterning, printing and nano-imprinting.

Polymeric materials have found a wide spread application in everyday life. Some of these applications rely on surface treatments. For example, corona (barrier) discharges are used in large scale industrial production for the surface treatment of polymer films for making them suitable for printing and application in packag-



ing. More sophisticated surface functionalization has started to open new fields of applications. Polymers as substrates in medical diagnostics will enable a completely new level of performance for this kind of devices. The surface chemistry required for the immobilization of biologically relevant molecules represents the most prominent field for the new engineered surfaces with well defined properties. In many of these devices the properties of surfaces and interfaces are crucial for their function. Therefore, the tailoring of surfaces and thin layers is an inherent part of our work. Beside basic studies we develop the materials and processes towards the industrial production.

Photoreactions allow the local variation of many properties of polymers alternatively in a reversible or irreversible way. However, we have not only optimised molecular photoreactions, in the last two decades photochemical induced physical processes were created, such as the photo-orientation of photochromic moieties in glassy polymers, photo-induced surface alignment or bulk alignment of liquid crystals and liquid crystalline polymers, light induced phase separation or light induced diffusion and mass transport processes forming surface relief gratings and volume gratings. The progress in photochemistry is closely connected with the progress in development of new light sources. LEDs, OLEDs and especially the laser technology enable tools for efficient photochemistry. Specific properties of laser light such as high intensity, polarisation, coherence and pulse regime offer specific opportunities for the photochemical modification of polymers.

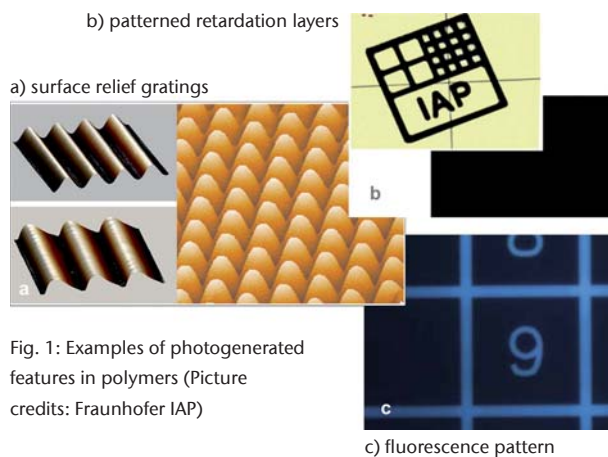


Fig. 1: Examples of photogenerated features in polymers (Picture credits: Fraunhofer IAP)

Fraunhofer IAP develops polymer based optical systems, combining material development, development of processing and photo-patterning technologies for the development of optical elements in one hand. Some examples of light induced features are shown in

figure 1. The advantages of functional polymer systems are their large variety of optical functions and polymer design, easy production, and low cost processing technologies for the fabrication of plastic optics and optical components. The slogan Light as a tool - tools for light characterizes the scientific activities of the department. On the one hand light serves as a tool for the modification and patterning of polymers and, on the other hand, polymer based optical elements are developed for emitting, guiding and modulation of light.

## 2 Anisotropic Optical Elements

In nature, minerals and biological systems are well-known as anisotropic materials and systems where properties depend on direction. Up to now anisotropy of materials and functional systems are not used so much in techniques. There is a large potential for future development. One of the reasons for the state of the art is the lack of anisotropic organic materials with good processability. But optical anisotropic films are required for liquid crystal displays (LCDs) in order to visualize the switching effect of LC and to improve the viewing angle. Moreover, anisotropic elements are used in security applications and advanced projection systems.

Organic anisotropic functional elements or layers offer a lot of advantages compared to inorganic ones fabricated from minerals. First of all organic anisotropic elements are cheaper and easier to process allowing e.g. solvent based processing such as spin coating, doctor blading or slot die coating. Their anisotropic properties, i.e. retardation, dichroism or anisotropic emission are mainly based on liquid crystalline phases. Such materials allow lower thickness than foil sheets offering the possibility to create stacks of functional layers realizing complex structured architectures. Moreover materials can be optical processed and in this way a local variation of anisotropy is inducible.

Two types of LC materials are commonly used for passive applications: cross-linkable liquid crystalline monomers, so-called reactive mesogens (RM), and liquid crystalline polymers (LCP) [1].

Mixtures of reactive mesogens are aligned typically by interaction with anisotropic surfaces e.g. rubbed polyimides or linearly polarized irradiated photoalignment layers. Subsequently, the aligned layers are fixed by photocrosslinking. The process is specified as surface alignment.



Alternatively, the alignment of liquid crystalline polymers is carried out by the interaction of incorporated photosensitive side groups with linearly polarized light. In this way a low degree of anisotropy is generated at room temperature in the glassy state. Subsequently to the light-induced structuring, the layers are annealed within the LC phase amplifying the photo-induced order. This process is specified as bulk alignment. Such photosensitive LCP offer the advantages of the glassy state, initially isotropic films can be prepared having a hard, non-sticking surface and they need no additional aligning layer. Using these LC materials different polarization elements can be created, such as, polarization gratings, dichroic layers and polarizers, retardation layers or anisotropic emitting layers.

### 2.1 Polarization Gratings

Polarization gratings can be used as diffractive optical elements in advanced projection systems, light processing devices or analytical instruments. Such polarization gratings can be created using reactive mesogen mixtures in combination with photoalignment layers which induce a periodical change of orientation. The required aligning pattern is obtained by UV irradiation of the photoalignment layer with a polarization holographic interference pattern. A short period of the alignment of some microns is suitable to create the diffractive properties of the resulting layer. Period and thickness of the RMM layer determine diffraction angle and efficiency.

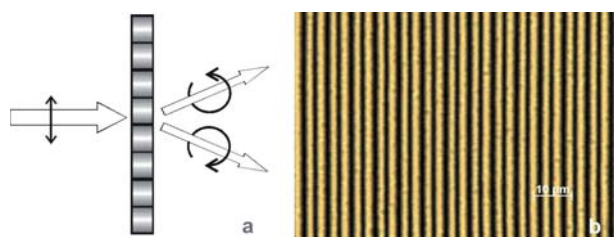


Fig. 2: Functionality of a polarization grating: a) Conversion of a linearly polarized beam into a left and right handed circular polarized beam and b) Polarization grating with a period of  $3 \mu\text{m}$  between crossed polarizers (1000x). (Picture credits: Fraunhofer IAP)

Polarization gratings made by this method convert a beam of linear polarized light into two beams of circular polarized light with opposite handedness (Fig. 2a). A polarization microscope image of such a polarization grating is shown in Fig. 2b. It was fabricated by spin-coating from a solution of a reactive mesogen mixture onto a prior structured photoaligning layer. Subsequently, the layer was fixed by photocrosslinking.

### 2.2 Dichroic Layers and Thin Film Polarizers

Dichroic layers possess polarization dependent light absorption. They are used as special filters in the processing of polarized light. In the case of polarizer the absorption is extended over the whole visible spectrum of light. Polarizers are key elements of LCDs. Commonly, sheet polarizers made of stretched polyvinyl alcohol films are used in LCDs laminated on the outer planes of the LC switch glass substrates. For more sophisticated applications like advanced displays it is very beneficial to integrate the polarizer into the LC cell. In this case thin film polarizers are required because sheet polarizers are on the one hand very thick and on the other hand they cannot withstand typical processing conditions. Such thin film polarizer can be produced using compositions of reactive mesogen mixtures and dichroic dyes. The reactive mesogens align the dichroic dyes according to a guest host effect as illustrated in the Fig. 3.

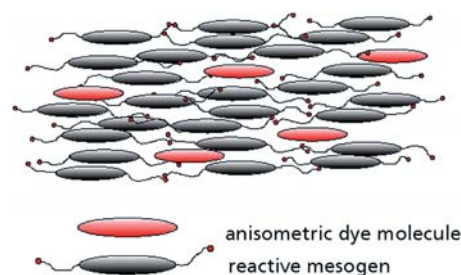


Fig. 3: Schematic illustration of a nematic reactive mesogen mixture containing a dichroic dye aligned by the guest-host effect. (Picture credits: Fraunhofer IAP)

Composites of RMM and dichroic dyes are typically aligned on rubbed polyimide surfaces and subsequently cross-linked by UV photopolymerization. Fig. 4 shows the linear polarized absorption spectra of a dichroic layer with a dichroic ratio of DR = 13.

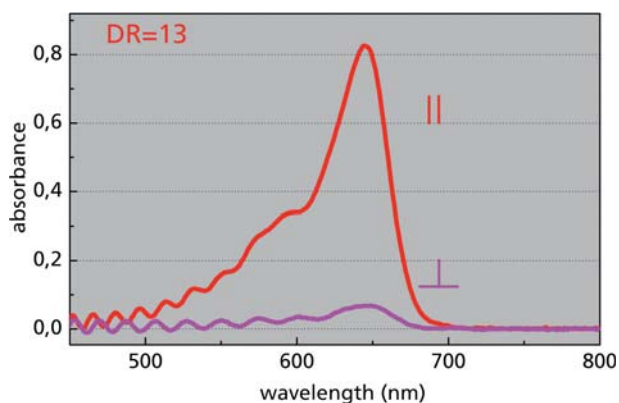


Fig. 4: Dichroic dye in a reactive mesogen mixture (after photocrosslinking). (Picture credits: Fraunhofer IAP)

Alternatively, such dichroic or polarizing layers can be patterned in their orientation with the help of a photoalignment layer which was structured by means of irradiation steps using a mask as shown for retarder applications.

### 2.3 Retardation Layers

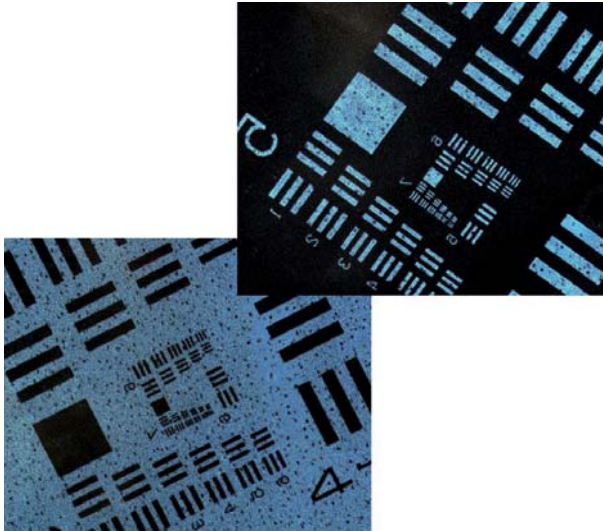


Fig.5: Patterned retarder between crossed polarizers with two different orientations. (Picture credits: Fraunhofer IAP)

Retarders made of organic materials can be produced using birefringent liquid crystalline layers. They are used to change the polarization state of the processed light. In this way a quarter wave plate converts linearly polarized light into circular polarized light or a half wave plate changes the angle of the polarization plane. Such retarders are used in liquid crystal displays (LCD) or other devices which make use of light polarization. They can be fabricated using reactive mesogene mixtures (RMM), which are applied by solution based casting methods on an aligning surface such as a rubbed polyimide layer. The desired retardation value is given by a certain thickness depending on the birefringence of the film. Typically, a thickness of about one micron is necessary for quarter and of about two microns for a half wave plate.

A retardation layer patterned in different orientation directions can be realized with a photo alignment layer which was structured by a combination of mask and flood irradiations (Fig. 5) [2].

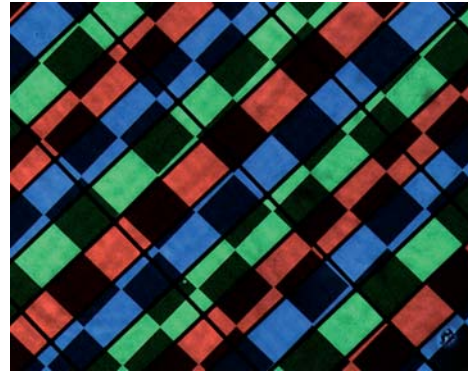


Fig. 6: Quarter wave retardation layer made of photosensitive LCP applied to a color filter plate (200x). (Picture credits: Fraunhofer IAP)

Alternatively, photosensitive LCP can be used to fabricate patterned retarders with a variation of non-retardation and a quarter wave retardation for example. Such a pixelated retarder is shown in Fig. 6.

It was applied on a color filter plate typically used in LCDs. The bright squares of the checkerboard pattern have quarter wave retardation and the dark ones have no retardation for application in transfective displays. The patterned retardation layers are stable against solvents and annealing at 200°C for one hour causes no significant changes.

### 2.4 Anisotropic Emitting Layers

Anisotropic emitting layers change the emitted light intensity according to the changes of the angle of polarization of the exciting light, i.e. they emit polarized light. Such elements can be used for product authentication labels or special display types.

Such anisotropic emitting layers can be created using photosensitive LCP containing dichroic fluorescent dyes. Applying the above described procedure of bulk photoalignment anisotropic layers were fabricated with a ratio of emission intensities of about 8 (Fig. 7) [3].

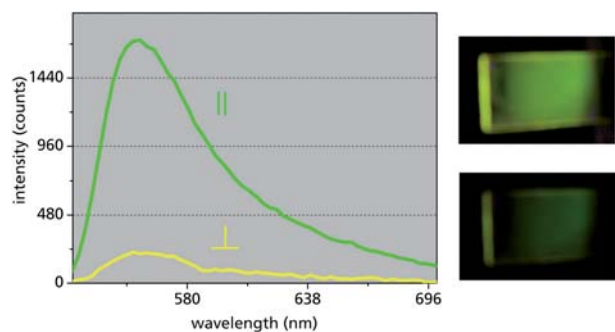


Fig. 7: Anisotropic fluorescence of an anthracene containing LCP layer excited by polarized light parallel or perpendicular to the alignment direction. Left side: photographs of the layer in both states [3].

Also in this case patterning of the functional layer can be obtained by a combination of mask and flood exposure (Fig. 8) [4].

As demonstrated, anisotropic functional elements can be produced by different procedures and organic liquid crystalline materials to meet the requirements of a variety of applications. They are easy to process and more cost efficient than comparable inorganic elements.

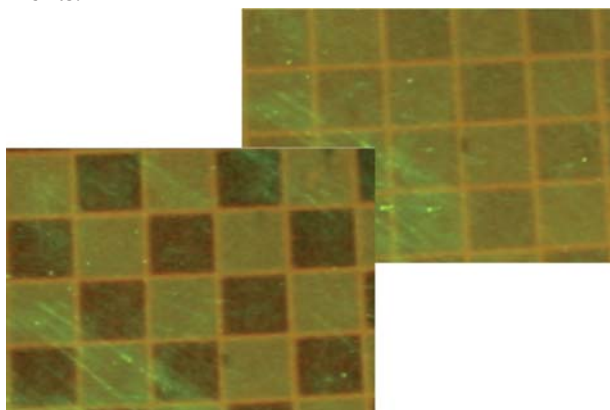


Fig. 8: Patterned layer with anisotropic emission excited with polarized (left) or non-polarized light (right). (Picture credits: Fraunhofer IAP)

### 3 Diffractive Elements based on Surface Relief Gratings

Recent progress in optics is significantly driven by diffractive optics. Diffractive optical elements (DOE) are elements whose optical parameters are changed due to very small intervals varying surface topology or refractive index. Modern DOEs are quite different from the wire grating used by Josef von Fraunhofer in the 19<sup>th</sup> century. DOEs made of advanced polymers have attracted much attention due to their low cost and miniaturization and integration capabilities. IAP department *Polymers and Optics* has developed different types of holographic materials including the related processing conditions. Based on this a variety of diffractive elements with different optical functionality has been created. Related fields of R&D cover polarization gratings, surface relief gratings, volume gratings and electrically tunable gratings based on photosensitive polymers, nanocomposites and polymer-LC composites.

Micro- and nanostructured surfaces are key elements of modern technologies often used to achieve novel properties and functions in functional devices. Especially, this can be seen in applications in optical technologies and biotechnology. For this reason novel pho-

to-structurable materials and structuring techniques have been developed. Although the fascinating light-induced phenomena in azobenzene polymers have attracted much attention in literature, their optical applications were impeded by the high cost of the materials.

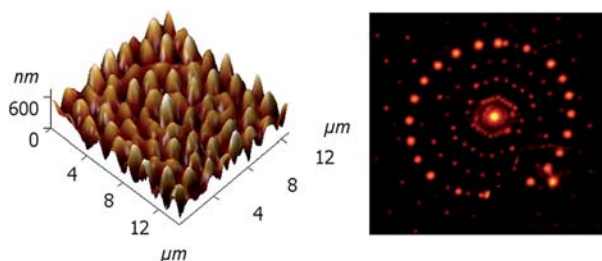


Fig. 9: Beamsplitter based on a surface relief grating holographically recorded in a micrometer thick film of an Azobenzene containing holographic material: AFM image of relief topologies and laser beam diffraction (633 nm) [6].

Against this background a new technology platform of all-optical surface structuring of azobenzene containing materials was developed at Fraunhofer IAP. The all-optical structuring of the free surface, which is the main effect in the new developed method, is based on a light-induced mass transport transferring an intensity or polarization pattern into azobenzene containing polymers. When irradiated with an interference pattern the surface of such films becomes corrugated without any permanent chemical changes of the material itself, with other words, it works without any chemical development. Main features are in-situ monitoring of diffraction and relief formation, reversibility of the process and the possibility of grey-scale formation. The structuring process is highly flexible, e.g. a subsequent modification of surface topology is obtained by post-irradiation at room-temperature in order to generate complex structures by successive recording of single line gratings. Thus, much more complicated surface structures can be created in a few, simple irradiation steps. Induced surface relief gratings can possess periods from 250 nm up to 20  $\mu\text{m}$  and amplitudes up to 2  $\mu\text{m}$ . The induced structures can be replicated by well-established methods.

The recently developed technology includes a novel supramolecular material concept [5] and optimized structuring and replication processing, culminating in the fabrication of micro structured surfaces and optical functional elements (Fig. 9) [6].

In comparison to other structuring methods the new technology offers main advantages, such as cost-effective and environmentally friendly materials, all-optical



relief formation without any wet-chemical development, in-situ monitoring of diffraction and relief formation, optical gray-scale formation, potential of multiple recording or successive structural inscription. Due to the simplicity and versatility of the concept the new family of materials offers real application in optics and sensor systems. In cooperation with industrial partners gratings of different optical functionality were successfully fabricated, e.g. coupling gratings, blaze gratings, DFB laser resonators, diffusers, beam splitters, DOE for shaping, security features as well as micro structured surfaces for life science.

#### 4 Organic DFB Lasers Based on Surface Relief Gratings

Organic thin film lasers based on distributed feedback (DFB) structures have been attracting much interest in the last years since this technology provides a number of appealing properties and advantages such as wavelength tunability, high capability of integration, simple processability and low production costs compared to inorganic systems. Resonant structures are fabricated in the form of surface relief gratings or volume Bragg gratings. The implementation of organic active layers can be easily carried out by spin coating from solution or vacuum deposition on top of the thin film resonator providing the periodic modulation of the effective refractive index. These organic thin film DFB lasers can be pumped by commercially available short pulse solid state lasers. Recent improvements show the potential of using laser diodes or LEDs as pump light sources. This leads to substantial progress concerning device miniaturization and ease of system integration. Based on

this, different approaches of DFB lasers have been developed at Fraunhofer IAP.

Holographic surface relief gratings were used as 1D or 2D master structures for the fabrication of resonators suitable for polymeric thin film DFB lasers [7,8]. The gratings were recorded in thin films of newly developed azobenzene containing holographic materials (see 3.1.). Nanoimprint techniques were used for replication of holographic master gratings in UV adhesives. These replicated surface relief gratings act as resonant structures for DFB lasers, the period determines diffraction order and wavelength.

Grating replicas were coated with thin films ( $d \ll 1 \mu\text{m}$ ) of the laser active materials to form DFB lasers (Fig. 10). Standard polymers doped with laser dyes or conjugated semiconducting polymers and related mixtures with red light emitting polymers (MEH-PPV/F8BT) were used as laser active layers. Depending on structural parameters of the resonator (period, film thickness, refractive index) and type of the active material lasing actions can be provided in the whole UV-VIS-NIR range.

Intensive investigation of different laser parameters led to an optimization of laser emission behavior and adaption of laser design to different requirements of technological applications. So far we have developed organic thin film lasers with emission wavelengths between 460 nm and 650 nm, a low lasing threshold of ca.  $10 \mu\text{J}/\text{cm}^2$  and a line width of 0.5 nm.

Due to their broad fluorescence bands organic laser materials offer a much wider gain range compared to inorganic materials. Thus, a wavelength tunability of ca. 40 nm was achieved only by a slight change of the grating period and other laser resonator parameters, such as film thickness and refractive index (Fig. 11).

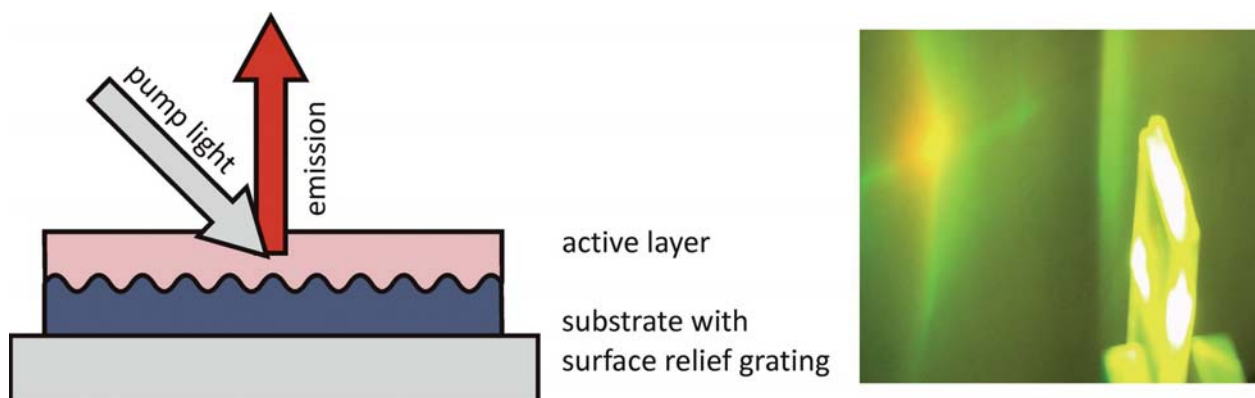


Fig. 10: Design of a second order DFB laser consisting of a thin active layer on top of a surface relief grating and image of real green emitting Laser. (Picture credits: Fraunhofer IAP)

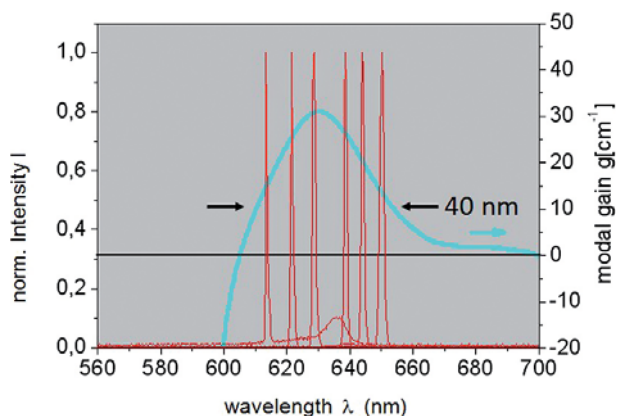


Fig. 11: Emission lines of organic DFB lasers with varying film thicknesses of active layer and different refractive indices resulting in an emission wavelength shift across the gain band (dotted line) of the organic active material. (Picture credits: Fraunhofer IAP)

## 5 Nano Hydrogels for Protein based Medical Diagnostics

Surface bonded networks which form nanometer thick hydrogels and which are suited for the immobilization of proteins represent the most prominent example for a sophisticated surface functionalization [9]. Their development was directed by the demands of the protein immobilization: A network is required which is constructed of hydrated molecular chains in order to prevent interactions that would result in a denaturation. The mesh size of the network must be sufficiently large to accommodate the protein molecules together with the substrate molecules in interaction studies. And there must be a well adjusted concentration of immobilization sites.

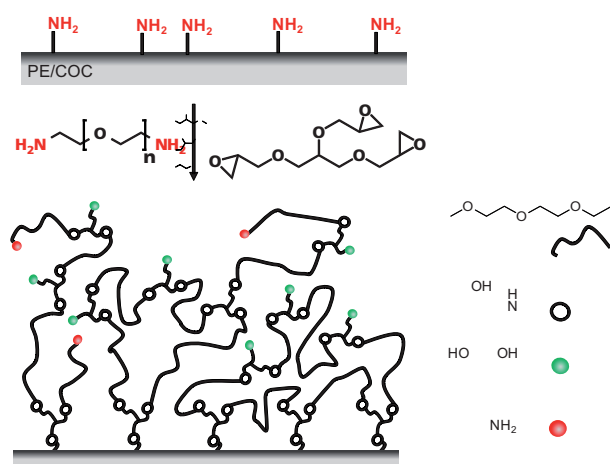


Fig. 12: Cross-grafting scheme. The formation of surface bonded networks. (Picture credits: Fraunhofer IAP)

The reaction of difunctional poly(ethylene glycol)s (PEG) as branch molecules with trifunctional linkers was found to be a suitable scheme. PEGs with amino end groups were used in the first investigations. They were linked either with trifunctional epoxide (see Fig. 12) or acid chloride. For the coupling of the network the surface can be equipped with amines or thiol groups [10].

The network formation reaction does not run to completion. Some amino end groups remain unreacted at the end and some epoxide groups or carboxylic acid groups in the case of epoxide and acid chloride networks, respectively. All of these groups can be used for further reactions or for the immobilization of biomolecules.

Adding substances to the reaction mixture can modify the basic scheme. It can increase the concentration of a functional group in a network or new functional groups are introduced. For example, networks with thiol groups were prepared this way [11]. Adding an amino functionalized biotin to the reaction will result in networks with biotin moieties. For demonstrating the performance of such a surface bonded network, a sequence of coupling reactions was carried out. Streptavidin is a protein with a molecular mass of about 53 kDa. It is capable of binding four biotin molecules. This molecule was coupled to the biotin in the network. Then, biotinylated protein A was immobilized at one of the remaining binding sites of the streptavidin. Finally, the protein A was detected by a fluorescence labeled antibody (FITC-IgG). The whole complex has a molecular mass of > 210 kDa. The fluorescence signal from the FITC suggests an IgG concentration which is 4 times larger than on a flat surface.

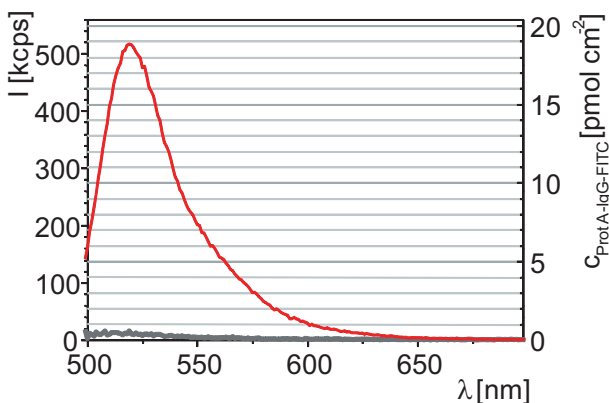


Fig. 13: Fluorescence spectra of FITC-labelled antibodies coupled to a network containing biotin (upper curve) and without biotin (lower curve, see text for complexation sequence) (Picture credits: Fraunhofer IAP).

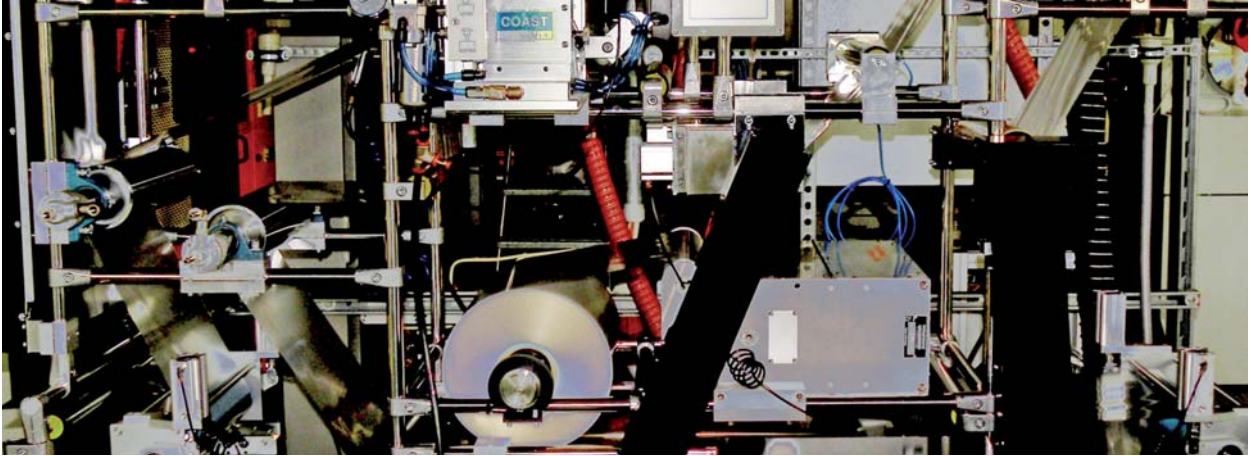


Fig. 14: Polymer film converting machine for printing surface functionalization.

In an experiment for testing the unspecific interactions of proteins with the network, the complete coupling sequence was carried out with a network which does not contain any biotin. The low fluorescence signal (lower curve in Fig. 13) indicates very few interactions.

From the viewpoint of the application as host structures for proteins and their complexes the PEG based networks are described by structural parameters such as the mesh size (distance between branching points) and the concentration of coupling groups for the immobilization. All these parameters can be analyzed and quantified, which allows us to adjust them to the needs of a specific application.

The chemistry of the network formation was developed to be scalable, i.e. a transfer into a production technology is possible. For a highly efficient roll-to-roll processing a polymer converting machine (Fig. 14) can be used which is equipped with printing stations for the application of the chemicals for the preparation of the nano-hydrogel coatings.

## References

- [1] Broer, D. J., Gossinks, R. G., Hikmet, R. A. M. (1990): Die Angewandte Makromolekulare Chemie 183:45-66.
- [2] Klein, M., Poetsch, E., Stumpe, J., Rosenhauer, R., Sapich, B. (2006): Verbindungen und Verfahren zur Erzeugung von Anisotropie. Patentanmeldung (28.07.2005), WO002006021282A1.
- [3] Rosenhauer, R., Stumpe, J., Giménez, M., Piñol, M., Serrano, J. L., Viñuales, A., Broer, D. (2011): *Macromolecules* 44:1438–1449.
- [4] Poetsch, E., Jacob, T., Serrano, J., Pinol, M., Gimenez, R., Stumpe J., Fischer, T., Rosenhauer, R. (2004): Polymerizable, luminescent compounds and mixtures, luminescent polymer materials and their use. Patentanmeldung (18.06.2003), WO002004003103A1.
- [5] Stumpe, J., Goldenberg, L. M., Kulikovska, O. (2008): Film Forming Material and Preparation of Surface Relief and Optically Anisotropic Structures by Irradiating a Film of the Said Material. European Patent EP 1 794 236 B1, 31.12.2008.
- [6] Kulikovska, O., Kulikovsky, L., Goldenberg, L. M., Stumpe, J. (2008): Generation of microstructures in novel supramolecular ionic materials based on azobenzene. *Proc. SPIE* 6999:69990I.
- [7] Döring, S., Rabe, T., Rosenhauer, R., Kulikovska, O., Hildebrandt, N., Stumpe, J., Kofod, G. (2010): *Proc. of SPIE* 77221H.
- [8] Döring, S., Kollosche, M., Stumpe, J., Kofod, G. (2011): *Adv Mat* 23:4265-4269.
- [9] Pippig, F., Holländer, A. (2010): *Macromol. Biosci.* 10: 1093-1105.
- [10] Holländer, A., Pippig, F. in: Dumitrascu N, Topala I (eds) *Biomaterials and Plasma Processing*, Editura Universitatii Alexandru Ioan Cuza, Iasi, pp. 157-173.
- [11] Gering, Ch. (2011): *Synthese silberhaltiger Nanohydrogelschichten*, Thesis, Freie Universität Berlin.

## Authors

### Dr. habil. Joachim Stumpe

Fraunhofer IAP  
 Dep. Polymers and Optics  
 Geiselbergstraße 69, 14476 Potsdam  
 joachim.stumpe@iap.fraunhofer.de

### Dr. Andreas Holländer

Fraunhofer IAP, Dep. Functional Materials and Devices  
 Geiselbergstr. 69, 14476 Potsdam  
 andreas.hollaender@iap.fraunhofer.de

### Dipl.-Phys. Sebastian Döring

Fraunhofer IAP, Dep. NanoPolyPhotonic  
 Geiselbergstr. 69, 14476 Potsdam  
 sebastian.doering@iap.fraunhofer.de

### Dr. Thomas Fischer

Fraunhofer IAP, Dep. Polymers and Optics  
 Geiselbergstr. 69, 14476 Potsdam  
 thomas.fischer@iap.fraunhofer.de

### Dr. Regina Rosenhauer

Fraunhofer IAP, Dep. Polymers and Optics  
 Geiselbergstr. 69, 14476 Potsdam  
 regina.rosenhauer@iap.fraunhofer.de

# Helamb Verfahren – Neues Verfahren zum Schutz von Oberflächen

Gerrit Herbst

## Zusammenfassung

Das Schützen von Festkörperoberflächen stellt in der realen Technik und der Ökonomie ein nicht unerhebliches Problem dar. In meinen Ausführungen werde ich hier auf eine neue Technologie eingehen, die im Hinblick auf Schutz vor Verschmutzung und Biofouling (Lotuseffekt), Vereisung, Korrosion, Verschleiß und Reibung (dazu gehören auch Abrasion und Kavitation) – und nicht nur bei metallischen Oberflächen, sondern auf allen Festkörperoberflächen – eine neue Dimension eröffnet.

Die Hauptgeschäftsfelder meiner Technologie sind zu finden in der Bio- und Medizintechnik, in der Luft- und Raumfahrt, im Automotiv-Bereich, in der (Grundstoff-) Chemie, der Energie- und Umwelttechnik, im Werkzeug- und Maschinenbau und weiteren Bereichen (sozusagen in der gesamten technologischen Welt). Hier wird aber nur über den vorteilhaften Einsatz der nano-Technologie berichtet.

## Nano-Technologie und ihre Schutzfunktion

### Lotuseffekt

Nanometer (nm)-Strukturen ( $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) gewinnen in der technologischen Welt seit einiger Zeit stetig an Bedeutung. Es entstehen immer neue funktionale Oberflächen mit neuen Eigenschaften. Dabei ist der »Lotus-Effekt« – das Vermeiden von Oberflächenverschmutzungen – nur das bekannteste Beispiel für die Wirkung dieser Strukturen. Er hat aber der Forschung einen entscheidenden An Schub gegeben.

### Schutz vor Reibung und Verschleiß

Verschleiß und Reibung zu minimieren, ist ein wichtiges Ziel in der mechanischen Welt, denn sie sind einer ihrer größten »Feinde«. Führen sie doch zu Systemausfällen und Energieverlusten. Wenn es um Verschleißminderung geht, ist die Härte einer Schicht einer der wohl wichtigsten Parameter. Weitere Größen, die fast ebenso wichtig sind, sind das Reibverhalten, die Duktilität, die thermische und die chemische Beständigkeit.

Die Wissenschaft der Tribologie sagt aus, was und wie miteinander reibt, wird von nanoskaligen Inseln weniger Atome bestimmt (Reibungsminimierung). Daraus folgt: Nanometerstrukturen untereinander reiben so gut wie nicht. Wenn diese Strukturen auch noch eine

größtmögliche Härte besitzen, dann geht auch der Verschleiß gegen Null. Mechanische Lager, die auf ihren Oberflächen nanoskalige Inseln aufweisen und, diese eine große Härte und darunter ihre normale Duktilität besitzen, sollten große Vorteile aufweisen. Sie überstehen dann schadlos große Flächenpressungen, wodurch ihre Lebenserwartung dann eine sehr hohe wird.

Solche Strukturen sind vorteilhaft bei allen Arten von Lagern (Kugellager, Gleitlager Gleitflächen usw.).

### Amorphe Metalle

Amorphe Metalle sind wegen ihrer mechanischen (größtmögliche Härte), korrosiven (sie korrodieren nicht), elektrischen und magnetischen Eigenschaften interessant. Sie sind isotrop und haben gute weichmagnetische Eigenschaften. Bei all dem Gesagten ist hier also, ohne den Auftrag von Fremdschichten, ein bestmöglicher Schutz solcher Oberflächen gegeben.

### Optische Effekte

Nanometer strukturierten Oberflächen reflektieren und/oder beugen kein Licht. Voraussetzung ist, dass die Strukturgrößen sehr klein sind ( $a < \lambda/8$ ). Die Oberflächen von nicht transparenten Materialien erscheinen in diesem Fall als schwarze; Oberflächen von transmittiven Materialien (und damit das ganze Material) sind nicht mehr sichtbar wegen der fehlenden Reflektionen.



Nanometer Strukturen bilden den Effekt der allmählichen Zunahme der optischen Dichte des Materials nach, welches die Voraussetzung für das Verhindern von Reflektionen darstellt.

### Weitere Aspekte

Nanometerstrukturen besitzen noch weitere vorteilhafte Eigenschaften. Das sind u. a. Effizienzsteigerung von Katalysatoroberflächen, optische Effekte (Anti-reflexstrukturen, dielektrische Funktion, verlustarme Lichtaus- und Einkopplung). Nach meiner Methode nm-strukturierte Oberflächen können außerdem elektronisch aktive Oberflächen darstellen (z. B.: dangling Bonds – freie Bindungsarme).

Nm-Strukturen auf aktiven Flächen von Luftlagern führen zu »dynamischen« Luftlagern. Das kann weiterhin unterstützt werden durch spezielle Luftführungskanäle. Dynamische Luftlager erzeugen, schon bei geringen Umdrehungsgeschwindigkeiten, ihr notwendiges Luftpolster selbst (keine Druckluftbereitstellung erforderlich). Die nm-Strukturen mit ihren verschleißmindernden Eigenschaften und ihren mitlaufenden Grenzschichten besitzen hervorragende Notlaufeigenschaften. So wird selbst beim Anlaufen und Abbremsen der Lager keine separate Luftzuführung benötigt.

### Umweltaspekte

Nanopartikel sind lungen- und zellgängig, wodurch diese – aber auch andere Gewebe – geschädigt werden. Sie stellen daher ein hohes Risiko für die Gesundheit der Menschen, aber auch ein bedeutendes Risiko für die Umwelt insgesamt, dar.

Die nm-Strukturen auf Oberflächen werden zurzeit ausschließlich durch Additivtechnik (Schichtaufbau) realisiert. Dabei werden z. B. Nanopartikel mit Bindemittel (im überwiegenden Maße mit dem Sol-Gel-Verfahren) auf der Oberfläche befestigt bzw. mit ihr verbunden. Bei dieser Technologie bilden sich Grenzschichten mit Haftfestigkeitsproblemen zwischen dem Substrat und den Beschichtungsmaterial aus. Diese Prozesse sind nicht nur aufwendig, sondern sie verändern auch häufig unerwünscht die Eigenschaften des Target Materials. Beispielhaft soll hierzu die Oberflächenleitfähigkeit, das Emissionsverhalten (Austrittsarbeit), die Dielektrizitätskonstante, der Brechungsindex, aber auch die Katalysatorwirkung genannt werden.

## Helamb Verfahren

Das **Helamb** Verfahren stellt u. a. eine völlig neue Art der Technologie zur Erzeugung von Nanometerstrukturen dar. Die Technologie erfolgt auf der Grundlage der athermischen Lasermaterialbearbeitung. Mit dem Verfahren können auf allen Festkörperoberflächen solche Strukturen durch Umordnung der Oberflächenatome erzeugt werden. Hierbei stellt die Ausbildung eines entarteten Plasmas (kaltes Plasma) auf der Oberfläche, in einer definierten dünnen Schicht, das entscheidende Kriterium dar. Weil die Materialumordnung athermisch erfolgt, bleiben die Eigenschaften des Targetmaterials weitgehend erhalten, was zu neuen Produkten führt. Einerseits waren sie bisher nicht herstellbar, andererseits besitzen sie nun radikal veränderte Eigenschaften oder/und sind sehr viel vorteilhafter herzustellen. Die erzeugte nm-Oberfläche und die sich darunter befindende Schicht sind außerdem amorph. Die Schichtdicke kann im nm – bis  $\mu\text{m}$  – Bereich eingestellt werden.

Von Nanometerstrukturen, die durch das Helamb Verfahren hergestellt werden, gehen, wegen fehlender Bindemittel und Grenzschichten, keine der oben genannten Gefahren aus. Sie können nicht abwittern und als Partikel in die Umwelt gelangen.

Nähere Details zu der Technologie und ihren Anwendungen werde ich in meinem Vortrag vorstellen.

## Anwendungen des Helamb Verfahrens am Beispiel: Luft- und Raumfahrt

### Aussagen zum vorteilhaften Einsatz auf deren Materialoberflächen

#### Mitlaufende Grenzschichten

Nanometerstrukturierte Oberflächen besitzen die Eigenschaft in schnell bewegten Medien (Gase, Flüssigkeiten) unmittelbar auf ihrer Oberfläche aus dem Medium eine mitlaufende Grenzschicht zu bilden. Diese ist ortsfest. Sie führt dazu, dass die Reibung zwischen beiden Partnern gegen Null geht. Es entstehen laminaire Strömungen (keine Verwirbelungen).

**Vorteil:** geringerer Kraftaufwand, geringere Erwärmung der Oberfläche, abrasive Teilchen, die sich in den Medien befinden, können nicht auf die Oberfläche auftreffen (geringerer Verschleiß durch Abrasion). Das wird dadurch noch unterstützt, dass die so behandelten Oberflächen amorph eingestellt werden (siehe: Amorphisierung).

Flugkörper mit nanometerstrukturierten Oberflächen können bei geringerem Treibstoffverbrauch (Einsparungen im zweistelligen Prozentbereich sind möglich) auch noch schneller fliegen und besitzen eine geringere Schallemission.

Propeller mit einer Oberflächenstruktur für mitlaufende Grenzschichten besitzen einen höheren Wirkungsgrad (siehe oben) sowie eine geringere Geräuschemission.

*Hieran zeigen z. B. Firmen, die Rotorblätter für Drehflügler herstellen, großes Interesse. Entsprechende Anfragen liegen uns vor.*

Laminare Strömungen sollen bei Schallgeschwindigkeiten die so genannte Schallmauer (Stoßwelle) verhindern, bzw. minimieren und damit auch den Überschallknall.

Ein weiteres Problem stellt die Luftreibung bei hohen Geschwindigkeiten dar. Sie führt zur unzulässigen Erwärmung. Ganz deutlich wird das bei dem Wiedereintritt von Raumflugkörpern in die Erdatmosphäre. Die erwähnten mitlaufenden Grenzschichten bei nanometerstrukturierten Oberflächen sollten eine praktikable Lösung des Problems darstellen.

### Turbinen-Triebwerke

Triebwerke können effizienter gebaut werden. Effekte sind herstellbar durch geringere Spaltverluste zwischen Kompressorschaukeln und Gehäuse durch Nanometerstrukturen → dadurch geringere thermische Belastung der (Blades), dadurch mögliche höhere Leistung → Effizienzsteigerung, geringerer Verschleiß durch Abrasion → höhere Standzeit, geringere Geräuschemission durch laminare Strömung und vieles andere mehr.

*Zu ähnlichen Problematiken liegt eine weitere Anfrage der DLR Köln vor (High Temperature and Functional Coatings DLR – German Aerospace Center Institute of Materials Research Linder Höhe 51147 Köln)*

Durch Nanometerstrukturen auf den Oberflächen der notwendigen Rotationslager können drastisch die Reibung, der Verschleiß, sowie die Erwärmung der Komponenten und sogar Geräusche reduziert werden.

### Benetzbarkeit:

Nanometerstrukturierte Oberflächen bilden die Grundlage für den »Lotuseffekt«. Er ist verantwortlich für die »Unbenetzbarkeit« einer Oberfläche. Damit kann eine Betauung und die Eisbildung effektiv behindert werden, bzw. ist dann ihre Anhaftung sehr gering. Schon

geringe Vibrationen können somit zur Ablösung dieser Anhaftungen führen.

Ein Wassertropfen auf solch einer Struktur zieht sich zu einem kugelförmigen Tropfen zusammen (Oberflächenspannung). Durch die nun sehr geringe Berührungsfläche mit dem Substrat, kann das Wasser an das Substrat seine Energie nicht abgeben. Auch wenn das Substrat sehr kalt ist, gefriert daher das Wasser nicht. Chemische Enteisungsmittel werden nicht mehr benötigt (Umweltschutz und Kosteneinsparung).

Auf einer Wissenschaftskonferenz in Berlin haben wir mit der EADS (Bremen) ein Problem diskutiert. An der Außenhaut der Ariane 5 Rakete bildet sich am Startort, wegen der hohen Luftfeuchtigkeit, ein Eispanzer. Dieser führt zu einem enorm erhöhten Startgewicht. Die Vermeidung eines festanhaftenden Eispanzers ist ein dringendes Problem. Möglich wäre das, wenn die Oberfläche eine hydrophobe Nanometerstruktur aufweisen würde. Eine Beschichtung kommt aus Haftfestigkeitsgründen nicht in Frage. Das **Helamb** Verfahren kann diese Problematik lösen.

*Eine entsprechende Anfrage liegt auch hierfür vor.*

Diese Technologie führt zu Zeiteinsparungen und nicht zuletzt, zu einer höheren Flugsicherheit. Auch könnte das Beheizen der Tragflächen entfallen (Kerosineinsparung).

### Materialverbindungen

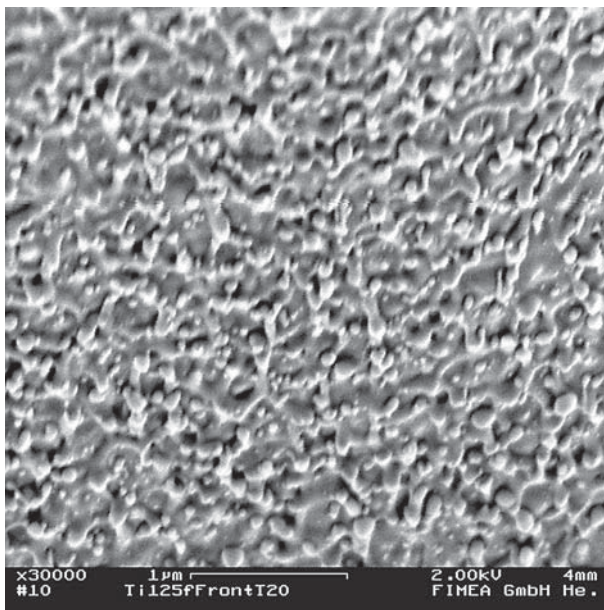
Im Flugzeugbau wurden bisher überwiegend die einzelnen Metallteile durch Nietverbindungen oder Schweißverfahren zusammengehalten. Das Verkleben solcher Teile hat in der letzten Zeit immer mehr an Bedeutung gewonnen. Zur Gewichtseinsparung finden statt Metallteile immer mehr (Faser-) Verbundwerkstoffe Einzug im Flugzeug- und Hubschrauberbau (das gleiche auch in der Fahrzeugindustrie.) Das Verbinden nur durch Nieten ist nicht praktikabel. Das reine Kleben auch nicht. Deshalb kombiniert man teilweise beide Technologien. Klebeverbindungen beruhen auf Adhäsionskräften. Diese Kräfte sind begrenzt. Solche Verbindungen zwischen Metall und Verbundwerkstoff und den Materialien selbst, halten den hohen Belastungen in der Luftfahrt nicht genügend stand. Bekannte Unfälle zeugen davon.

Abhilfe kann hier eine Oberfläche mit »hinterschnittenen« Strukturen schaffen. Mit dem **Helamb** Verfahren kann man das auf allen Festkörperoberflächen realisieren. Über die »Hinterschnitte« kann sich der Klebstoff »verhaken« und führt dadurch zu einer

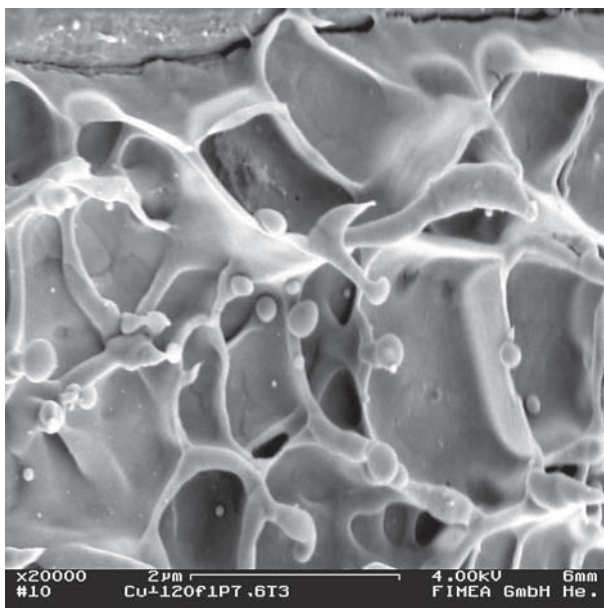
starken, haftesten Verklebung. ohne allein auf Adhäsionskräfte (Van-der-Waals-Kräfte) zu bauen. Um diese Verbindungen zu lösen, müssen dabei »Scherkräfte« überwunden werden, die in der Regel viel grösser sind als die Adhäsionskräfte. Diese Kräfte sind dann nur eine Funktion des Klebstoffes bzw. des strukturierten Werkstoffes.

### Beispiel für Oberflächenstrukturen

Diese Strukturen sind auf allen Festkörperoberflächen herstellbar. Anwendungsfall optimierte Strukturen sind ebenfalls machbar.



REM-Aufnahmen: Amorphe Nanometerstruktur (z. B. für mitlaufende Grenzschichten)



REM-Aufnahmen: hinterschnittene Strukturen (für Klebtechnologien)

### Literatur zum Thema »Luft und Raumfahrt«

Wissenschaft aktuell, v. 30.6-08 Autor: Dörte Saße

Wellblech in der Luft: Gefurchte Libellenflügel gleiten besser als optimierte Flugzeugflügel [Bionik/Physik]

Washington (USA) – Die dicken Runzeln in durchsichtigen Libellenflügeln dienen nicht nur dazu, den zarten Konstruktionen mehr Stabilität zu verleihen: Sie verbessern auch den Gleitflug. Weil die Riefen kleine zirkulierende Luftkammern erzeugen, erreichen Libellenflügel zum Teil sogar mehr Auftrieb als glatte, technisch optimierte Gleitflügel, berichten US-Forscher. Sie hatten das Flügelprofil der Blaugrünen Mosaikjungfer (*Aeschna cyanea*), einer weit verbreiteten Libellenart, im Computermodell strömungsdynamisch untersucht. Die Luftkammern sorgen für Bereiche niedrigen Luftwiderstands, die den Auftrieb erzeugenden Luftstrom der Umgebungsluft über den Flügel unterstützen.

»Die Simulationen zeigen, dass die geriefte Tragfläche vergleichbaren und manchmal größeren Auftrieb erzeugt als die Profil-Tragfläche, bei einem vergleichbaren Luftwiderstand«, schreibt das Team um Abel Vargas im Fachblatt »Bioinspiration and Biomimetics«. Die Luftfahrt-Ingenieure der George Washington University empfehlen, derartige Flügel für kleine Gleiter, etwa für Miniflieger, die zu Aufklärungs- und Überwachungszwecken eingesetzt werden. (wsa080625ds1)

Quelle: Bioinspiration and Biomimetics, GWU

Von Heuschrecken zu Minifliegern: Geriffelte, biegsame Flügel höchst effizient

Wissenschaft aktuell, v. 18.9.09 Autor: Dörte Saße

Erstes detailliertes Computermodell der Heuschrecken-Flügelform liefert Beweis und Vorlage für Energie sparende Flugweise  
Richtig fliegen heißt richtig biegen: Ein Insektenflügel in Bewegung bekommt am meisten Auftrieb, wenn er sich flexibel in der Luft biegt und dreht – und wenn seine Oberfläche komplexe Furchen und Grübchen zeigt. Das berichten australische und britische Forscher, die erstmals den Flügelschlag von Heuschrecken erfolgreich im Computer simulieren konnten. Bleibt der Flügel hingegen starr oder die Oberfläche glatt, so ist zum Fliegen deutlich mehr Kraft nötig, berichten sie im Fachblatt »Science«. Das Computermodell bringt Ingenieure auch dem Bau neuer Mikro-Flugzeuge näher, die die hohe Manövrierfähigkeit von Insekten mit niedrigstem Energieeinsatz erreichen könnten. »Bis vor sehr kurzem war es unmöglich, die tatsächliche Form eines Insektenflügels im Flug zu messen – teils weil ihre Flügel so schnell schlagen und teils, weil deren Form so kompliziert ist«, erklärt John Young, Aerodynamiker an der University of New South Wales (UNSW) und Dozent für Luftfahrttechnik an der Australian Defence Force Academy. Gemeinsam mit Zoologen der Oxford University hatte Young zunächst die Flugbewegungen von Wanderheuschrecken genauer betrachtet. Mithilfe einer digitalen Hochgeschwindigkeitskamera analysierten die Forscher den Flügelschlag der Wüstenheuschrecke (*Schistocerca gregaria*) und das flexible Verformen ihrer Flügel im Windkanal. Dann konstruierten sie ein dreidimensionales Computermodell auf Basis der Strömungsdynamik, welches das komplette Schlagverhalten nachahmte und dabei die Luftströmungen um die Flügel herum sowie den Auf- und Vortrieb modellierte.

Nachdem das optimierte Rechenmodell die gefilmte Natur sehr gut nachbildete, variierten die Forscher die Flügel details. In einem Test ersetzten sie die flexiblen Flügel durch steife flache Platten, wie sie in früheren Flugsimulationen zum Einsatz kamen. Im anderen Test glätteten sie die Furchen und Falten der Flügelstruktur. Beide Male

lieferten die vereinfachten Modelle zwar Auftrieb zum Flug. Doch sie erforderten wegen der niedrigeren Effizienz einen deutlich höheren Energieeinsatz.

Mit den Daten können Ingenieure erstmalig die Aerodynamik eines der besten Flieger der Natur nachvollziehen. »Heuschrecken sind wegen ihrer Fähigkeit, extrem lange Strecken mit sehr kleinen Energiereserven zu fliegen, ein interessantes Insekt und Studienobjekt für Ingenieure«, so Young. Was die Natur im Laufe der Evolution über Jahrmillionen optimiert habe, könnte der Mensch nun als kleine Flugroboter nachbauen, die sich etwa in Such- und Rettungsaktionen, in militärischen Einsätzen oder in gefährlichen Umgebungen nutzen ließen. Einen Miniflieger mit dem großen Auftrieb von Insektenflügeln zu bauen sei relativ leicht zu erreichen, erklärt der Forscher, »doch wenn es darum geht, die Effizienz zu erreichen, die den Interkontinentalflug von Heuschrecken möglich macht, dann sind die Details der Flügelverformung essenziell«.

Knötcheneffekt: Walflossen als Vorbild für effizientere Windräder [Bionik]

Wissenschaft aktuell, v. 19.3.08 Autor: Jan Oliver Löffken

Cambridge (USA) – Die wahren Meister der Strömungsmechanik finden sich nicht an Hochschulen, sondern in den Weiten der Ozeane. Dort lenken sich die bis zu 30 Tonnen schweren Buckelwale – *Megaptera novaeangliae* – mit ihren Brustflossen elegant und überraschend wendig durch die Fluten. Verantwortlich ist das perfekte Strömungsverhalten des Wassers entlang ihrer Körper. Forscher der Harvard University in Cambridge entschlüsselten nun das Geheimnis dieser Manövrierfähigkeit en détail und halten damit effizientere Windräder und wendigere U-Boote und Düsenjets für möglich.

»Die Gewandtheit der Buckelwale beruht auf holprigen Knötchen auf der Vorderkante ihrer Brustflossen«, erklären Ernst A. van Nierop und seine Kollegen in der Fachzeitschrift »Physical Review Letters«. Dieser Effekt konnte bereits vor wenigen Jahren in Windtunnelversuchen auch für Luftströmungen bestätigt werden, mit künstlichen Flossen nach dem Buckelwal-Vorbild. Nun legen die Forscher mit einer schlüssigen mathematischen Theorie nach. Auf dieser Grundlage lässt sich das hervorragende Strömungsverhalten leichter auf technische Produkte wie die Rotorflügel von Windrädern und Tragflächen und Steuerruder von Flugzeugen und Schiffen übertragen.

Die aktuelle Studie zeigt nun, dass die winzigen Erhebungen auf den Buckelwalflossen effizient einen unerwünschten Abriss der Wasserströmung verhindern. Möglich wird dies, weil durch jedes Knötchen die Verteilung des wirksamen Wasserdrucks verändert wird. Selbst bei Anstellwinkeln von über 40 Grad reißt die Strömung nicht abrupt ab. Übertragen auf die Luftströmungen an Flugzeugflügeln und Windradrotoren lässt sich mit kleinen Erhebungen der angeströmten Flächen ebenfalls der Anstellwinkel erhöhen. Das erweitert den Einsatzbereich, verringert den Luftwiderstand fast um ein Drittel und verbessert den Auftrieb um bis zu acht Prozent. Das Ergebnis: Größere Wendigkeit und geringerer Kraftstoffverbrauch bei U-Booten oder Hubschraubern einerseits und eine größere Stromausbeute bei Windrädern andererseits.

Wie die amerikanische Zeitschrift »Technology Review« berichtet, gründet die Harvard-Forscher bereits das Start-Up WhalePower. Erste Prototypen für Rotorblätter von Windkraftanlagen zeigten bereits ein viel versprechendes Strömungsverhalten. Doch als erste Anwendung könnte ein Lüfter die Buckelwal-Technik nutzen, der sich um 20 Prozent effizienter dreht. In Zusammenarbeit mit einem kanadischen Lüfterhersteller sollen erste Produkte bereits im April dieses Jahres auf den Markt kommen. (wsa080314jo11)

Quelle: Physical Review Letters

## Literatur

- Radespiel, R. (2008): Knötcheneffekt an Walflossen... »Übertragen auf die Luftströmung an Flugzeugflügeln lässt sich mit kleinen Erhebungen an angeströmten Flächen der Anstellwinkel erhöhen. Das erweitert den Einsatzbereich, verringert den Luftwiderstand fast um ein Drittel und verbessert den Auftrieb um bis zu acht Prozent. Das Ergebnis: Größere Wendigkeit und geringer Kraftstoffverbrauch bei ...Hubschraubern«. In: Wissenschaft aktuell, 19.03.2008.
- Gillner, A. (2007): »Im Windkanal führten Ribbelstrukturen (Ribbelabstand 50 µm) zu einer Verringerung des Strömungswiderstandes von 7,1% bei Mach 0,8 ...«. Fraunhofer-Institut für Lasertechnik ILT, Aachen.
- Heydemann, B.: Nieklitzer Ökologie- und Ökotechnologie-Stiftung (Uni Rostock).
- Nees-Institut für Biodiversität; Universität Bonn: »Haut aus Luft vermindert Reibung« (mitlaufende Grenzschicht).
- Financial Times Deutschland, 05.02.2005: »EADS Space Transportation entwickelt eine Abschussrampe mit einem elektromagnetischen Antrieb« (Lorenzkatapult).
- Financial Times Deutschland, 29.05.2009: Die EU hat ein über 1,6 Mrd. €-Projekt unter dem Namen »Clean Sky« aufgelegt, das Europa zum Technologieführer machen soll.

## Autor

### Gerrit Herbst

Geschäftsführer, acolma GmbH  
Sandbacher Weg 48, 12526 Berlin  
T +49 30 3730-3606  
geherb@online.de





# Charakterisierung idealer, realer und modifizierter Oberflächen für den sterilen Behälterbau

Uwe Beck

## Zusammenfassung

Technische Oberflächen – im Anlieferungszustand oder modifiziert – werden hinsichtlich topographischer und energetischer Merkmale in der Abweichung von der »idealen« Oberfläche beschrieben. Die Topographie wird dabei durchgehend vom Makro- über den Mikro- bis in den Nano-Bereich mit den Methoden Streifenlichtprojektion (FP), Lichtmikroskopie (LM), mechanischem Tastschnitt (MS), Weißlichtinterferenzmikroskopie (WLIM), Rasterelektronen- (SEM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) erfasst. Replika-Verfahren ermöglichen dabei auch die indirekte Erfassung der Topographie an Bauteilen. Zur makroskopischen Bestimmung der Oberflächenenergie werden Randwinkelmessungen nach der Tropfen- bzw. der Plattenmethode herangezogen. Im Fokus stehen Materialien der Steriltechnik (Edelstahl, Emaille, PTFE), Passivschichten, Beschichtungen ( $\text{SiO}_2$ , a-C:H) und mikrostrukturierte Modelloberflächen (Silizium). Neben Standardisierungsaspekten (Mikro- vs. Nano-Rauheit) ist die Wechselwirkung der Oberflächen mit Partikeln (Haftung) von immanenter Bedeutung. Dabei sind Größe, Form und Plastizität der Partikel im Kontext mit der Oberflächentopographie zu betrachten.

## Abstract

Technical surfaces – as delivered or modified – are described regarding to topographic and energetic deviations from the »ideal« surface. Topography is investigated from the macro- and micro- down to the nano-range by means of fringe projection (FP), light microscopy (LM), mechanical stylus (MS), white light interference microscopy (WLIM), scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). Replica techniques are used for indirect investigation of topography on components. Surface energy on a macroscopic scale is determined by the wetting angle (sessile drop) or the Wilhelmi force (plate method). With respect to sterile applications, materials such as stainless steel, enamel and PTFE, passivation layers and coatings ( $\text{SiO}_2$ , a-C:H) as well as micro-patterned model surfaces (silicon) are considered. In addition to standardisation aspects (micro- vs. nano-roughness), the interaction of the surface with particles (adhesion) is of great importance. Ultimately, size, shape and plasticity of particles have to be considered in correlation with surface topography and energy.

## 1 Einleitung

In der Steriltechnik, zum Beispiel in der Lebensmitteltechnik, der Pharmatechnik oder der Reinraumtechnik, spielen insbesondere für die inneren Oberflächen von Bauteilen eine zentrale Rolle, da sie mit dem steriltechnischen Produkt direkt in Verbindung stehen. Für den Bereich der Lebensmitteltechnik sind dazu von der AiF/FEI in den vergangenen Jahren mehrere Forschungsvorhaben [1-3] gefördert worden, über die hier berichtet werden soll. In Zusammenarbeit mit Partnern an TU München, der FH Jena und der Universität Erlangen wurden dabei in der BAM die werkstoff- und oberflächentechnisch relevanten Fragestellungen bearbeitet.

Dies betrifft insbesondere die Bewertung der Oberflächentopographie und -energie für typische steriltechnische Materialien wie Stahl 1.4404, PTFE und Emaille, die Validierung von Replika-Verfahren und Standardisierungsaspekte (Mikro-Rauheit vs. Nano-Rauheit). Im Weiteren wurde der Einfluss von Beschichtungen auf die Oberflächentopographie und -energie untersucht sowie die Wirkung von natürlichen Bearbeitungsmerkmalen der Oberflächen bzw. von Oberflächenstrukturen auf die Wechselwirkung mit Modellpartikeln erfasst.

Zur Systematisierung wird dabei im Rahmen dieses Artikels zwischen idealen, realen und modifizierten Oberflächen unterschieden, wobei unter Modifizierung sowohl die gezielte Strukturierung zur topogra-

phischen als auch die Beschichtung zur chemischen Veränderung der Oberfläche verstanden werden.

Ideale Oberflächen existieren dabei nur als Modellvorstellung. Diese wären homogen, isotrop, rein, frei von Fehlstellen und unbeanspruchter. Reale Oberflächen können somit inhomogen, anisotrop, unrein, mit Fehlstellen behaftet und beansprucht sein. Typische Abweichungen von der idealen Oberfläche, die nicht notwendigerweise als Fehlstellen zu klassifizieren sind, können topographischer und chemischer Art sein.

Bei den topographischen Merkmalen ist zwischen dem makroskopischen mit dem bloßen Auge erfassbaren, dem mikroskopischen im Lichtmikroskop sichtbaren und dem nanoskopischen Bereich, der nur mit dem AFM bzw. SEM auflösbar ist, zu unterscheiden. Typische makroskopische Abweichungen von der idealen Oberfläche sind Schweißnähte oder Kratzer, während mikroskopisch Rillen, Riefen und Poren vor allem aus der Oberflächenbearbeitung resultierend, zu berücksichtigen sind. Spätestens im nanoskopischen Bereich weisen alle Materialien eine charakteristische Eigenstruktur der Oberflächentopographie auf, selbst wenn diese im LM oder WLIM noch ideal glatt erscheinen. Um all diese Abweichungen zu erfassen, sind topographische Messsysteme erforderlich, die die gesamte Skala von Makro über Mikro bis Nano überdecken können.

Bei den chemischen Abweichungen von der idealen Oberfläche sind vor allem Oxidschichten, natürliche wie gezielt hergestellte Passivschichten und Rückstände zu berücksichtigen. Lateral sind diese makroskopisch global (Oxidschichten) oder lokal (Rückstände) ausgebildet. Demgegenüber liegt deren Schichtdicke in der Regel im Bereich weniger Nanometer. So lange die Passivschichten geschlossen sind, können sie eine enorme Schutzwirkung gegen Korrosion entfalten. Mit der Messung des Randwinkels bzw. der Bestimmung der Oberflächenenergie werden genau diese obersten Atomlagen erfasst, obwohl die Messung lateral über einen makroskopischen Bereich integriert, also nicht sensitiv auf lokale Verletzungen der Passivschicht ist.

Mit der geometrischen Strukturierung von Oberflächen kann man nun die Topographie der Oberfläche so gestalten, dass für die Anhaftung von definierten Partikeln günstige oder ungünstige Bedingungen geschaffen werden. Mit Beschichtungen dagegen ist man in der Lage, insbesondere die chemischen Eigenschaften der Oberfläche relativ unabhängig von ihrer Topographie zu beeinflussen, um die Oberflächenenergie gezielt einzustellen.

Alle drei Oberflächenmerkmale werden auch in Kombination mit dem angrenzenden Medium technisch bereits ausgenutzt. Der »Haihaifischhaut-Effekt« ist ein Topographie basierter 2-Phasen-Effekt, der zu einer nicht unerheblichen Kerosin-Einsparung bei Langstreckenflügen führt. Der »Lotus-Effekt« hingegen ist ein 3-Phasen-Effekt, der gleichermaßen an topographische (Kombination von Welligkeit und Rauheit) und chemische (Hydrophobie) Eigenschaften der Oberfläche gebunden ist.

## 2 Oberflächentopographie: Mikro- vs. Nano-Rauheit

Ausgehend von den äußeren Abmessungen eines Bauteiles mit seinen Toleranzen wird unter Topographie der Oberfläche die Gesamtheit aller Gestaltabweichungen verstanden. Neben prinzipiell vermeidbaren Fehlstellen (z. B. Kratzer/Risse) ist im klassischen Sinne zwischen Welligkeit und Rauheit zu unterscheiden. Die Normung im Bereich der taktilen Prüftechnik [4] geht auf die Bewertung der Oberflächengüte in der spanenden Materialbearbeitung zurück und ist seit langem abgeschlossen. Das gesamte so entstandene Normenwerk [5, 6] bezieht sich auf die mechanischen Tastschnittverfahren (engl. Mechanical Stylus, MS), die ein Profil der Oberfläche erfassen. Der Grenzbereich zwischen Welligkeit und Rauheit wird durch die Grenzwellenlänge (cut-off) beschrieben, unterhalb derer die Gestaltenabweichungen der Rauheit zugeordnet werden. Im Sinne dieses Normenwerkes beziehen sich der arithmetische ( $R_a$ ) und der geometrische Mittenrauwert ( $R_q$ , engl.  $rrms$ ) auf die Messung mit einer Tastspitze mit einem typischen Verrundungsradius von 2, 5 oder 10  $\mu\text{m}$  und einem typischen Öffnungswinkel von  $60^\circ$ . Die Taststrecke ist mit der Grenzwellenlänge korreliert und umfasst 5 Einzelmessstrecken sowie eine Vor- und eine Nachlaufstrecke, woraus sich zum Beispiel bei einer Grenzwellenlänge von 0,8 mm eine Taststrecke von 5,6 mm ergibt. Die mit den mechanischen Tastschnittverfahren bestimmten Rauheitskenngrößen beschreiben somit die Mikro-Rauheit der Oberfläche und geben im Wesentlichen die mit der Herstellung und Bearbeitung zusammenhängenden Oberflächenmerkmale wieder. Mit der Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscope, AFM) gibt es im Nano-Bereich eine Methode, die als mechanischer »Nano-Tastschnitt« angesehen werden kann. Die Tastspitze hat einen typischen Ver-



rundungsradius von 20 nm bei einem Öffnungswinkel von ca.  $57^\circ$  und einem Abbildungswinkel von ca.  $76^\circ$ . Das 3D-Reliefbild der Oberfläche wird aus 2D Profilen zusammengesetzt. Mit dem AFM wird somit die Nano-Rauheit der Oberfläche erfasst, die materialtypische intrinsische Merkmale, quasi als Finger-abdruck der Oberfläche widerspiegelt. Allerdings hat im Bereich der Rastersondenverfahren die Normung gerade erst begonnen [7]. In Abb. 1a bis 1c sind drei typische steriltechnische Materialoberflächen von elektropoliertem Edelstahl, einer Deckemaille und PTFE TFM 1600 dargestellt, die bezüglich ihrer Mikro-Rauheit alle Sterilkategorie 6 erfüllen ( $R_a < 0,2 \mu\text{m}$ ).

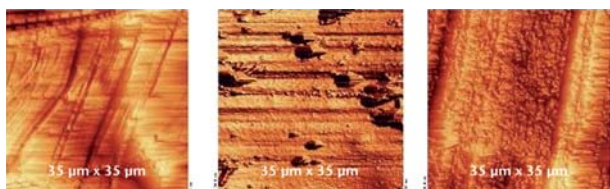


Abb. 1a-c: AFM – Stahl 1.4404 (geschliffen, elektropoliert), Emaille und PTFE

Nanoskopisch sind die Materialoberflächen aber vollkommen verschieden: Bei Edelstahl wirkt die Elektropolitur topographisch als Weichzeichner auf Polierriefen, bei der Emaille sind Rakelsuren und diverse Zusatzstoffe deutlich zu erkennen, während beim PTFE Schälriefen deutlich ausgebildet sind. Rauheitskennwerte sind somit insgesamt, ohne ein Abbild der Topographie, nur ein Kriterium zur Bewertung der Oberflächentopographie.

Betrachtet man im Weiteren Edelstahl als das am meisten verwendete Material im Bereich der Steriltechnik näher, kann man im Rasterelektronenmikroskop im geätzten Zustand z. B. eine ausgeprägte Walztextur beobachten (Abb. 2a), die eine vergleichbare Mikro-Rauheit wie mechanisch polierter Edelstahl aufweist.

Im Falle von geschliffenem Edelstahl kann eine SiO<sub>x</sub>-Dünnschicht Topographie erhaltend sein (Abb. 2b), eine Beschichtung mit amorphem Kohlenstoff bei geeigneter Prozessführung und Schichtdicke aber auch zu einer vollständigen Einebnung der Substratopographie führen (Abb. 2c). Bei nicht hinreichend kontrollierter Prozessführung der Beschichtung kann es zu Schichtartefakten (Droplets, Abb. 2c) kommen, die die Mikro-Rauheit erhöhen können.

Das generelle Fazit lautet hier, dass die nach DIN EN ISO 4287/4288 gemessene Mikro-Rauheit keinerlei Rückschlüsse über die nanoskopische Oberflächentopographie, wie mit dem AFM (Abb. 1) oder dem SEM (Abb. 2) bestimmt, erlaubt. Der Elektropolitur von Edelstahl kommt dabei topographisch die Funktion der Einebnung, speziell dem Verrunden von Graten, die sich bei der spanenden Bearbeitung oder aber bei Schleif- und Polierprozessen nicht vermeiden lassen, zu (Abb. 1a). Dies ist für die Vermeidung der dauerhaften Verankerung von Fremdpartikeln bzw. zur Erhöhung der Effizienz von Reinigungsprozessen von genereller Bedeutung.

Andere Oberflächenbearbeitungsverfahren für Stahl sind das Sandstrahlen, das Stahl- und Glaskugelstrahlen bzw. das Erodieren. Während das Sandstrahlen überwiegend für das Entfernen von groben Rückständen eingesetzt wird, sind die beiden anderen Strahlverfahren geeignet, die Oberfläche zu verdichten. Bei allen drei Verfahren ist das Strahlgut, seine Form und seine Körnungsgrößen, die Strahlgeschwindigkeit sowie der Auftreffwinkel auf die Oberfläche mit Blick auf das zu bearbeitende Material und den gewünschten Effekt (Aufrauen, Einebnen, Verdichten, Entfernen von Rückständen) zu optimieren. Ein Defizit aller Strahlverfahren ist, dass Inkorporationen von Strahlgut in die Oberfläche nicht vollständig ausgeschlossen sind, was die Anwendbarkeit der Strahlverfahren insbesondere bei

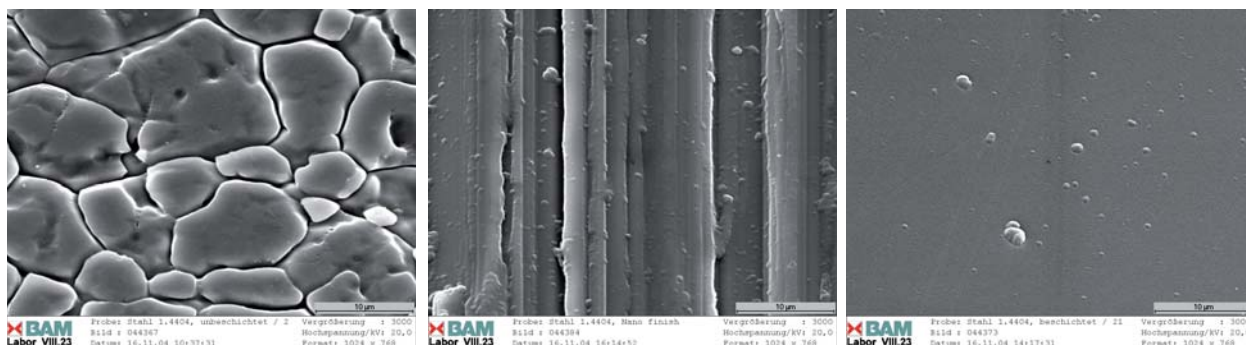


Abb. 2a-c: SEM – Stahl 1.4404 gewalzt (wie geliefert, geätzt) bzw. geschliffen, mit SiO<sub>x</sub> bzw. a-C:H beschichtet (mit Droplets)

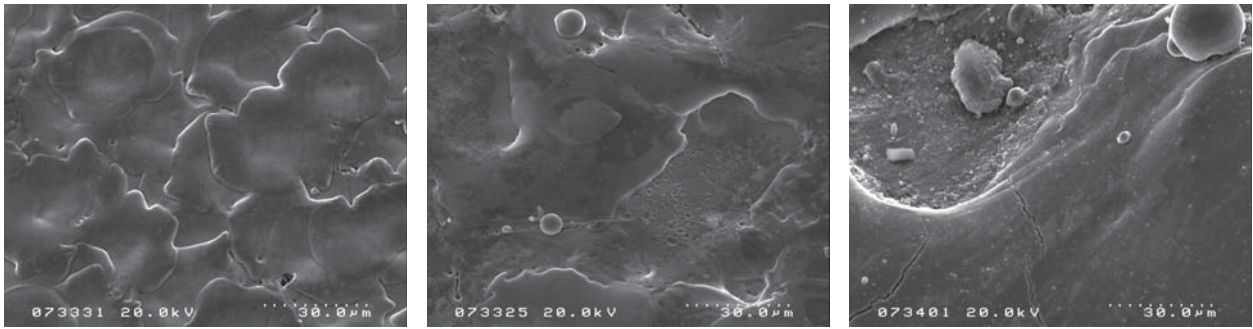


Abb. 3a-c: SEM – Stahl 1.4404 erodiert ( $R_a = 0,8 \mu\text{m}$ ;  $1,8 \mu\text{m}$ ;  $6,3 \mu\text{m}$ )

komplexen 3D-Geometrien im Bereich der Steriltechnik stark einschränkt, wenn nicht gar ausschließt. Das Erodieren kann sowohl als formgebendes Verfahren als auch als Oberflächenbearbeitungsverfahren, zumindest für Spezialanwendungen zum Einsatz kommen. In Abb. 3 sind Oberflächentopographien von elektroerodierten Oberflächen dargestellt. Über die Stromstärke und die Bearbeitungsdauer lassen sich definierte Werte der Mikro-Rauheit einstellen. Für zu große Stromstärken können dabei Verletzungen der Oberfläche und Bearbeitungsrückstände entstehen (Abb. 3c), die aber bei entsprechender Prozessoptimierung vermeidbar sind (Abb. 3a).

Generell ist zu beachten, dass bei allen mechanischen Verfahren Verletzungen der Passivschicht auftreten können, die unbedingt zu vermeiden sind bzw. durch eine nachfolgende Passivierung geheilt werden müssen, um die Korrosionsbeständigkeit nicht zu verschlechtern, was zum Beispiel auch durch eine Elektropolitur erzielt werden kann.

Bisher behandelt wurden ausschließlich natürliche und technische Topographien. Im Prinzip ist es möglich, mit Strukturierungstechniken (zum Beispiel lithographischen Verfahren) künstlich nahezu beliebige Oberflächentopographien zu erzeugen. Diese Verfahren sind derzeit allerdings nur für ausgewählte Materialien wie zum Beispiel Silizium verfügbar, die in der Steriltechnik keine Bedeutung haben. Dennoch soll Silizium mit seiner natürlichen Passivschicht aus  $\text{SiO}_2$  (typischerweise  $3 \text{ nm}$ ) im Weiteren als Modell-System dienen, um fotolithographisch Strukturen (Säulen, Löcher, Stege, Gräben) mit den Verfahren der Halbleitertechnologie herzustellen. Die einheitliche Strukturhöhe  $h$  liegt dabei bei  $1,6 \mu\text{m}$ , während die Strukturbreite  $b$  im Bereich von  $0,8 \mu\text{m}$ ,  $1,6 \mu\text{m}$ ,  $3,2 \mu\text{m}$  und  $6,4 \mu\text{m}$  variiert wird, was Aspektverhältnissen  $v = h/b$  zwischen  $0,5$  und  $4$  entspricht. In Abb. 4 sind solche Strukturen mittels Weißlichtinterferenzmikroskopie erfasst.

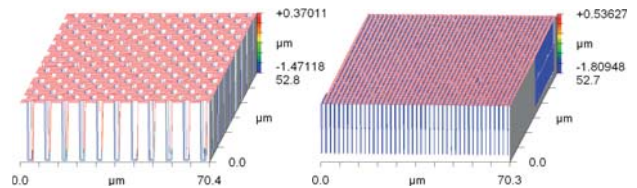


Abb. 4a, b: WLIM – Fotolithographisch erzeugte Strukturen (Löcher, Gräben) in Silizium

Mit den so erzeugten Strukturen kann die Wechselwirkung mit Modell-Partikeln studiert werden. An künstlich hergestellten Strukturen lässt sich nicht nur das Aspektverhältnis sondern auch die effektive Oberfläche  $A_{\text{eff}}$  auf einfache Weise verändern. Während die projizierte Oberfläche  $A_{\text{pro}}$  konstant bleibt, erhöhen die Mikro- und Nano-Rauheit oder Mikro- und Nano-Strukturen die effektive Oberfläche zum Teil deutlich. Im Falle einer Graben- oder Stegstruktur wie in Abb. 4b dargestellt, ergibt sich bei einem Aspektverhältnis von  $1$  eine Verdoppelung der effektiven Oberfläche. Bei idealen Oberflächen, näherungsweise für poliertes Silizium, gilt für die Mikro-Rauheit  $R_a = 0$ , dann wäre  $A_{\text{eff}} = A_{\text{pro}}$ . Im Prinzip ist es möglich, die effektive Oberfläche für Punktkontakte beliebig groß zu machen ( $A_{\text{eff}} < \infty$ ), wie das in Abb. 5 dargestellte Beispiel einer fraktalen Oberfläche zeigt.

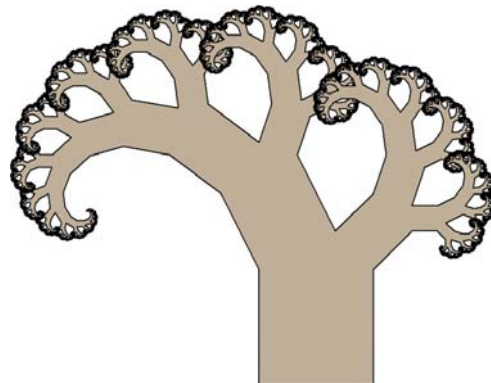


Abb. 5: Fraktale Struktur, Baum des Pythagoras [8]

In der Realität sind die mit der Oberfläche wechselwirkenden Partikel natürlich keine mathematischen Punkte, so dass die mögliche Kontaktfläche nicht unendlich groß werden kann. Festzuhalten bleibt, dass Rauheit und Strukturierung immer zu einer Vergrößerung der Oberfläche führen. Das erhöht die mögliche Kontaktfläche und den Reinigungsaufwand, kann aber auch, insbesondere bei Beschichtungen, durch zusätzliche mechanische Verankerungspunkte zum Abbau mechanischer Spannungen in Schichten bzw. zur Erhöhung deren Haftfestigkeit beitragen.

Bei Bauteilen ist neben dem Mikro- und Nano-Bereich auch der Übergang zum Makrobereich von Interesse, z. B. bei Passungen, zugelassenen Toleranzen, etc. Auch können, wie in Abb. 6 dargestellt, für das Bearbeitungsverfahren typische Merkmale erfasst werden. Wie unterschiedlich eben der Boden eines Grundlochs in Abhängigkeit vom Bearbeitungsverfahren ist, kann mittels Weißlichtinterferenzmikroskopie schnell erfasst und dreidimensional quantifiziert werden.

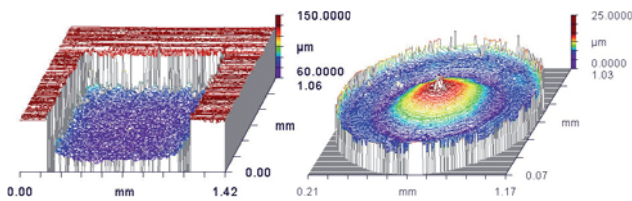


Abb. 6a, b: WLIM – erodiertes und gefrästes Grundloch

Für Dimensionen im oberen Mikro- bis in den Makrobereich hinein bietet sich das Verfahren der Streifenlichtprojektion (engl.: Fringe Projection, FP) zur Topographieerfassung an, wie in Abb. 7 am Beispiel einer

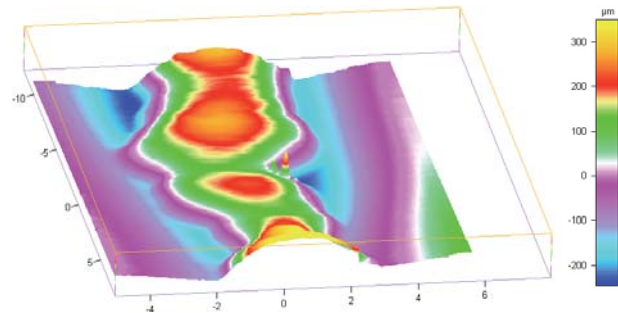


Abb. 7a: FP – Schweißnaht, 3D-quantifizierbar

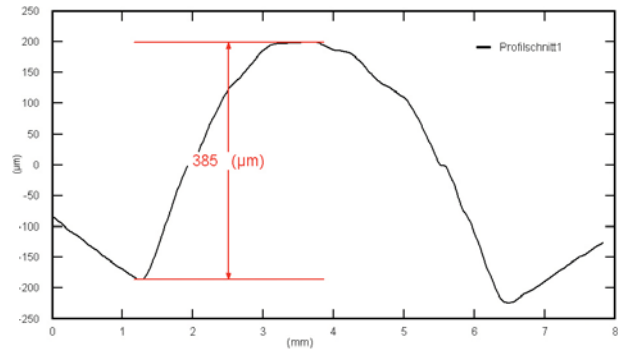


Abb. 7b: FP – Schweißnaht, 3D-quantifizierbar

Schweißnaht gezeigt. Aus dem ebenfalls in wenigen Sekunden erfassbaren 3D-Relief (Abb. 7a), lässt sich jedes beliebige 2D-Profil (Abb. 7b) generieren.

Die optischen Verfahren insgesamt haben den Vorteil, dass sie schnell und berührungslos arbeiten, allerdings hat hier wie bei der Atomkraftmikroskopie die Normung gerade erst begonnen [7]. Im Vergleich zwischen taktilem Tastschnitt und Weißlichtinterferenzmikroskopie sind die Werte der Mikro-Rauheit (Ra) bei 1000facher Vergrößerung vergleichbar. Das ist im Wesentlichen darin begründet, dass man bei 1000fa-

	Acetat-Folien 35, 80, 130 µm	Technovit 3040	PNL	F1, F5	T1
optische Eigenschaften	transparent	nicht transparent	nicht transparent	nicht transparent	nicht transparent
elektrische Eigenschaften	nicht leitend	nicht leitend	nicht leitend	nicht leitend	nicht leitend
vakuumbeständig	(ja)	ja	ja	ja	ja
Präparation	einfach	mühsam	einfach	einfach	einfach
Aushärtezeit	5 min	8 min	3 min	4 bzw. 18 min	4 min
Ablöseverhalten	leicht	erschwert	leicht	leicht	leicht
Artefakte	mittel	viel	wenig	wenig	wenig
Abbildung von Mikrostrukturen	gut	-	schlecht	schlecht	schlecht
Abbildung von Mesostrukturen	ausreichend	-	gut	gut	gut
Abbildung von Makrostrukturen	schlecht	-	ausreichend	gut	ausreichend

Tab. 1: Replika-Verfahren im Vergleich



cher Vergrößerung eine optische Auflösung von etwa  $0,5\ \mu\text{m}$  erreicht. Um mittels WLM eine Stufe als solche zu erkennen, werden mindestens je zwei Pixel auf dem oberen bzw. unteren Plateau benötigt, was in einer lateralen Wegauflösung von etwa  $2\ \mu\text{m}$  resultiert und etwa dem Verrundungsradius der genormten Tastspitze von  $2\ \mu\text{m}$  entspricht.

Neben den hier diskutierten Verfahren ist die Lichtmikroskopie als schnelles Inspektionsverfahren nach wie vor für den routinemäßigen Einsatz in der Qualitätskontrolle prädestiniert, allerdings mit Verzicht auf eine Quantifizierung in vertikaler Richtung.

Abschließend soll eine kurze Übersicht zu Replika-Verfahren gegeben werden (Tabelle 1), da die Verfahren zur Bestimmung der Mikro- und Nano-Topographie i.d.R. nicht geeignet sind, vor Ort am Bauteil zu messen.

In jedem Falle sind die Verfahren vorab zu validieren, zum Beispiel mittels Rauheits- oder Topographiestandards. Im Ergebnis gibt es kein universelles Replika-Verfahren. Von den untersuchten Methoden sind insbesondere Acetat-Folien geeignet, um Rauheiten im unteren Mikrobereich abzubilden, Silikonkautschuke eignen sich dagegen insbesondere für den Übergangsbereich zwischen Mikro- und Makro-Bereich. Für den Nano-Bereich gibt es bisher kein technisch hinreichend praktikables Replika-Verfahren.

### 3 Oberflächenenergie: Tropfen- vs. Plattenmethode

Während die Oberflächentopographie die geometrisch-dimensionellen Eigenschaften der Oberfläche vom Makro- über den Mikro- bis in den Nano-Bereich hinein beschreibt, beinhaltet die Bestimmung der Oberflächenenergie die makroskopische Erfassung des chemischen Zustandes der Oberfläche im nanoskopischen Bereich etwa der oberen 10 Atomlagen. Insofern wird in keinem Falle das Volumenmaterial, auch nicht die Randschicht, sondern primär die Passivschicht,

die natürliche Oxidschicht oder aber Belege aller Art (Luftfeuchte, Reinigungsrückstände bzw. Verunreinigungen) beschrieben bzw. erfasst. Über Messungen des Randwinkels wird letztlich die Benetzbarkeit einer Oberfläche bezüglich der betreffenden Flüssigkeit beschrieben. Führt man diese Messungen nacheinander an jeweils frisch konditionierten Oberflächen mit drei verschiedenen Flüssigkeiten durch, lässt sich daraus die Oberflächenenergie mit der Einheit  $\text{mN/m}$  berechnen. Die Oberflächenenergie setzt sich zusammen aus dispersem Anteil, der durch die van der Waals Wechselwirkung hervorgerufen wird, und dem polaren Anteil, der die Dipol Wechselwirkung der Moleküle widerspiegelt. Messtechnisch wird dies durch die Messung des Fortschreite- bzw. Rückzugswinkels eines auf der Oberfläche abgesetzten Tropfens (Tropfenmethode) oder aber durch das Eintauchen oder Herausziehen einer Platte aus der betreffenden Flüssigkeit (Wilhelmi-Plattenmethode, Meniskuswinkel) realisiert.

Die beiden Messverfahren sind in [9] vergleichend gegenübergestellt und haben jeweils spezifische messtechnische Vor- und Nachteile. Die Tropfenmethode ist insbesondere für stark wellige Oberflächen, zum Beispiel einige Emaillen, schwer handhabbar, da der Tropfen auf der Oberfläche wegläuft. Andererseits können auch strukturierte Proben, wie in Abb. 8 an einer geschliffenen Stahloberfläche gezeigt, problematisch sein, da sich der Randwinkel mit der Betrachtungsrichtung zur Schleifrichtung ändert.

Ansonsten ist die Tropfenmethode das Verfahren der Wahl, da auf Oberflächen auch ortsaufgelöst gemessen werden kann. Bei der Plattenmethode wird in der Regel nicht mit einer Randwinkelmessung des Meniskus gearbeitet, sondern eine Kraftmessung durchgeführt. Von den wirkenden Kräften Schwerkraft, Auftriebskraft und Wilhelmi-Kraft ist letztere zwar die mit Abstand kleinste aber messtechnisch problemlos zugänglich. Mit der Wilhelmi-Plattenmethode kann nicht ortsaufgelöst gemessen werden, da die gesamte Benetzungslinie zur Kraftmessung Beiträge liefert. Insofern sind wellige Oberflächen unkritisch, allerdings wird vorausgesetzt,

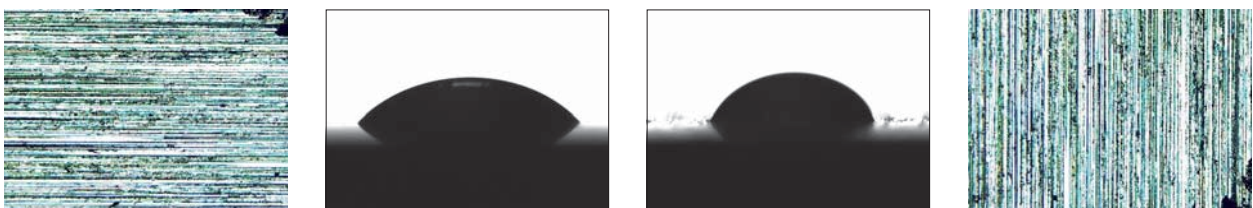


Abb. 8a-d: Tropfenmethode: Einfluss von Schleifriefen auf den Randwinkel ( $56^\circ$  vs.  $87^\circ$ )

dass die Probenvorder- und Rückseiten bezüglich der Oberflächenenergie identisch sind, was bei beschichteten Proben aber gerade nicht der Fall ist.

Generell haben alle Oberflächen die Tendenz, ihre Oberflächenenergie im Zeitverlauf zu erniedrigen. Dies ist insbesondere bei Metallen im Zuge der Bildung der natürlichen Oxidschicht der Fall. Das Material mit der geringsten Oberflächenenergie ist PTFE, die zwischen 17 und 18 mN/m liegt. Bei Stahl und Silizium wird, wie bei fast allen anderen metallischen oder halbleitenden Materialien, nicht das Material selbst, sondern seine Passivschicht bzw. natürliche Oxidschicht charakterisiert (Abb. 9).

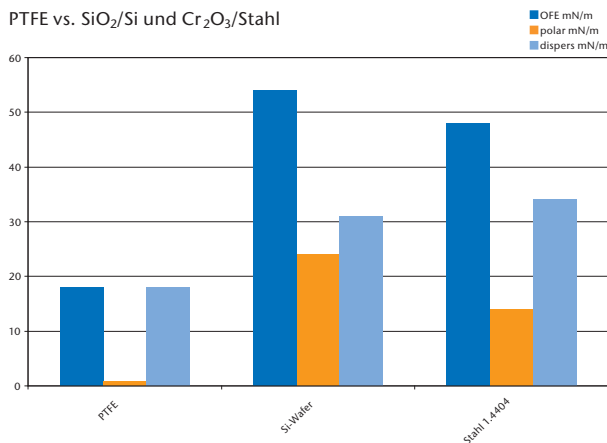


Abb. 9: Oberflächenenergie für PTFE, SiO<sub>2</sub>/Si und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Stahl

Das Minimum der Oberflächenenergie von PTFE ergibt sich insbesondere aus dem verschwindenden polaren Anteil, so dass mit dem polaren Wassermolekül keine Dipolwechselwirkung auftritt und kleinste Wassertropfen deshalb von PTFE abperlen. Durch Beschichtungen kann nun ggf. die Oberflächenenergie gezielt

#### Oberflächenenergie vs. Rauheit

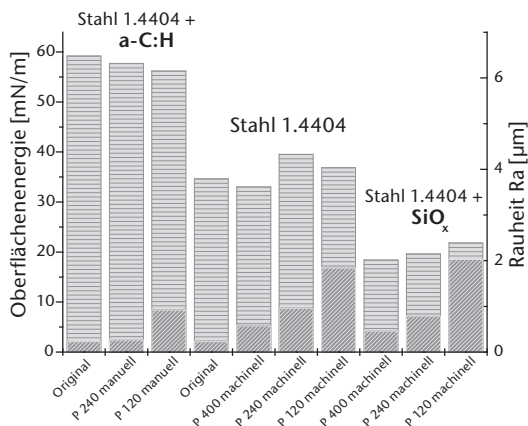


Abb. 10: Oberflächenenergie für PTFE, SiO<sub>2</sub>/Si und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Stahl

eingestellt werden, wie in Abb. 10 für a-C:H und SiO<sub>x</sub>-Schichten auf Stahl 1.4404 gezeigt wird.

Für a-C:H Schichten kann die Oberflächenenergie bis auf ca. 60 mN/m erhöht werden, während für spezielle SiO<sub>x</sub> Schichten analog eine Erniedrigung der Oberflächenenergie bis auf etwa 20 mN/m, also fast auf die Werte von PTFE, erreicht werden kann. Die Bearbeitungsart von Stahloberflächen beeinflusst dagegen die Oberflächenenergie kaum. Selbst stöchiometrisch mit Stahl vergleichbare Schichten auf Glas weisen eine vergleichbare Oberflächenenergie von ca. 45 mN/m auf (siehe Abb. 11).

#### Unbehandelt vs. Sand gestrahlt, geschliffen und als »Schicht«

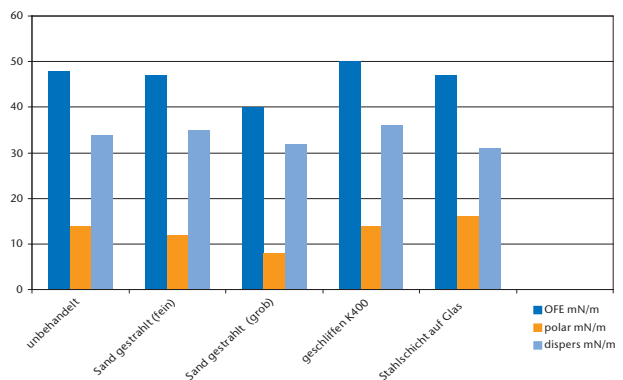


Abb. 11: Oberflächenenergie für Stahl (unbehandelt, Sand gestrahlt, geschliffen) und als »Stahlschicht« auf Glas

Generell ist eine niedrige Oberflächenenergie günstig für geringe Haftkräfte von Partikeln und eine damit einhergehend gute Reinigbarkeit der Oberfläche. Bei Stahl und Metallen ist dabei eine gut ausgeprägte und unverletzte Oxid- bzw. Passivschicht, wie sie zum Beispiel durch eine Elektropolitur erreicht werden kann, von zentraler Bedeutung, natürlich insbesondere auch für den Korrosionsschutz.

## 4 Modelloberflächen: Wechselwirkung mit Partikeln

Die Wechselwirkung von Oberflächen mit Partikeln ist in zweierlei Hinsicht ein höchst aktuelles Gebiet der Forschung. Zum einen ist es bei bestimmten, z. B. katalytischen oder pharmazeutischen, Anwendungen von großer Bedeutung, selektiv Partikel auf der Oberfläche anzudocken. Andererseits ist insbesondere bei Anwendungen in der Lebensmittel- und Pharmatechnik das Ablagern von Partikeln auf der Oberfläche von steril-

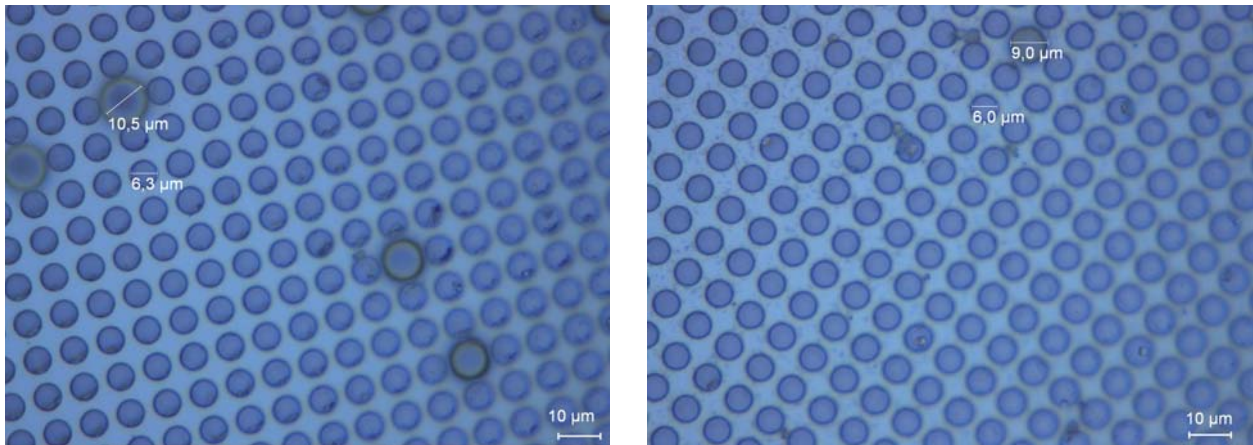


Abb. 13a, b: WLIM – 10 µm Partikel auf Ø 6,4 µm-Löchern und 1 µm Partikel in Ø 6,4 µm-Löchern

technischen Komponenten unerwünscht, weil die Gefahr der Biofilmbildung besteht. Die Gesamtproblematik wird in [11] näher diskutiert.

Sofern es sich um flüssige oder pastöse Lebensmittel handelt, ist Wasser als polares Molekül immer mit im Spiel. Unabhängig von den betrachteten Spezies, kann deshalb die Strategie bezüglich der Oberflächenenergie nur lauten, diese herabzusetzen, mittels oxydischer Passivschichten oder falls möglich, der Verwendung von PTFE als Werkstoff. Auf diese Weise kann der polare Anteil der Oberflächenenergie minimiert bzw. eliminiert werden.

Bezüglich der Oberflächentopographie gibt es bisher kein allgemein akzeptiertes Modell. Unter Verwendung von mikrostrukturiertem Silizium als Modelloberfläche und Polystyrol-Kugeln von 1, 5 und 10 µm Durchmesser als Modellpartikel konnten einige der Wechselwirkungsmechanismen erklärt werden.

Zunächst wird eine Oberfläche aus Silizium mit einem hinein geätzten Muster aus Löchern (Ø 6,4 µm) betrachtet. Die Modellpartikel von 1 und 10 µm Durchmesser wurden zunächst in wässriger Lösung auf der Oberfläche abgeschieden. Im Ergebnis einer großflächigen Oberflächeninspektion findet man die kleinen

1 µm großen Partikel ausschließlich in den 1,6 µm tiefen Löchern, während die 10 µm großen Partikel ausnahmslos auf den Löchern anzutreffen sind. Auf den Stegen zwischen den Löchern sind weder kleine noch große Partikel nachzuweisen (siehe Abb. 13).

Da die verwendeten Modellpartikel eine relativ geringe plastische Verformbarkeit aufweisen, minimieren sie ihre Energie, indem sie die Anzahl ihrer Kontaktpunkte maximieren. Mathematisch gesehen haben die großen Partikel eine kreisringförmige Kontaktlinie, die kleinen Partikel liegen mit zwei Kontaktpunkten im Boden der Struktur. In der Praxis wird es sich auf Grund der immer vorhandenen van der Waals Wechselwirkung sicher nicht um mathematische Linien- oder Punktkontakte handeln, sondern auf der Nano-Skala um flächenhaft ausgedehnte Kontaktzonen. Die Lage eines Partikels auf einem Steg wäre dagegen nur mit einer Kontaktzone verbunden und somit energetisch ungünstiger.

Für geätzte Graben- bzw. Stegstrukturen einer Strukturweite von 3,2 µm ist das Andockverhalten vollkommen analog. Auch hier befinden sich die 5 µm Partikel immer zwischen zwei Stegen, haben also mindestens zwei Kontaktzonen, wie in Abb. 14a und 14b ersichtlich. Eine Ausnahme bildet der in Abb. 14c dargestellte

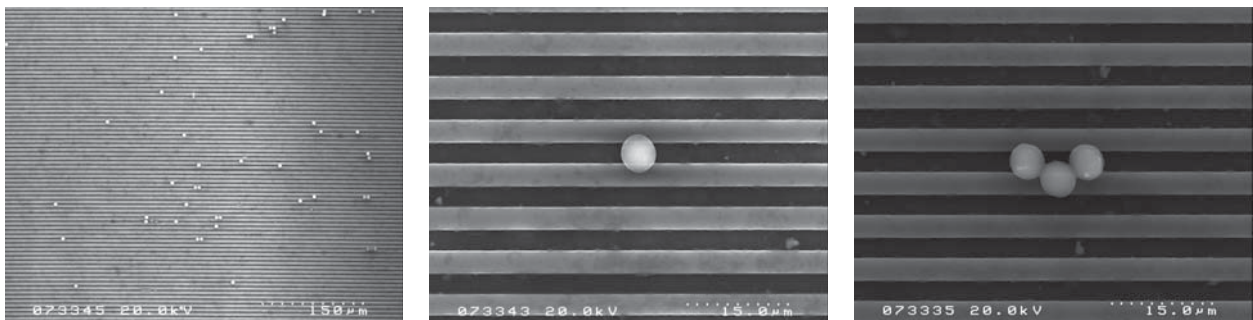


Abb. 14a-c: SEM – 5 µm Partikel zwischen 3,2 µm Gräben/Stegen



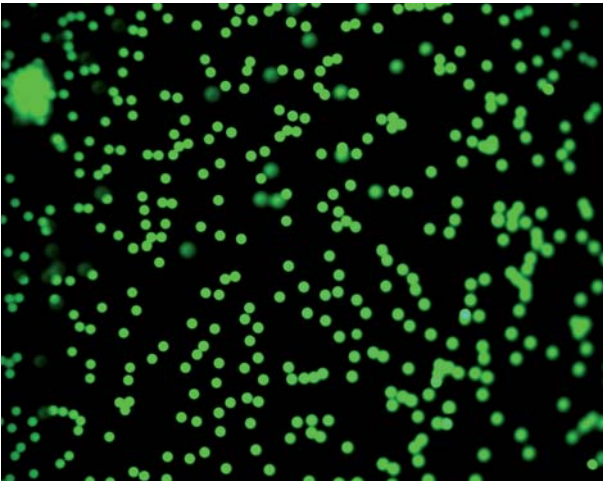


Abb. 15a, b: FM – 5  $\mu\text{m}$  Partikel auf Glas wie abgeschieden und 1  $\mu\text{m}$  Partikel nach Ultraschallreinigung auf Stahl geschliffen

Fall, dass sich ein Partikel auf einem Steg befindet, das aber nur deshalb, weil er mit zwei weiteren Partikeln, die zwischen den Stegen liegen in Kontakt steht, also insgesamt drei Kontaktzonen aufweist, was wiederum energetisch günstiger ist.

Abschließend soll die Ablagerung von fluoreszenzmarkierten Partikeln auf Glas und geschliffenen Stahlsubstraten verglichen werden. Auf der sehr glatten Glasoberfläche lässt sich unabhängig von der Partikelgröße mittels Fluoreszenzmikroskopie (FM) eine sehr homogene und isotrope Ablagerung der Partikel nachweisen (Abb. 15a). Was die Homogenität angeht, trifft dies auch noch auf geschliffene Stahloberflächen zu, wenn die Partikelgröße deutlich größer als die Rauheit ist. Schon hier ist aber eine gewisse Anisotropie festzustellen, die mit der Schleifrichtung korreliert. Am stärksten ist der Effekt, wenn die Partikelgröße im Bereich der Rauheit liegt. Hier gibt es offensichtlich für die jeweiligen Partikel passfähige Riefen, die als Andockplätze mit maximaler Kontaktfläche fungieren und die die Teilchen auch unter Einfluss einer Ultraschallreinigung nicht frei-geben, da die Kontaktfläche und damit die Haftkräfte sehr groß werden (siehe Abb. 15b).

Daraus und aus weiteren Untersuchungen ergibt sich ein empirisches Modell wie in Abb. 16 schematisch dargestellt. Dabei wird zunächst berücksichtigt, ob die Partikel hart oder weich sind, sich also einer Oberflächenanpassung eher wider-setzen oder dieser folgen. Danach wird die Frage gestellt, ob die Partikel bezüglich topographischer Oberflächenmerkmale eher klein oder groß sind. Daraus ergeben sich dann die vier Basisszenarien Andocken, Rollen, Füllen und Einebnen/Bedecken.

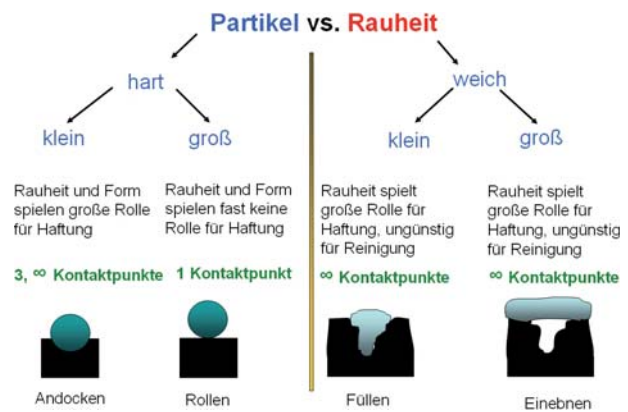


Abb. 16: Modellvorstellung zur Wechselwirkung von Partikeln mit Oberflächen

## 5 Schlussfolgerungen

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden im Wesentlichen im Rahmen dreier AiF/FEI Vorhaben im Bereich der Lebensmitteltechnik [1-3] erarbeitet. Die Arbeiten waren seitens der BAM auf die die Topographie und die Energie der Oberfläche fokussiert, da diese Größen die Oberfläche in grundlegender Weise geometrisch bzw. chemisch beschreiben.

Bei der topographischen Charakterisierung ist unbedingt die Skala zu berücksichtigen, auf die man sich bezieht. Eine Welligkeit kann makroskopisch, mikroskopisch oder nanoskopisch ausgeprägt sein. Bei der Rauheit ist zwischen Mikro-Rauheit bestimmt mittels Tastschnittverfahren [4] genormt nach [5, 6] und der Nano-Rauheit zu unterscheiden. Dabei hat die Normung [7] für die modernen Rastersondenverfahren gerade erst begonnen. Die effektive Oberfläche eines Bauteils kann infolge von Rauheiten, fraktaler [8] oder

anderer künstlicher Mikrostrukturen deutlich größer sein als die projizierte Oberfläche. Dies begünstigt in der Regel das Anhaftverhalten von Partikeln und ist auch ungünstig für die Reinigbarkeit [9] und das Korrosionsverhalten der Oberfläche. Was die Oberflächenenergie [10] angeht, bewirken Oxid- bzw. Passivschichten eine deutliche Reduzierung der Oberflächenenergie insbesondere des polaren Anteils. Mit der Elektropolitur von Stahloberflächen werden sowohl die Aspekte der Reinigung/Entfettung der Oberfläche, der Einebnung der Oberfläche insbesondere das »Weichzeichnen« von scharfen Kanten, das Verstärken/ Ausheilen der Passivschicht und die Erniedrigung der Oberflächenenergie gleichzeitig bedient, was für den Korrosionsschutz in Summe von nicht zu unterschätzender Wirkung ist.

Bei der Wechselwirkung von Partikeln mit Oberflächen wurde ein neues Konzept mit den vier Basiszenarien des Andockens, des Rollens, des Füllens und des Einebnens/Bedeckens vorgestellt, das durch erste experimentelle Ergebnisse mit Modelloberflächen und -partikeln belegt werden konnte. Insbesondere wurde die ursprüngliche Zielstellung eines steriltechnischen Rauheitskennwertes fallen gelassen und in Abhängigkeit von der Plastizität der Partikel zum Modell des »Partikel-Größen-Form« Effekts übergegangen.

Wichtige Schlagworte und Normen im Bereich der Oberflächentechnik mit den Bezügen zu Topographie, Energie und Partikeln wurden in einem Oberflächen-Thesaurus zusammengestellt, der als CD über den Webshop der BAM [11] beziehbar ist.

## Danksagung

Die Autoren möchten sich bei den Projektpartnern an der TU München (Prof. Dr. Sommer und Mitarbeiter, MAK), der Universität Erlangen (Prof. Dr. Peukert und Mitarbeiter, LFG) für die teilweise fast ein Jahrzehnt bestehende vertrauensvolle, lehrreiche und spannende Zusammenarbeit recht herzlich bedanken. Gleiches gilt für die Förderung durch die AiF/FEI und die Unterstützung durch den VDMA, insbesondere durch Herrn Dr. W. Kohler.

Unvergessen bleibt der Mitinitiator der Projekte, Prof. Dr. R. Schmidt von der FH Jena, Mitherausgeber und Autor der VDMA-Broschüre »Materialoberflächen in der Reinraum- und Steriltechnik« [9, 10], der uns in der Mitte des zweiten Vorhabens am 6. März 2004 plötzlich und unerwartet für immer verlassen hat.

## Literatur

- [1] AiF-FV 12636 N, Teil BAM, U. Beck, G. Reiners, N. Gamer.
- [2] AiF-FV 13586 N, Teil BAM, U. Beck, N. Gamer.
- [3] AiF ZUTECH 210 ZN, Teil BAM, U. Beck, T. Wegwerth.
- [4] DIN EN ISO 3274 (1998): Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren, Nenneigenschaften von Tastschnittgeräten (ISO 3274: 1996; Ausgabe: 01.04.1998).
- [5] DIN EN ISO 4287 (1997): Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren; Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4287:1997; Ausgabe: 01.10.1998).
- [6] DIN EN ISO 4288 (1998): Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren; Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit (ISO 4288:1996; Ausgabe: 01.04.1998).
- [7] VDI/VDE/GMA FA 3.41 und 3.42: VDI/VDI Richtlinien 2655 (WLIM) und 2656 (AFM).
- [8] [www.repray.de/Küstenlänge.html](http://www.repray.de/Küstenlänge.html)
- [9] Beck, U., Reiners, G. (2005) in: Materialoberflächen in der Reinraum- und Steriltechnik, hg. von W. Kohler und R. Schmidt, 79-97, VDMA-Verlag, 79-97.
- [10] Schmidt, R. (2005) in: Materialoberflächen in der Reinraum- und Steriltechnik, hg. von W. Kohler und R. Schmidt, 79-97, VDMA-Verlag, 35-64.
- [11] Beck, U. et al.: Oberflächen-Thesaurus, BAM 2006, [www.webshop.bam.de/](http://www.webshop.bam.de/).

## Autor

### Uwe Beck

Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM)  
 Fachbereich 6.7 »Oberflächenmodifizierung und -messtechnik«  
 Unter den Eichen 27  
 12205 Berlin  
 T +49 30 8104-1739  
[uwe.beck@bam.de](mailto:uwe.beck@bam.de)

# Lack und Haftung: Praxisnahe Prüfungsmöglichkeiten

Ute Holzhausen, Susanne Bender

## 1 Einführung

Die Haftung einer Beschichtung auf dem Untergrund ist eine unabdingbare Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit der Schicht

Großteil der Schadensfälle ist auf Haftungsmängel zurückzuführen

Wichtige Einzelfaktoren für die Haftung sind:  
 - Oberflächentopographie des Untergrundes  
 - Wechselwirkungskräfte an der Grenzfläche Untergrund / Beschichtung

**Haftung, Haftfestigkeit**

## 4 Haftfestigkeit

**Haftfestigkeit auf einem Substrat**

Technologische Bedingungen bei der Herstellung des Verbundes Untergrund/BSS  
 Temperatur, relative Feuchte

## 2 Adhäsion

**Wechselwirkungskräfte in Grenzschichten**

Molekulare				Chemische
Nebervalenzbindungskräfte			H <sub>2</sub> -Brückenbindung	Hauptvalenzbindungskräfte
Permanente Dipole	Induzierte Dipole	Dispersionskräfte		Kovalent Ionisch
4,0 – 5,0 A	3,0 – 3,5 A	3,5 – 4,5 A	3-5 A	1 – 2 A
WW polarer Gruppen		Nicht stoffspezifisch	zwischen pol. Gruppen mit H-Atom, ROH	Phosphatschicht auf Me, in mineralischen Stoffen

## 5 Definition der Haftfestigkeit

Es gibt keine Prüfmethode, die direkt und ausschließlich die Messung der Haftkraft ermöglicht.

Im deutschsprachigen Raum Haftfestigkeit ≙ mechanische Festigkeit ≙ meßbare Verbundfestigkeit  $\sigma_v$

$$\sigma_v \left[ \frac{N}{mm^2} \right] = \frac{F_a}{A_g} = \frac{\text{äußere Kraft}}{\text{geometrische Oberfläche}}$$

## 3 Adhäsion

Reichweite der Anziehungskräfte zwischen Untergrund und Beschichtung liegt im atomaren Bereich

Anforderungen an die Untergrundoberfläche

Völlige Sauberkeit festhaftende Schichten? ↔ Vollständige Benetzung durch den Beschichtungsstoff, Eindringen in Poren und Kapillaren (Viskosität)  
 Faustregel: Oberflächenspannung BSS muß kleiner sein als die Untergrundes

## 6 Haftfestigkeit – Bestimmungsmethoden

**Haftungsprüfungen**

- direkte**
  - Abreißversuch DIN EN ISO 4624
  - Twistometer
- indirekte**
  - Wärmefluss
  - Ultraschall
  - Schallemission
- Gebrauchswertprüfung**
  - Gitterschnitt DIN EN ISO 2409
  - Kratz- und Radierprobe
  - Schäl- und Peelingtest
  - Kugelstrahlprüfung (Multischlagprüfung)

## 7 Abreißversuch DIN EN ISO 4624 – Stirnabzugsmethode



### Gerätetechnische Voraussetzung:

- Zugprüfmaschine mit definierter Kraftanzeige (Fmax 10kN)
- Zugspannung muss senkrecht zur Ebene des beschichteten Untergrundes einwirken
- Zugspannung muss mit gleichmäßiger Geschwindigkeit gesteigert werden (max. 1 MPa/s)
- Bruch muss innerhalb von 90s erfolgen
- Abriss von aufgeklebten Metallstempeln,  $d_{\text{Stempel}}=20\text{ mm}$  ( $d_{\text{Stempel}}=7-10\text{ mm}$  auch zulässig)
- Aushärtung des Klebstoffes besonders wichtig, Bedingungen beachten
- Prüfanordnung:
  1. mit zwei Prüfstempeln zum Prüfen auf starren und/oder verformbaren Untergründen
  2. mit einem Prüfstempel nur für starre Untergründe

## 11 Beispiel für Mischbruch

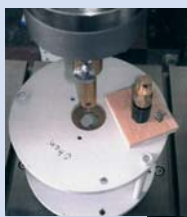


Weißer 2K-EP-BS, LM auf ST13/HMDSO-Plasmapolymer  
 ↳ 60% Kleberbruch zwischen BS und Klebstoff;

20% Kohäsionsbruch in der weißen BS

20% Adhäsionsbruch zwischen HMDSO-Plasmapolymer // BS

## 8 Abreißversuch DIN EN ISO 4624



- Unmittelbar vor dem Zugversuch überstehenden Kleber und die Beschichtung mit Schneidvorrichtung entlang dem Prüfstempel bis zum Substrat durchtrennen
- Abreißversuch in mindestens 6-facher Wiederholung durchführen



- Abreißfestigkeit  $\sigma$  berechnen [MPa, N/mm<sup>2</sup>],

$$F = \text{Abzugskraft [N]},$$

$$A = \text{Stempelfläche [mm}^2\text{]}$$

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

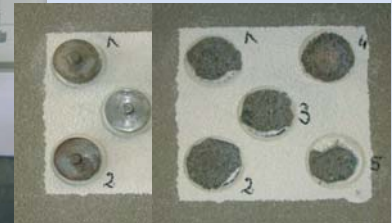
- Bruchbild beurteilen

## 12 Hydraulischer Abreißversuch – Dolly Test

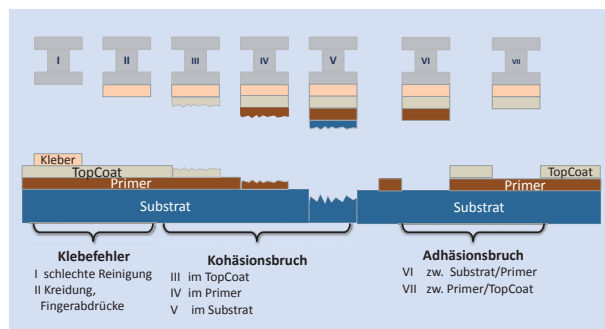


Messung der Haftung auf mineralischen Untergründen;  $d_{\text{Stempel}}=50\text{ mm}$

Verwendung eines sich selbst ausrichtenden Dolly's → damit wird eine einheitliche Verteilung der Zugkraft über die gesamte Testfläche garantiert



## 9 Abreißversuch – Brucherscheinungen schematisch dargestellt



## 13 Gitterschnittprüfung DIN EN ISO 2409



Beurteilung der Haftung von Ein- und Mehrschichtsystemen

Ausführung von bis auf den Untergrund durchgehenden Schnitten im rechten Winkel zueinander, so dass ein Gitter entsteht.

Die Prüfung kann als Ja/Nein-Test durchgeführt werden.

## 10 Abreißversuch – Auswertung – Beispiele

### Beurteilung des Bruchbildes:

- ↳ Kohäsionsbruch?, Flächenanteil?, Lage des Bruches im zu prüfenden System?
- ↳ Adhäsionsbruch?, Flächenanteil?, Lage des Bruches im zu prüfenden System?



98% Kleberbruch zwischen BS und Klebstoff;  
 2% Adhäsionsbruch zwischen Substrat und BS



95% Kleberbruch zwischen BS und Klebstoff;  
 5% Kohäsionsbruch in BS

## 14 Gitterschnittprüfung



### Handhabung

- mit dem entsprechenden Mehrschneidmesser einen Gitterschnitt bis zum Untergrund ausführen
- mit einer Handbürste in diagonaler Richtung je 5 mal hin und her bürsten
- Für harte Substrate und Holz zusätzlich durchsichtiges Klebeband (Breite mind. 50 mm) anwenden
- Klebkraft zwischen 6N/25mm und 10N/25 mm
- die bearbeitete Stelle mit einer Handlupe mit zwei- oder dreifacher Vergrößerung beurteilen



### 15 Gitterschnittprüfung



- DIN EN ISO 2409 fordert 6 rechtwinklig zueinander angeordnete Schnitte, ASTM D 3002 11 Schnitte
- Schnittabstände müssen auf Untergrund und Schichtdicke abgestimmt sein

Schichtdicke [µm]	Schneidenabstand [mm]
DIN EN ISO 2409	
0 - 60	1 mm für harte Substrate
0 - 60	2 mm für weiche Substrate
61 - 120	2 mm für alle Substrate
121 - 250	3 mm für alle Substrate
ASTM D 3002, D3359	
bis 50 µm	1 mm
50 - 125	2 mm

### 19 Ablätterungen – Verschraubungsversuch

**Durchführung:**

- Alter der Beschichtungsaufbauten: 21 Tage
- Anbringen von Schraubverbindungen, Ø 18 mm
- Anziehdrehmoment beim Verschrauben: 100 mN und 200 mN
- 3 Tage Konditionierung
- Lösen der Schraubverbindung
- Visuelle Beurteilung



### 16 Gitterschnittprüfung X-Cut



X-Cut für Prüfungen nach ASTM D3359 Methode A mit Schichtdicke größer 125 µm  
Einstufung nach ASTM D 3359 Methode A

KW 5A	Kein Ablättern oder Ablösung
KW 4A	Eine Spur Ablösung oder Ablättern entlang der Einschnitte oder am Schnittpunkt
KW 3A	Ausgezackte Ablösung entlang der Einschnitte bis zu 1,6 mm auf beiden Seiten
KW 2A	Ausgezackte Ablösung entlang der meisten Einschnitte bis zu 3,2 mm auf beiden Seiten
KW 1A	Fast vollständige Ablösung der X-Fläche unter dem Klebeband
KW 0A	Ablösung über die X-Fläche hinaus



### 20 Ablätterungen – Verschraubungsversuch

	Beschichtungssystem 1, LM 2K-EP//2K-EP//2K-PUR	Beschichtungssystem 2, LM 2K-EP//2K-EP//2K-PUR
100 mN Anziehdrehmoment	Keine Veränderung beim Anziehen der SV Geringe Abplatzungen nach dem Lösen der SV erkennbar	
200 mN Anziehdrehmoment	<b>Aufwölbung beim Anziehen der am Rand der Unterlegscheibe</b>	
	<b>Starke Abplatzungen am Rand der Unterlegscheibe mit Bruch im Primer</b>	

### 17 Gitterschnittprüfung – Fehlerquellen

- Zu geringer Ritzabstand**
  - gegenseitige Beeinflussung der Ritzspuren bis hin zum Abplatzen bei spröden Beschichtungen
- Nichtbeachtung der erforderlichen Alterung**
  - Lösemittelreste im Untergrund
  - Unterschiedliche **Regeneration** nach Feuchtebelastungen
  - Tg-Schwankungen und Wassereinlagerungen in Grenzschicht
- „Wackelige“ Schneidwerkzeuge**
  - Verkanten, Abheben der angrenzenden Schicht
- Stumpfe verschlissene Schneidwerkzeuge**
  - Breites „Wegschieben“ der Beschichtung
- Zu tiefes Einschneiden**
  - Metallwulst drückt Film hoch
- Zu geringe Ritztiefe**
  - Harmlosere, geringere Enthaftung
- „Ziehen“ oder „Schieben“?**
  - Unterschiedliche Ritzbilder

### 21 Ablätterungen – Verschraubungsversuch

	Beschichtungssystem 1, LM 2K-EP//2K-EP//2K-PUR	Beschichtungssystem 2, LM 2K-EP//2K-EP//2K-PUR
100 mN Anziehdrehmoment	Keine Veränderung beim Anziehen der SV Geringe Abplatzungen nach dem Lösen der SV erkennbar	Keine Veränderung beim Anziehen der SV Nach dem Lösen Abdruck in der BS
200 mN Anziehdrehmoment	Aufwölbung beim Anziehen der SV am Rand der Unterlegscheibe Starke Abplatzungen am Rand der Unterlegscheibe mit Bruch im Primer	<b>Keine Veränderung beim Anziehen der SV</b> Nach dem Lösen Abdruck in der BS

### 18 Ablätterungen – Ursachenklärung

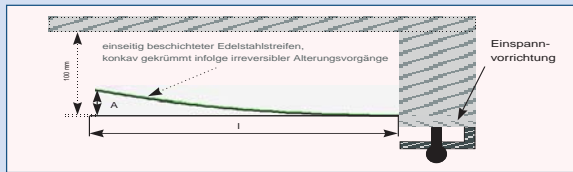
**Ausgangssituation:**  
In der Praxis treten an Bauteilen, die aus einem dreischichtigen 2K-EP- (Primer und Füller) // 2K-PUR- (TopCoat) Beschichtungssystem aufgebaut sind, ungewöhnlich häufig Montageschäden auf.  
↳ Ablösung nach Bruch im Primer

**Prüfungen zur Ursachenklärung (Auswahl, Durchführung in Kooperation):**  
Stempelabreißversuch (DIN EN ISO 4624), Sandwichverfahren  
Verschraubungsversuche  
Eigenspannungsbestimmung

### 22 Ablätterungen – Eigenspannungen $\sigma_i$

- Hauptursache für  $\sigma_i$  bei Nasslacken = Volumenänderung während der Trocknung/Härtung
- $\sigma_i$  = mechanische (Zug bzw. Druck)Spannungen, die durch Kriechen und Relaxationen nicht ausgeglichen werden, mit folgenden Ursachen:  
Filmbildungsschwind, Alterungsschwind, Quellungs- und Trocknungsvorgänge, Temperaturänderungen.
- Eigenspannungen sind verbunden mit Verformungen (z. B. konkave oder konvexe Krümmungen, Wölbungen)
- Wenn diese Deformation behindert ist, können Risse auftreten

## 23 Eigenspannungen



$$\text{Innere Eigenspannung } \sigma_i \text{ [N/mm}^2\text{]} = \frac{A \times E \times d^3}{3 \times \delta \times l^2 \times (d + \delta) \times (1 - \nu)}$$

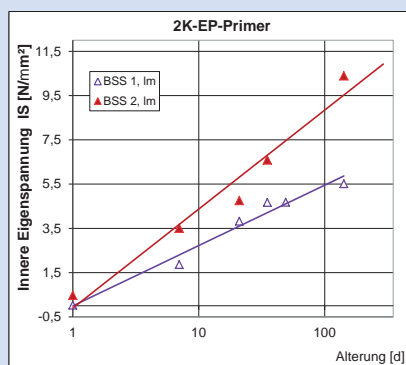
A = Auslenkung [mm],  
 E = Elastizitätsmodul des Substrates [195 000 N/mm<sup>2</sup>],  
 d = Dicke des Substrates [0,3 mm],  
 l = Länge des beschichteten Substrates [257 mm],  
 delta = Dicke der Beschichtung [mm]  
 nu = Poissonzahl des Federstahles [0,3]

## Autorinnen

**Dr. Ute Holzhausen**  
 Institut für Lacke und Farben e. V.  
 T +49 391 6090-238  
 ute.holzhausen@lackinstitut.de

**Dr.-Ing. Susanne Bender**  
 Institut für Lacke und Farben e. V.  
 T +49 391 6090-239  
 susanne.bender@lackinstitut.de

## 24 Ablätterungen – Eigenspannungen



## 25 Ablätterungen – Eigenspannungen $\sigma_i$

Beim Abreißfest nach DIN EN 4624 wird die Spannung  $\sigma$ , die zur Ablösung einer Beschichtung vom Untergrund notwendig ist, bestimmt.

Zusammenhang zwischen Kohäsionsfestigkeit (Verbundfestigkeit) und Eigenspannungen

Das Reißen einer Beschichtung setzt ein, wenn die inneren Spannungen (Eigenspannungen) die Größe der Verbundfestigkeit erreichen.

Ein mechanischer Bruch an einem Verbund aus Beschichtung und Substrat entsteht, wenn die belastenden Spannungen (Eigenspannungen und zusätzliche äußere Spannungen, wie z. B. das Anziehen einer Schraubverbindung mit 200Nm) die Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeit (Verbundfestigkeit) übersteigen.

Altert eine Beschichtung, können die Adhäsions- und Kohäsionsfestigkeiten abnehmen und/oder die inneren, in der Beschichtung erzeugten Spannungen (Eigenspannungen) zunehmen.



# Funktionalisierte Nanodiamanten als Nanoagenten für den Korrosionsschutz

Inga Hannstein, Jan Michael, Jörg Opitz, Victoria Lapina, Jürgen Schreiber

## Zusammenfassung

Ultradisperse Nanodiamanten können durch chemische, mechanische oder biologische Aktivierung als Nanoagenten in Material- und Lebenswissenschaften eingesetzt werden. Diese Veröffentlichung zeigt das Potenzial solcher Nanodiamanten am Beispiel ausgewählter Anwendungen im Korrosionsschutz. Nanodiamanten können zur Oberflächenveredlung genutzt werden, um Korrosionswiderstände zu erhöhen, Adhäsionseigenschaften zu verbessern oder ein Oberflächenmonitoring der Korrosion basierend auf ihren optischen Eigenschaften zu ermöglichen.

## Abstract

Ultradisperse nanodiamonds can be implemented as nanoagents in materials and life sciences by chemical, mechanical, or biological activation. In this paper we show the potential of nanodiamonds for specific applications in the fields of corrosion resistance. We demonstrate that nanodiamonds can be used to refine surfaces in order to improve corrosion resistance, to increase adhesion properties, or to establish an on-line surface analysis technique, e.g. for corrosion monitoring, based on their optical properties.

## 1 Einleitung

Funktionalisierte Nanodiamanten besitzen ein großes Anwendungspotenzial, das von der Werkstoffwissenschaft bis hinein in die Lebenswissenschaften reicht. Für die Entwicklung zerstörungsfreier Prüfverfahren unter Nutzung von Nanodiamanten ist deren intrinsische Fluoreszenz die Grundlage.

Die Ursachen der Fluoreszenz der Nanodiamanten werden in der Fachliteratur intensiv diskutiert. Im Bereich von 600 – 700 nm werden Störstellen im Gitter für die Fluoreszenz verantwortlich gemacht, v. a. Stickstofffehlstellen, sog. NV-Zentren (nitrogen vacancy). Die Fluoreszenz bei ca. 500 nm, wie sie bei den von uns verwendeten Detonationsnanodiamanten auftritt, hat ihren Ursprung in Quantengrößeneffekten und anderen Oberflächeneffekten, die auf dem Übergang von  $sp^3$ - zu  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffstrukturen an der Oberfläche beruhen (Fu 2007: 727; Yu 2005: 17604; Zhao 2004: 914).

Eine der großen Herausforderungen der Werkstoffwissenschaft ist der Korrosionsschutz und die Zustandsüberwachung metallischer Oberflächen in der Luftfahrtindustrie. Derzeit erfolgt der Korrosionsschutz der verwendeten Aluminiumlegierungen immer noch

durch Passivierung mit chromathaltigen Elektrolyten. Die verwendeten Chrom-VI-Verbindungen sind jedoch hochgradig gesundheitsschädlich (u. a. auch kanzerogen) und umweltgefährdend. Eine befriedigende Alternative konnte bis jetzt nicht gefunden werden. Zudem ist eine einfache und dennoch verlässliche Zustandsüberwachung des aktuellen Oberflächenzustandes mit Hilfe eines zerstörungsfreien Prüfverfahrens sehr wünschenswert.

Chemisch aktivierte Nanodiamantteilchen (»CANDiT«) scheinen sowohl für den Korrosionsschutz als auch für die Zustandsüberwachung aufgrund ihrer chemischen, geometrischen und optischen Eigenschaften sehr gut geeignet.

In diesem Beitrag wurde CANDiT auf seine Eignung zum Korrosionsschutz und zur Zustandsüberwachung hin untersucht. Dabei wurde die Aluminiumlegierung AA2024 verwendet, die im Flugzeugbau sehr häufig verwendet wird.

CANDiT bindet chemisch an die  $Al_2O_3$ -Schicht, die bei einer Anodisierung, wie zuvor beschrieben (Hannstein et al. 2009: 72390), gebildet wurde. Dadurch wird eine Passivierung der Oberfläche erreicht und der Kor-

rosionsschutz wird zusätzlich durch die Blockade von Poren (durch Diffusion von CANDiT) erhöht. Die Fluoreszenz der Nanodiamanten ist dabei abhängig von ihrer chemischen Umgebung. Die Abscheidung der Nanodiamanten erfolgt elektrophoretisch aus einer zuvor erzeugten stabilen Nanodiamantsuspension.

## 2 Experimentelle Durchführung

### 2.1 Herstellung und Analyse von Nanodiamant suspensionen

Für die Herstellung von Nanodiamantsuspensionen wurde ein Pulver von UDD (ultrafein dispergierte Diamanten) mit einem Primärkristallit-Durchmesser von 4 nm gewählt, die aus einer Detonationssynthese mit anschließender Reinigung und chemischer Aktivierung stammen, die zu einer negativen Oberflächenladung führt (basierend auf Carboxylatgruppen). Nach Osawa et al. 2007:1201 wurde eine Wasser-UDD-Mischung mechanisch vermahlen und damit dispergiert (siehe auch Rudolph 2008).

Die optischen Eigenschaften der Dispersionen und der mit Nanodiamanten behandelten Proben wurden fluoresszenzspektrometrisch mit einem LIMES Fluoreszenzspektrometer untersucht. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen wurden mit einem Axio Observer (Zeiss) durchgeführt (mit VT-Infinity II Einheit (Visi-ron) und folgenden drei Filtern: DAPI: EX D350/50, EM ET460/50, BS T400lp; GFP: EX ET470/40, EM ET525/50, BS T495lpxr; Texas Red: EX ET560/40, EM ET630/75, BS T585lp).

### 2.2 Herstellung von Nanodiamantsuspensionen für den Korrosionsschutz

Für die Untersuchungen zum Korrosionsschutz und zur Zustandsüberwachung wurde die Aluminiumlegierung AA2024 verwendet. Die Proben wurden nach der Reinigung in einer Weinsäure-Schwefelsäure-Mischung (TSA) anodisiert. Danach wurden die CANDiT elektrophoretisch bei einer Spannung von 3 V über 10 min abgeschieden (Gegenelektrode aus Pt).

Die elektrochemischen Eigenschaften der Proben wurden mit linearer Polarisation in einer Standardzelle mit Pt-Gegenelektrode und Kalomel-Bezugselektrode durchgeführt (in N<sub>2</sub>-gesättigter 0.1 M KNO<sub>3</sub> bei 25°C). Die Leerlaufspannung wurde bei ihrer Wiedereinstellung über 5 min beobachtet.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Fluoreszenzanalyse der CANDiT Dispersionen

Die hier untersuchten CANDiT zeigen ein breites Fluoreszenzspektrum von blau bis zu rot in Abhängigkeit der Anregungswellenlänge.

Bei einer Anregungswellenlänge von 410 nm wurde das Emissionsmaximum bei 450 nm erreicht. Im Unterschied zu gängigen organischen Fluorophoren (z. B. Fluorescein) zeigen die Nanodiamanten keinen Bleicheffekt über den Untersuchungszeitraum von 10 min (Sorge 2008), was einen großen Vorteil gegenüber gängigen Fluoreszenzmarkern darstellt.

### 3.2 Korrosionsschutz und Zustandsüberwachung auf AA2024

Für den erfolgreichen Einsatz der CANDiT erwiesen sich folgende Parameter als wichtig: Der pH-Wert der Suspensionen darf pH 6,5 nicht unterschreiten, da es sonst zu einer Agglomeration der Nanodiamanten kommt. Um die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht zu schützen, sollte der pH nicht über 7 liegen, so dass CANDiT-Suspensionen mit den pH-Werten von 6,5, 6,75 und 7 mit einer Konzentration von 0,1 % (m/v) Nanodiamanten am geeignetsten sind. Bei pH = 7 wurde der beste Korrosionsschutz erreicht.

Neben den antikorrosiven Effekten führte die Beschichtung mit CANDiT zu einer deutlichen Verstärkung der Haftvermittlung des Lacks auf der anodisierten Aluminiumlegierung AA2024 um mehr als das Doppelte.

Weitere Versuche zeigten, dass die in die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht eingebauten Nanodiamanten spektrale Verschiebungen der Fluoreszenz zeigen, wenn mechanische Spannungen auf die Bauteile wirken.

## 4 Schlussfolgerung

Nanodiamanten haben ein großes Potenzial, die Korrosion an Flugzeugbauteilen aus der Aluminiumlegierung AA2024 deutlich zu verringern, die Haftung des Lacks zu vergrößern und eine fluoresszenzbasierte Zustandsüberwachung zu ermöglichen, wenn sie elektrophoretisch in Oxidschichten, die in TSA-Elektrolyten erzeugt wurden, eingebracht werden. Dazu kommt eine deutliche Verbesserung des Gesundheits- und Umweltschutzes, wenn mittels dieser Methode die bislang verwendeten Cr-VI-Verbindungen ersetzt werden können.

## Danksagung

Unser Dank für die Finanzierung des Projektes gilt dem BMWi (Fördernr. 20W0701C). Die Autoren danken zudem folgenden Projektpartnern für ihre Diskussionsbereitschaft und experimentelle Unterstützung: A.-K. Adler, A. Pohl und M. Rudolph.

## Autor

**Dr. rer. nat. Jan Michael**  
 Fraunhofer-Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren  
 Maria-Reiche-Straße 2  
 01109 Dresden  
 T +49 351 88815-549  
 Jan.Michael@izfp-d.fraunhofer.de

## Literatur

- Fu, C.-C. et al. (2007): Characterization and Application of Single Fluorescent Nanodiamonds as Cellular Biomarkers, *Proc. Natl. Acad. Sci (USA)* 104, 727-732.
- Hannstein, I. (2009): Chemically Activated Nanodiamonds for Aluminium Alloy Corrosion Protection and Monitoring, *Proc. SPIE*, 72930.
- Ozawa, M. et al. (2007): Preparation and Behavior of Brownish, Clear Nanodiamond Colloids, *Advanced Materials* 19, 1201-1206.
- Rudolph, M. (2008): Wässrige Suspensionen von Detonations-Nanodiamant – Untersuchungen zur mechanischen Dispergierung in einer Planetenmühle und mit Ultraschall zur Herstellung eines stabilen Dispersionskolloids, Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
- Sorge, M. (2008): Biologische Transfektion von Nanodiamanten in Zellen und optische Charakterisierung mittels Epifluoreszenz- bzw. konfokalem Laserrastermikroskop, Bachelorarbeit, Hochschule Anhalt (FH).
- Yu, S.-J. et al. (2005): Bright Fluorescent Nanodiamonds: No Photobleaching and Low Cytotoxicity, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 17604–17605.
- Zhao, F.-L. et al. (2004): Bright Fluorescent Nanodiamonds: Ultrafast Optical Emission of Nanodiamond Induced by Laser Excitation, *Appl. Phys. Lett.* 85, 914-916.



## Workshop

### »Hochleistungs- und Verschleißschutzschichten: Materialien und Prozesse« Donnerstag, 27. Oktober 2011, an der TH Wildau [FH]

Technische Anlagen sind im Betrieb oft extremen mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt. Dies stellt höchste Anforderungen an die verwendeten Materialien und deren Oberflächen, zu deren Schutz heute in großem Umfang beschichtungstechnologische Verfahren eingesetzt werden. Die Bedeutung neuer Materialien und Oberflächentechniken spiegelt sich auch in vielfältiger Forschungs- und Entwicklung auf diesem Gebiet wider.

Dieser Workshop mit dem Schwerpunkt »Hochleistungs- und Verschleißschutzschichten: Materialien und Prozesse« soll Gelegenheit bieten, innovative Ansätze und Lösungen dieses Themenkreises in verschiedenen technologischen Bereichen, wie dem Automobilbau, der Luft- und Raumfahrt, dem Anlagen- und Maschinenbau sowie der Elektrotechnik und Elektronik vorzustellen und zu diskutieren. Der Workshop ist Teil einer Veranstaltungsreihe, die im Rahmen des Innovationsforums »Schützen und Veredeln von Oberflächen« durchgeführt wird.

#### Das Innovationsforum

Die Aufgabe des Innovationsforums besteht darin, regionale Kernkompetenzen in der Beschichtungstechnologie zu bündeln, innovative Potenziale zu erkennen und strategische Maßnahmen zur Umsetzung innovativer Entwicklungen in Produkte und Verfahren zu initiieren. Themenbereiche (Materialien, Verfahren, Diagnostik) mit hohem Innovationspotenzial und großen Marktchancen sollen identifiziert und die Herausbildung eines interdisziplinären, nachhaltig funktionierenden Interessenverbands aus regionalen und überregionalen Unternehmen sowie Hochschulen und Forschungseinrichtungen unterstützt werden. Mehrere Workshops zu verschiedenen Themen auf dem Gebiet der Beschichtungstechnologie, welche in den nächsten Monaten stattfinden, dienen diesem Ziel. Auf Basis der Workshopergebnisse wird die TH Wildau im Februar 2012 eine zweitägige Fachtagung veranstalten.

#### PROGRAMM

- |       |  |
|-------|--|
| 13:00 | Registrierung  |
| 13:20 | <b>Begrüßung</b><br>Prof. Dr. rer. nat. habil. Sigurd Schrader<br>TH Wildau [FH]   |
| 13:30 | <b>Entwicklung einer Korrosionsschutzschicht (Korrosion Typ I) für hochbelastete Turbinenkomponenten</b><br>Dipl.-Ing. Wagdi Garkas<br>BTU Cottbus, Lehrstuhl Metallkunde und Werkstofftechnik |
| 14:00 | <b>Oberflächenbeschichtung in Maintenance und Repair</b><br>Dipl.-Ing. Tobias Krauss<br>Krauss GmbH  |
| 14:30 | Kaffeepause und<br>Besichtigung der Posterausstellung  |
| 15:00 | <b>Filter-Arc-Schichten – hochfest und reibarm</b><br>Dr. Peter Siemroth<br>Arc Precision GmbH   |
| 15:30 | <b>Oberflächenschutz von Kesselrohren</b><br>Prof. Dr.-Ing. Udo Hellwig<br>La Mont-Kessel GmbH & Co. KG  |
| 16:00 | <b>Plasmanitrieren – Anwendungen in der Automobilindustrie und in der Luftfahrt</b><br>Dr.-Ing. Uwe Huchel<br>Eltro GmbH   |
| ab    |  |
| 16:30 | Get together und<br>Besichtigung der Posterausstellung   |

## Workshop

### »Funktionsschichten: Materialien und Prozesse«

Montag, 5. Dezember 2011, an der TH Wildau [FH]

Funktionsschichten, die eine gezielte Beeinflussung der mechanischen, optischen, elektrischen und chemischen Eigenschaften von Oberflächen erlauben, spielen heutzutage eine wichtige Rolle in fast allen Hochtechnologiebereichen einschließlich der Medizin- und Biotechnologie. Eine Reihe unterschiedlichster Verfahren zur Erzeugung und Charakterisierung dieser Schichten sind derzeit im Einsatz. Die Entwicklung neuer Materialien, Technologien und Analyseverfahren stellen heute wichtige Forschungsgebiete mit außerordentlich hohem Innovationspotenzial dar.

Dieser Workshop mit dem Schwerpunkt »Funktionsschichten: Materialien und Prozesse« soll Gelegenheit bieten, innovative Ansätze und Lösungen dieses Themenkreises in verschiedenen Bereichen, wie optische Technologien, Elektronik, Optoelektronik, Medizin- und Biotechnologie vorzustellen und zu diskutieren.

Der Workshop ist Teil einer Veranstaltungsreihe, die im Rahmen des Innovationsforums »Schützen und Veredeln von Oberflächen« durchgeführt wird. Ausrichter des Workshops ist die TH Wildau, die sich in Forschung und Lehre seit Jahren mit den Grundlagen und der Weiterentwicklung von Beschichtungstechnologien und Diagnoseverfahren beschäftigt.

## PROGRAMM

- |       |  |       |  |
|-------|--|-------|--|
| 10:00 | Registrierung  | 11:00 | <b>Analytik von Polymeroberflächen und dünnen Schichten am Fraunhofer IAP</b><br>Dr. Andreas Holländer<br>Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP), Potsdam-Golm  |
| 10:15 | <b>Begrüßung</b><br>Prof. Dr. László Ungvári<br>Präsident der TH Wildau [FH]   | 11:30 | <b>Maßgeschneiderte Polymere als Funktionsschichten für die Mikro- und Biosensorik</b><br>Dr. Thomas Köpnick<br>IDM Institut für Dünnschichttechnologie und Mikrosensorik e. V., Teltow  |
| 10:25 | <b>Innovationsforum »Schützen und Veredeln von Oberflächen«</b><br>Prof. Dr. rer. nat. habil. Sigurd Schrader<br>TH Wildau [FH]  | 12:00 | Mittagspause   |
| 10:30 | <b>Photostrukturierung optischer Funktionsschichten – Materialien und Processing für anisotrope, diffraktiv-optische und emissive Funktionselemente</b><br>Dr. Joachim Stumpe<br>Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP), Potsdam-Golm | 13:00 | <b>Beschichtung optischer Komponenten</b><br>Dr. Rainer Schuhmann<br>Berliner Glas KGaA Herbert Kubatz GmbH & Co., Berlin  |
|       |  | 13:30 | <b>Die Emanzipation der Oberfläche vom Material</b><br>Gerd Ohlhauser<br>Surface Book, Darmstadt   |
|       |  | 14:00 | <b>Antimikrobielle Peptide als funktionale Moleküle für die Oberflächenbeschichtung</b><br>Dipl.-Ing. Karsten Rapsch<br>Fraunhofer-Institut für Biomedizinische Technik (IBMT), Institutsteil Potsdam-Golm   |
|       |  | 14:30 | Kaffeepause/Besichtigung der Posterausstellung   |
|       |  | 15:00 | <b>Antimikrobiell wirksame Kupferwerkstoffe für Multikontaktflächen</b><br>Dr. Volker Bräutigam<br>Diehl Metall Stiftung & Co. KG, Röthenbach a. d. Pegnitz  |
|       |  | 15:30 | <b>Pegelsonden in aggressivem Medium, zum Beispiel Meerwasser – erste Erfahrungen</b><br>Jörg-Uwe Bach<br>Prignitz Mikrosystemtechnik GmbH, Wittenberge  |
|       |  | 16:00 | <b>Optische Charakterisierung und Optimierung nanostrukturierter Oberflächen am Beispiel von Solarzellen und der Halbleitertechnologie</b><br>Dr.-Ing. Joachim Bauer, IHP GmbH<br>IHP GmbH – Innovations for High Performance Microelectronics/Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik, Frankfurt (Oder) |
|       |  | 16:30 | <b>Funktionsschichten in kristallinen Solarmodulen</b><br>Dr. Lothar Bauch<br>Conergy SolarModule GmbH & Co. KG, Frankfurt (Oder)  |
|       |  | ab    |  |
|       |  | 17:00 | Get together/Besichtigung Posterausstellung  |



## BMBF-Innovationsforum »Schützen und Veredeln von Oberflächen« am 28. und 29. Februar 2012 an der TH Wildau [FH]

Die zweitägige Fachtagung zum Thema »Schützen und Veredeln von Oberflächen« bildet den Abschluss des BMBF-Innovationsforums, einer Innovationsinitiative »Unternehmen Region« des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF). Sie findet im Rahmen der Wildauer Wissenschaftswoche (27.02. – 02.03.2012) statt.

Im Mittelpunkt stehen die Präsentation von wissenschaftlichem und technischem Know-how auf dem Gebiet der modernen Beschichtungstechnologien sowie der Erfahrungsaustausch zwischen Fachleuten aus Industrie, Forschungseinrichtungen und Hochschulen der Region Berlin-Brandenburg und der gesamten Bundesrepublik in Form von Vorträgen, Posterpräsentationen und Diskussionsbeiträgen. Die Veranstaltung bietet Gelegenheit, sich über Hochleistungs- und Verschleißschutzschichten, Funktionsschichten und fortgeschrittene Schichtdiagnostik zu informieren. Sie bietet darüber hinaus die Möglichkeit, innovative Projektideen, Problemlösungen und Kooperationen im Kreise von Fachleuten aus Wirtschaft und Wissenschaft zu diskutieren.

Die Veranstaltung richtet sich an Interessenten aus den Bereichen Automotive-Technologien, Luft- und Raumfahrt, Medizin- und Biotechnologie, Solartechnik, Laser- und Consumer-Optik sowie Sensorik.

## PROGRAMM

### Dienstag, 28.02.2012

- |       |  |
|-------|--|
| 09:30 | Registrierung der Teilnehmer   |
| 10:00 | <b>Begrüßung</b><br>Prof. Dr. László Ungvári<br>Präsident der TH Wildau [FH]<br><br>Dipl.-Ing. Manfred Hempe<br>Projektträger im Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V., Regionale Innovationsinitiativen – Neue Länder (OE30 - REG-IN)<br><br>Prof. Dr. rer. nat. habil. Sigurd Schrader<br>TH Wildau [FH] |
|       | <b>Hochleistungs- und Verschleißschutzschichten</b>  |
| 10:45 | Keynote<br><b>Studie Intelligente Oberflächen – Innovationen aus Wissenschaft und Wirtschaft in Berlin-Brandenburg</b><br>Dipl.-Ing. Ines Junge<br>TSB Technologiestiftung Berlin  |
| 11:15 | <b>Funktionale Beschichtungen durch »Thermisches Spritzen«</b><br>Dr.-Ing. Klaus Nassenstein<br>GTV Verschleißschutz GmbH, Luckenbach  |
| 11:40 | <b>Wechselwirkungen zwischen PVD-Schichtsystemen und Spanmaterialien</b><br>Dr. Immo Garrn<br>Gühring oHG, Sigmaringen-Laiz  |
| 12:05 | Mittagessen<br>Besuch der Ausstellung  |
| 13:05 | Keynote<br><b>Erosionsschutzschichten für die Luftfahrt</b><br>Oliver Rohr<br>EADS Deutschland GmbH, Innovation Works, Dept. IW-MS – Metallic Technologies and Surface Engineering, Ottobrunn  |
| 13:35 | <b>Nanocontainer für selbstheilende Antikorrosionsbeschichtungen</b><br>Dr. Matthias Schenderlein<br>Department of Interfaces, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, Potsdam  |

- 14:00 **Beschichtungs-Lizenzstrategie der Flugtriebwerkhersteller – Stand heute und aktuelle Entwicklungen**  
Christian Bergner  
MTU Maintenance Berlin-Brandenburg GmbH,  
Ludwigsfelde
- 14:25 **Gesprächsrunde**  
um das Gehörte zu reflektieren, Projektideen zu diskutieren, Projektansätze zu formulieren und Kooperationsabsichten zu definieren
- 15:25 Kaffeepause  
und Besichtigung der Ausstellung
- 16:00 Laborrundgänge  
■ Plasmatechniklabor  
■ Laserlabor  
■ Prototyping Medizintechnik  
■ Werkstoffprüftechnik II  
■ Metallographielabor
- ab  
17:00 Get Together, Abendprogramm,  
Besuch der Ausstellung

## Mittwoch, 29.02.2012

- 10:00 **Begrüßung**  
Prof. Dr. rer. nat. habil. Sigurd Schrader  
TH Wildau [FH]
- Funktionsschichten**
- 10:15 Keynote  
**Plasmabeschichtungsverfahren – eine Übersicht**  
Dr. Uwe Beck  
Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin
- 10:45 **PECVD-Anlagen und Technologien für die statische und dynamische Beschichtung**  
Dr. Frank Stahr  
FAP GmbH Dresden, Dresden
- 11:10 **Atomic Layer Deposition (ALD) von dünnen funktionellen Schichten**  
Dr. Hassan Gargouri  
Sentech Instruments GmbH, Berlin
- 11:35 Mittagessen  
Besuch der Ausstellung
- 12:35 Keynote  
**Polymere Funktionsschichten für Optik und Life Science**  
Dr. Joachim Stumpe  
Fraunhofer-Institut für Angewandte Polymerforschung (IAP), Potsdam-Golm
- 13:05 **Metallographische Probenpräparation von Schicht- und Verbundmaterialien**  
Patrick Voos  
Buehler GmbH, Düsseldorf
- 13:30 **Helamb Verfahren – Neues Verfahren zum Schutz von Oberflächen**  
Gerrit Herbst  
acolma GmbH, Berlin
- 13:55 **Gesprächsrunde**  
um das Gehörte zu reflektieren, Projektideen zu diskutieren, Projektansätze zu formulieren und Kooperationsabsichten zu definieren
- Diagnostik von Schichten**
- 14:55 Keynote  
**Charakterisierung idealer, realer und modifizierter Stahloberflächen**  
Dr. Uwe Beck  
Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin
- 15:25 **Lack und Haftung: Praxisnahe Prüfmöglichkeiten**  
Dr. Ute Holzhausen  
Institut für Lacke und Farben e.V., Magdeburg
- 15:50 Kaffeepause  
und Besichtigung der Ausstellung
- 16:20 **Funktionalisierte Nanodiamanten als Nanoagenten für den Korrosionsschutz**  
Dr. rer. nat. Jan Michael  
Fraunhofer-Institut für Zerstörungsfreie Prüfverfahren, Dresden
- 16:45 **Gesprächsrunde**  
um das Gehörte zu reflektieren, Projektideen zu diskutieren, Projektansätze zu formulieren und Kooperationsabsichten zu definieren
- 17:45 Get Together, Besuch der Ausstellung





TH Wildau [FH]  
Bahnhofstraße  
15745 Wildau

[www.th-wildau.de/innovationsforum](http://www.th-wildau.de/innovationsforum)