

VERBUNDWERKSTOFFE 2

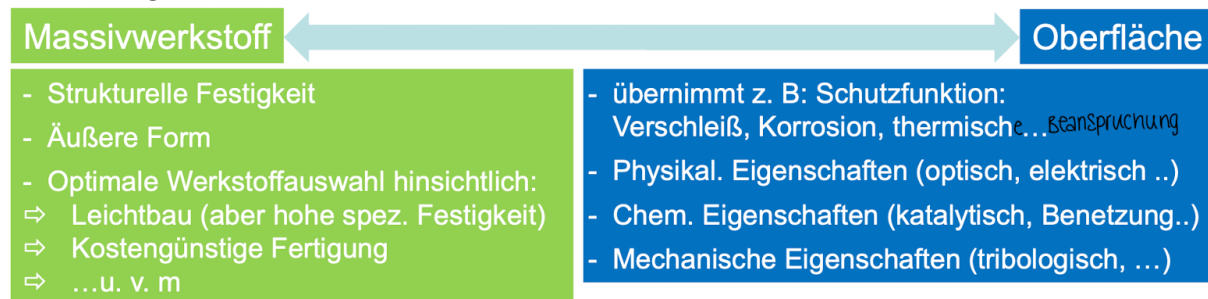
verbundwerkstoffe 2

Grundlagen

Oberflächentechnik = umfasst jede kontrollierte Veränderung von Oberflächen zu funktionalen Zwecken

- **Materialabtragung**: Reinigung, Vorbehandlung, Schleifen, Polieren, Aktivierung
 - **Materialabscheidung**: Beschichten
 - **Gefüge- und/oder Materialumwandlung**: Ändern von Stoffeigenschaften: Verdichten, Aufhärtung, Eindiffundieren von Fremdstoffen
 - **Strukturieren von Oberflächen** (gezielte Verändern der Oberflächengeometrie)
-
- die Oberfläche eines Produktes wechselwirkt mit der Umwelt
 - die Oberfläche bestimmt das äußere Erscheinungsbild
 - die Oberfläche übernimmt in den meisten Fällen andere Funktionen wie der Massivwerkstoff

→ Trennung der Funktion von Massivwerkstoff und Oberfläche



Allgemeine Zielsetzung

- Korrosionsschutz, Verschleißschutz
- wärmeisolierende Schichten
- Härtesteigerung, Kratz- und Schlagfestigkeit
- dekorative Oberflächen
- Reparaturbeschichtungen, Haftvermittlerschichten
- Steuerung von Benetzung und Adhäsion an der Oberfläche (Sperrschicht)
- Oberflächen mit besonderen elektrischen oder anderen komplexen physikalischen Eigenschaften
- Oberflächen mit besonderen optischen Eigenschaften
- Biofunktionale Oberflächen für die moderne Medizintechnik
- modifizierte Oberflächen zur Festigkeits- und Zuverlässigkeitssteigerung

Funktion von Schichten

- reine Schutzfunktion für die Bauteiloberfläche → Bauteil übernimmt Funktion (Verschleißschuttschicht, Korrosionsschutzschicht, ...)
- Schicht und Massivwerkstoff übernehmen gleichermaßen Funktionen (Zylinderauffläche Motor, Druckwalze mit Beschichtung, ...)
- Schicht übernimmt **eigentliche Funktion** & komplette Wertschöpfung → Bauteil ist nur noch mechanischer Träger der Schicht (Spiegel, Photovoltaik, katalytische Schicht, ...)

Durch den Einsatz von Schichten werden Bauteile:

- in ihrer Lebensdauer verlängert
 - in ihrem Einsatzspektrum erweitert
 - in ihrer Funktion effizienter
 - kostengünstiger
- es ergeben sich **technische & wirtschaftliche Vorteile**

- Gesamtumsatz der Beschichtungsindustrie zwischen 2004 und 2014 von 4,4 auf 7,1 Milliarden Euro

Anwendungsbeispiele:

- Schutz vor Verschleiß (Turbinenlaufrad): Reibung und Verschleiß erzeugen jedes Jahr einen volkswirtschaftlichen Schaden von 5-8% der BIP
- Schutz vor Korrosion: Korrosion vernichtet etwa 4% des BSP eines westlichen Industriestaates

Abtragende und umwandelnde Verfahren

Materialabtragende Verfahren

Zweck:

- Reinigung von Oberflächen (haftungsfördernd)
- Entfernung defekter Schichten von Oberflächen (Entschichten)
- Aktivierung der Oberfläche als Vorbereitung zur Beschichtung durch Oberflächenvergrößerung (haftungsfördernd)
- Herstellen einer definierten Oberflächentopografie (z.B. mit Hinterschneidungen)
- (Erzeugung komplexer Oberflächengeometrien: Strukturierung)

Überblick: Wichtige Verfahren (Auswahl)			
<u>Mechanisch</u>	<u>Chemisch</u>	<u>Elektrochemisch</u>	<u>Ionenstrahl- und Plasmaverfahren</u>
• Schleifen • Läppen • Polieren • Bürsten • Strahlen • Drehen • Gravieren • Prägen	• Ätzen (z. B. Halbleitertechnik Entfernen metallischer Oberflächen) • Beizen (starke Säuren und Laugen Lösen von Oxidschichten) • Reinigen (org. Lösungsmittel) • Waschen (Tenside)	• Elektropolieren <u>Thermisch</u> • Entgraten	• Plasmaätzen • Sputtern • Ionenätzen <u>Laserverfahren</u> • Gravieren • Strukturieren

Reinigen und Aktivieren von Oberflächen

- definierte Reinigungsprozeduren sind wichtig, um vor einer Beschichtung eine Oberfläche mit definiertem physikalischem & chemischem Zustand zu schaffen
- Verunreinigungen an der Oberfläche können die Haftung stark beeinträchtigen:
- Oxide, Öle, Fette, Staub, Späne, Wasser, Waschmittelmrückstände

Abrasiv Wirkung:

- Entfernung leicht anhaftender (Staub-) Partikel
- Entfernung von festhaftenden Oxid- und Reaktionsschichten
- Entfernung defekter Schichten (Entschichten)
- sehr viele unterschiedliche Strahlmedien mit unterschiedlich starker abrasiver Wirkung
- Vergrößerung der (Austausch-) Oberfläche durch Aufrauung
- wird vor Beschichtungsprozessen zur Haftverbesserung eingesetzt
- Einbringen von Druckspannungen in die Randzone: meistens vorteilhaft, manchmal nicht erwünscht: bei dünnwandigen Bauteilen kann es zur Verformung kommen

Geläufige Strahlmittel: Nusschalen, Glasperlen, Edelmetall, Keramikperlen, Stahlkies, Siliziumkarbid
Edelmetall (α -Aluminiumoxid): hohe Materialhärte, Spröde, Scharfkantig, Inert, keine Kontaktkorrosion bei Metallen, kostengünstig

→ geeignet zum Entfernen von harten Schichten und Oberflächenaktivierung vor dem Beschichten

- Haftverbesserung durch Feindrehen oder mechanisches Aufrauen

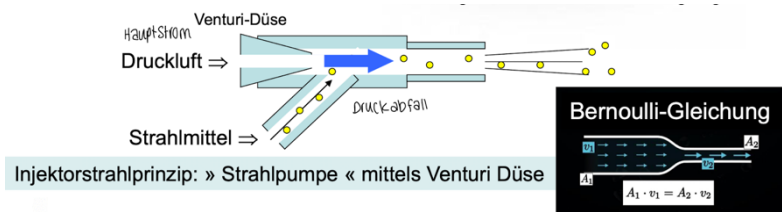
Strahltechnik zur Oberflächenvorbehandlung

- Injektorstrahlen, Druckstrahlen, Nassstrahlen

Zunehmende abrasive Wirkung durch höheren Strahldruck

→ Injektorstrahltechnik

- die Pistole ist von innen mit Keramik beschichtet
- in einer industriellen Strahlanlage wird die Abluft mit einem Zyklon aufgesaugt, wobei leichte Partikel in der Mitte bleiben und die schweren sich am Rand ablagern → diese werden rausgefiltert



Spanende Verfahren

- spanabhebend → mit bestimmter Schneide (Genauigkeit $\approx 1/10$ mm)
→ mit unbestimmter Schneide → gebundenes Korn ($\approx 1/100$ mm)
→ loses Korn ($\approx 1/1000$ mm)

Einstellen der Maßhaltigkeit eines Bauteils

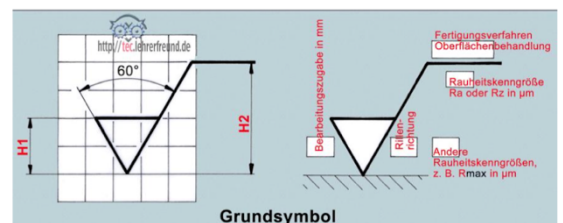
- Fertigung von Bauteilen innerhalb realistischer Grenzen
- Definition der (maximal) zulässigen Toleranz

Form- und Lagetoleranzen

- Abweichungen von der Idealgeometrie
- Rundheit, Ebenheit, Geradheit, Zylindrizität, Parallelität, Rechtwinkligkeit, Konzentrizität, Koaxialität, Rundlauf, ...

Einstellen der Oberflächengüte

- Definition von Oberflächenrauigkeiten durch Rauheitswerte
- Rz, Ra, Rmax ... angegeben in $[\mu\text{m}]$
- dutzende Kennwerte z.B. in der Automobilindustrie
- unter anderem sehr wichtig für Gleit- und Wälzkontakte
- umfangreiches Nachschlagewerk
- verändert die absoluten Bauteilmaße nur minimal



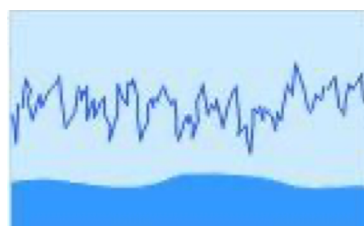
Oberflächengüten in Konstruktionszeichnungen

Elektropolieren

- elektrochemisches Abtragen ohne formgebende Elektrode
- Umkehrung des galvanischen Prozesses
- Werkstück ist als Anode (+) geschaltet der elektrochemischen Zelle
- Reduktion von Unebenheiten auf Metalloberflächen, d.h. an Unebenheiten der Oberfläche löst sich das Metall aufgrund von Spannungsspitzen bevorzugt auf
- als Elektrolyte werden im allgemeinen Gemische starker mineralischer Säuren verwendet → Zusammensetzung der Säure muss auf Werkstoff abgestimmt werden
- Materialabtrag bis in den Bereich des ungestörten Gefüges hinein
- durch das Elektropolieren können Oberflächenrauigkeiten von $< 0,4 \mu\text{m}$ erzielt werden
- Vermeidung von Keimbesiedelung durch extrem glatte Oberfläche
- Elektropolieren kann für die meisten Metalle eingesetzt werden (Cu, Al, Ti, Stahl, Edelstahl, ...)



vor dem
Polieren



nach dem
Polieren

Werkstücke	Anforderungen an die Oberfläche	Auswirkungen des Elektropolierens
Lager und Transportbehälter Für Flüssigkeiten: Kessel, Hochbehälter, und Tanks für Milch, Wein und Bier, Pharmazeutika, Fotoemulsionen, Flüssiggas	Korrosionsbeständigkeit Reinheit Geringe Siedeverluste Reinigungsverhalten: rückstandsloses Spülen, kein Festsetzen von Rückständen beim Lagern	Abtragen gestörter und korrosionsfördernder Oberflächenrandzonen und Verunreinigungen Abtrag geschmacksbeeinflussenden oder chemisch störender Fremdstoffe von der Oberfläche Glättung der Oberfläche und Vermindern des Haftvermögens von Fremdstoffen durch Abbau der Mikrorauheiten
Tanks, Trichter, etc für Pulverförmige und feste Stoffe (Nahrungsmittel, Chemikalien)	Glätte Reinigungsverhalten	Glättung im Mikrobereich verhindert Anhaften der Pulverpartikel s. o.
Reaktoren	Vermeidung der störenden Wandreaktion bei der Polymerisation von PVC Reinigungsverhalten	Abbau von Fremdstoffen und Glättung im Mikrobereich s. o.
Mischbehälter, Farbwannen	Leichtes und sicheres Reinigen bei Farbwechsel Glätten und Entgraten der Oberfläche, um Verletzungen des Stoffes zu verhindern	Abbau von Poren, Mikrorissen, Überlappungen, Flitter Abbau von Graten, vorstehenden Partikeln, scharfen Kanten
Hochvakuumbehälter	Kurze Evakuierungszeiten	Abbau von gasabsorbierenden Oberflächenschichten und Schaffung von geschlossenen Oberflächen
Behälter aus Kerntechnischen Anlagen	Geringe Neigung zu radioaktiver Verseuchung Dekontaminierung radioaktiv	Verminderung der Radioaktivierung durch Verkleinerung der effektiven Oberfläche Abbau der radioaktiven Randzonen

Umwandelnde Verfahren

Zweck:

- Verbesserung der Härte und Korrosionsbeständigkeit (randnah)
- chemische und/oder physikalische Modifikation der Oberfläche
- Härtesteigerung durch randschichtnahe Gefügeumwandlung (Diffusionsvorgänge innerhalb des Werkstoffes)
- Härtesteigerung durch Eindiffundieren von Fremdatomen (Verspannen des Festkörpergitters durch Besetzen von Zwischengitterplätzen)

Mechanisch

- Verdichten durch Kugelstrahlen
- Rollieren

Thermisch / Chemisch

- Gefügeumwandlung
- Eindiffundieren von Fremdatomen:
 - Nichtmetalle: z. B. N, C, O, B, Si ...
 - Metalle: z. B. Cr, Al, V

Elektrochemisch

- Anodische Oxidation (Eloxieren von Al)

Ionenstrahl- und Plasmaverfahren

- Plasmahärten
- Ionenimplantation

Oxidieren
Carbonisieren
Nitrieren

Thermochemisches Wirkprinzip

- Einsatzhärten
- Nitrieren
- Carbonitrieren
- Nitrocarburieren
- Borieren, Chromieren
- Aluminieren, Silizieren, Vanadieren

Mechanisches Wirkprinzip

- Kugelstrahlen
- Wasserstrahlen
- Glatwalzen
- Hämmern

Verfahren zur Randschicht-härtung

Thermomechanisches Wirkprinzip

- Reibhärten (Schleifhärten)
- Randschicht-härten durch Spanen

Thermisches Wirkprinzip

- Flammhärten
- Induktionshärten
- Laserstrahlhärten
- Elektronenstrahlhärten
- Randschichtumschmelzen
- Randschichtumschmelzlegieren
- Schalenhärten nach Durchwärmung

Randschichthärten von Bauteilen über Wärmebehandlungsverfahren

= ein Werkstück ganz oder teilweise Zeit-Temperatur-Folgen zu unterwerfen, um eine Änderung seiner Eigenschaften herbeizuführen

Vorteil/Zweck:

- erfasst nur die äußeren Bereiche eines Bauteils
- Einbringen von Druckspannungen in das Bauteil → Erhöhung der Dauerschwingfestigkeit
- Aufhärten der Oberfläche → Erhöhung der Verschleißbeständigkeit
- Erhalt der Kernzähigkeit im Bauteil → Vermeidung von Spröbruch
- chemische Zusammensetzung der Randschicht bleibt unverändert
- bei Erwärmung: Gefügeumwandlung (Austenitisierung) Ferrit/Perlit → Austenit
- bei (schneller) Abkühlung: Umwandlung Austenit → Martensit

Flammhärten

Aufheizen der OF
über Acetylenflamme

Induktivhärten

Induktive Erwärmung
der OF über magnetische
Sendespule (AC)
(Wirbelstrom / Skineffekt)

Salzbادهärten

Erwärmung im
Salzbad

Laserhärten

Elektronenstrahlhärten

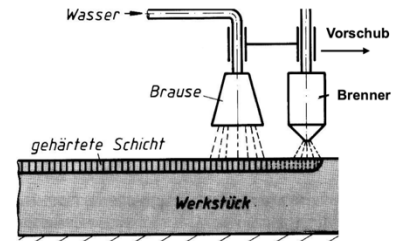
Lokale Bearbeitung von Bauteilen (z. B. Nocken-
wellen).
Erwärmung durch Strahl-WW mit der OF,
Erfassung kleiner Bereiche, Kanten etc.

Abschrecken durch Wärmeableitung in die
kalten Randzonen

Abschrecken mit
Wasser

Flammhärtung:

- erfordert Gasbrenner, deren Form der Oberfläche des Werkstücks angepasst sind
- Brenngase: Erdgas oder Acetylen
- Brenner und Werkstück führen koordinierte Bewegungen in speziellen Härtemaschinen aus
- das Abschrecken erfolgt zum Teil direkt durch nachgeführte Brausen



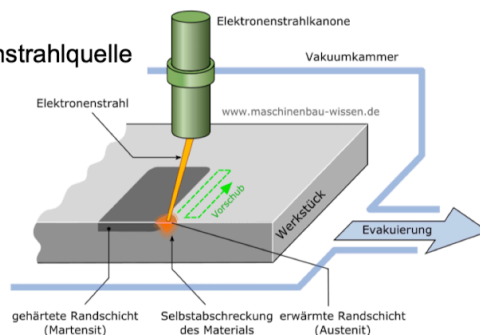
Induktionshärtung:

- an Werkstückgeometrie angepasste AC-Spule
- magnetisches Wechselfeld erzeugt Wirbelstrom im Werkstück
- Eindringtiefe des Stromes hängt stark von der Frequenz des Wechselstromes ab
- Einhärtetiefe kann sehr genau eingestellt werden: durch Wahl geeignet hoher Frequenzen bis auf 0,1 mm Eindringtiefe justierbar
- typische Frequenzen: 1-10 kHz (Mittelfrequenz) > 10 kHz (Hochfrequenz)
- bei Anpassung der Spule an Werkstück sind Grenzen gesetzt, da Wirkungsgrad bei schlechter Ankopplung stark abfällt (Spule muss überall gleichen Abstand zum Bauteil haben)
- in der Regel: Verzug beim Induktionshärten deutlich geringer als beim Flammenhärten, aber auch hier: nach der Austenitisierung mit Wasser oder Öl abschrecken

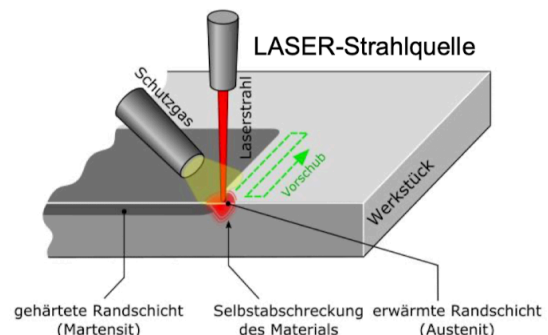
Laser- und Elektronenstrahlhärten:

- hohe Energiedichte
- zur lokalen und selektiven Härtung von Bauteiloberflächen
- außerordentlich schnelle, punktuelle Erwärmung der Oberfläche auf Austenitisierungstemperatur
- steiler Temperaturgradient in Richtung Werkstoffinneres
- dadurch hohe Abkühlgeschwindigkeit in den hocherhitzten oberflächennahen Bereichen
- Aufhärtung der Randzone ohne nachfolgendes Abschrecken
- sehr geringe Einhärtetiefe bei minimalem Verzug auch bei komplizierten Teilen
- erhöhte Anlagekosten

Elektronenstrahlquelle



LASER-Strahlquelle



Diffusionsverfahren

Ziele (vergleichbar mit Randschichthärtungen):

- erfasst nur die äußeren Bereiche eines Bauteils
- Eindiffundieren von Verbindungsbildnern: enthalten Elemente wie O, N, C, B u.a.
- Verbesserung der Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit
- Erzielung **höherer Härten im Vergleich zur klassischen Wärmebehandlung**

Nichtmetall-Diffusionsverfahren		Metall-Diffusionsverfahren		Metall-Nichtmetall-Diffusionsverfahren
Einzelkomponente	Mehrkomponenten	Einzelkomponente	Mehrkomponenten	Mehrkomponentenverfahren
C Aufkohlen	N+C Carbonitrieren	Al Alitieren	Al + Cr	Ti + C/N (CVD)
N Nitrieren	N+O Oxinitrieren	Cr Chromieren	Cr + Si	V + C (CVD)
B Borieren	N+S Sulfonitrieren	Si Silizieren		Cr + C/N (CVD)
S Sulfidieren	N+C+O	Ti Titanieren		B + Ti + Al + Cr
O Oxidieren	N+S+O	V Vanadisieren		
		Zn Sheradisieren		
		Be Beryllisieren		
Behandlung bei sog. »Einsatzstählen« Ausbildung von Hartstoffphasen in der Randzone		Bildung intermetallischer Phasen mit hoher Härte und Korrosionsbeständigkeit		

Wichtige Verfahrensvarianten

- klassisches Einsatzhärten über feste Zuschlagstoffe (Bauteil im Einsatz mit Zuschlagstoffen), Wärmebehandlung im Ofen
- Salzbadhärten (in der flüssigen Schmelze)
- Gashärten (Gasnitrieren) mit gasförmigen Verbindungen wie z.B. Stickstoff
- Plasmanitrieren in Vakuumkammer mit Hilfe eines Niederdruckplasmas
- Ionenimplantation in einer Vakuumkammer mit Hilfe einer Ionenquelle (teuer)

Salzbadhärten (+ zusätzliches Nitrieren und Nitrocarburieren)

- Wärmebehandlung hochlegierter Werkzeugstähle
- mehrstufig ausgelegt in unterschiedlichen Salzschnmelzen (KCN, Natriumborat, ...)
- definierte Haltezeiten und Vorabkühlung im Warmbad bei 540°C
- Umwandlung in Martensit unter 540°C an Luft
- besonders bei größeren Bauteilquerschnitten wichtig
- präzise Temperaturführung
- geringe Form- und Maßänderung
- kurze Durchlaufzeiten
- Erzeugung feiner Gefüge, geringer Verzug
- hohe Konturtreue, aber Oberflächengüte ist unzureichend → Nachbearbeitung notwendig
- Anwendung: Zahnräder, Wellen, unterschiedliche Maschinenteile, Werkzeuge

Gasnitrieren (500°C und 600°C)

Vorteile:

- Verfahrenstechnische Vielfalt zur Erzeugung eines beanspruchungsgerechten Nitrierschichtaufbaus
- Qualitätssicherung: Schichtaufbau durch einen prozessüberwachten Verfahrensablauf
- Gestaltungsmöglichkeiten für speziellen Verfahrensabläufe
- Integration von Prozessabschnitten in den Verfahrensablauf
- Behandlung von Bauteilen und Werkzeugen unterschiedlichster Geometrie und Größe
- wahlweise Beheizung der Öfen mit Gas oder elektrisch
- Integrationsfähigkeit der Anlagen in automatisierten Linien
- umweltgerechte Medienentsorgung mit thermischer Nachverbrennung
- Behandlung von Schüttgut
- nur geringfügige Erhöhung der Oberflächenrauigkeit

Nachteile:

- hoher Medienverbrauch
- durch die Verwendung von brennbaren Gasen sind die erforderlichen Maßnahmen für einen sicheren Ofenbetrieb einzuhalten
- Bereitstellung von gut gereinigten Teilen erforderlich
- Beachtung von Passivitätserscheinungen an der Teileoberfläche infolge der Art der mechanischen Bearbeitung
- Vermeidung des Austritts von Ammoniak aus Sicherheits- und Gesundheitsgründen

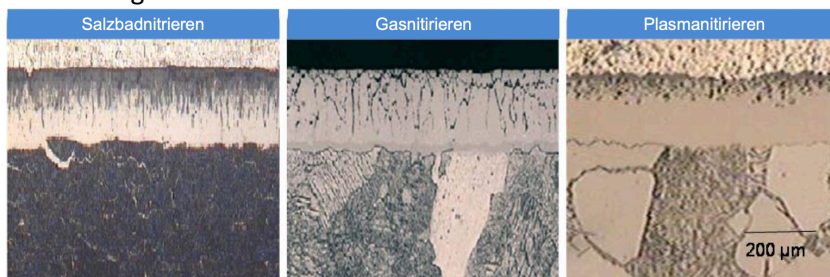
Plasmanitrieren (350-600°C)

Vorteile:

- partielle Behandlungen eröffnen dem Konstrukteur wesentliche Möglichkeiten für Verbundkonstruktionen
- zahlreiche Optimierungsmöglichkeiten des Schichtaufbaus hinsichtlich der Beanspruchung
- hohe Reproduzierbarkeit und enge Toleranzen realisierbar
- geringer Medienverbrauch, umweltfreundlich
- keine Einschränkung hinsichtlich der Behandelbarkeit nitrierbarer Werkstoffe
- geringere Rauigkeiten im Vergleich zur Behandlung im Salzbad oder mit Gas
- kompakte, dichte Verbindungsschichten
- sehr gute Integrierbarkeit in eine Fertigungskette
- Prozesskombinationen in einer Anlage, z.B. Nitrieren und Beschichten oder Nitrieren und Oxidieren
- geringer Bauteilverzug durch geringere Temperaturbelastung

Nachteile:

- Plasmaprozesse erfordern ein definiertes Chargieren der zu behandelnden Teile
- da das Plasma nicht in Spalte kleiner 0,6-0,8 mm eindringt, ist eine Behandlung von Schüttgut nicht möglich
- Hochspannungsquelle zur gepulsten Spannungsversorgung sowie Vakuumtechnik erfordern eine teure Anlagentechnik



Bessere Oberflächengüte: glatter, weniger Poren
Verminderung der Reibung bei tribologischer Beanspruchung
Verbesserung des Korrosionsschutzes
Nachbearbeitung notwendig ⇒ keine Nachbearbeitung

Erzeugung chemischer und anodischer Konversionsschichten

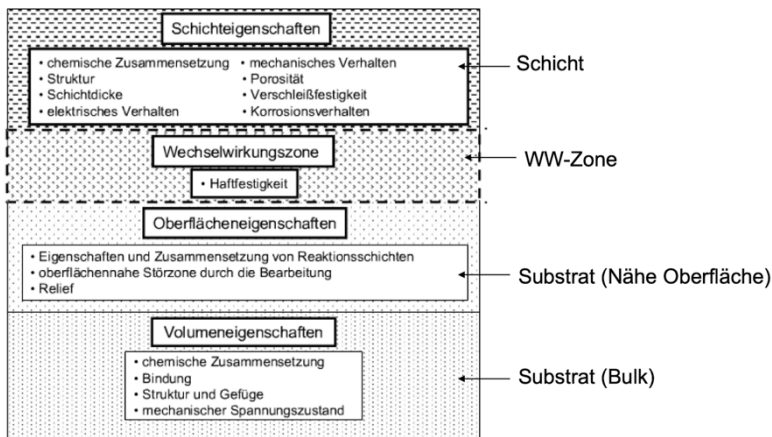
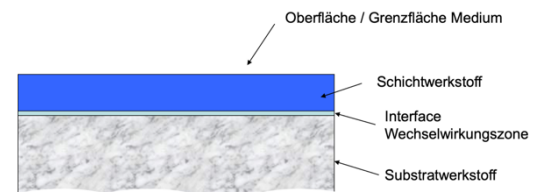
- Voraussetzung: Metall welches stabile Verbindungen, z.B. Oxide oder Hydroxide an seiner Oberfläche bilden kann
- Legierungen basierend auf: Fe, Al, Mg, Ti, Cu

Phosphatieren DIN EN 12476	Chromatieren DIN EN ISO 3892	Eloxieren E0-E6 DIN 17611	Brünieren von Eisen DIN EN 50938
Stahl Aluminium Beispiel (Fe): Bildung von Eisenphosphaten $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ FeHPO_4 $\text{Fe}_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ Beispiel (Zn): $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ $\text{Zn}_2\text{Fe}(\text{PO}_4)_2$ - Korrosionsschutz - Haftgrund für Lacke	Zink Verzinktes Stahlblech Aluminium Beispiel (Zn): Bildung von Zinkchromaten ZnCrO_4 Cr_2O_3 , CrOH_3 ZnCr_2O_7 Korrosionsschutz Selbstheilung Chrom VI: ☠️ Genehmigungspflichtig !	= Elektrolytische Oxidation Aluminium Titan Magnesium Beispiel (Al): Bildung von Böhmit $\text{AlO}(\text{OH})$ Al_2O_3 Verschleißschutz Korrosionsschutz Färbbar !!	Bildung von Eisenmischoxiden FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 Gut haftend aber feinporös ! Für dekorative Oberflächen Mit Beölung ist einfacher Korrosionsschutz möglich !

Grundlagen zu den Beschichtungsverfahren

Schicht

- besitzt eine flächenhafte Ausdehnung mit genau **zwei Grenzflächen**
 1. Zum Festkörper – Vermittelt die Haftung
 2. Zum Umgebungsmedium – WW mit Umgebung
- Schicht besitzt andere strukturelle Eigenschaften wie das darunter liegende Substrat (bzgl. Material, Gefüge ...) und ist mit diesem **stoffschlüssig verbunden**
- besitzt zur Oberfläche eine wesentlich geringere räumliche Ausdehnung als das Substrat
- Beschichtung = **Werkstoffverbund (Schichtverbund)**
- Schichten können sehr komplex aufgebaut sein
- gradierte Schichten sind möglich → besitzen keine scharfen stofflichen oder strukturellen Abgrenzungen



Ø Wasserstoffatom	≈ 0.3 Å (= 30 pm)
Ø Schwermetallatom	≈ 1 Å = 0.1 nm
Monomolekularer Film	< 10 nm
Nanoskalig	<u>Ultradünnschichten</u> < 200 nm
Mikroskalig	<u>Dünnschichten</u> 200 nm – 5 µm
Mesoskalig	<u>Dickschichten</u> 5 µm - einige 100 µm
Makroskalig	<u>Überzug/ Verbund</u> im mm-Bereich bis cm

Charakterisierung einer Schicht

- Schichtdicke
- chemische Zusammensetzung, Phasenzusammensetzung
- Gefüge (Porosität, struktureller Aufbau, Korngröße, Korngrenzen, ...)
- thermophysikalisches Verhalten (Wärmedehnung, -leitung, -kapazität)
- chemisches Verhalten (Korrosion, Benetzung)
- elektrische Eigenschaften (Leitfähigkeit, Durchschlagfestigkeit, Ionenleitfähigkeit ...)
- optische Eigenschaften (Brechungsindex, Transparenz ...)
- Haftmechanismus zum Substrat
- mechanische oder thermomechanische Eigenspannungen
- Oberflächenrauigkeit / Topographie
- mechanische Eigenschaften (Härte, E-Modul, ...)
- tribologisches Verhalten (Reibbeiwert, Abriebfestigkeit, Systemeigenschaft)

Einschichtsystem



Zweischichtsystem



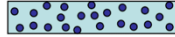
Gradierte Schicht



Multilayerschicht



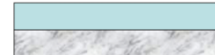
Dispersionsschicht



poröse Schicht infiltriert



dicht, homogen



(z. B.: Galvanik, Lacke)

porös



(z. B.: Email, Lacke)

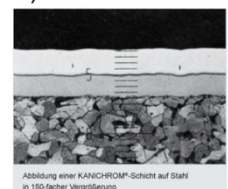
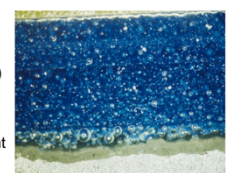
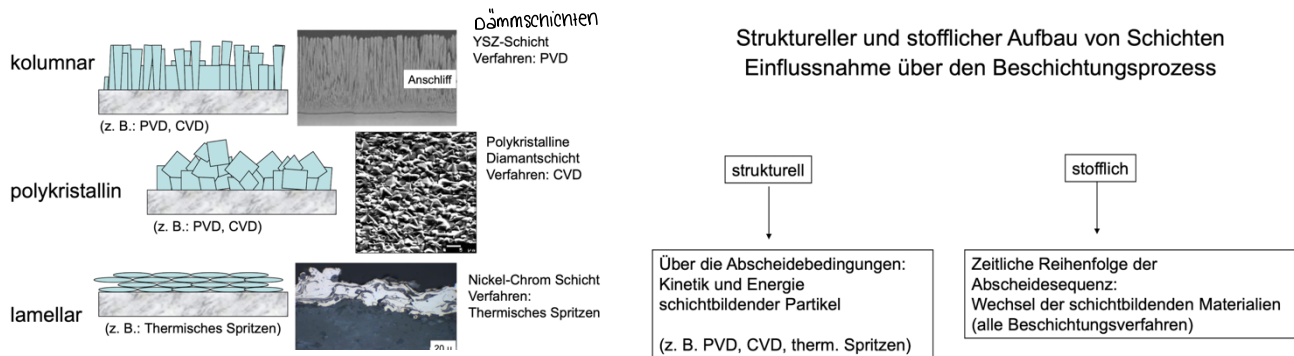


Abbildung einer KANICHROMP-Schicht auf Stahl in 150-facher Vergrößerung



Email- Schicht
Verfahren:
Emaillieren



Grundlegende Aspekte der Haftung

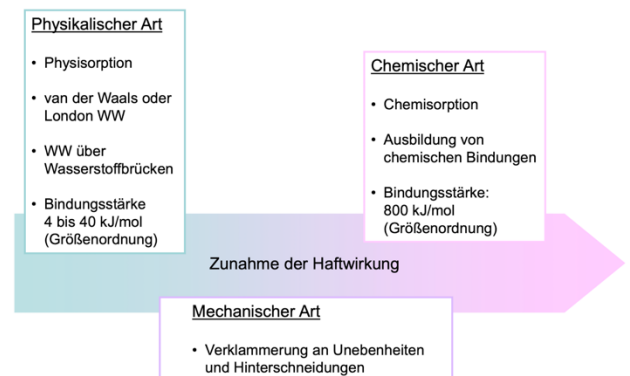
Die Ausbildung der Haftung hängt von vielen Faktoren ab:

- Zustand des Substrates unmittelbar vor Beschichtung (Verunreinigungen, chemische Aktivierung, Oberflächenstruktur)
- chemische Kompatibilität von Schicht und Substratwerkstoff
- Verhältnisse bei der Schichtabscheidung
 - Aggregatzustand (AZ) des Schichtwerkstoffes (gasförmig, ionisch, flüssig, fest) und des Substrates in der Randzone (flüssig, fest)
 - Thermische/energetische Randbedingungen: Energie des Schichtmaterials/Temperatur des Substrat beeinflusst die Benetzung des Schichtmaterials auf dem Substrat und die Ausbildung chemischer Bindungen
- Thermomechanische Fehlpassung Schichtwerkstoff vs. Substratwerkstoff (Ausbildung von Eigenspannungen)

Benetzung

→ Benetzung einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche

- Oberflächenspannung der Flüssigkeit steht in Konkurrenz zur WW der Flüssigkeitsmoleküle mit der Substratoberfläche
- WW-Kräfte zwischen Flüssigkeit und Gasphase $\gamma_{l,g}$
- WW-Kräfte zwischen Flüssigkeit und Festkörper $\gamma_{l,s}$
- WW-Kräfte zwischen Gasphase und Festkörper $\gamma_{s,g}$
- Kräftegleichgewicht wird durch Young-Gleichung beschrieben $\gamma_{s,g} - \gamma_{l,s} = \gamma_{l,g} \cos(\theta)$



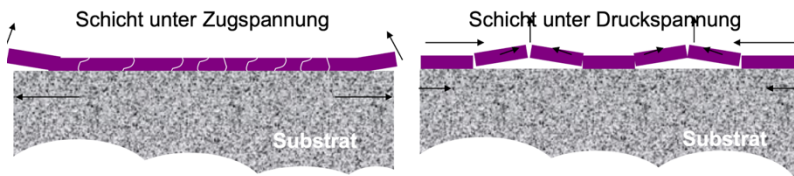
Entstehung von Eigenspannungen

= statisch wirkende, mechanische Spannungen, die in einem als abgeschlossenen System betrachteten Festkörper im thermischen GG ohne die Einwirkung äußerer Kräfte und Momente vorliegt

→ Ausbildung und Höhe von Eigenspannungen hängt von vielen Faktoren ab:

- Einfluss der Vorbehandlung
- Initialer Eigenspannungszustand des Bauteils
- Mechanische Kennwerte von Schicht- und Substratmaterial (E-Moduli)
- Bedingungen bei der Schichtabscheidung
- Phasenumwandlungen in der Schicht während der Abkühlphase
- Thermomechanische Fehlpassung: Schichtwerkstoff vs. Substratwerkstoff
- Temperatur des Substrates vor der Beschichtung
- Rissbildung bzw. Schichtabplatzungen erfolgen, wenn Eigenspannungen die Haft- oder Bruchfestigkeit übersteigen

→ in den meisten Fällen erfolgt mit zunehmender Schichtdicke eine Zunahme der Eigenspannungen, wodurch die maximal erzielbare Schichtdicke für einen Beschichtungsprozess in typischer Weise begrenzt wird



- ❖ Tendenziell Schwächung der Dauerfestigkeit
- ❖ Führt tendenziell zur Ausbildung eines senkrechten Rissnetzwerks
- ❖ Gefahr der Schichtabplatzung ausgehend von Rändern (ist aber geometrieabhängig)

- ❖ Tendenziell Stärkung der Dauerfestigkeit
- ❖ Führt tendenziell zur Ausbildung von Quer- und Längsrissen
- ❖ Gefahr des Schichtaufwölbung (ist aber geometrieabhängig)

- in eine Gesamtbetrachtung zur Zuverlässigkeit des Schichtverbundes sollten zusätzlich die Überlagerungen von Eigen- und Lastspannungen unter Betriebsbedingungen mit einfließen

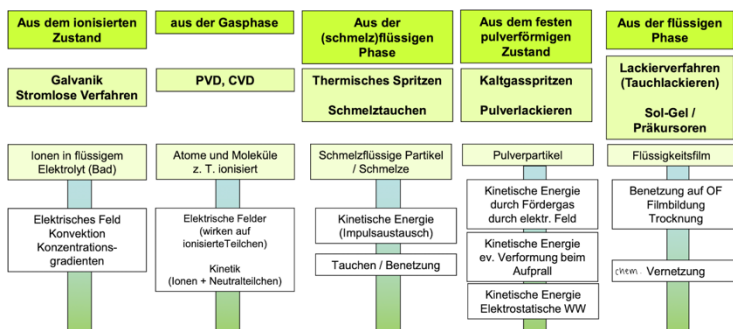
Beschichtungsverfahren

- Lackierverfahren, Sol-Gel (Präkursorbeschichtung), Schmelztauchen, Thermisches Spritzen, Auftragsschweißen, Vakuumbeschichtung (PVD CVD), Elektrochemische Verfahren, Galvanik, Emaillieren

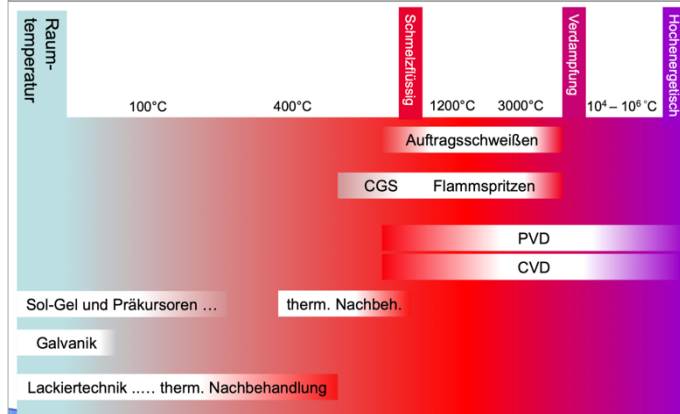
Einteilung

- nach Aggregatzustand des schichtbildenden Mediums
- nach energetischen Gesichtspunkten (z.B. hochenergetisch)
- nach treibender Kraft (z.B. feldgestützt)
- nach thermischen Gesichtspunkten (thermische Belastung des Substrates)
- nach Schichtwerkstoff
- nach erzielbarer Schichtdicke

Nach schichtbildenden Spezies und treibenden Kräfte der Schichtbildung

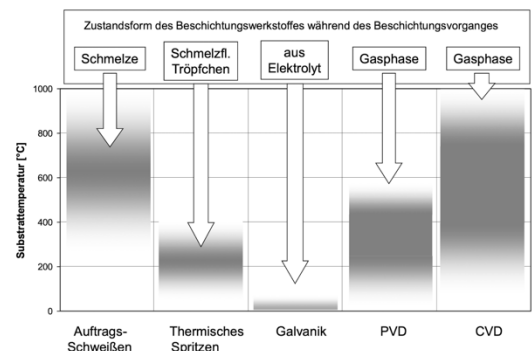


Nach energetischen Gesichtspunkten (Temperaturniveau der schichtbildenden Partikel)

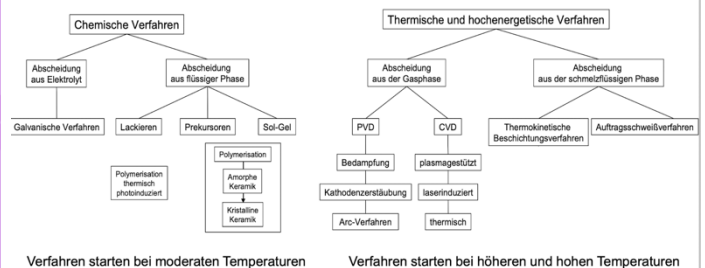


Nach thermischer Belastung des Substratwerkstoffes

Typische Substrattemperaturen im Beschichtungsprozess für unterschiedliche Beschichtungsverfahren



Nach energetischen Gesichtspunkten



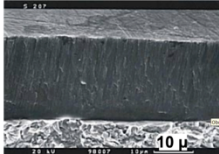
Verfahren starten bei moderaten Temperaturen

Verfahren starten bei höheren und hohen Temperaturen

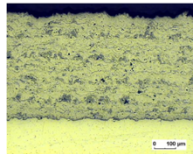
Nach Schichtmorphologie

Beeinflusst durch:

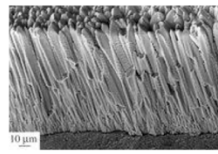
- ❖ Art der auftretenden Spezies: Tröpfchen, Atome, Ionen, Flüssigkeitsfilm etc.
- ❖ Kinetische Energie der auftretenden Spezies
- ❖ Thermische Energie der auftretenden Spezies



Kompakte Schichtstruktur
Lacke, Galvanik, z. T. PVD

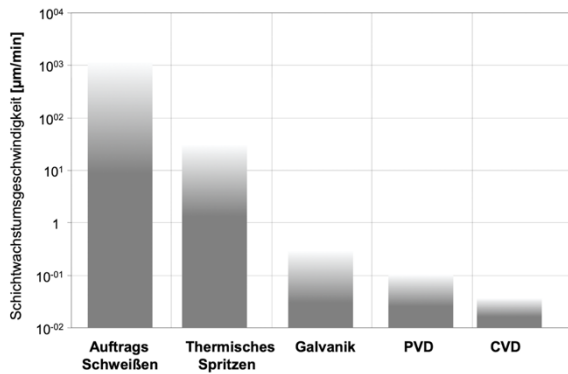


Lamellare Schichtstruktur
Thermisches Spritzen

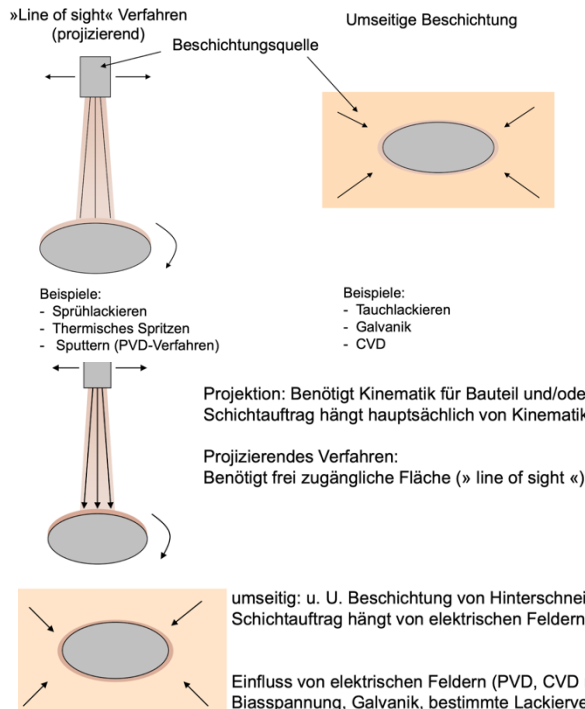


Stengelchenstruktur
z. T. PVD / CVD

Nach Schichtwachstumsgeschwindigkeit

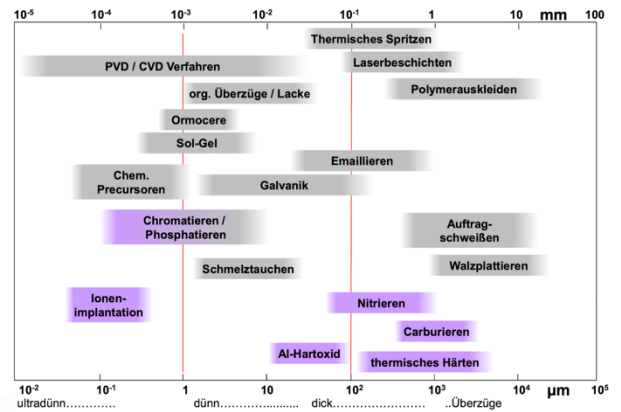


Nach fertigungstechnischen Aspekten

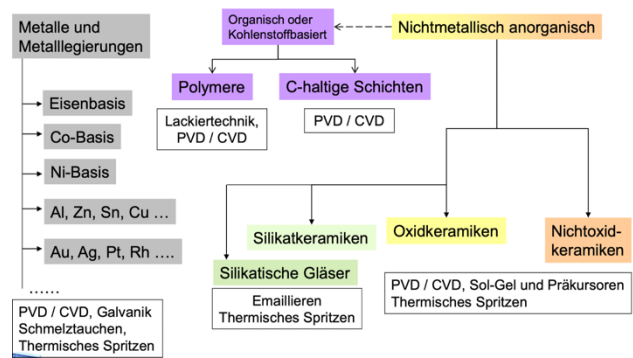


Für beide Verfahrenstypen:
Einfluss von Strömungsvorgängen (z. B.: Thermisches Spritzen, Lackiertechnik, CVD)

Nach erzielbare Schichtstärken / Wirtktiefen



Nach verarbeitbaren Schichtwerkstoffen ?



Nach Anwendungsfeldern (Auswahl) ?

Ultradünn - und Dünnschichttechnik

V Vakuumtechnik: PVD, CVD
P Präkursoren, Sol-Gel
L Lackiertechnik

Optische Schichten V
Katalytische Schichten V P
Halbleiter / Elektronik V P
Photovoltaik V
Verschleißschuttschichten V P
Antiadhäsion V P L
Tribologische Funktionsschichten V P L
Korrosionsschutz V P L
Biomedizin / Medizintechnik V

Dickschichttechnik

S Auftrags-Schweißen
TS Thermisches Spritzen
G Galvanik
E Emaillieren

Verschleißschuttschichten S TS G
Korrosionsschutzschichten TS G E
Tribologische Funktionsschichten S TS G
Antiadhäsion TS E
Isolatoren, Dielektrika TS E
Biomedizin / Medizintechnik TS
Katalytische Schichten TS

Lackiertechnik

Typische Anwendungsfelder:

- Maschinenbau, Automobiltechnik, Gebrauchsgüter, Möbel, Architektur Korrosionsschutz, Farbgebung & Design, spezielle Funktionsschichten

Typische Stoffsysteme:

- organische Polymere, Hybridsysteme mit Feststoffdispersion (Graphit, Oxide, Glas ...)

Aggregatzustand: flüssig oder fest

Energetische Randbedingung: Raumtemperatur, geringer Impuls

Treibende Kraft: Druck eines Zerstäubergases oder der Flüssigkeit

Substrat: während Beschichtung, keine mechanische und keine oder wenig thermische Belastung z.T. erst beim thermischen Vernetzen (kurzzeitig einbrennen bis 450°C)

Schichtdicke: typischerweise einige μm (Dünnschicht) teilweise bis zu 50 μm (Dickschicht)

Verfahren:

- Sprühlackieren: projizierend, bei Feldunterstützung auch umseitige Beschichtung möglich
- Wirbelbrett: umseitig, keine Hohlräume oder Hinterschneidungen
- Tauchlackierung: umseitig, Hinterschneidungen sind erlaubt, Hohlräume, Bohrungen

Besonderheiten: einfache und kostengünstige Technik, weit verbreitet, hohe Schichtqualität erreichbar

Thermisches Spritzen

Typische Anwendungsfelder:

- Maschinenbau, Automobiltechnik, Aerospace, Energietechnik, Korrosions- und Verschleißschutz, elektrische Funktionsschichten, Medizintechnik

Typische Stoffsysteme:

- Metalle (Fe, Ni, Co, Al, Zn, Cu ...), Oxidkeramiken, einige Karbide, Cermets, Thermoplasten, Gläser

Aggregatzustand: Spritzzusätze in Form von Pulvern, Draht, Stab oder als Suspension, im Spritzprozess Überführung in **schmelzflüssige Phase**

Sondervorverfahren: bei Kaltgasspritzen kein Aufschmelzen der Partikel

Energetische Randbedingungen: Schmelztemperatur, z.T. hoher Partikelimpuls (z.T. mehrfache Schallgeschwindigkeit)

Treibende Kraft: Druck Zerstäubergas, Heißgasströmung

Substrat: während Beschichtung, geringe mechanische Belastung, z.T. höhere thermische Belastung (einige 100°C) kann aber gut kontrolliert werden

Schichtdicke: typischerweise 30 μm bis zu einigen 100 μm (Dickschicht), teilw. auch bis in mm

Verfahren: projizierend, keine Hinterschneidungen, keine Hohlräume, keine kleinen Bohrungen, Innenbeschichtung nur bei ausreichend großer Bohrung möglich

Besonderheiten: einziges einstufiges Verfahren, welches oxidkeramische Dickschichten aufbringen kann, Herstellung dicker metallischer und cermetischer Überzüge

PVD (Physical Vapour Deposition)

Typische Anwendungsfelder:

- Elektrotechnik, Optik, Korrosionsschutz, Photovoltaik, Halbleitertechnik, allgemeiner Maschinenbau, Medizintechnik, Automobiltechnik

Typische Stoffsysteme:

- Metalle, Nichtoxidkeramiken, Oxidkeramiken, organische Polymere, amorphe Kohlenstoffe und weitere Sonderwerkstoffe

Aggregatzustand: gasförmig (bei einigen Verfahrensvarianten auch geringe Anteile an schmelzflüssigem Material möglich)

Energetische Randbedingungen: hoch, Plasmazustand (optional), hoher Teilchenimpuls

Treibende Kraft: Dampfdruck oder kinetische Energie aus atomaren Stoßprozessen (Sputtern), oft mit Feldunterstützung im HV-Bereich

Substrat: während Beschichtung, keine mechanische Belastung, geringe bis höhere thermische Belastung (RT bis einige 100°C)

Schichtdicke: 0 – einige μm (Dünnschicht), in einigen Sonderfällen bis zu 100 μm

Verfahren: projizierend, umseitige Beschichtung möglich, Innenbeschichtung i.d.R. nur bei ausreichend großer Bohrung möglich

Besonderheiten: Aufwändige Vakuumtechnik, hohe Materialvielfalt, Schichten mit sehr hoher Härte möglich, z.T. sehr teure Anlagentechnik

CVD (Chemical Vapour Deposition)

Typische Anwendungsfelder:

- Elektrotechnik und Optik, Korrosionsschutz, Photovoltaik, Halbleitertechnik, Maschinenbau, Medizintechnik

Typische Stoffsysteme:

- Metalle, Nichtoxidkeramiken, Oxidkeramiken, organische Polymere, Halbleiter, amorphe Kohlenstoffe, Sonderwerkstoffe

Aggregatzustand: gasförmig

Energetische Randbedingungen: geringe kinetische Energie (Konvektion), Plasmazustand (optional)

Treibende Kraft: Dampfdruck, Konvektion, Diffusion zur Substratoberfläche, Konzentrationsgefälle

Substrat: während Beschichtung, keine mechanische Belastung, z.T. hohe thermische Belastung (bis 1200°C) bei TA-CVD

Schichtdicke: von wenigen Atomlagen bis zu einigen μm (Dünnschicht)

Verfahren: umseitige Beschichtung i.d.R. möglich, Innenbeschichtung bei ausreichend großen Bohrungen möglich

Besonderheiten: mittlere Vakuumtechnik, Investition in Anlagentechnik moderat, hohe Materialvielfalt, Aufbereitung und Entsorgung der Abgase ist jedoch aufwändig (Cl, F ...)

Schmelztauchen

Typische Anwendungsfelder:

- Korrosionsschutz, Automobiltechnik, Gebäudetechnik, Haushaltsgeräte

Typische Stoffsysteme:

- Niedrigschmelzende Metalle (Zn, Al, Sn)

Aggregatzustand: schmelzflüssig

Energetische Randbedingung: Eintauchen in Metallschmelze, Filmbildung, Erstarrung

Treibende Kraft: Benetzung und Filmbildung im Schmelzbad

Substrat: Während Beschichtung, keine mechanische Belastung, z.T. hohe thermische Belastung (500-1000°C je nach Schichtwerkstoff)

Schichtdicke: von ca. 5 μm (Dünnschicht) bis 30 μm (Dickschicht)

Verfahren: Tauchen (Einzelteile oder Bandbeschichtung), daher umseitige großflächige Beschichtung

Besonderheiten: Großindustriell eingesetzte Serienbeschichtungstechnik (Bandbeschichtung) hauptsächlich für den Korrosionsschutz

Galvanik

Typische Anwendungsfelder:

- Maschinenbau, Automobiltechnik, Energietechnik, Elektrotechnik, Schmuck, Uhren, Interieur, Medizintechnik, Korrosionsschutz, Dekor, Funktionsschichten

Typische Stoffsysteme:

- Metalle (Edelmetalle, Legierungen, Sondermetalle, Cu, Ni, Cr, Zn, Sn ...), Metall-Keramik (als Dispersion)

→ Herstellung von Metallschichten

Aggregatzustand: (Metall-)Ionen aus flüssigem Elektrolyt

Energetische Randbedingungen: gering, Tauchen im Elektrolyt, elektrische Spannung, z.T. hohe Ströme

Treibende Kraft: Feldunterstützung und/oder Diffusion

Substrat: während Beschichtung, keine mechanische oder thermische Belastung

Schichtdicke: von einigen μm (Dünnschicht) bis einigen $10\ \mu\text{m}$ (Dickschicht), im Extremfall auch Massivbauteile (Galvanoformung)

Verfahren: Tauchen, daher umseitige großflächige Beschichtung, Gestell- und Trommelware

Besonderheiten: eines der ältesten Beschichtungsverfahren, durch Umweltauflagen z.T. hoher Invest, ermöglicht hochwertige metallische Überzüge mit sehr glatten Oberflächen

Sol-Gel & Polymer Derived Ceramics (PDC)

Typische Anwendungsfelder:

- Elektrotechnik und Optik, Korrosionsschutz, Halbleitertechnik, Maschinenbau

Typische Stoffsysteme:

- Oxidkeramiken (basierend auf Al, Si, Ti, Zr), Polymer-Keramik, Hybridstrukturen

Aggregatzustand: Flüssig (Lösungsmittel und Präkursoren)

Energetische Randbedingung: zunächst gering (Sprühen, Tauchen), aber thermische Energie zur Keramisierung notwendig (ca. $600\text{--}1000^\circ\text{C}$)

Treibende Kraft: Benetzung und Filmbildung

Substrat: während Beschichtung, keine mechanische oder thermische Belastung, beim Vernetzen, thermische Belastung (RT – über 1000°C , je nach Anwendung)

Schichtdicke: 0 – einige μm (Dünnschicht)

Verfahren: Tauchen, daher umseitige und großflächige Beschichtung möglich, z.T. auch über Sprühverfahren, ähnlich wie in der Lackiertechnik

Besonderheiten: junges Beschichtungsverfahren, industriell hauptsächlich für easy to clean und anti-sticking Anwendungen, ermöglicht auch organisch – keramische Hybridstrukturen

Auftragsschweißen

Typische Anwendungsfelder:

- Maschinenbau, Energietechnik, Turbinenbau, Off-Shore, Schiffsbau, Montanindustrie

Typische Stoffsysteme

- Schweißbare Metalle (z.B. Fe-, Ni-, Co – Basislegierungen)

Aggregatzustand: stab-, draht- oder pulverförmig, dann Schmelze

Energetische Randbedingung: schmelzflüssig, geringe Kinetik

Treibende Kraft: Benetzung, Durchmischung der Schmelze

Substrat: lokal hohe thermische Belastung, keine mechanische Belastung, außer durch thermische induzierte Eigenspannungen

Schichtdicke: bis in den mm-Bereich (Dickschicht)

Verfahren:

- setzen von Schweißraupen, i.d.R. nur gut zugängliche Flächen

- z.T. 3D-fähiges Verfahren (additive Manufacturing)

Besonderheiten: konservatives Beschichtungsverfahren, dicke und widerstandsfähige

Auflageschichten mit sehr hoher Haftung, lokales Aufschmelzen des Substrates

Emaillieren

Typische Anwendungsfelder:

- Maschinenbau, Anlagenbau in der chemischen und Pharmaindustrie, Haushaltsgeräte, Sanitärbereich

Typische Stoffsysteme:

- glasbildende Oxide z.B. SiO_2 , Na_2O , B_2O_3 , Stabilisatoren, Netzwerkwandler, oxidische Pigmente

Aggregatzustand: pulverförmig oder Schlicker, dann Schmelze auftragen als Schlicker oder elektrostatisch als Pulver

Energetische Randbedingung: gering: Tauchen, Sprühen ...

Treibende Kraft: Benetzung, Filmbildung

Substrat: hohe thermische Belastung (800-900°C) beim Einbrennvorgang, keine mech. Belastung

Schichtdicke: einige 100µm bis mehrere mm (Dickschicht)

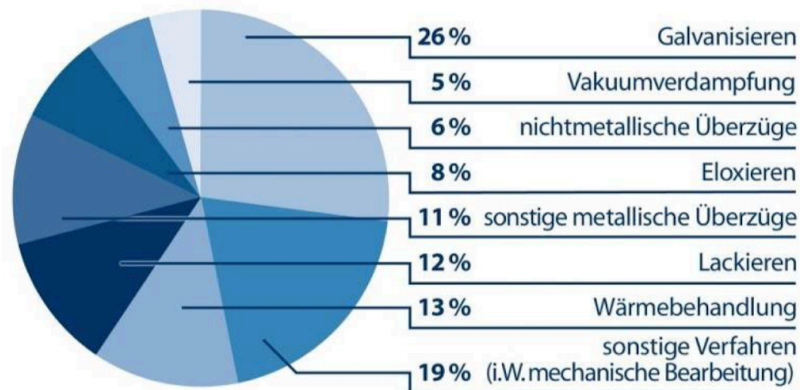
Verfahren: Aufspritzen oder Tauchen

Besonderheiten: ältestes Verfahren, chemisch sehr widerstandsfähige Beschichtung, bildet eine chemische Verbindung mit dem Metallsubstrat

Klassifizierung von Oberflächenveredelungsverfahren

Nach ihrer wirtschaftlichen Bedeutung

Anteile in %



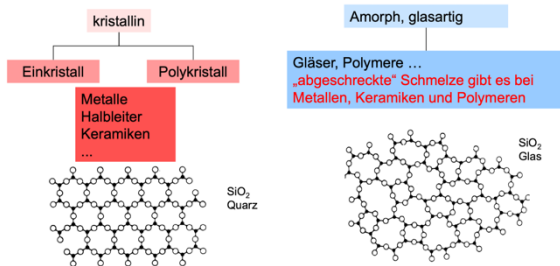
Anteil verschiedener Verfahren in der Oberflächenveredelung
[aus: Forschungsagenda Oberfläche, 2007]

Beschichtungsverfahren: Galvanisieren ⇒ Lackieren ⇒ Metallisieren

Abtrag. / Umw.: Mechanische Bearbeitung ⇒ Wärmebehandlung ⇒ Eloxieren ...

Werkstoffe

Struktur im Festkörper

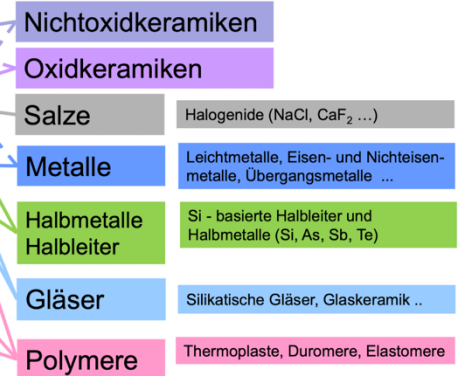


- chemische Zusammensetzung entscheidet nicht allein
- Struktur beeinflusst alle physikalischen Eigenschaften eines Materials
- Kristallin, glasartig (mit Nahordnung), amorph (ohne Nahordnung) → verspanntes Gitter: spröde
- mechanische Eigenschaften: E-Modul, Härte, Zähigkeit ↔ Bruchverhalten
- thermophysikalische Eigenschaften: Wärmeleitung, Wärmedehnung, Wärmekapazität
- elektrophysikalische Eigenschaften: el. Leitfähigkeit

Chemischer Bindungstyp:



Zugeordnete Werkstofftypen:

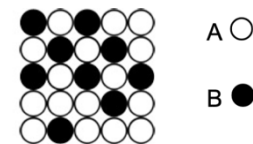


Die Bindungstypen (kovalent, ionische, metallisch ...) stellen idealisierte Zustände dar. Viele Werkstoffe vereinen Anteile mehrerer Bindungstypen (z. B. kovalent + ionisch; kovalent + metallisch) auf sich.

Mischkristalle

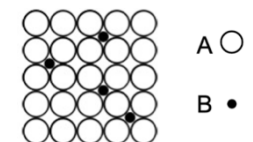
Substitutionsmischkristall

- Elemente müssen gleichen Gittertyp besitzen
- Gitterkonstante und Atomradien müssen ähnliche Größe besitzen
- wichtige Vertreter: Oxidkeramiken, metallische Legierungen



Einlagerungsmischkristall

- Einlagerung auf Zwischengitterplätzen
- vor allem räumlich kleine Atome: H, C, N
- Radienunterschied mindestens Faktor 1:1,66
- z.T. äußerst hart und hochschmelzend (3000-4000°C)
- wichtige Vertreter: Nichtoxidkeramiken: TiC, TiN, VC, TaC, CrC, WC



Bindungstyp auf atomarer Ebene	Gitterstruktur (atomare Skala)	Kristalliner Aufbau	Gefüge	Mechanische Eigenschaften	Elektrische Eigenschaften	Thermische Eigenschaften	Chemische Eigenschaften	Optische Eigenschaften
Kovalente Bindung (homöopolare Bindung)	Mischkristallform Einlagerung / Substitution	einkristallin	homogen	Dichte	Leitfähigkeit	Schmelzpunkt	Chem. Beständigkeit gegen Säuren, Laugen, sonstige Medien	Absorption
Ionische Bindung (heteropolare Bindung)	Kristalline Ordnung (Gitterfehler beachten)	polykristallin	isotrop	Härte (Plastizität)	Polarisierbarkeit	Wärmedehnung		Reflexion
Metallische Bindung	Glasartig / amorph	Eigenspannungen 2. Art	anisotrop	Elastizität (E-Modul)	Durchschlagfestigkeit	Wärmekapazität		Transparenz
Wasserstoffbrücken	Eigenspannungen 3. Art	Korngrenzen	Porosität	Eigen-spannungen	Magnetisierbarkeit	Wärmeleitung	Oberflächenenergie (Benetzung durch andere Medien)	Farbe
Van-der-Waals-Bindung	Kettenmoleküle (polymerartig)	amorph strukturlos	Risse		Piezoelektrizität	Temperaturbeständigkeit		Brechungsindex
			Eigenspannungen 1. Art		Supraleitfähigkeit	Diffusionskoeffizienten		
				Typ der atomaren Bindung	elektronische Struktur im Festkörper (Bandstruktur + Bandlücken)	Typ der atomaren Bindung, Bindungsstärke	Chemische Zusammensetzung	elektronische Struktur im Festkörper (Bandstruktur)
				Polykristalline Struktur	Dotierungen	Gefügestruktur (Porosität I)	Typ der atomaren Bindung	Gefügestruktur
				amorph/glasartig	Verunreinigungen		Gefügestruktur	Oberflächenstruktur
							Oberflächenstruktur	

Einteilung der Werkstoffe

- Metalle
- Eisenmetalle
 - Stahl
 - Gusswerkstoffe
 - Nichteisenmetalle
 - Edelmetalle
 - Leichtmetalle
 - Buntmetalle

Nichtmetalle → Keramik

→ Oxidkeramik

→ Silikatkeramik

→ Nichtoxidkeramik

→ Gläser

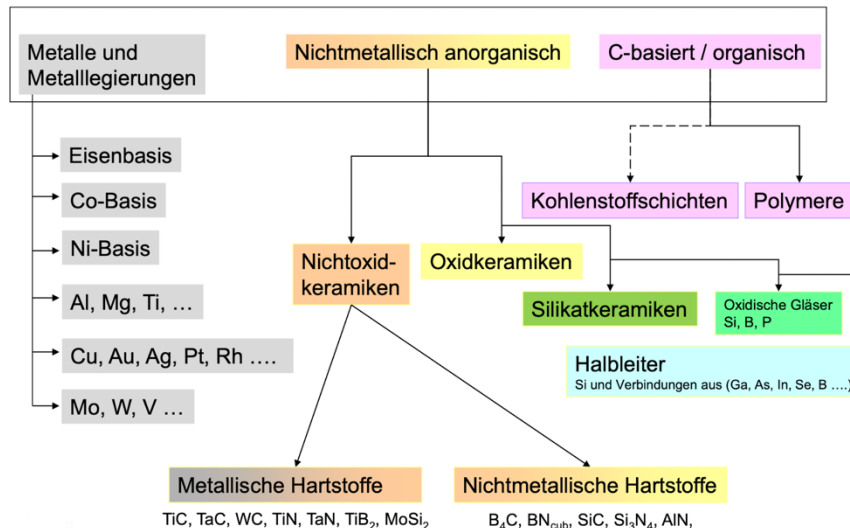
→ Polymere

→ Thermoplaste

→ Duromere

→ Elastomere

für Schichten:



Keramiken

1. Silikatkeramik: Porzellan, Steatit, Cordierit, Mullit

→ größtenteils Naturminerale Si – O als Hauptbestandteil + Alkalimetalle Mg, Al, K, Ca + Oxide aus Naturmineralien (Porzellan = Kaolin + Quarz + Feldspat)

2. Oxidkeramik: Aluminiumoxid, Magnesiumoxid, Zirkonoxid, Aluminiumtitanat

→ z.T. aus natürlichen Vorkommen, hochreine Varianten werden über chemische Synthesen gewonnen

3. Nichtoxidkeramik: Siliciumcarbid, Siliciumnitrid, Aluminiumnitrid, Borcarbid

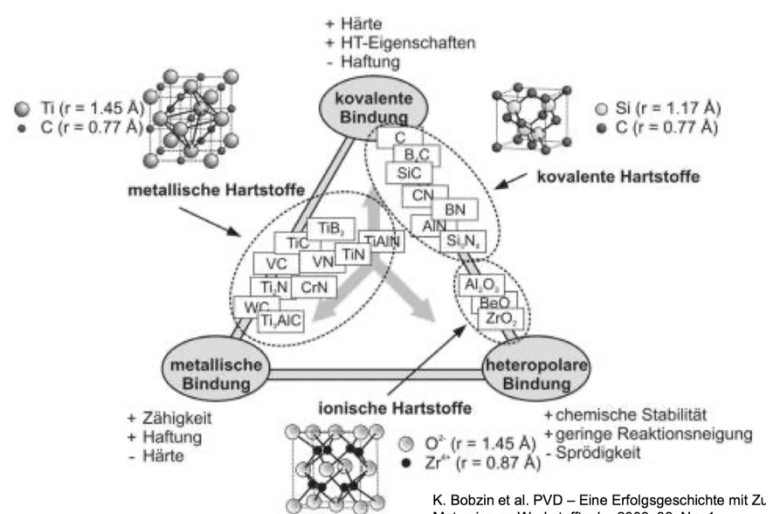
→ fast ausschließlich über chemische Synthese

Gläser: nichtkristallin

- Glas ist eine amorphe Substanz, die durch Schmelzen erzeugt wird
 - Thermodynamisch kann Glas als gefrorene, unterkühlte Flüssigkeit beschrieben werden
 - wichtigstes Glas: Erdalkali – Silikatglas
- Einteilung: → metallische Gläser
- nichtmetallische Gläser

Oxidkeramiken

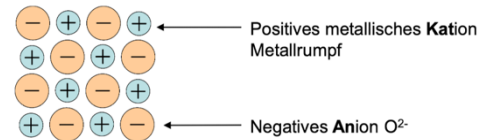
- dominierender ionischer Bindungsanteil (=heteropolar)
- ionische Bindung, geringe Elektronenbeweglichkeit
- dicht gepackt
- z.T. elektrische Isolatoren (nur wenn stöchiometrisch)
- spröde, d.h. kein Gleiten der Gitterebene möglich, da Abstoßung
- deshalb auch sehr spröde



K. Bobzin et al. PVD – Eine Erfolgsgeschichte mit Zr
Mat.-wiss. u. Werkstofftech. 2008 39 No. 1

Aluminiumoxid (Al_2O_3)

- α -Aluminiumoxid (Korund) (hexagonal)
- γ -Aluminiumoxid (kubisch)
- α -Aluminiumoxid ist chemisch stabiler und härter als die metastabile γ -Phase (hygroskopisch)
- in der Natur: vorkommen von Korund als Edelstein
- farblos oder blau: Saphir (Beimischung von TiO_2)
- rot: Rubin (Beimischung von Cr_2O_3)
- Korund gehört mit Diamant und Bornitrid zu den Verbindungen mit der höchsten Härte



Titanoxid (TiO_2)

- stabile Modifikation ist das Rutil → relativ weiche Keramik mit niedrigem Schmelzpunkt (1800°C)
- Brookit und Anatas sind metastabile Modifikationen
- Titanoxid (Anatas) zeigt eine photokatalytische Wirkung und wird u.a. zum Abbau von in Wasser gelösten zyklischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt
- TiO_2 besitzt eine hohe Dielektrizitätskonstante
- TiO_2 wird als weißes Farbpigment in Anstrichfarben genutzt

Zirkonoxid (ZrO_2)

- tritt in monokliner, tetragonaler und kubischer Kristallmodifikation auf und wird technisch als Mischkristall zusammen mit einem Stabilisator eingesetzt:

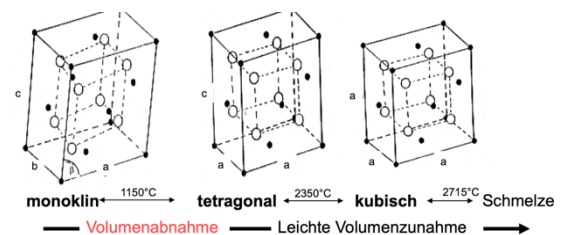
→ voll stabilisiertes (FSZ)

→ teil stabilisiertes (TSZ)

→ tetragonales (TZP) Zirkonoxid

- ZrO_2 besitzt herausragende physikalische Eigenschaften:

- Höchste Biegebruch- und Zugfestigkeit bei Keramiken
- Hohe Bruchzähigkeit
- Hohe Verschleißfestigkeit und Korrosionsbeständigkeit
- Niedrige Wärmeleitfähigkeit (Wärmedämmschicht)
- Sauerstoffionenleitfähigkeit (vor allem mit Y_2O_3)
- E-Modul ähnlich dem von Stahl
- Geringe Benetzung durch Metallschmelzen



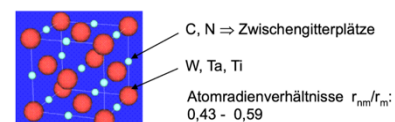
- Stabilisierung mit Y_2O_3 : Verbesserung der mech. Werkstoffeigenschaften (Zähigkeitssteigerung)

→ je nach Menge an Stabilisator bleibt die kubische (viel Y_2O_3) oder die tetragonale Phase (wenig Y_2O_3) erhalten: YSZ = Yttria stabilized Zirconia

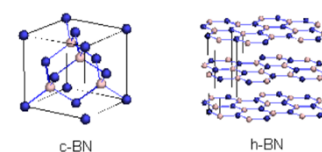
- Umwandlungsverstärkung: die tetragonale Phase kann durch Zugabe von Stabilisatoren so stabilisiert werden, dass sie bei Raumtemperatur metastabil vorliegt → durch Anlegen einer äußeren Spannung kann eine Phasenumwandlung zur monoklinen Phase erfolgen → durch Volumenzunahme wird Rissausbildung behindert

Nichtoxidkeramiken

- metallischer Bindungscharakter (metallischer Hartstoff)
- Einlagerungsmischkristall, elektrisch leitend

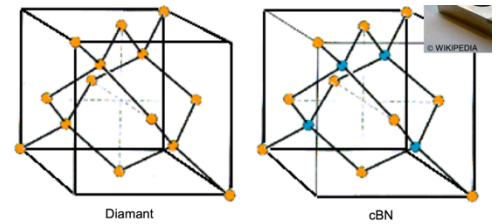


- kovalenter Bindungscharakter (nichtmetallische Hartstoffe)
- kovalente Bindung, weniger dicht gepackt
- daher geringe Dichte, elektrische Isolatoren



Bornitrid (c-BN)

- c-BN besitzt dieselbe Kristallstruktur wie Diamant und ist ein Hartstoff mit ähnlich hoher Härte (zweithärtester Werkstoff nach Diamant)
- im Gegensatz zu kubischem BN (cBN) ist hexagonales Bornitrid (hexBN) ein Festschmierstoff
- hexBN besitzt die gleiche Kristallstruktur wie Graphit
- Gitter gleiten in der Ebene durch geringere Gitterkräfte möglich, geeignet als Selbstschmierstoff

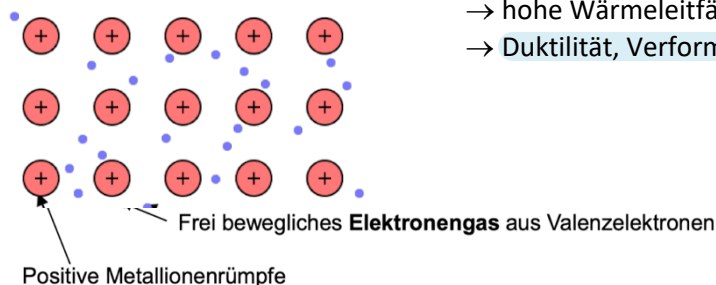


Molybdändisulfid (MoS₂)

- Gittergleiten in der Ebene durch geringere Gitterkräfte möglich, geeignet als temperaturbeständiger Trockenschmierstoff → Ausbildung einer Platelet-Struktur durch anisotropes Kristallwachstum

Metalle

- metallische Bindung
- aufgrund der Bindungsstruktur
 - hohe elektrische Leitfähigkeit
 - hohe Wärmeleitfähigkeit
 - Duktilität, Verformbarkeit: Scherung der Gitterebenen



- kfz-Metalle: gut verformbar
- krz-Metalle: relativ spröde, Tetraederlücken, Oktaederlücken, hochschmelzend, mäßig verformbar
- hexagonal: schlecht verformbar
- Verformbarkeit hängt ab von ...
 - Anzahl der Gleitebenen und Gleitrichtungen
 - Möglichst großer Abstand der Ebenen
 - Möglichst viele Atome in der Gleitebene
 - Kfz: 12 Gleitsysteme, Krz: 12 Gleitsysteme, hdp: 3 Gleitsysteme

Eisen	Ferritische Stähle	Austenitische Stähle	Nanotubes	Fullerene	Graphen
α- Eisen (Ferrit) kubisch raumzentriert α- Fe + C Martensit Einlagerungsmischkristall mit verzerrtem Gitter durch martensitische Umwandlung des C- haltigen Fe-Gitters γ → α Spröde und hart	Mischkristallbildung mit Cr, Mo, W, V ferritisch kubisch raumzentriert krz Magnetisch eher geringes α	Mischkristallbildung mit Mn, Ni, Co kubisch flächenzentriert kfz Nichtmagnetisch Hohe Zähigkeit geringes λ; hohes α warmfest schlecht kaltverformbar	Hohe Zugfestigkeiten Forschung: Hohe elektrische Leitfähigkeit Festigkeitssteigerung in Materialien	Graphit = mehrere Ebenen aufeinander Graphen = eine einzelne Ebene C₆₀ – Molekül am bekanntesten Forschung: Anwendung in organische Solarzellen Katalysator Schmiermittel Herstellung künstlicher Diamanten Medizinische Anwendungen als Halbleiter und Supraleiter	Planares „Makro“molekül Hohe Zugfestigkeiten Sehr hohe elektrische Leitfähigkeit 100×10⁶ S/m (Silber 61×10⁶ S/m) Viele weitere ungewöhnliche physikalische Eigenschaften
Einphasige Legierungen: Austenit, Martensit, Ferrit Mehrphasige Legierungen: Perlit (eutektisches Gemenge Zementit (Fe₃C) + Ferrit) Ledeburit (eutektisches Gemenge Zementit (Fe₃C) + Austenit) Eisenmetalle: Fe Co Ni haben ähnliche Elektronenkonfiguration, Ionenradien und Dichten. Gut untereinander legierbar. Stabile Eisenoxide: Fe₃O₄ Magnetit, Fe₂O₃ Hämatit, FeO Wüstit					

Allotrope Kristallstruktur von Diamant und Graphit

Diamant: Isotrope Struktur, sp^3 hybridisiert

- Struktur: kubisch

→ härtestes existentes Material, höchste atomare

Dichte, ideal kovalente Bindung

- elektrischer Isolator, aber guter Wärmeleiter

- metastabile Modifikation des Kohlenstoff

- Diamant aus Graphit bei 3000°C, 150 000 bar

Graphit: Schichtstruktur, sp^2 hybridisiert

- Struktur: hexagonal

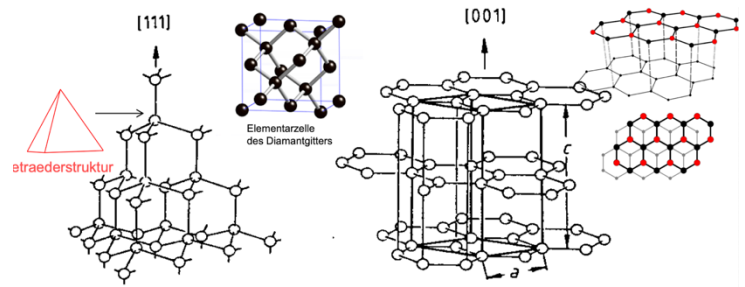
→ hoch anisotrope Werkstoffeigenschaften

- elektrischer Leiter in Richtung der Schichtebene

- thermodynamisch stabile Form des Kohlenstoffs

→ a-Achse: kovalent starke Bindung

→ c-Achse: sehr schwache Bindung, Gleiten möglich



Polymere

- kovalente Bindung (c-C, teilweise auch Schwefelbrücken u.ä. bei Duromeren)

- van der Waals (intermolekular)

- Moleküle aus verketteten Monomereinheiten, meistens amorph oder teilkristallin

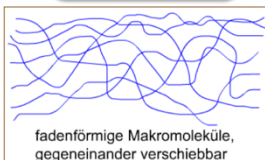
- elektrische Isolatoren, duktil, weich

- kein definierter Schmelzpunkt, sondern Glasübergangstemperatur oder Zersetzung

- thermisch unbeständig

- Thermoplaste (reversibel schmelzbar), Elastomere (reversible Knäuelstruktur), Duromere (stark 3D vernetzt, nichtschmelzend)

Thermoplaste



Thermoplaste bestehen aus unvernetzten Polymeren, oft mit einer teilkristallinen Struktur. Sie haben eine Glasübergangstemperatur und sind schmelzbar.

Teilkristalline Thermoplaste:

POM – Polyoxymethylen

PE – Polyethylen, **PP** – Polypropylen

PA – Polyamid

PET – Polyethylenterephthalat,

PBT – Polybutylenterephthalat u.v.m..

Amorphe Thermoplaste:

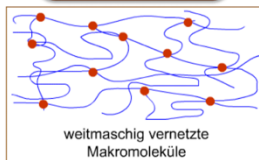
ABS – Acrylnitril-Butadien-Styrol

PMMA – Polymethylmethacrylat

PS – Polystyrol, **PVC** – Polyvinylchlorid

PC – Polycarbonat u.v.m..

Elastomere



Elastomere bestehen aus weitmaschig vernetzten Polymeren. Diese „Weitmaschigkeit“ erlaubt unter Zugbelastung eine Streckung des Materials.

Naturkautschuk

Silikonkautschuk

Acrylnitril-Butadien-Kautschuk

Styrol-Butadien-Kautschuk

Chloropren-Kautschuk

Butadien-Kautschuk

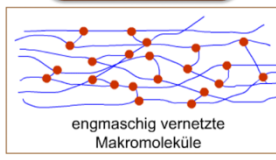
Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk

Polyurethan

Polyvinylbutyral PVB

u.v.m.

Duromere



Duromere bestehen aus engmaschig vernetzten Polymeren. Vernetzungen sind in der Abbildung als rote Punkte dargestellt.

Polyesterharz

Epoxidharz

Phenolharz (Bakelit)

u.v.m..

Metalle und Metalllegierungen

- ♦ gute elektrische Leiter
- ♦ gute Wärmeleiter
- ♦ duktil und zäh
- ♦ schadenstolerant

Nichtoxidkeramiken

- ♦ extrem hohe Härte
- ♦ chemisch resistent
- ♦ spröde
- ♦ z. T. halbleitend
- ♦ z. T. höchstschmelzend
- ♦ z. T. kein Schmelzpunkt ⇒ Zersetzung
- ♦ z. T. oxidationsempfindlich
- ♦ z. T. gut wärmeleitend

Oxidkeramiken

- ♦ hohe Härte
- ♦ chemisch resistent
- ♦ spröde
- ♦ schlecht wärmeleitend
- ♦ z. T. höher schmelzend
- ♦ nicht oxidationsempfindlich
- ♦ meistens elektrisch isolierend

Polymere

- ♦ geringe Härte
- ♦ chemisch / thermisch weniger resistent
- ♦ duktil
- ♦ meistens elektrisch isolierend
- ♦ niedrigschmelzend
- ♦ kein exakter Schmelzpunkt sondern Erweichungsregime

	Keramik	Metall	Polymere
Härte	↑	↓	↓
E-Modul	↑	↑	↓
Hochtemperaturfestigkeit	↑	↓	↓
Thermische Ausdehnung	↓	↑	↑
Duktilität	↓	↑	↑
Korrosionsbeständigkeit	↑	↓	↓
Verschleißbeständigkeit	↑	↓	↓
Elektrische Leitfähigkeit	↓	↑	↓
Dichte	↓	↑	↓
Wärmeleitfähigkeit	↓	↑	↓
↑ Tendenz zu hohen Werten	↓	↑	↓

Wichtige Begriffe:

Modifikation: verschiedene Zustandsformen chemischer Elemente oder Verbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen

Allotropie: Eigenschaft von Elementen in verschiedenen Modifikationen vorzukommen

Bsp.: C (Diamant $\leftrightarrow$ Graphit), Fe (Ferrit $\leftrightarrow$ Austenit)

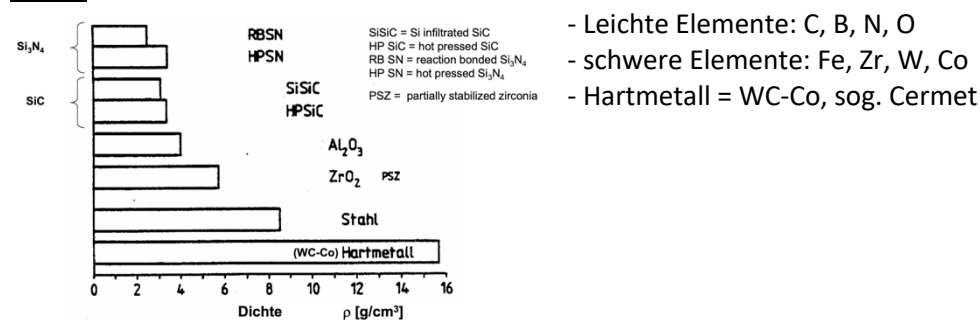
Polymorphie: Eigenschaft von Verbindungen in verschiedenen Modifikationen vorzukommen

Bsp.: c-BN / h-BN (kubisch / hexagonal)

Binär, ternär, quaternär: Verbindungen die 2, 3, 4 unterschiedliche (metallische) Elemente enthalten

Mechanische Eigenschaften: Dichte, Härte, E-Modul, Biegefestigkeit

Dichte:



Härte

= ist der Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines härteren Eindringkörpers entgegengesetzt

- Verformung des Festkörpers durch:

- Plastische Verformung (erfasst bei statischen Messverfahren)
- Elastische Verformung (zusätzlich erfasst bei dynamischen Messverfahren)

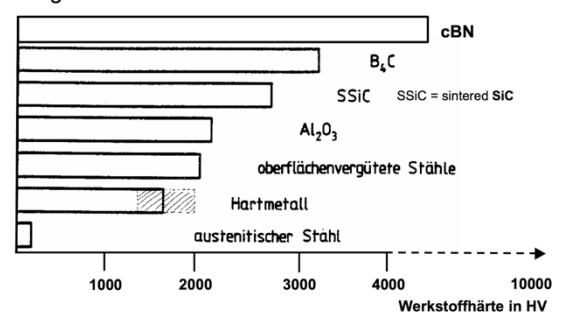
(Ritzhärte oder Mohs-Härte ist das älteste Härtemessverfahren)

- **Härtester Werkstoff:** Diamant (HV=10000) und kubisches Bornitrid cBN (4500)

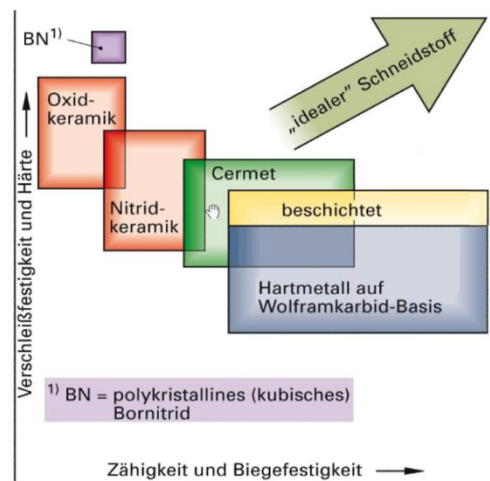
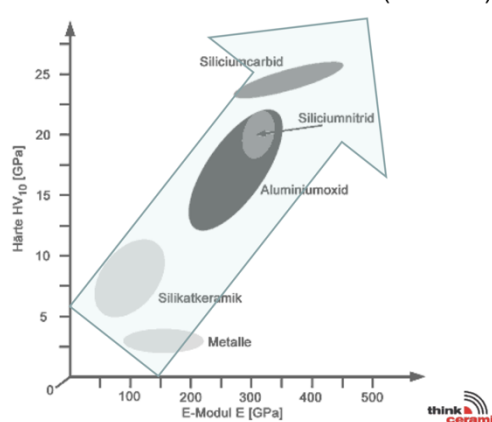
- Härte ist keine reine Stoffeigenschaft, Herstellung und resultierendes Gefüge spielen eine wichtige Rolle

- **Eigenspannungen** können bei der Härte von Schichten eine Rolle spielen

Vergleich der Härte: Technische Keramik vs. Metall

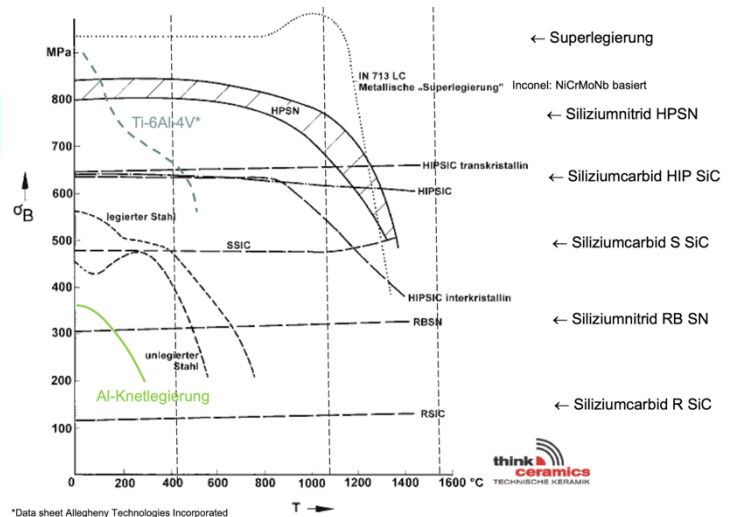
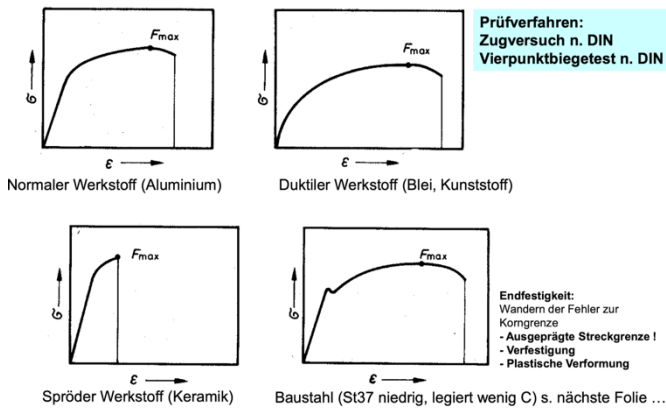


Härte vs. E-Modul: Keramik vs. Metall (Übersicht)



Biegefestigkeit:

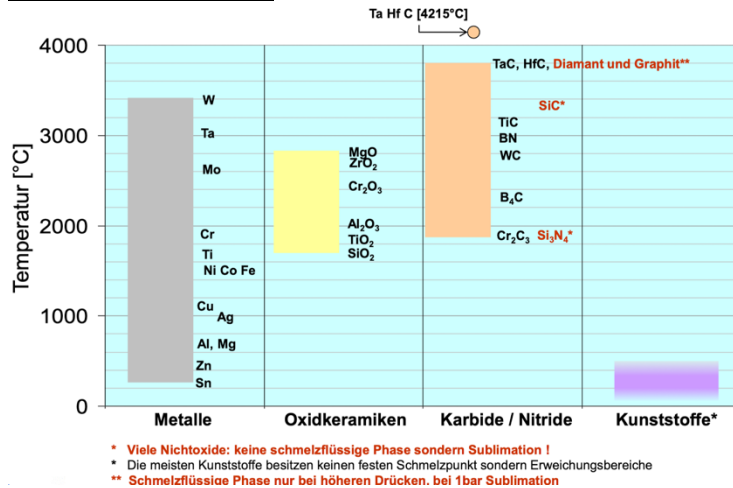
Spannungs-Dehnungs-Diagramm für unterschiedliche Werkstofftypen



Thermophysikalische Eigenschaften: Schmelztemperatur, Wärmedehnung,

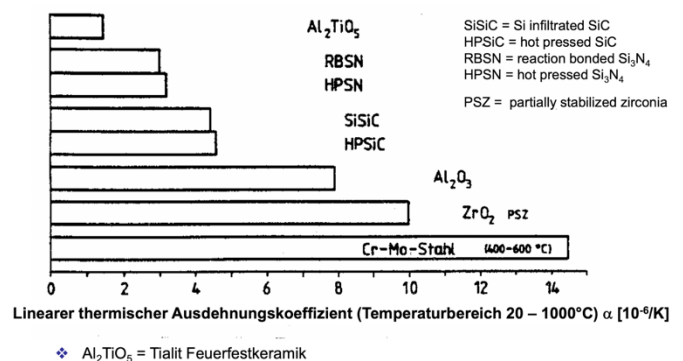
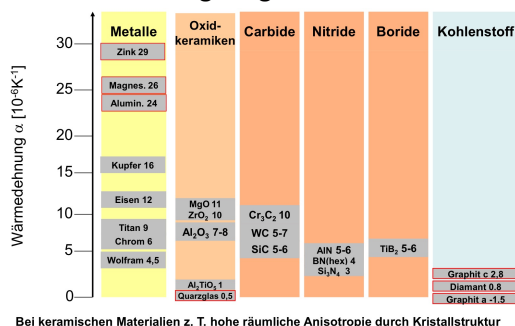
Wärmekapazität, Wärmeleitfähigkeit

Schmelztemperaturen:



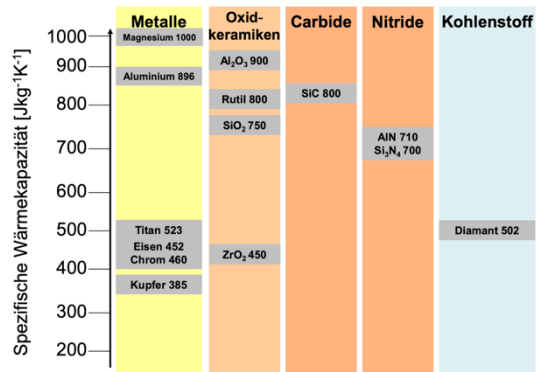
Wärmeausdehnungskoeffizient α (WD = Wärmedehnung)

- durch thermische Anregung der Atome schwingen diese um ihre Ruhelage, durch Asymmetrie des Bindungspotentials verschiebt sich die Ruhelage zu größeren Abständen hin
→ makroskopisch wird das als Volumenzunahme beobachtet
- je größer atomare Bindungskräfte, desto geringer WD
- abhängig vom Kristallgittertyp: bei höheren Koordinationszahl höhere WD
- Strukturen mit hoher Raumauffüllung haben höhere WD
- bei kristallinen Werkstoffen können in bestimmten Temperaturbereichen Anisotropie mit negativen WD in einer Kristallachsenrichtung auftreten → dadurch Werkstoffe mit geringer oder negativer Wärmedehnung möglich



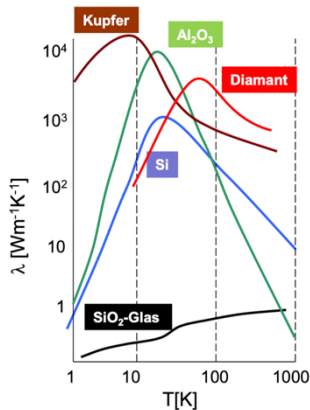
Wärmekapazität:

- verursacht durch Oszillation der Gitterbausteine um ihre Gitterposition und elektronische Anregung
- abhängig von der Komplexität der Bindung, ab Debyetemperatur konstant
- Kooperative Anteile führen zu sprunghaften Änderungen der Wärmekapazität
- Strukturelle Veränderungen im Kristallgitter wie: Phasenumwandlung, Ferroelektrizität, Supraleitung



Achtung: Spezifische Wärmekapazität ist abhängig von der Dichte des Werkstoffes, molare Wärmekapazität ist konstant

Wärmeleitfähigkeit:



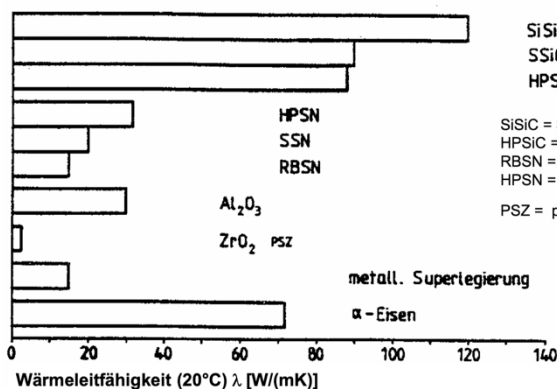
Änderung um viele Größenordnungen
Daher: Logarithmische Skalierung!

- Anstieg von λ (bei sehr tiefen Temperaturen): Beitrag zur Wärmeleitung über Elektronen $\sim T$, Beitrag zur Wärmeleitung über Gitterschwingungen $\sim T^3$
- Anstieg verhält sich proportional zu c_v → Photonendichte steigt mit Temp:
- Abfall von λ (bei höheren Temperaturen): Streuung von Photonen und Elektronen untereinander: Verringerung der mittleren freien Weglänge
- Metalle: freies Elektronengas liefert den Hauptbeitrag
- Zusammenhang zwischen elektrischer (σ) und Wärmeleitfähigkeit (λ)
- Wiedemann-Franz-Gesetz: $\frac{\lambda}{\sigma} = LT$
- amorphe/glasartige Werkstoffe: mittlerer freie Wellenlängen auf Volumen des quasikristallinen Bereichs beschränkt, viel kleiner als im kristallinen Festkörper

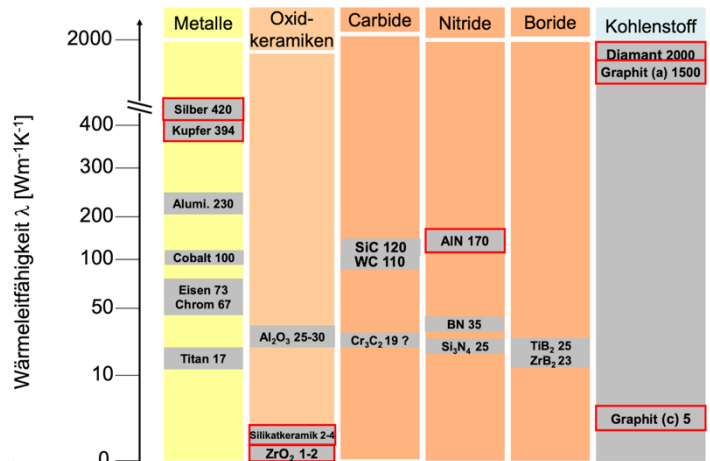
Für klassische Werkstoffe (i.d.R. polykristalline Materialien) gilt:

→ Beeinflussung der Wärmeleitung durch:

- Porosität
- Infrarotdurchlässigkeit (bei hohen Temperaturen)
- Komplexität der kristallinen Struktur:
 - Einbau von Fremdatomen mit großem Atomgewicht und großen Ionenradien
 - Kristalline Überstruktur
 - Stör- und Fehlstellen, Fehler in der idealen Gitterstruktur
- Störung des idealen Gitters führen zu Streuzentren, an denen die Photonen gestreut werden → Verringerung der Wärmeleitfähigkeit



SiSiC = Si infiltrated SiC
HPSiC = hot pressed SiC
RBSN = reaction bonded Si₃N₄
HPSN = hot pressed Si₃N₄
PSZ = partially stabilized zirconia

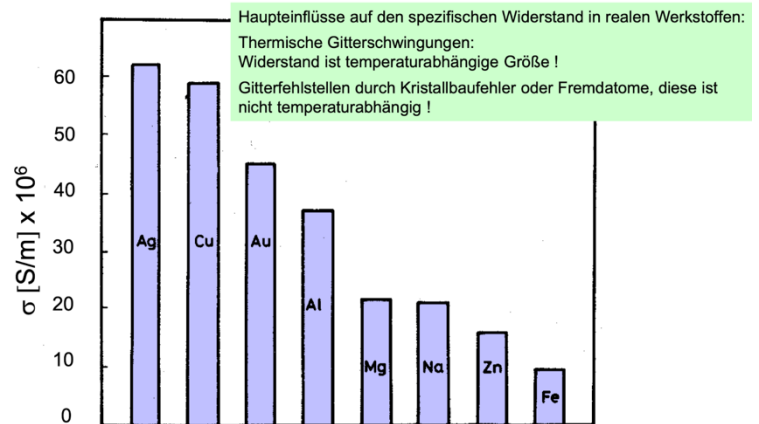
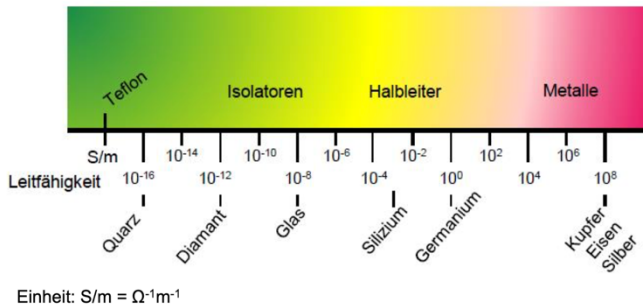


Elektrophysikalische Eigenschaften: Leitfähigkeit/Isolationsvermögen,

Durchschlagfestigkeit

Leitfähigkeit:

- ist dann gegeben, wenn Elektronen mit geringem Energieaufwand vom Valenzband in ein Leitungsband gehoben werden können



Durchschlagfestigkeit:

= ist jene elektrische Maximalfeldstärke, bei der die Leitfähigkeit eines Isolators um mehrere Größenordnungen ansteigt

- hängt ab von:

- Materialeigenschaften (Ionisierungspotential)
- Elektrodenform und Feldstärkeverteilung
- Frequenz der angelegten Spannung (Verlustleistung)
- Materialdicke (Feldhomogenität ist höher bei geringeren Wandstärken)

Materialtyp	Bezeichnung	Durchschlagfestigkeit [kV/mm]
Gase	trockene Luft (Normaldruck, DC) ^{[12][5]}	3
	Luft effektiv (ohne Spitzenwert) ^[15]	0,35
	Schwefelhexafluorid ^[19]	> 8
Flüssigkeiten	Destilliertes Wasser	65-70
	Transformatoröl	5-30
Silikatkeramiken und Gläser	Porzellan	20
	Hartporzellan	30-35
	Emaile	20-30
	Quarzglas	25-40
	Borosilikatglas	30
	Glimmer	bis 60
Oxidkeramik	Aluminiumoxid (rein)	17
NO-Keramik	Diamant ^[45]	2000
Polymere	Polycarbonat (PC) ^[26]	30
	Polyethylenterephthalat	20-25
	Polymethylmethacrylat (Plexiglas)	30
	Polyoxymethylen (POM)	40
	Polypropylen (PP)	52
	Polystyrol (PS)	20-55
	Polyvinylchlorid (PVC)	30
	Polytetrafluorethylen (PTFE)	18-105
Vakuum	Hochvakuum	20-40 (abh. von Elektrodenform)

Einführung in die Dünnschichttechnik

Dimensionen:

- Ø Schwermetallatom $\approx 0,1 \text{ nm}$
- Monomolekularer Film $< 10 \text{ nm}$
- Nanoskalig (Ultradünnschichten) $< 200 \text{ nm}$

→ Schichten besitzen spezifische Materialeigenschaften, die von denen des entsprechenden Festkörpermateri als abweichen

- Mikroskalig (Dünnschichten) $200 \text{ nm} - 5 \text{ }\mu\text{m}$

→ Schichten weisen bereits die spezifischen typischen Werkstoffeigenschaften des Festkörpers auf

Vakuumbeschichtungstechnik

Eigenschaften

- Technik zur Herstellung:

- Anorganischer (metallischer, metalloider bzw. oxidischer und nichtoxidischer) und organischer/kohlenstoffbasierter diamant-, graphit-, polymerartiger Dünnschichtsysteme für unterschiedlichste Anwendungen

- hohe Reinheit und Reproduzierbarkeit bzgl. Schichtzusammensetzung, Schichtmorphologie, Schichtdicke

- es sind metastabile Legierungsschichten in nahezu beliebiger Kombination möglich, welche durch Verfahren, die beispielsweise auf den Einsatz von schmelzmetallurgisch hergestellten Beschichtungswerkstoffen basieren, nicht zugänglich sind

- die meisten Dünnschichtverfahren (gasphasenbasiert) benötigen besondere Umgebungsbedingungen:

- Spezielle Atmosphären (z.B. nicht oxidieren) oder Vakuum
- Werden daher in geschlossenen Reaktions- oder Beschichtungskammern durchgeführt

- hohe Reinheit der Substrate gefordert, staubfreie Atmosphäre

- i.d.R. keine mechanische Nachbearbeitung (Schleifen, Polieren)

Stoffsysteme (Auswahl)

Metallische Systeme (PVD/CVD)

Edelmetalle: Ag, Au, Pt, Ir, ...

Nichteisenmetalle: Al, Cu, Ta, Ti, ...

Legierungen: Ti-Al, Au-Pt-Ir, ...

Anwendungsbeispiele: Leiterbahnen, Korrosionsschutz, Spiegel, magnetische Schichten für Speichertechnik, ...

Nitridische / carbidische / oxidische Schichten (PVD/CVD)

Auf Aluminium-Basis: AlN, Al₂O₃, ...

Auf Titan-Basis: TiN, TiAlN, TiCN, ...

Auf Silizium-Basis: Si_xN_y, SiO_x, ...

Anwendungsbeispiele: Korrosionsschutz, Verschleißschutz, optische Funktionsschichten, dielektrische Schichten, ...

Kohlenstoff- und Polymerschichten (PVD/CVD)

Amorphe Kohlenstoffschichten: a-C, a-C:H, ...

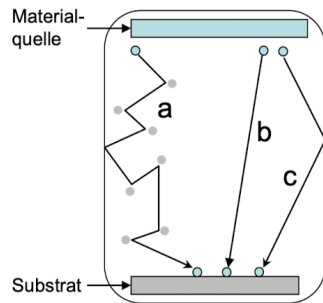
Polymerschichten: C_xF_y, C_xF_yH_z

Anwendungsbeispiele: tribologische Schichten, Korrosionsschutz, dielektrische Schichten, ...

Vakuum

- Wozu? – Bewegung von atomaren/molekularen Spezies vom Target zum Substrat **möglichst ohne**

Stoß mit Gasteilchen



a Stoß eines Dampfteilchens mit Gasteilchen und Reaktorwand

b Stoßfreier Flug eines Dampfteilchens

c Stoß eines Dampfteilchens mit Reaktorwand

→ Energieverlust der Dampfteilchen

→ mögliche chemische Reaktion mit Gasteilchen in der Beschichtungskammer

→ **Maßnahme:** durch die Verringerung des Druckes erhöht sich die mittlere freie Weglänge und damit verringert sich die Wahrscheinlichkeit einer Teilchenkollision

- **kontrollierte Gasatmosphäre und hohe Reinheit** in der Beschichtungskammer

→ ermöglicht Verarbeitung reaktiver Substanzen

Vakuum = ist der thermodynamische Zustand in einem Gas- oder Dampf erfüllten Raum bei Drücken **innerhalb des Atmosphärendrucks**

Atmosphärendruck	1000 mbar	10^5 Pa
Großvakuum	1 mbar	10^2 Pa
Feinvakuum	10^{-3} mbar	10^{-1} Pa
Hochvakuum	10^{-7} mbar	10^{-5} Pa
Ultrahochvakuum	10^{-12} mbar	10^{-10} Pa
Extremes Ultrahochvakuum	$< 10^{-12}$ mbar	

MFW

- die **mittlere freie Weglänge** ist die durchschnittliche Weglänge, die ein Teilchen (Atom oder Molekül) **ohne Wechselwirkung mit anderen Atomen, Molekülen oder den Gefäßwänden zurücklegt**

- hängt von Druck, der Gastemperatur und der Gasteilchenart ab

- für das **ideale Gas** gilt: $\lambda = \frac{1}{n\sigma}$ (λ : mittlere freie Weglänge, n : Teilchendichte, σ : Wirkungsquerschnitt)

- für **Molekül-gase** gilt: $\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2}$ (d : minimaler Abstand der zweier Teilchen, ungefähr Moleküldurchmesser)

Vakuumtechnik

- **Viskose Strömung:** WW der Gasteilchen in Form von Stößen (Reibung) untereinander → laminares und turbulentes Strömungsverhalten

- **Knudsenströmung:** MFW der Teilchen wird größer als geometrische Begrenzungen → WW in Form von Stößen mit Reaktorwänden, Pumpenelementen wird maßgebend

- **Molekulare Strömung:** keine WW der Gasteilchen mehr untereinander → Teilchen bewegen sich unabhängig voneinander → WW nur in Form von Stößen mit Reaktorwänden, Pumpenelementen

Strömungsart:	Atmosphärendruck	viskos
	Großvakuum	viskos
	Feinvakuum	Knudsen (Übergangsbereich)
	Hochvakuum	molekular
	ab Ultrahochvakuum	molekular

→ Strömungsart hat Einfluss auf die eingesetzte Vakuumpumpentechnik

→ bei Hoch und Ultrahochvakuum sind mehrstufige Pumpsysteme notwendig

→ technischer Aufwand steigt bei besseren Vakuumwerten (ab HV) überproportional an

Herstellung eines Hoch-/Ultrahochvakuums

Stufe 1: Einsatz mechanischer Pumpen (z.B. Drehschieberpumpe), Vordruck 10^{-2} bis 10^{-3} mbar

Stufe 2: Ausheizen (bis 200°C) Desorption von Wasser und KWS

Stufe 3: zusätzlicher Einsatz von Turbomolekularpumpen zur Erreichung des Hochvakuums (10^{-7} mbar)

Stufe 4: Einsatz nicht-mechanischer Pumpen zur Erreichung des Ultrahochvakuums (UHV):

- z.B. Ionengitterpumpe (Ionisation und Einfang von Restgasmolekülen) Druck: 10^{-7} - 10^{-10} mbar
- z.B. Titansublimationspumpe (Titandampf im Rezipienten, hohe chemische Reaktivität, Restgasatome werden gebunden, Druck bis 10^{-11} mbar)

→ UHV: für wirtschaftliche Beschichtungsprozesse schon zu aufwändig!

Elektronenvolt (eV)

- $1 \text{ eV} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

- ein Elektronenvolt ist die Energie, die ein Teilchen mit der Ladung $1e$ erhält, wenn es die Spannung von 1V durchläuft

→ im Vakuum wird es dadurch beschleunigt und gewinnt kinetische Energie

- die Energie lässt sich einfach ins SI-System überführen, indem man für e die Elementarladung einsetzt

- die Geschwindigkeit hängt dabei von der Masse des Teilchens ab

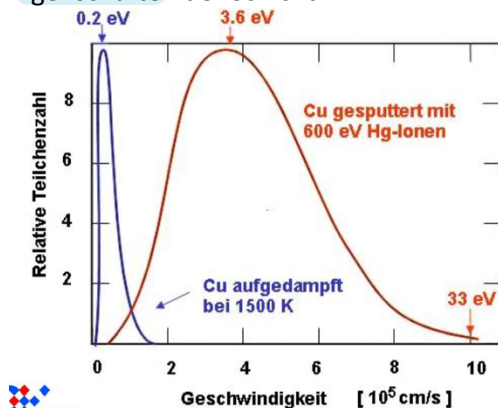
- bei Elementarteilchen wie z.B. Elektronen oder atomaren Teilchen (z.B. Ionen) kann nur bei geringen Energien der klassische Ansatz gewählt werden: $T = \frac{1}{2}mv^2 = U \cdot Q$

→ bei höheren Geschwindigkeiten muss relativistisch gerechnet werden: $v = c \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{E_0}{E}\right)^2}$

z.B. gilt für Elektronen ab ca. $10 \text{ keV} \rightarrow 20\%$ Lichtgeschwindigkeit

$1 \text{ MeV} \rightarrow 94\%$ Lichtgeschwindigkeit

- kinetische Energie der Partikel bestimmen die Schichtmorphologie und die mechanischen Eigenschaften der Schicht



Vergleich der Partikelenergien: Verdampfen vs. Sputtern

- thermisches Verdampfen erzeugt Dampfteilchen mit relativ geringen Energien

- in sogenannten Sputterprozessen (Zerstäuben eines Targets mit schnellen Ionen) lassen sich sehr viel höhere Teilchenenergien erzielen

- es bildet sich immer eine typische Energieverteilungskurve

Wechselwirkungsprozesse

Adsorption und Kondensation (0,1 eV)

- Physisorption oder Chemisorption

- keine strukturelle Änderung der Festkörperoberfläche

- Kondensation und Schichtbildung über Diffusionsvorgänge auf der Oberfläche

Einlagerungen (1-10 eV)

- Teilchenenergien erreichen Größe der Bindungsenergien im Festkörper

- Teilchen drängen sich in bereits bestehende atomare Oberflächenstrukturen des Festkörpers, wobei nur wenige Atome in ihrer Lage verändert werden können

- beim Schichtwachstum treten beträchtliche Abweichungen der atomaren Struktur gegenüber dem rein thermisch kondensierten Schichten auf

- die flächenhaften Oberflächendefekte werden in die wachsende Schicht eingebaut

Energetische Spitzen (10^{-2} - 10^3 eV)

- auftretende Teilchen geben Impuls und Energie an ein ganzes Ensemble von Teilchen ab
- am Ort des Auftreffens: starke Kompression im Bereich mehrerer Atomdurchmesser, Überhitzung, Änderung der atomaren Nahordnung
- durch geringe Ausdehnung der Bereiche: hohe Abkühlgeschwindigkeit
- einfrieren der Nichtgleichgewichtsstrukturen der verdichteten Bereiche

Sputtern (10^{-2} - 10^{-3} eV)

- es kommt zunehmend zum Abstäuben bereits fest gebundener Atome von der Festkörperoberfläche
- für einen einkomponentigen, monoenergetischen Teilchenstrom ist ein Schichtwachstum nur dann möglich, wenn der Sputterkoeffizient kleiner als eins ist
- die abgestäubten Atome besitzen eine räumliche und energetische Verteilung
→ letztere hat ein Maximum im Bereich einiger Elektronenvolt
- ein geringer Teil der abgestäubten Atome ist ionisiert

Implantation ab ca. 10 keV

- Implantationsprozesse dominieren
- Teilchen geben ihre Energie in zahlreichen Stoßprozessen an die Festkörperatome ab und werden abgebremst
- bis zum Stillstand haben sie einige Nanometer im Festkörper zurückgelegt
- auf ihrem Weg erzeugen sie Defekte in der atomaren Struktur des Festkörpers

Schichtbildung

- bei Adsorption: je höher die Temperatur des Substrates, desto höher ist die Beweglichkeit auf der Substratoberfläche → damit steigt auch die Wahrscheinlichkeit, einen energetisch günstigen Bindungsplatz zu finden
- Für Sputterschichten:

Zone 1 ($T_s/T_m < 0,3$) - T_s ist viel kleiner als T_m
- Niedrige Substrattemperatur → niedrige Oberflächenbeweglichkeit
- Inselartig wachsende Körner, bevorzugt in Richtung des auftreffenden Dampfstrahles
- Wachstum wird durch die energetisch günstigsten Kristallflächen bestimmt.
- Abschattungseffekte (Geradlinigkeit der Teilchenstrahlen).
- Schichten besitzen hohe Porosität, geringe Dichte, große Rauigkeit.

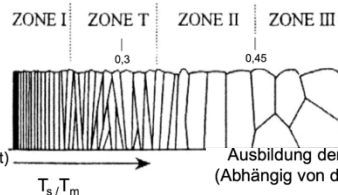
Zone T ($T_s/T_m \approx 0,3$) Transformationszone - T_s ungefähr $1/3 \times T_m$
- Effekt der Oberflächenbeweglichkeit wird wahrnehmbar,
- Beginnende Vorzugsorientierung

Zone 2 ($0,3 < T_s/T_m < 0,45$) - T_s im Bereich $1/3 - 1/2 \times T_m$
- Erhöhung der Oberflächenbeweglichkeit und der Keimbildungshäufigkeit.
- Dadurch Schichten mit geringerer Porosität und höherer Dichte.
- Wachstum ausgehend von Keimspitzen entgegengesetzt zum Teilchenstrom → Stengelwachstum
- Schichten weisen geringere Rauheit auf.

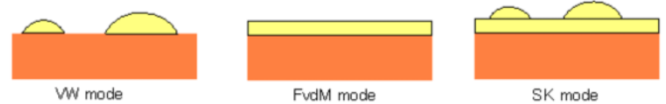
Zone 3 ($1 > T_s/T_m > 0,45$) - T_s nähert sich T_m
- Weitere Erhöhung der Oberflächenbeweglichkeit.
- Auftreten von Volumendiffusion.
- Morphologie ähnelt der eines rekristallisierten Materials

T_s = Temperatur des Substrates (s = substrate)

T_m = Schmelzpunkt des Schichtwerkstoffs (m = melting point)



Ausbildung der Übergangszonen bzw. Grenzflächen zwischen Schicht und Substrat (Abhängig von der Substrattemperatur - und der Energie der schichtbildender Teilchen)



Volmer-Weber (VW):

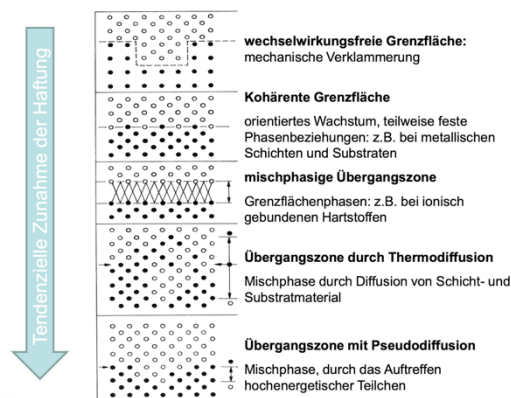
- Reines Inselwachstum.
- Bei geringer chemischer Affinität Schichtwerkstoff / Substratwerkstoff.
- Hohe Mobilität der auftreffenden Spezies.
- Bei hoher Oberflächenspannung des Schichtwerkstoffs

Frank van der Merwe (FvdM)

- Reines Schichtwachstum Layer by Layer
- Hohe chemische Affinität Schichtwerkstoff / Substratwerkstoff.
- Geringe Mobilität der auftreffenden Spezies.

Stranski-Krastanov (SK)

- Zwischenform zwischen VW und F v d M.



wechselwirkungsfreie Grenzfläche:
mechanische Verklammerung

Kohärente Grenzfläche
orientiertes Wachstum, teilweise feste
Phasenbeziehungen: z.B. bei metallischen
Schichten und Substraten

mischphasige Übergangszone
Grenzflächenphasen: z.B. bei ionisch
gebundenen Hartstoffen

Übergangszone durch Thermodiffusion
Mischphase durch Diffusion von Schicht- und
Substratmaterial

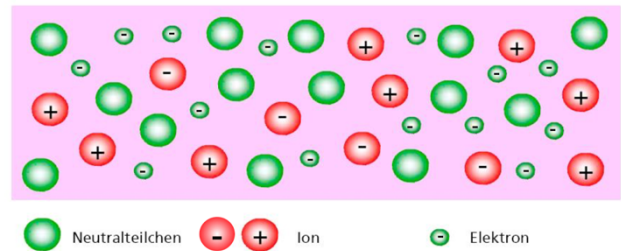
Übergangszone mit Pseudodiffusion
Mischphase, durch das Auftreffen
hochenergetischer Teilchen

Plasma

= Materie, in der sich neben neutralen Atomen und Molekülen mehr oder weniger frei beweglich geladene Teilchen in einem solchen Umfang befinden, dass sie die Eigenschaften des Systems mitbestimmen → die ionisierten Teilchen lassen sich in elektrischen Feldern beschleunigen, sie erreichen hohe kinetische Energien

- nach außen elektrisch neutral
- Elektronen bewegen sich im E-Feld sehr viel schneller als Ionen und Neutralteilchen
- Plasma verhält sich wie ein elektrischer Leiter und besitzt einen elektrischen Widerstand
- Teilchendichte (→ Druck) bestimmen die Eigenschaften des Plasmas durch Stoß-WW der Teilchen:

→ man unterscheidet: Niederdruckplasma, Atmosphärenplasma, Hochdruckplasma



Temperaturverteilung in Plasmen

Niederdruckplasma

(=Nichtgleichgewichtsplasma)

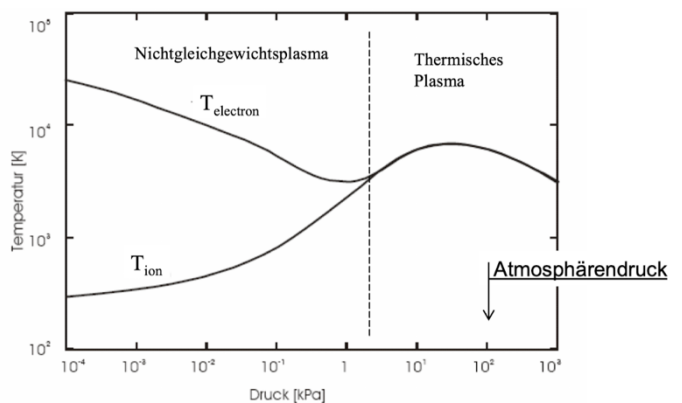
- durch große MFW findet zwischen Elektronen und Atomen/Molekülen/Ionen keine nennenswerte Energieübertragung durch Stöße statt

- Elektronen und Atome/Moleküle/Ionen sind in guter Näherung als getrennt zu betrachten und besitzen unterschiedliche Temperaturen

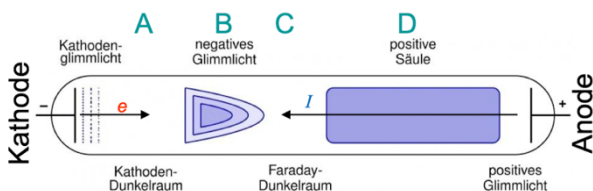
- Temperaturverteilung:

→ Gasionen/Neutralteilchen: $T \approx$ Raumtemperatur

→ Elektronen: $\approx 10^4$ K



Glimmentladung in Niederdruckgasröhre



- Edelgas (Ar, Ne) unter Niederdruck (1 mbar)
- Erzeugung von freien e^- z.B. über kosmische Strahlung → weitere e^- über Stoßionisation
- e^- bewegen sich schnell, Gasatome und Ionen im Vergleich dazu langsam: $T_e \gg T_{\text{Gasatom}}$
- Elektronen haben relativ große MFW

→ ungehinderte Bewegung erlaubt Beschleunigung (Energieaufnahme)

A: Beschleunigung der e^- Richtung Anode → MFW reicht aus, Stoßionisationsenergie zu erreichen

B: Bereich in dem Ionisation von Gasatomen stattfindet (leuchten) → langsame Ionen sammeln sich in diesem Bereich und schirmen negatives Feld ab

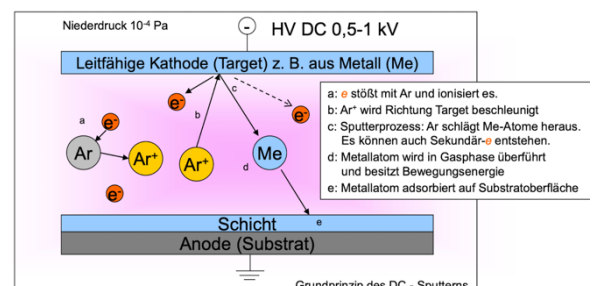
C: e^- driften langsam Richtung Anode, ohne starke Beschleunigung → keine Ionisation in diesem Bereich

D: Im Bereich der positiven Säule können e^- wieder beschleunigen und ionisieren Gasteilchen

→ Wandung des Glasrohrs beeinflusst Länge der positiven Säule → Grund: WW der e^- mit Wandung

Kathodenzerstäubung (Sputtern)

- Einfachste Anordnung zum Sputtern ist die planare DC-Diode (nach dem Prinzip der Glimmentladung)
- Target ist als Kathode geschaltet (Beschleunigung der Ar^+ -Ionen)
- heute veraltete Technik → wird ersetzt durch Magnetron-Sputtern



Plasmabehandlung von Oberflächen

- Plasma wird in der vakuumgestützten Oberflächentechnik in vielfältiger Weise als Werkzeug eingesetzt (abtragend, auftragend und umwandelnd) und kann in vielen Fällen auch dabei helfen, die thermische Substratbelastung zu reduzieren
- Reinigen von Oberflächen (Entfernung organischer Reste)
- Aktivieren von Oberflächen (Bildung von freien Oberflächenradikalen) → vor dem Bedrucken, Lackieren und Verkleben → Erhöhung der Benetzbarkeit
- Alternativtechnik: Barriereentladung (thermischer Lichtbogen)
- Ätzen von Oberflächen
- Plasmapolymersation zur Hydrophobisierung oder zur Erzeugung von Sperrschichten
- behandeln lassen sich Metalle, Kunststoffe, Keramiken, Gläser

PVD

Physical Vapour Deposition

Abscheidung aus der Gasphase

- Physikalisches Wirkprinzip
- Eine Verdampferquelle überführt einen Feststoff (Target) in die Gasphase
- Drei Verfahrensgruppen:
 - Thermisches Verdampfen
 - Kathodenzerstäubung (Sputtern)
 - Arc-Verfahren, Ionenplattierverfahren
- Es treffen überwiegend atomare Species (neutral oder ionisiert) auf dem Substrat auf und bauen die Schicht auf !
- Gerichtetes Verfahren (Line of sight)
- Bauteile werden i.d.R. an der Quelle vorbeibewegt
- Wird im Modul PVD ausführlich behandelt

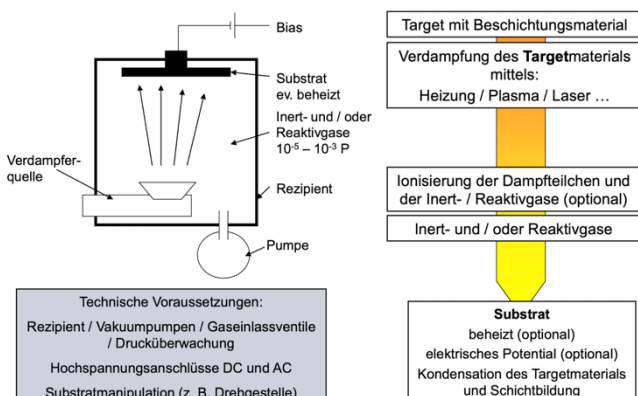
CVD

Chemical Vapour Deposition

- Chemisches Wirkprinzip
- Einleiten eines Dampfes oder Reaktivgases in die Beschichtungskammer
- Ungerichtetes Verfahren (umseitige Beschichtung)
- Bauteile sind ortsfest
- Meistens sind es Molekulgase
- In Bereich der Oberfläche finden chemische Reaktionen statt (z. B. Zersetzungsreaktion)
- Reaktionsprodukte bauen die Schicht auf !
- Spaltprodukte verlassen die Oberfläche und müssen abtransportiert werden
- Viele Verfahrensvarianten und Sonderverfahren:
 - Thermische CVD
 - PACVD, PECVD, PICVD, MOCVD....
 - ALD (atomic layer deposition) ...u.v.m.
- Wird im Modul CVD ausführlich behandelt

Unterstützung des Prozesses mit Hilfe eines Plasmas möglich

PVD (Physical Vapour Deposition)



3 wichtige Verfahrensgruppen:

Thermisches Verdampfen

- widerstandsbeheizt
- EB: Electron Beam
- PLD: Pulsed Laser Deposition
- MBE: Molecular beam Epitaxy

Sputterverfahren:

- MS: Magnetron Sputtern
- MSIP: MS Ion Plating

Ionplating (Ionenplattieren)

→ Arc-Verfahren (mit Lichtbogen):

- AIP: Arc Ion Plating
- Niedervolt Bogenentladung

Weiterentwickelte Sputterverfahren mit hoher Ionisierung:

- MSIP: MS Ion Plating
- HIS: High Ionisation Sputtering
- HIP: High Ionisation Pulsing
- HIPIMS: High Power Impuls MS

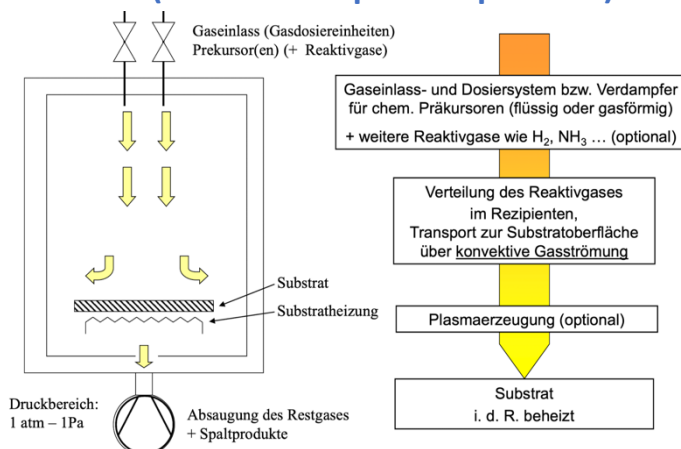
PVD-Anlage (Typische Anlagendaten):

- Volumen Rezipient: 1 m³
- max. Werkstückmaße: 700mm x 500mm
- Werkstücktemperatur: max. 300°C
- Beschichtungsrate: ~2 µm/h
- max. Teilgewicht: 300 kg
- Kleinteile werden über Chargierdorne rotierend beschichtet
- Gute Zugänglichkeit der Verdampferquellen durch Türmontagen

Verfahren	Funktionsprinzip	Anwendungsbeispiele
Aufdampfen im Hochvakuum (⇒ Modul 6 PVD)	Verdampfen über eine Wärmequelle	⇒ geringe thermische Belastung Metallisierung von Kunststoffbauteilen (Automobil) und Beschichtung von Folien möglich. Großflächige Beschichtungen möglich (Al, Cu, Ag)
Kathodenerstäubung = Sputtern (⇒ Modul 6 PVD)	Erosion eines Targets durch Ionenbeschuss (Ar). Erzeugung von überwiegend neutralen Teilchen!	Werkzeuge (TiN, TiAlN, CrN), Halbleitertechnik, Elektronik, Glasbeschichtung (Sn, InSn, ITO), Medizintechnik, Magnetspeicher Leiterbahnen, CoNiCr, FeCo und vieles mehr
Ionenplattieren (meistens Arc - Verfahren) (⇒ Modul 6 PVD)	Substrat unter Plasma. Targetverdampfung mittels Lichtbogen (Arc). Sputtern oder thermisch. Hoher Ionisationsgrad der Targetteilchen II. Beschuss der Substratoberfläche. Hohe Teilchengeschwindigkeiten! Geht auch indirekt: Sputtern oder thermische Verdampfung mit nachgeschalteter Ionisierung	Werkzeugbeschichtung, Schichten mit hoher Haftung. Nitride (z. B. CrN, TiN), Oxide, Carbide, Carbonitride,

Verfahren	Funktionsprinzip	Anwendungsbeispiele
Ionenimplantation	Ionenquelle mit Elektronenoptik. Hohe Teilchenenergie. Teures Verfahren.	Dotierung in der Halbleiterindustrie; Gelenkimplantate (TiAl6V4), Pt und Pd-Implantation gegen Wasserstoffversprödung
Plasmaerstützte Verfahren (⇒ Modul 2 ...umwandelnd)	Werkstück mit negativem Bias Glimmhaut Kathodenfall, ionisiertes Gas wird auf Werkstück beschleunigt, Aufheizen des Werkstücks, Nitrieren (N ₂ , NH ₃), Carburieren (CH ₄) ... usw.	Aufhärten von metallischen Oberflächen

CVD (Chemical Vapour Deposition)



- Industrie-Reaktor (bis 1600°C)
- für Bauteillängen bis 1,7m

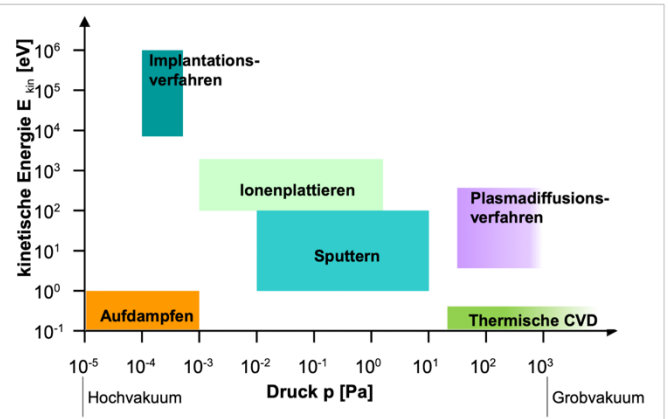
CVD-Anlagentechnik:

- Großvolumiger Haubenreaktor
- keine bewegten Bauteile
- z.T. aggressive Reaktivgase
- aufwändige Gasdosierung und Abgasreinigung
- beheizte Reaktorwand

Verfahren	Funktionsprinzip	Anwendungsbeispiele
Thermisch aktivierte CVD (⇒ Modul 7 CVD)	Hohe Substrattemperatur (bis 1200 °C)	Werkzeugbeschichtung
Plasmaunterstützte (PA / PE / PI) CVD (⇒ Modul 7 CVD)	Plasmaunterstützt, deutlich geringere Substrattemperatur (bis ca. 500°C)	Beschichtung thermisch empfindlicher Bauteile bis hin zu Kunststoffen (PI-CVD)
MO-CVD (⇒ Modul 7 CVD)	Metallorganische Verbindungen	Metallisierung von Oberflächen

	Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)	Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)
Ausgangsmaterial:	Festes Target	flüssiger oder gasförmiger Präkursor
Gasförmig durch:	1) Verdampfen (widerstandsbeheizt, Elektronenstrahl) 2) Sputtern 3) ARC-Verdampfung 4) Laser-Verdampfung	Verdampfen (wenn flüssig)
Druck:	HV, UHV ($< 10^{-2}$ mbar)	HV, GV, Atm.druck ($1000\text{-}10^{-2}$ mbar)
Prozesseigenschaften:	- Hohe Abscheideraten - Geringe thermische Bauteilbelastung - großflächige Beschichtung möglich - teure Anlagentechnik - hohe Ansprüche an Vakuum	- geringere Abscheideraten - Epitaxie möglich - Hohe / Höhere thermische Bauteilbelastung - Geringe Anforderungen an Vakuum - Präkursoren chemisch aggressiv / giftig, brennbar / reaktiv
Prozessführung über:	- Substrattemperatur - Substrat-Bias - Ionisationsgrad - Druck - Kinematik	- Substrattemperatur - Strömungsgeschwindigkeit - Partialdruck Präkursor dampf - Verweildauer - Kammer / Bauteilgeometrie

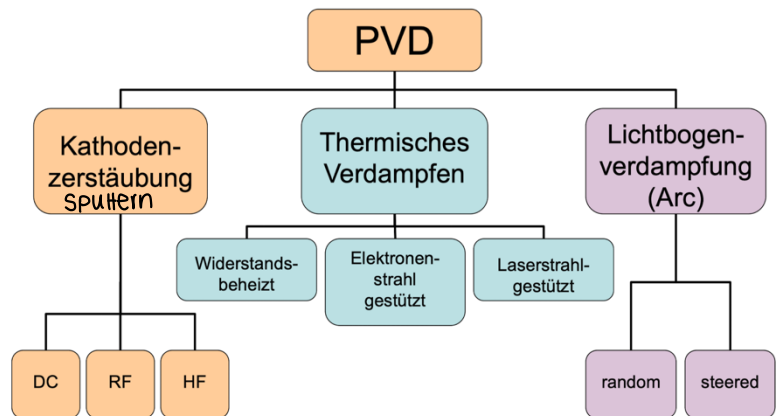
Vergleich von Teilchenenergie und Kammerdruck für unterschiedliche Vakuumbeschichtungsverfahren



PVD-Verfahren

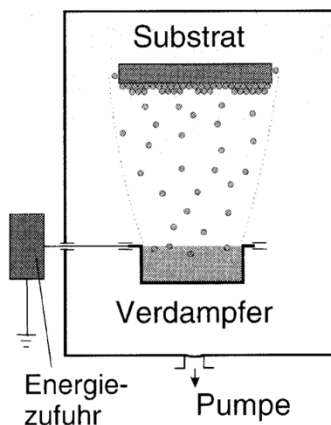
= PVD bezeichnet eine Gruppe von vakuumgestützten Verfahren zur Schichtabscheidung, bei denen das Schichtwachstum durch einen Verdampfungs- oder Sputterprozess unter Einwirkung von in Plasmen erzeugten angeregten Atomen und Molekülen und/oder Ionen maßgeblich beeinflusst wird

- Ziel der Verfahren ist es, hauptsächlich Metalle, Legierungen, Nitride, Oxide, Carbide, Boride, Sulfide, Silizide, Fluoride und deren Mischungen in dünnen Schichten abzuscheiden
- Schichtdicke: einige 10 nm bis 10 μm



Funktionsprinzip gängiger PVD-Verfahren

Aufdampfen im Hochvakuum



Typische Arbeitsdrücke:
 $p \approx 10^{-6} - 10^{-7}$ mbar = $10^{-4} - 10^{-5}$ Pa
Hochvakuum !

Funktionsprinzip:

- Thermisches Verdampfen aus einer beheizten Verdampferquelle

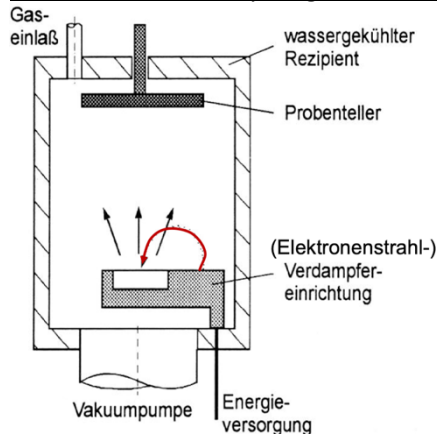
Eigenschaften:

- kostengünstige Anlagentechnik
- niedrige Substrattemperaturen möglich
- geringe Teilchenenergie (0,1 eV) $\rightarrow$ unregelmäßiges Schichtwachstum, da geringe Beweglichkeit auf der Substratoberfläche $\rightarrow$ Insel/Säulenwachstum
- hohe Auftragsraten bis zu 50 $\mu\text{m}/\text{min}$
- Substrat kann Isolator sein (Papier/Folie)
- gutes Vakuum notwendig (Oxidation und geringe Teilchenenergien)
- Ausbreitung und Verdampfungsraten sind materialabhängig

Anwendungsbeispiele:

- Beschichtungen von Folien, Bändern, Wafern, Platten
 - Targetmaterialien: Metalle, einige Oxide
 - Substrate: Metalle, Kunststoffe, Glas ...
 - Bereich Optik: Spiegel
 - elektrische Kontakte, Isolatoren, Katalytische Schichten
- chemische Reaktionen zwischen Tiegel und Verdampfungswerkstoff müssen vermieden werden!

Thermische Verdampfung mit Elektronenstrahlverdampfer



Typische Arbeitsdrücke:
 $p \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ mbar} = 10^{-1} - 10^{-2} \text{ Pa}$
Hochvakuum!

- Dampfphase besteht überwiegend aus ungeladenen Teilchen, daher keine zusätzliche Beschleunigung möglich
- hohe Auftragsraten möglich
- Einsatz von Großanlagen mit leistungsstarken Elektronenquellen
- Elektronenstrahlquelle und Target als getrennte Einheit
- besonders für hochschmelzende Werkstoffe (Refraktärmetalle, Oxide) geeignet
- man spricht auch von EB-PVD (EB = electronic beam)
- Leistungsstarke Elektronenstrahlkanonen als externe Strahlquelle für Hochleistungsverdampferanlagen

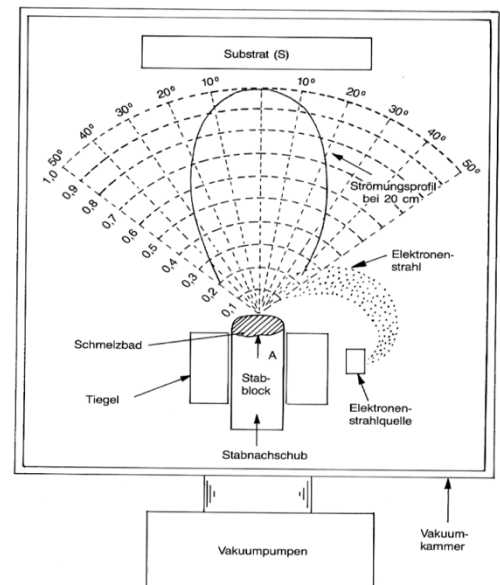
Winkelabhängigkeit bei EB-PVD:

- Verdampfung des Schichtwerkstoffes über energiereichen Elektronenstrahl
- Auftragsrate ist winkelabhängig
- bei Metallen liegt das Verdampfer-Material oft als Stab oder in Drahtform vor

Thermische Verdampfung mit zusätzlicher Ionenquelle für Oxidschichten

Problem:

- bei Abscheidung von oxidischen Funktionsschichten entstehen substöchiometrische Species, deren optische Eigenschaften schlechter sind als die von perfekt stöchiometrischen Schichten
- Partialdruck erhöhen? → verschlechtert Abscheidebedingungen durch Verringerung der MFW



ARE (Activated Reactive Deposition)

- spezielles Hochspannungsgefäß (Hohlkathode) wird mit Sauerstoff geflutet → es entstehen angeregte O_2 Spezies und O_2^{2-} welche auf die Oberfläche gelenkt werden → dadurch Verbesserung in der Stöchiometrie
- erfordert höhere Substrattemperaturen (300°C)

Ionenstrahlunterstütztes Aufdampfen

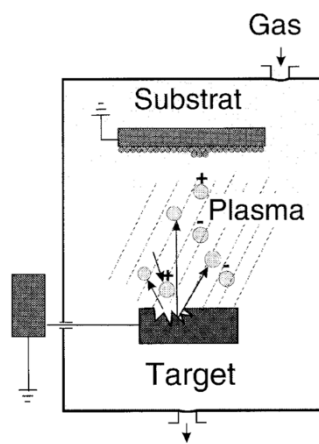
IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)

- Ionenkanone erzeugt schnelle Ar-Ionen → bei IBAD nur Edelgas (Ar) mit einigen 100 eV
- Absenkung der Substrattemperatur möglich
- Verdichtung auf der Oberfläche durch Ar-Ionen → verbessertes Schichtgefüge

RIBAD (Reactive Ion Beam Assisted Deposition)

- bei RIBAD wird Gasgemisch eingesetzt: Ar + O₂
- ca. 150 eV → chemischer Einbau des Sauerstoffs in die Schicht
- Bsp.: Herstellung von TiO₂ Schichten mit hohem Brechungsindex

Kathodenzerstäubung (Sputtern)



Funktionsprinzip:

- Beschleunigung von Edelgasionen auf negatives Target
- Atomare Erosion des Targetmaterials
- Verdampfen von Neutralteilchen
- Material wird von einem Feststoff abgetragen und unter Vakuumbedingungen auf ein Substrat aufgebracht

Eigenschaften:

- moderate Anforderungen an das Vakuum
- sehr flexibel einsetzbar – Industriestandard
- bei Legierungen unterschiedliche Sputterraten beachten
- viele Prozessvarianten (DC, HF, HIPIMS etc.)

Anwendungen:

- flexibles Verfahren, Beschichtung großer Flächen möglich
- geeignet für alle Werkstoffe
- Beschichtung von Architekturglas, Schneidwerkzeugen, Bohrern, TCO-Schichten, Medizintechnik, Speichermedien
- Argon hat sich als Arbeitgas in der Plasmatechnik durchgesetzt: preisgünstig, geringes Ionisierungspotential, ausreichend hohe Masse (Impuls)

Sputtern

= Materialabtrag an einem Target durch Ionenbeschuss

- Gasatome oder Ionen mit ausreichender Energie treffen auf das Target, d.h. das Material aus dem die Schicht hergestellt werden soll, auf und schlagen dort durch Impuls- und Energieübertragung Atome aus dem Target heraus
- diese Atome fliegen auf das Substrat, d.h. das Material das beschichtet werden soll und erzeugen die gewünschte Schicht
- Energie der gelösten Atome: 10-40 eV

Hauptvorteil des Sputterns:

- alle festen Materialien sind sputterbar
- gute Schichtdickeneinstellung, Homogenität und Haftung der Schicht
- Sputtern von Legierungen möglich, da Prozess sich von selbst einstellt

Anforderungen an Sputtergas:

- Optimale Sputterergebnisse werden erzeugt, wenn optimaler Impulsübertrag stattfindet
- Massen der Atome des Sputtergases und des Targets sollten gleich groß sein
- Sputtergas sollte inert sein um eine unerwünschte Reaktion mit der Oberfläche des Targets zu verhindern
- Argon

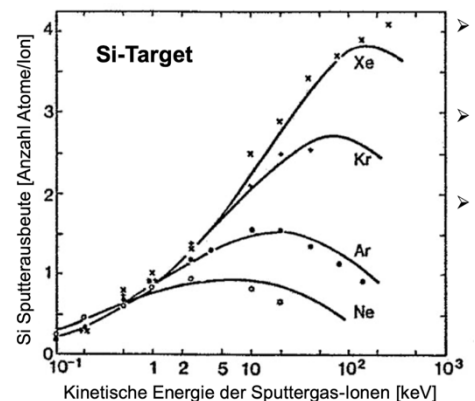
Grundlagen des Sputterprozesses

Glimmentladung

- Grundlage ist die sog. Glimmentladung in einem Niederdruckplasma
- Leuchterscheinungen durch Beschleunigung der Elektronen im el. Feld und Anregung der Edelgasatome, Ionisierung, Beschleunigung (siehe Seite 29)
- Bei der einfachsten Kathodenzerstäubung wird durch eine elektrische Spannung bis zu einigen 1000V und in Anwesenheit eines Arbeitsgases (meist Ar) ein elektrisches Feld zwischen einer Anode und der zu zerstäubenden Kathodenplatte (Target) erzeugt
→ die sich ausbildende Glimmentladung stellt energiereiche Gasionen bereit, die durch inelastische Stoßprozesse Atome aus dem Target Herausschlagen

Abhängige Ausbeute beim Sputtern von Silizium

- schwerere Ionen führen zu einer höheren Ausbeute (gilt ab ca. 0,5 keV) Ne → Ar → Kr → Xe)
- es gibt einen (materialabhängigen) Energiebereich mit maximaler Ausbeute
→ bei höheren Energien sinkt die Ausbeute wieder
Grund: zunehmende Eindringtiefe, Implantation der Edelgasionen
- Elemente mit kovalenter Bindung zeigen geringere Sputterausbeute



Abhängigkeit der Sputterausbeute von ...

Einfallswinkel: ab ca. 70° dominiert die Ionenreflexion und die Sputterausbeute verringert sich wieder

Sputtergas: bei einer Einfallenergie der SGA (Sputtergasatomen) von einigen 100eV wird die Sputtergasausbeute in etwa dann maximal, wenn SGA-Masse m_{SGA} und Target-Atommasse m_{Target} gleich groß sind (→ Stoßprozess, Billiardkugelmodell) – bei höheren Energien sollte für eine maximale Sputterausbeute $m_{SGA} > m_{Target}$ sein

Industrielles Sputtern

Passives Sputtern:

- einfachste Verfahrensvariante
- Sputtertarget besteht aus demselben Material wie die aufzubringende Schicht

Reaktives Sputtern:

- weiterentwickelte Variante, funktioniert im Grunde wie das passive Sputtern
- neben dem zu ionisierenden Gas wird noch ein Reaktionsgas zudosiert
- Reaktion mit den Targetatomen in der Gasphase
- Erzeugung von Verbindungen wie: Al_2O_3 , TiN, TiCN

Magnetronsputtern:

- zusätzliches Magnetfeld zur Erhöhung der Ionenkonzentration in der Nähe des Targets
- damit deutliche Erhöhung der Sputterrate

DC-Sputtern (Gleichstromkathodenzerstäubung):

- nutzt Gleichspannungsquelle
- nur leitfähiges Material als Target

MF + HF-Sputtern (Mittel- und Hochfrequenzkathodenzerstäubung):

- diese Verfahren eignen sich besonders zum Auftragen isolierender Materialien
- diese liegen üblicherweise bei MF: 20-50 kHz bzw. HF: 13,56 MHz

MF-Anregung: zwei Sputterquellen werden als Elektrode geschaltet

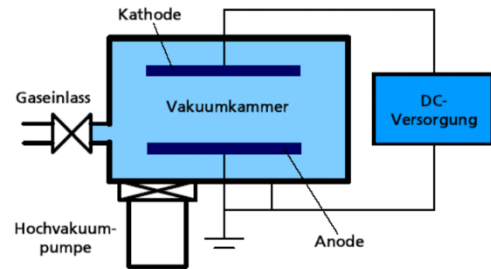
→ Elektronen und Ionen können dem Wechselfeld folgen

HF-Anregung: Target und Substrat werden als Elektrode geschaltet

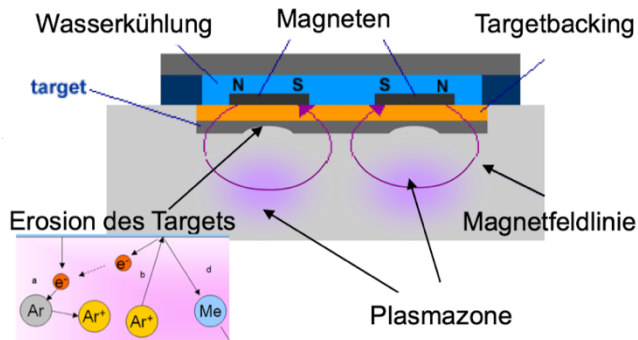
→ nur Elektronen können dem Wechselfeld folgen

Planare Diode (einfachste Anordnung zum Sputtern)

- Kathode ist Target (Beschleunigung der Ar-Ionen)
- heute veraltete Technik, welche inzwischen durch das Magnetronspultern ersetzt wurde
- mit Wechselfrequenz können auch Isolatoren gesputtert werden



Magnetronspultern



- Sputtern ist ein abtragendes Verfahren, bei dem ein festes Targetmaterial in die Gasphase überführt wird

- wird zu Beschichtungszwecken eingesetzt: Kondensation der gasförmigen Targetatome auf dem Substrat

- Elektronen bewegen sich durch die Magnetfeldlinien (sind im Magnetfeld gefangen) auf Bahnen in Bereichen über der Kathode und ionisieren dort bevorzugt Ar-Atome

$$(\text{Lorentzkraft } \vec{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}))$$

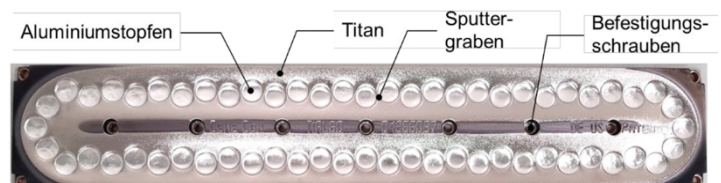
- Beschleunigung der Argon-Ionen in Richtung Kathode
- Herausschlagen (sublimieren) von neutralem Targetmaterial
- Abtrag des Targetmaterials nur im Bereich der magnetischen Feldlinien

Materialien für Sputtertargets:

- Aluminium, Graphit, Platin, Silizium, Wolfram
- Boride: Titanborid, Zirkonborid, Chromborid, Hafniumborid
- Karbide: Borkarbid, Hafniumkarbid, Niobiumkarbid, Titankarbid, Zirkonkarbid
- Nitride: Titannitrid, Hafniumnitrid
- Selenide: Bleiselenid, Niobiumselenid, Molybdänselenid
- Sulfide: Wolframsulfid, Molybdänsulfid
- Telluride: Molybdäntellurid, Wolframtellurid

Stopftargets zur Herstellung von Legierungen

- Bi-, tri-, multinäre Beschichtungen aus AlTi, TiAlSi, TiAlSiCr usw.
- Position und Menge (Fläche) der Stopfen bestimmen die Stöchiometrie der Legierung



Sputtern von nichtleitenden oder reaktiven Oberflächen

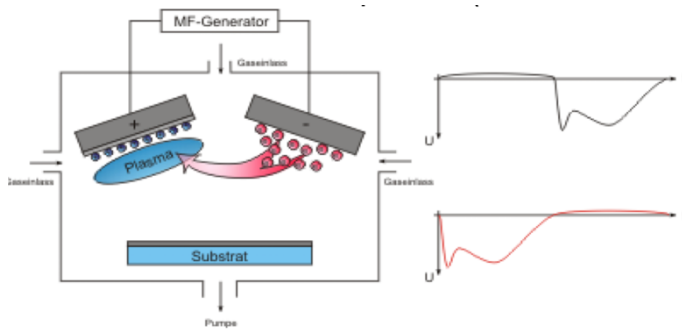
- mit DC/Magnetronspultern nicht möglich, da leitfähiges Target die Voraussetzung ist
- Wechselspannungsquelle nötig, AC Technologien MF und HF Sputtern

- Pulsed Magnetron oder MF-Magnetron zur reaktiven Abscheidung dünner Isolatorschichten

→ Frequenzbereich: 100-350 kHz

→ die alternierende Polung verhindert bei metallischem oder halbleitendem Material eine Passivierung der Oberfläche mit einer isolierenden Reaktionsschicht

MF-Sputtern (Bereich 40 kHz)



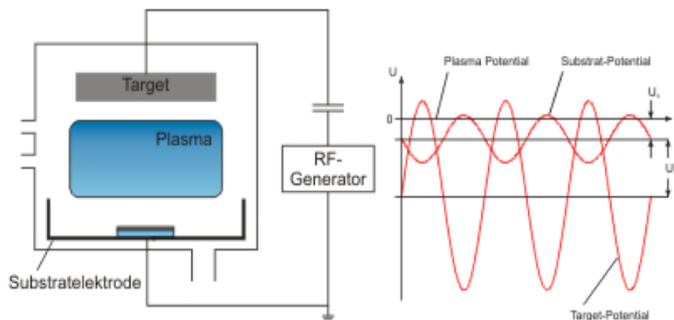
- nur Verschiebungsströme, daher können die Elektroden aus nichtleitenden Materialien bestehen
- erheblicher Nachteil: hoher Aufwand + Kosten bei der Aufskalierung durch Doppelquelle
- Aufbau von Oberflächenladungen kann weitestgehend reduziert werden
- sowohl Elektronen, als auch Ar-Ionen können dem Feld folgen (da kHz-Bereich)

- Teilchenenergie bei MF: 2-3 eV
- Eigenvorspannung bei MF: 300-600 V
- Substratbombardement mit Ionen:
 - Reinigung der Substratoberfläche
 - Kompaktierung der Schichten durch Impulsübertrag
 - Glättung der Schichten durch Abtrag durch Rückputtern
 - Insgesamt führen die genannten Effekte zu kompakteren und dichteren Schichten

Bsp.: MF-Magnetron zur reaktiven Abscheidung von ZnO:Al Schichten

- ZnO:Al spielen wichtige Rolle in Photovoltaik
- bei PVD entweder metallisches Target Zn:Al oder keramisches Target ZnO:Al
- bei metallischem Target muss mit O₂ reaktiv gesputtert werden

RF-/HF-Sputtern (Bereich 13,56 MHz)



- nur Verschiebungsströme, daher können die Elektroden mit nichtleitenden Materialien bedeckt sein
- Anordnung ähnlich DC, aber mit Wechsellspannungsquelle
- nur Elektronen können der Wechsellspannung folgen
- Aufbau von Oberflächenladungen kann weitestgehend reduziert werden
- **Self-biasing** Effekt der Target-Elektroden

positiven Ionen sind zu träge der hochfrequenten Wechsellspannung zu folgen → e⁻ können folgen → Arbeitselektrode lädt sich negativ auf → Biasspannung wird aufgebaut → dadurch werden die Ionen beschleunigt → Substrat lagert auf Elektrode & wird von Ionen beschossen

- Teilchenenergie bei RF: 30 eV
- Eigenvorspannung RF: 3 kV
- deutlich geringere Sputterraten als DC

Weitere Verfahrensvarianten des Magnetronsputtern

- High Power Impulse MS (HiPIMS)
- Ionenstrahl – Sputtern (hohe und definierte Ionenenergien und optimaler Sputterwinkel)
- Gasfluss – Sputtern (Ausscheidung von Isolatoren über metallische Targets + Reaktivgas, ↑ Auftragsraten)

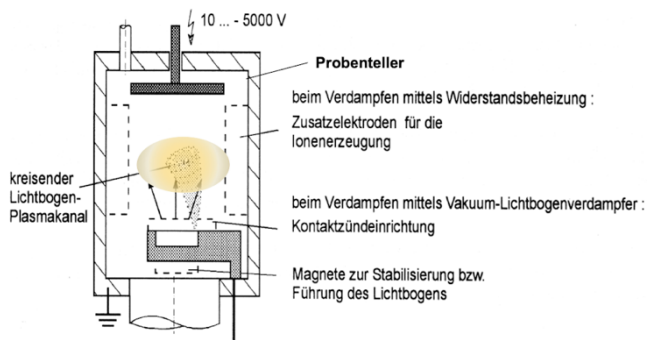
→ und viele weitere künftige Varianten mit dem Ziel:

- Ionisationsrate erhöhen
- Thermische Substratbelastung verringern
- Auftragsleistung möglichst verbessern
- Eigenspannungen verringern

HiPIMS

- bei dieser Form der Sputtertechnik erzeugt der Stromgenerator sehr kurze (μs) **Hochleistungsimpulse**, die Leistungsspitzen in Mega-Watt-Bereichen erreichen können
- üblicher Anteil der Metall-Ionen im Plasma kann erheblich erhöht werden, so dass Schichten mit den Eigenschaften von Arc-Schichten ermöglicht werden (ohne die Arc-Nachteile)

PVD über Vakuum-Lichtbogen – Arc-Verdampfung



- Verdampfen und Ionisieren durch Vakuumlichtbogen
- Verfahren mit höchstem Ionisierungsgrad, höchster Ionisierungsenergie und hohen Ionenstromdichte
- daher für das Ionenplattieren bevorzugt!
- gesteuerte Bewegung des Kathodenspots:
- steered arc, über mechanische Steuerung
- hoher Anteil an Ionen im Teilchendampf
- Ezeugung von Droplets führt zu Mikrorauigkeit

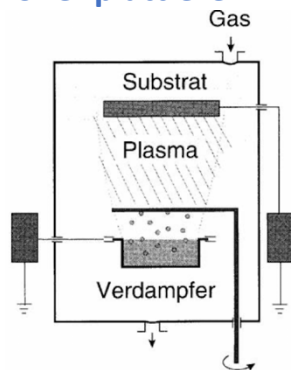
- Einsatz von Magnetfiltern filtert Droplets und Neutralatome heraus
- Filtertechnik kommt vorallem bei a:C-H Schichten zum Einsatz

→ kleine Tröpfchen, die die Schichtbildung stören

ProArc – die elektromagnetische Brennflecksteuerung für Vakuumbogenverdampfer

- die Bewegung der Kathodenbrennflecken auf der Kathode hat wesentlichen Einfluss auf die Prozesssicherheit und die Effektivität des Arc-Verfahrens
- deren gezielte Steuerung ist mit dem ProArc-System möglich

Ionenplattieren



$P \approx 10^{-5}$ mbar
 $T_{\text{Substrat}} = 200^\circ\text{C}$

Funktionsprinzip:

1. Erzeugung dampfförmiger Teilchen über thermische Verdampfung, kath. Lichtbogen, Sputtern ...
2. Glimmentladung im Bereich der auf negativer Hochspannung geschalteten Substratoberfläche
3. Kontinuierlicher Beschuss mit Ar-Ionen (Sputtern) zur Reinigung des Substrates und während der Beschichtung

Effekt:

- Reinigung der Substratoberfläche
- Verdichtung während der Beschichtung
- selektives Absputtern von weniger fest gebundenen Schichtteilchen
- dadurch hohe Härte und hohe Haftung

Prozesseigenschaften:

- hohe Teilchenenergien, hohe Depositionsrate
- bei Arc: Tendenz zur Droplet-Bildung
- hohe Schichthaftung, geringere Eigenspannungen

Vorteil:

- Beschleunigung ionisierter Teilchen auf das negative vorgespannte Substrat → hohe Partikelgeschwindigkeiten führen zur Verdichtung des Schichtmikrogefüges
- das ständige Sputtern mit Ar-Ionen vor und während des Prozesses hat einen Reinigungs- und Verdichtungseffekt

Erzeugung ionisierter Teilchen – indirekt:

Thermisches Verdampfen im Tiegel:

- klassisch mit Elektronenstrahlverdampfen oder Niedervoltbogenlampe
- Triodenanordnung → Nachfolgende Ionisierung im Plasma der Glimmentladung
- Kathodenzerstäuben (Sputtern)
- Verdampfung und nachträgliche Ionisierung im Plasma der Glimmentladung

Erzeugung ionisierter Teilchen – direkt:

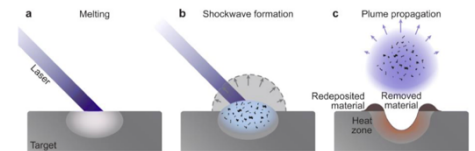
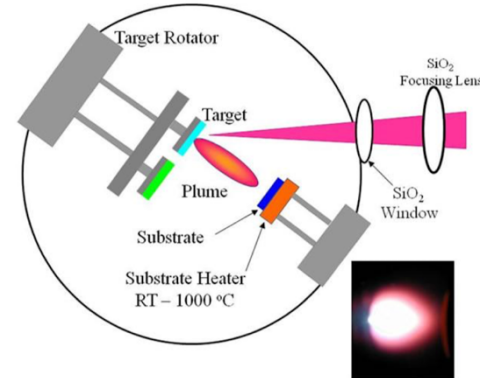
Arc-Verdampfung:

- Verdampfung und gleichzeitige Ionisierung im kathodischen Fußpunkt eines Vakuumlichtbogens
- hohe Feldstärken führen zu hoher Ionisierung

Pulsed Laser Deposition: Targetverdampfung mit gepulstem

Laser

- Laser statt Lichtbogen → gewisse Ähnlichkeit zum Arc-Verfahren
- 10^{-6} mbar und 10^{-9} mbar
- Verdampfung des Target Materials mit Hilfe eines gepulsten Lasers (fs, ps Laser)
- hohe Partikelenergien von ca. 100 eV → hohe Vorzugsrichtung der verdampften Teilchen
- z.T. auch Dropletbildung
- keine großflächigen Beschichtungen
- Anwendung hauptsächlich im Bereich der Elektronik und Elektrotechnik



- Darstellung komplexer Oxide für Hochtemperatursupraleiter
 - Für ferroelektrische Schichten
 - Für ferritische Schichten
 - Für TCO's
- Schichtdicke sehr genau steuerbar
 - vorzugsweise kleinere Substratflächen

Hartstoffschichten

Eigenschaften ausgewählter Hartstoffschichten

TiN : hervorragende Zähigkeit, gute Haftung auf vielen metallischen Oberflächen, goldene Farbe, biokompatibel, korrosionsfest

TiCN : hohe Dauerfestigkeit, oft als mehrlagige Schicht eingesetzt, gute Ergebnisse beim unterbrochenen Schnitten, z.T. Probleme mit Schichtspannungen

TiAlN : hohe thermische Beständigkeit, besonders geeignet für die Guss- und Al-Werkstoff Bearbeitung, für Trockenbearbeitung geeignet

CrN : zähste Verschleißschicht, korrosionsfest, thermisch stabil, größere Schichtdicken abscheidbar, besonders geeignet für Zerspanung von NE-Metallen und Entformung in der Kunststoffindustrie

DLC : extrem guter Reibwert, chemisch inert, biokompatibel, transparent

→ moderne Schichten werden vermehrt als mehrlagige Composites ausgelegt

Schneidwerkzeug für die spanende Bearbeitung

- Karbide und Nitride: TiN, TiC_xN_y , Ti_xAl_yN , CrN, ...
- bei der Herstellung: Metall als Target und N und C aus der Gasphase (N_2 bzw. CH_4): Reaktivputtern bzw. reaktives Arc-PVD: Bildung des Nitrids bzw. Karbids während der Beschichtung
- Alternativtechnologie: CVD

- geringe WW mit zu bearbeitender Oberfläche
- hohe Schnittgeschwindigkeiten
- wenig oder keine Kühlung
- Verfahrensvarianten: überwiegend ARC, bei DLC MS oder PA-CV

Schicht (Auswahl)	TiN	Ti(C,N)	(Ti,Al)N	CrN	a-C:H (DLC)	a-C:H:X (XLC)
Farbe	gelb	rosa	blau	grau	schwarz	braun
Bezeichnung	Titan-nitrid	Titan-carbonitrid	Titanaluminium-nitrid	Chrom-nitrid	Amorpher Kohlenstoff	Modifizierter amorpher Kohlenstoff
Schichtaufbau	monolithisch	mehrlagig	mehrlagig	monolithisch	gradient, monolithisch	gradient, monolithisch oder mehrlagig
Mikrohärte	25 GPa	35 GPa	30 GPa	20 GPa	20 – 30 GPa	10 – 25 GPa
Reibwert	0,6	0,20	0,50	0,30	0,10 – 0,20	0,05 – 0,15
Einsatztemperatur	≤ 500 °C	≤ 400 °C	≤ 800 °C	≤ 700 °C	≤ 300 °C	≤ 600 °C
Applikationen	• Schneiden • Umformen • Spritzgießen • Dekoration	• Fräsen • Stanzen • Gewinden • Verzahnen • Prägen • Umformen • Unterbroch. Schnitt	• Bohren • Fräsen • Räumen • Drehen • HSC-/Hart-/Trockenbearbeitung	• Druckguss • Umformen • Stanzen • NE-Metallbearbeitung • Korrosionsschutz	• Verschleißschutz • Reibungs-minderung • Kaltumformung • Korrosionsschutz • Dekoration	• Reibungs-minderung • mod. Benetzungsverhalten • Antiadhäsion

TiN gold

- ❖ älteste Hartstoffschicht: **der Veteran**
- ❖ Ionenbeschichtung mit Titan (Target) und Stickstoff (N_2 im Prozessgas)
- ❖ Biokompatibel
- ❖ hohe thermische Leitfähigkeit (0.07)
- ❖ verhindert örtliche Überhitzung

TiCN Farbe: blau-grau

- ❖ Weiterentwicklung der TiN – Hartstoffschicht: **der moderne Klassiker**
- ❖ C-haltiges Reaktivgas
- ❖ Mehrschichtsystem der 2. Beschichtungsgeneration
- ❖ wesentlich zäher und härter als TiN
- ❖ geringere Rauheit

TiAlN und AlTiN, rotviolett (Al-Gehalt < bzw. > 70%)

- ❖ Einsatz für trockene Zerspanung
- ❖ Hoher Al-Gehalt führt zu außergewöhnliche Eigenschaften. Härte: 3600 HV
- ❖ hohe Temperaturbeständigkeit bis 900 °C
- ❖ Gehört heute zu den leistungsfähigsten Schichten mit breitem Einsatzspektrum.

AlTiN/TiSiN rot/violett

- ❖ Die mehrlagige AlTiN-TiSiN Hartstoffschicht
- ❖ neuste Generation
- ❖ Härte 3800HV
- ❖ Temperaturbeständigkeit bis 1200° C

TiAlSiN sandgelb

- ❖ Siliziumhaltige Hartstoffbeschichtung
- ❖ HSC & HRC Einsätzen mit maximaler Leistung bewährt.
- ❖ Einsatztemperaturen bis 1100°C
- ❖ Härte bis 3600 HV
- ❖ setzt Hartmetall als Trägerkörper voraus.



CrN, CrCN, CrC grau

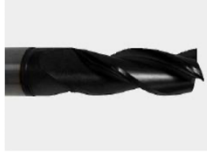
- ❖ hauptsächlich zur Bearbeitung von Messing, Bronzen, Kupfer, Aluminium und anderen Buntmetallen.
- ❖ Als Deckschicht in Verbindung mit leistungsfähigen Basisschichten.

AlCrN dunkelblaugrau

- ❖ Hohe Härte durch Al
- ❖ guten Gleiteigenschaft durch CrN
- ❖ für harte, zähe und zu Kaltverschweißung neigende Werkstoffe.
- ❖ hohe Temperaturbeständigkeit bis 1100°C

DLC-taC schwarz

- ❖ wasserstofffreie DLC-Schicht
- ❖ hoher Anteil an sp^3 (Diamant)
- ❖ Härte von ~6000HV
- ❖ Vgl. CVD-Diamantschichten.
- ❖ Temperaturbeständigkeit bis 700°C
- ❖ Reibwert < 0.1
- ❖ Geeignet für NE-Metall Bearbeitung.



Umformen, Urformen, Stanzen und Schneiden

- hauptsächlich: TiN, AlTiN, CrN, Al_2O_3 oder DLC
- hohe Scherkräfte und Drücke
- z.T. große Bauteilgeometrien
- Verfahrensvarianten: überwiegend ARC, pulsed MS möglich

Indiumzinnoxid (ITO)

- eine Oxidkeramik, die halbleitend und transparent ist
- Sammelbegriff für solche Keramiken: Transparent Conducting Oxide (TCO)
- Mischoxid aus Indiumoxid und Zinnoxid → Herstellung relativ teuer
- üblicherweise wird dotiertes ITO eingesetzt, das fast metallische Leitfähigkeit erreicht
- ITO kann aufgedruckt oder aufgesputtert werden → weiteres Verfahren: Sol-Gel-Tauchverfahren, das auf dünnen aber großflächigen Schichten eingesetzt wird
- Anwendungsgebiete: Elektroden für LCD Bildschirme, Touchpanel Kontakte, Elektroden-schichten in Solarzellen, Energiesparglas, Nichtbeschlagende Fenster, Gassensoren, Antistatische Glasoberfläche

Anwendungsbeispiele

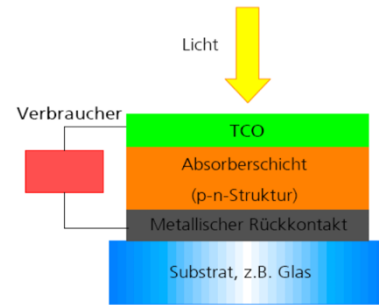
Solartechnik/Elektronik

- ITO: hohe Transparenz, erste Wahl für Flachbildschirme, aber teuer
- ZnO: Al als kostengünstige Variante zu ITO, denn: Indiumpreise steigen
- höchste Leitfähigkeit der TCO-Materialien hat $In_2O_3:Sn$
- Beschichtung für Solarabsorber
- violett-farbige ITO Schicht: hohes Absorptionsvermögen, geringe Reflexion

Material	Spezifischer Widerstand $\mu\Omega cm$	Transparenz	Kosten	Prozess
$In_2O_3:Sn$ (ITO)	110	besser	höher	DC/RF Magnetron-Zerstäubung
ZnO:Al	260			Reaktive MF Magnetron-Zerstäubung
$SnO_2:F$	490			CVD (»k-glass«)

Photovoltaik/Dünnschichtzellen

- Verbindungshalbleiter (CIS, CIGS, ...) können über PVD-Verfahren hergestellt werden
- TCO Schichten lassen sich auch über PVD herstellen
→ alternativ auch über Sol-Gel-Verfahren
- Siliziumbasierte Solarzellen werden überwiegend über CVD-Verfahren hergestellt
→ exakte Steuerung von Kristallinität & Gefüge



Halbleitende Schichten:

- Kupfer Indium Diselenid (Cu In Se_2) und andere I-III-VI Halbleiter (ca. 10-12% Wirkungsgrad in Produktion realisierbar)
- Indium ist knapp
- Galliumarsenid (GaAs) und andere III-V Halbleiter
- Cadmiumtellurid (CdTe) und andere II-VI Halbleiter (hoher Wirkungsgrad, aber großtechnische Herstellung noch schwierig)
- Verfahrensvarianten: Thermisches Verdampfen, MS (alternativ: Elektrochemische Verfahren)
- Substratträger: Glas, flexible Metall- und Kunststofffolien

Optische Anwendungen

- Anwendungen: High Reflectors, Anti-reflection, Beamsplitter, Polarizer, partial Reflectors, Dichroische Spiegel, Non-polarizers, low dispersion, broadband dielectric
- Funktionsschichten: Metalle, elektrisch leitende Keramiken oder dielektrische Keramiken
- Stöchiometrie bei Oxiden muss exakt stimmen wegen Brechungsindex
- dielektrische Schichten

- Nutzen λ -abhängige Reflexion
- Mehrfachreflexion + Interferenz an den Grenzflächen

- Verfahrensvarianten: MS, EB-PVD + IBAD (Keramik), MS, Verdampfung (Metall)
- im allgemeinen hängt der Brechungsindex von den Prozessbedingungen bei der Schichtabscheidung ab

	DC-Prozess	MF-Prozess
Dynam. Beschichtungsrate [nm m/min]	8	50
Brechungsindex n (550 nm)	2.35	2.65
Extinktionskoeffizient k (550 nm)	< 0.001	< 0.003
Struktur	Anatas (stabil bis 650°C)	Rutil (stabil bis 1850°C)
Morphologie	kolumnar	homogen
Oberfläche	rau	glatt

Material	n (550 nm)
MgF_2	1,38
SiO_2	1,46
Al_2O_3	1,63
Si_3N_4	1,95 – 2,05
SnO_2	1,95 – 2,05
ZnO	1,95 – 2,05
$\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$	1,95 – 2,05
Ta_2O_5	2,14 – 2,17
TiO_2	2,35 – 2,65

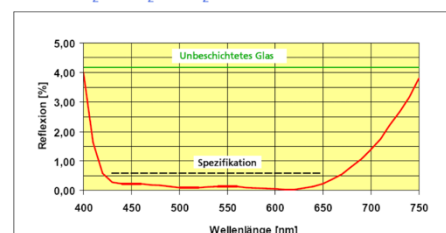
Glasbeschichtung

- Transparente Funktionsschichten Verfahren: MS bei großen Flächen, Verdampfung bei Metall, alternativ auch LP-CVD
- Transparenter Kratzschutz
- Wärmedämmung/Lichtschutz auf Architekturglas
- TCO Touchscreen

Entspiegelung für LCD und Plasmapanels

- ARAS=Anti-Reflex-Antistatic Schichten
- Verminderung der Reflexion, elektromagnetische Abschirmung, Antistatisch

Reflexionskurve eines Vierschicht-ARAS-Designs
Glas – ITO – SiO_2 – TiO_2 – SiO_2 – Luft



Speichertechnik: CD, Blu-Ray, Festplatten

- metallische Schichten
- DLC-Schichten
- Verfahrensvarianten: ARC, MS, PA-CVD

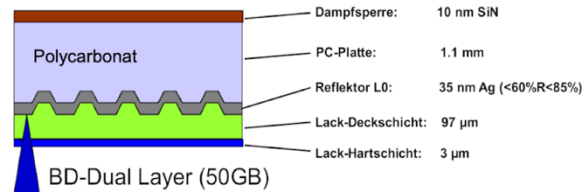
Medizintechnik

- Implantat-Beschichtung:
 - korrosionsbeständig, biokompatibel, tribofunktional z.B. TiN, TiNbN, ZrN-CrN-CrCN
- DLC-Beschichtung für Stents
- TiN auf Operationsbestecken
- Verfahrensvarianten: ARC, MS, PA-CVD

Dekorative Beschichtungen

- Oxidkeramiken auf Metall
- Hartstoffsichten auf Kunststoffen z.B. (Ti, Cr, Zr)C_xN_y mit Zwischenschichten als Haftvermittler und Stützschicht
- Verfahrensvarianten: hauptsächlich MS

BD-Single Layer (25GB)



Schicht		Farbeigenschaften
ZrN	Zirkonnitrid	messingfarben
TiZrN	Titanzirkonnitrid	messingfarben
ZrCN	Zirkoncarbonitrid	goldfarben
TiN	Titannitrid	goldgelb
TiCN	Titancarbonitrid	rötlichgelb bis violett
CrN	Chromnitrid	metallisch grau
TiC	Titancarbid	grau bis anthrazit
TiCrN	Titanchromnitrid	anthrazitgrau
AlTiN	Aluminiumtitannitrid	bläulich-violett-schwarz
TiAlN	Titanaluminiumnitrid	rötlich-violett

Wärmedämmschichten (WDS)

- Schichten sind ca. 200 µm dick – Dickschichtanwendung über PVD
- Einsatz von Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) mit 8 mol% Y
- charakteristische kolumnare Struktur: etwas höhere WLF, aber höhere thermozyklische Belastbarkeit
- Alternative: Plasmagespritztes YSZ, geringere WLF, aber etwas schlechtere thermozyklische Belastbarkeit

Trends in der Hartstoffsicht-Entwicklung:

- gradierte Schichtsysteme (Multilayeraufbau)
 - Metallischer Haftvermittler
 - Übergang Hartstoff mit hoher Härte
 - Übergang Topcoat z.B. mit geringem Reibbeiwert
- Verbesserung der Eigenspannungen und damit der Haftung durch Multilagenschichten
- Kombination von Härte und Zähigkeit durch Multilagenschichten
- Kombination harter Schichten mit Topcoats mit niedrigem Reibbeiwert
- z.T. neue Werkstoffe wie ZrC

CVD-Verfahren

= Chemical Vapour Deposition – Abscheidung von Feststoffen aus der Gasphase

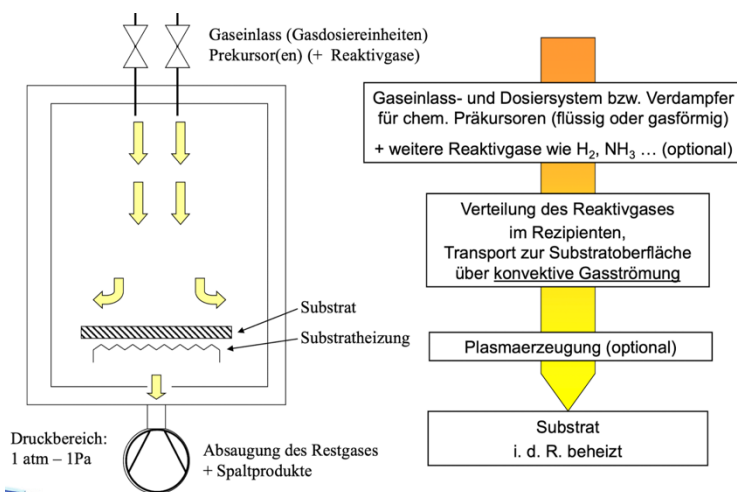
- in der Gasphase (im Gegensatz zu den PVD-Verfahren) befinden sich komplexe chemische Verbindungen

→ chemische Vorstufen des Schichtmaterials, auch **Präkursoren** genannt

- chemische Reaktion findet auf der Substratoberfläche statt

- man macht sich dabei zunutze, dass diese **flüchtigen Verbindungen** unter Zuführung von **Wärme** chemisch reagieren und als Schicht kondensieren

- es gibt viele unterschiedliche Varianten der CVD → die **thermisch aktivierte CVD** ist die **geläufigste** und einfachste Variante → **hohe Substrattemperaturen**



TA – CVD: thermisch aktiviert (TA)
hohe Substrattemperatur !

PA – CVD: plasma activated (PA)
Erzeugung von Ionen und angeregten Zuständen
Plasma brennt in der Nähe des Substrates (Aufheizung)
Moderate Substrattemperatur !

PE – CVD: plasma enhanced (PE)
Erzeugung von Ionen und angeregten Zuständen
Plasma brennt getrennt vom Substrat
Geringe - moderate Substrattemperatur !

PI – CVD: plasma impulse (PI)
Geringe Substrattemperatur !

MO – CVD: metal organic (MO)
Hoch reaktiv !
Geringe - moderate Substrattemperatur

LA – CVD: laser assisted (LA)
Geringe - moderate Substrattemperatur

LI – CVD: liquid injection (LI)

AP – CVD: atmospheric pressure (AP)

LP – CVD: low pressure (LP)

Vorteile (im Vgl. zu PVD)

- nicht gerichtetes Verfahren (kein „line of sight“, dadurch keine Abschattung) → Beschichtung von komplexen Bauteiloberflächen möglich, Gas strömt über Bauteiloberfläche
- Problemlose Verarbeitung isolierender Schichtwerkstoffe (keine Targets, die sich aufladen)
- kostengünstige Anlagentechnik – keine Substratkinematik erforderlich und geringe Anforderungen an das Vakuum (Großvakuum meist ausreichend)
- Epitaxie möglich (kontrolliertes kristallines Schichtwachstum)
- **Ultradünnschichten** bis in den monomolekularen Bereich

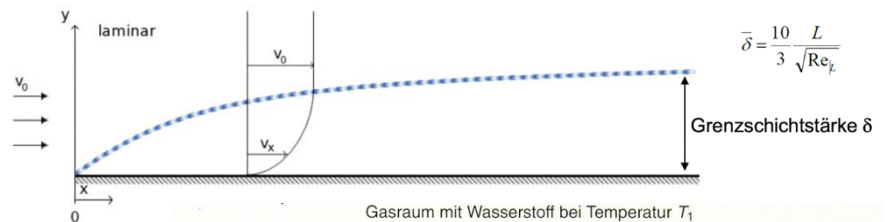
Nachteile (im Vgl. zu PVD)

- bei thermischer CVD **hohe Temperaturbelastung** des Bauteils $\approx 1000^\circ C$
- bei PE/PA-CVD verringerte Temperaturbelastung des Bauteils (ca. $300-500^\circ C$)
- chemische Präkursoren sind Halogenide, metallorganische Verbindungen (MO-CVD) etc.
→ viele Verbindungen sind korrosiv und/oder toxisch
- Reaktorreinigung/Spülung mit aggressiven Medien (Flusssäure)
- Berücksichtigung von Gasdiffusions- und Transportphänomenen sowie Temperaturgradienten im Reaktor (Heißwand-/Kaltwandreaktor)
- Auslegung des Reaktors und Prozessführung sind anspruchsvoll

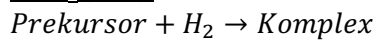
Schichtbildung

Grundlage: laminare Strömung des Reaktivgases über der Substratoberfläche

- mikroskopisch: innerhalb einer bestimmten Grenzschicht ist die Transversalgeschwindigkeit Null

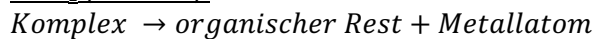


bei T_1 (Gas):



$T_1 = 300\text{-}700^\circ\text{C}$

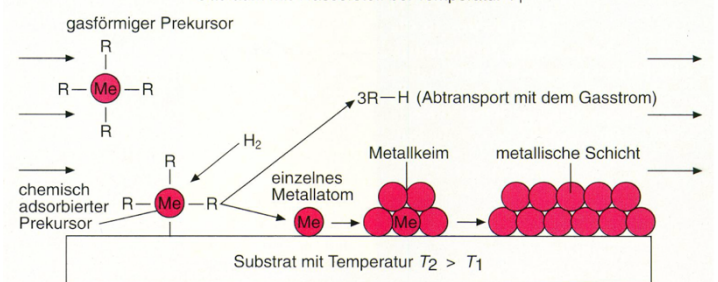
Bei T_2 (Substrat):



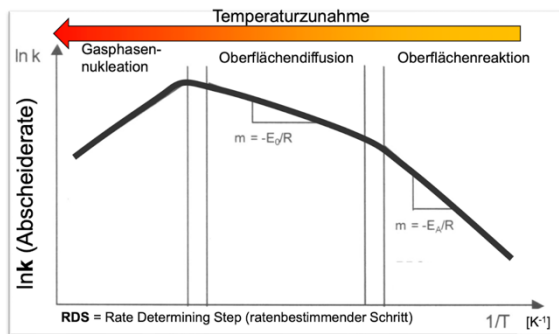
$T_2 = 800\text{-}1200^\circ\text{C}$

Heterogene Reaktion: besteht aus mehreren aufeinander folgenden Reaktionsschritten

1. Diffusion der reaktiven Teilchen zur Substratoberfläche
2. Oberflächenreaktion (Adsorption der reaktiven Moleküle, chemische Reaktion z.B. Abspaltung etc.)
3. Oberflächendiffusion des gebundenen Reaktionsproduktes (Metallatome Me)
4. Schichtbildung
5. Desorption und Abtransport der Spaltprodukte (3R-H) durch Reaktion mit H_2
 - a) Diffusion durch die Grenzschicht
 - b) Konvektiver Abtransport



Reaktionstypen



Abscheiderate abhängig von ...

Gasphasen-nukleation	Geschwindigkeit der Diffusion zur Oberfläche begrenzt den Prozess	Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion begrenzt den Prozess
Unerwünschte Gasphasen-nukleation		

abhängig von Temperatur werden unterschiedliche Teilschritte geschwindigkeitsbestimmend !

- Reaktionskontrollierte Abscheidung

$$\ln(k_s) = \ln(k_0) - \frac{E_A}{R \cdot T}$$

K_s = Abscheiderate

- bei sog. Arrheniusauftragung

$\ln(k)/1/T$ kann man aus Steigung die Aktivierungsenergie E_A der chemischen Umsetzung bestimmen

- Diffusionskontrollierte Abscheidung

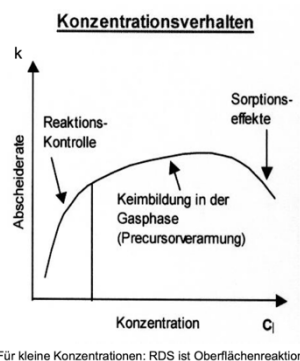
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad \frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{\partial J}{\partial x}$$

c : Konzentration

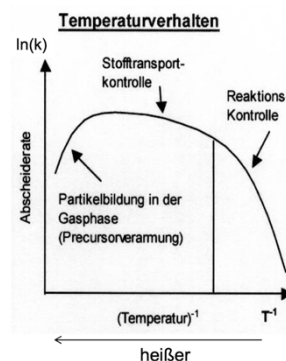
J : Teilchenstromdichte

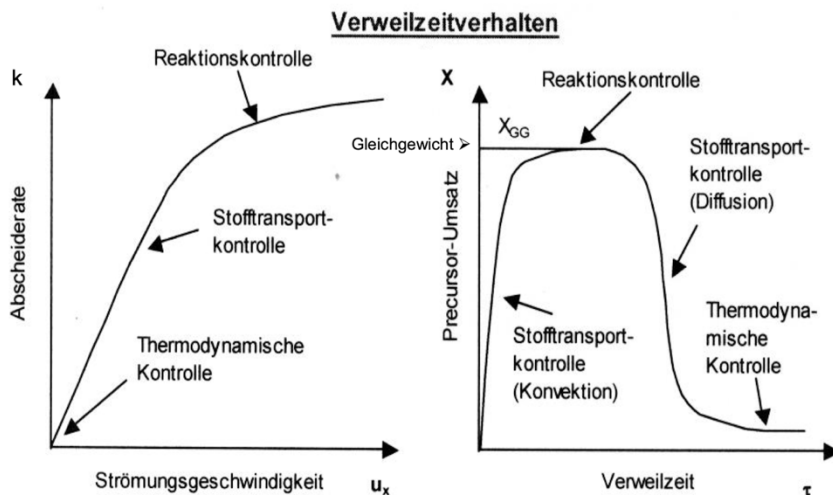
$D(T)$: Diffusionskoeffizient

Einflussfaktoren bei der CVD-Beschichtung



Für kleine Konzentrationen: RDS ist Oberflächenreaktion





- bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten: dicke Grenzschicht und wenig Nachlieferung an Präkursor
- Verweilzeit verhält sich genau umgekehrt
- rein thermodynamisch kontrolliert bei $u_x=0$ bzw. langer Verweilzeit τ

Diffusionsgesteuerte Schichtbildung

- Gasfluss / Strömungsgeschwindigkeit $\downarrow$
- Druck und Substrattemperatur $\uparrow$
- Diffusionsgeschwindigkeit begrenzt den Prozess
- Chemische Umsetzung auf der Substratoberfläche ist schneller als der Transport der reaktiven Moleküle zur Oberfläche
- Abscheiderate ist stark abhängig von der Reaktor- und Substratgeometrie
- geringere Teilchenstromdichte, Ordnung der Teilchen auf der Oberfläche
- Begünstigung des epitaktischen Wachstums (einkristallin oder große Polykristalle)

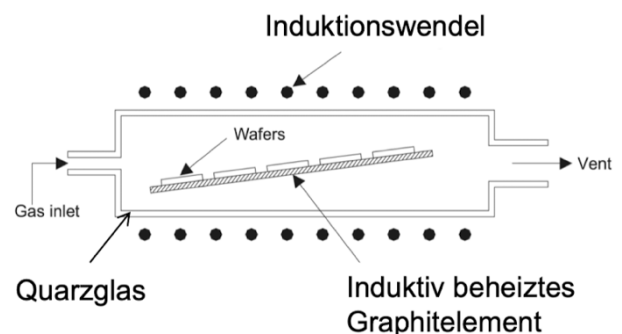
Reaktionsgesteuerte Schichtbildung

- Gasfluss / Strömungsgeschwindigkeit $\uparrow$
- Druck und Substrattemperatur $\downarrow$ LP-CVD
- Reaktionsgeschwindigkeit begrenzt den Prozess
- Transport der reaktiven Moleküle zur Oberfläche ist schneller als deren chemische Umsetzung auf dem Substrat
- Abscheiderate ist stark abhängig von der Substrattemperatur
- Begünstigung des polykristallinen oder amorphen Schichtwachstums
- Konforme Schichtabscheidung bei nicht planaren Substraten (Stufenbohrungen etc.)

Reaktortypen

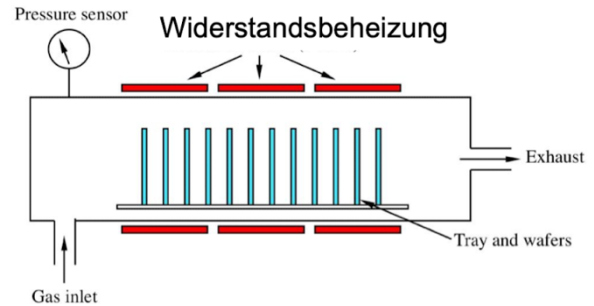
Kaltwandreaktor

- direkte Beheizung des Substrates
 - keine Belegung der Wand (kalt)
 - für kleine Stückzahlen & größere Bauteile
 - Abscheidung dicker Schichten möglich
 - hohe Substrattemperatur realisierbar
- hohe Mobilität und kristallines Wachstum möglich (Epitaxie)



Heißwandreaktor

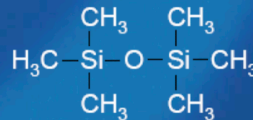
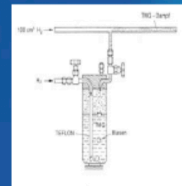
- Beheizung über Reaktorwand
 - einfache Prozessführung
 - für große Stückzahlen & kleine Bauteile
 - Belegung der Wand
 - nur dünne Schichten möglich
 - hohe Substrattemperatur nur schlecht realisierbar
- geringe Mobilität i.d.R. amorphes Wachstum



Klassifizierung der chemischen Vorstufen (Prekursoren)

Precursor Klasse	ausgewählte Beispiele	Vorteile	Nachteile	Handhabung
Halogenide	RT, flüssig: SiCl_4 , TiCl_4 , SnCl_4 , GeCl_4 RT, fest: AlCl_3 , NbCl_5 , TaCl_5 , ZrCl_4	verdampfbar, genügend hoher Dampfdruck	hohe chemische Aggressivität	Glove-box, N_2 als Schutzgas, Wasserfreiheit wichtig
Carbonyle	$\text{Ni}(\text{CO})_4$ W $(\text{CO})_6$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$	kein Chlor-Gehalt, niedrige Abscheidetemperaturen ca. 300°C	extrem toxisch	spezielle Anlagentechnik (Datenblätter)
Hydride	CH_4 Methan SiH_4 Silan GeH_4 German	gasförmig, kein Chlor-Gehalt	explosiv SiH_4 / GeH_4 toxisch	spezielle Anlagentechnik (Datenblätter)
Verbindungen mit organischen Anteilen	$\text{Si}_2\text{O}(\text{CH}_3)_6$ HMDSO $\text{Ti}(\text{O}-i-\text{C}_3\text{H}_7)_4$ TIPT $\text{Nb}_2(\text{OEt})_5$ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ $\text{Ta}(\text{OCH}_3)_5$ $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ $\text{Cu}(\text{acac})_2$	kein Chlor-Gehalt	explosiv	spezielle Anlagentechnik (Datenblätter)
Feststoffe mit tiefem Dampfdruck	InCl_3 / SnCl_4 in H_2O gelöst $\text{C}_3\text{H}_6\text{MgO}_4$ (in DMF)			Vernebelung der Lösung, DMF toxisch

Bubblersystem

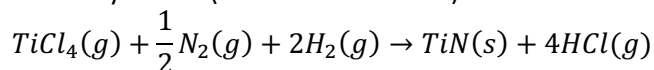


HMDSO

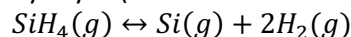
SCHOTT
glass made of ideas

CVD-Reaktionstypen

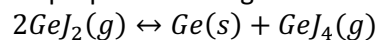
1. Chemosynthese (Reaktion mit Gasen)



2. Pyrolyse (thermische Zersetzung)



3. Disproportionierung



4. Photopolymerisation

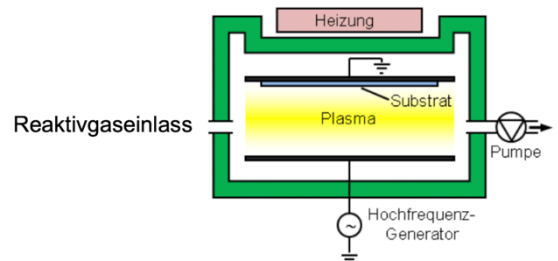
Hauptanwendungsgebiete

- klassische CVD ist thermische CVD: Werkzeugbeschichtung: $\text{Ti}(\text{C,N})$, CrN , Diamant
- Halbleiterindustrie: Beschichtung von Wafern mit hochreinem Si, SiO_2 , Si_3N_4 , W, ...
- Glasoberflächen: (PA-CVD, PI-CVD)
 - Leitfähige Schichten für Flat-Panels (MO-CVD = Metal organic CVD)
 - Photovoltaik (Halbleiterschichten)
 - Interferenzoptische Anwendungen
 - Reflektoren
 - Chemische Diffusionsspererschichten (SiO_2) z.B. Medikamentenflaschen
- allgemein in Konkurrenz zu PVD: kostengünstigere Anlagentechnik, aber komplexere Prozessführung
- Plasma assisted CVD (PA-CVD): ermöglicht auch Beschichtung von Glas
- Plasma-Impuls-CVD (PI-CVD): ermöglicht Beschichtung von Kunststoffen

- allgemein lassen sich Oxidkeramiken, Nichtoxidkeramiken und Refraktärmetalle in hochreiner Form abscheiden
- Sonderverfahren der CVD: Plasmapolymersation, ALD (Atomic Layer Deposition)
 - ALD
 - Spül- und Beschichtungsvorgänge wechseln sich ab
 - Es wird immer nur eine Atom-/Molekülschicht aufgebracht
 - Mit gasförmigen und/oder flüssigen Trägermedien

Plasma-assisted CVD (PA-/PE-CVD)

- chemische Abscheidung wird durch ein Plasma unterstützt
- Substrattemperatur kann deutlich geringer gehalten werden: $< 500^{\circ}\text{C}$
- HF-Plasma Anregung bei 13,56MHz über Elektroden in Beschichtungskammer
- beschleunigte Elektronen im Plasma bewirken das Aufbrechen der Moleküle des Reaktionsgases $\rightarrow$ außerdem werden im Plasma Ionen erzeugt, die zusammen mit den Radikalen die Schichtabscheidung auf dem Substrat bewirken



Herstellung von SiO_2 -Schichten über Plasmapolymersation

- Ultradünnschichttechnik mit hoher Präzision im Dickenbereich nm- μm
- Funktion: Isolatorschichten, Barrierschichten, Dielektrika, Passivierungsschichten
- Anwendung: Halbleitertechnik, Elektrotechnik, Bildschirmtechnik, LEDs

Plasma-Impuls-CVD

- Kombination der chemischen Dampfphasenabscheidung mit Mikrowellen Plasma-Unterstützung
- homogene Beschichtungen auf dreidimensionalen Körpern sind möglich

Anwendungsbeispiele

- Schneidwerkzeuge (spanende Bearbeitung) $\rightarrow$ PVD als Alternative, selbe Stoffsysteme: TiN, TiCN, Al_2O_3 etc.)
- Tribologier und Verschleißschutz $\rightarrow$ hauptsächlich kohlenstoffbasierte Schichten (DLC)
- Beschichtungen auf Glas (alternativ: PVD-Beschichtung per MS)
- Photovoltaik: hier hauptsächlich Si-Dünnschichtzellen (alternativ: PVD-Technologien mit Übergangshalbleitern wie CIGS etc.)
- Elektronik und Halbleitertechnik $\rightarrow$ CVD z.T. alternativlos: hohe Reinheit, Ultradünnschichten, kristalliner Aufbau etc.

Beschichtungen für Schneidwerkzeuge

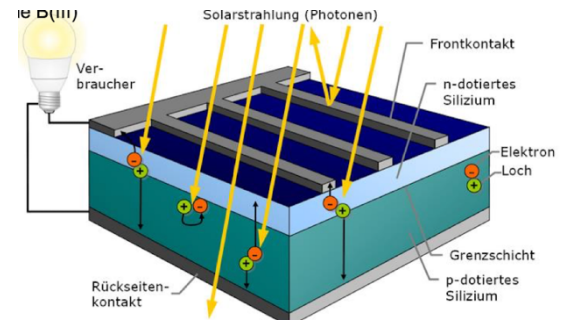
- CVD-Beschichtungen zeigen höhere Haftfestigkeit bei besserer Oberfläche als PVD
- gute Haftung durch Ausbildung einer Diffusionsbindung
- mehrlagige Kombinationsschichten zur Haftverbesserung und Lebensdauersteigerung
- hohe thermische Belastung des Substrates: $1000-1200^{\circ}\text{C}$
- Schichten basieren auf TiC, TiN, Al_2O_3 , MoS_2 , WS_2 , ...
- Verfahrensvarianten: TA-CVD
- die meisten Hersteller bieten auch PVD als Alternativverfahren an

Bauteilbeispiele	Schichttyp / Farbe	Dicke [μm]	Härte [HV]	Reibkoeff. μ	Oxidations-Temperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Maximale insatztemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Prozesstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]
	TiN/TiCN/TiC/TiN gold	4-12	2400-3200	0.35	440	600	1050
	TiC silber / grau	4-12	3200-3400	0.35	440	600	1050
	TiC / (Mo, W)S ₂ silber / grau	4-12	3200-3400	0.15	440	600	1050
	TiN/TiCN/Al ₂ O ₃ /TiN gold	4-9	2200-2400	0.35	N/A	880	1050
	TiN/TiCN/Al ₂ O ₃ schwarz	4-9	2200-2400	0.35	N/A	880	1050

Photovoltaik

→ Dünnschicht-Photovoltaik mit Si-Halbleiter über CVD

- kristallines Si über CVD auf keramischen Träger
- SiC als Diffusionsbarriere
- raue Grenzfläche für Totalreflexion
- Hochtemperatur (HT) – Variante ist defektärmer wegen Temperatur
- Niedrigtemperatur (NT) – Variante auf Glas weniger effizient, aber günstig
- Umsetzung auf großen Flächen



→ halbleitende Schichten für Photovoltaik

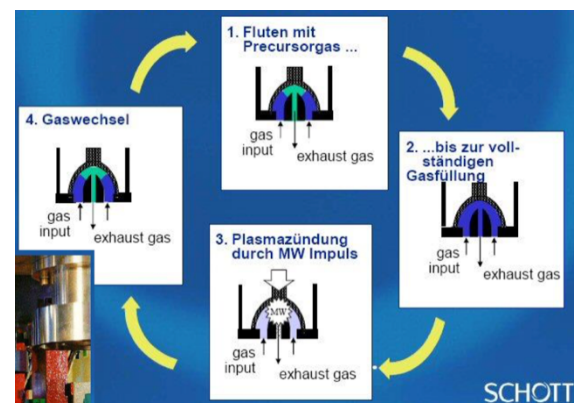
- Si ist unbegrenzt verfügbar und billig
- Amorphes Silizium: technisch umgesetzt mit 6-8% Wirkungsgrad, größter Marktanteil bei Dünnschichtzellen
- NT-Variante auf Glasträger (kostengünstig), PE-CVD → geringere T_{Prozess}
- Kristallines Silizium: höhere Wirkungsgrade
- TCO-Schicht aus ZnO als raue Oberfläche für Mehrfachstreuung
- Tandem-Zellen erreichen schon 10%
- Verfahrensvarianten: PE-CVD

Elektronik und Halbleitertechnik

- Epitaxie von Reinst-Si (Präk.: SiH_4 , SiCl_4) bei 1200°C
- AP-CVD (CVD bei Atmosphärendruck) von dotierten oder nichtdotierten Oxiden z.B. SiO_2 + Diboran B_2H_6 oder Phosphin PH_3 zur Dotierung
- PE-CVD zur Abscheidung von SiO_2 und Si_3N_4 , geringere Belastung bei Abscheidung auf Leiterbahnen
- ALD z.B. mit Trimethylaluminium (TMA, $\text{C}_3\text{H}_9\text{Al}$): Erzeugung ultradünner Schichten mit sehr hoher Homogenität

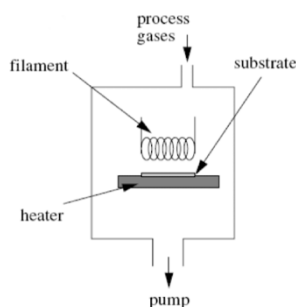
PI-CVD Beschichtung von Kaltlichtquellen mit $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

- Substrat besteht aus Kunststoff
- Bauteil fungiert als Reaktorkammer
- Mikrowellen-Puls erzeugt kurzzeitig Plasma
- Umsetzung der Präkursoren
- keine thermische Belastung



Diamant-Schichten über CVD

- als dünne Hartstoffschicht auf Schneidwerkzeugen



Hot Filament TA-CVD

Wird heute überwiegend eingesetzt

- als freistehende Schneiden (auf Metallträger)
- als Dickschicht im electronic packaging → Thermal sink (heat sink) für Diodenlaser, Halbleiter etc. mit hoher Wärmeleitfähigkeit aber elektrisch isolierend
- freistehende Strukturen für optische Anwendungen, IR-Laser Exit, Mikrowellenfenster ...

- Diamantwachstum wird begünstigt durch:

- Bildung reaktiver Kohlenwasserstoffe in der Gasphase, welche auf der Oberfläche vorzugsweise sp^3 -Kohlenstoff ausbilden
- H-Atome besetzen die freien Bindungen auf der Diamantoberfläche und verhindern die Rekonstruktion zu Graphit

- Atomarer Wasserstoff ätzt das Graphit selektiv stärker als den Diamant, dadurch wird Diamantwachstum begünstigt
- Vorbereitung der Werkzeugoberfläche ist wichtig
- bei Hartmetall: Entfernung von Co im oberflächennahen Bereich
- Verfahrensvarianten: TA-CVD (hot Wire), PE-CVD

Hot Filament CVD-Diamantschichten

- extremer Korrosionsschutz
- extremer Verschleißschutz
- hervorragende Wärmeleitfähigkeit
- hervorragende Reibreduzierung

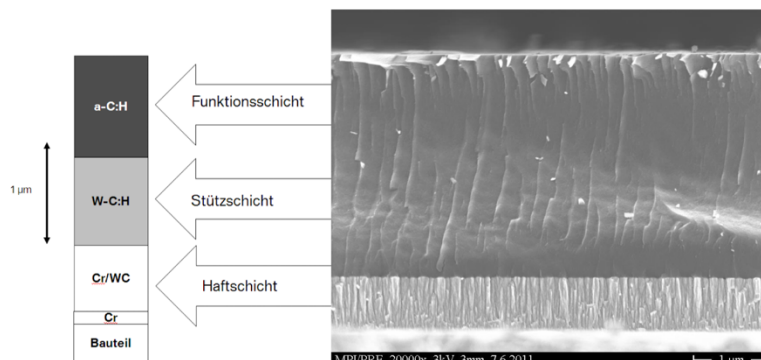
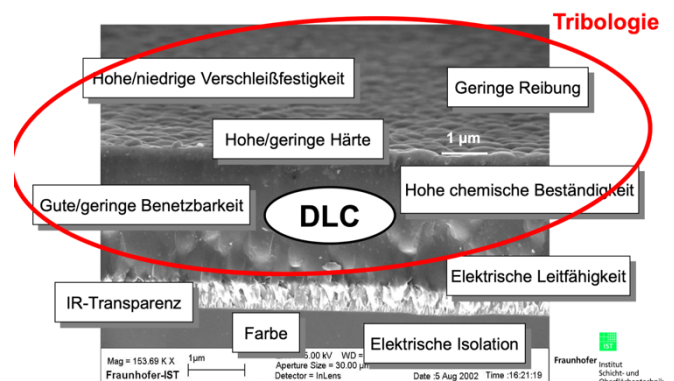
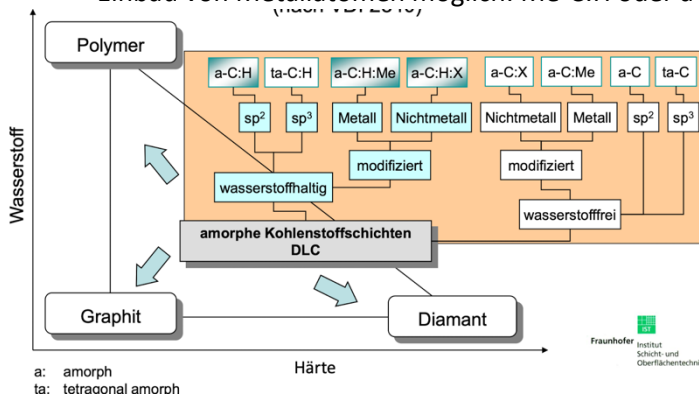
DLC-Schichten (Diamantähnliche Kohlenstoffschichten)

- Hauptbestandteil: Kohlenstoff in Form von Graphit/Diamant als Polymer
- Herstellung reiner Kohlenstoffschichten über PVD und PA-CVD Prozesse
- Dotierung mit Metall-(W,Ti) oder Nichtmetallelementen (B, Si, F) von a-C:H:Me – Schichten über PVD Verfahren (MS)
- Schichten mit hoher Härte, geringen Reibbeiwerten, geringer Benetzung

Einteilung der Kohlenstoffschichten			
Plasma-polymerschichten PE-CVD	Amorphe Kohlenstoffschichten CVD, PE-CVD + PVD enthalten Anteile von C – H Bindungen Optional auch Metalle (W, Cr, Ti)	Kristalline Kohlenstoffschichten	
		Diamantschichten Über diverse CVD-Verfahren	Graphitschichten Über diverse PVD-Verfahren z. B. MS

Struktureller Aufbau:

- Konzentration von C-H-Bindungen bestimmt die Schichthärte
- höhere Vernetzung bedeutet höhere Härte
- Einbau von Metallatomen möglich: Me-C:H oder a-C:H:Me und a-C:Me



Prinzip der DLC-Beschichtung

- Vakuumkammer mit vier Kathodeneinheiten → werden zur Verdampfung von Metall-Targets via MS oder Arc-Mode eingesetzt
- gasförmige Komponenten werden in die Kammer eingeleitet und im Plasma in der Nähe der Kathode gepalten → Substrate sind in der Kammermitte auf einem rotierenden Substrathalter montiert

Funktion von DLC-Schichten:

- Steigerung der Lebensdauer und Belastbarkeit
- Reduzierung von Reibungsverlusten und Schmierstoffen
- Einsatz alternativer Werkstoffe
- konstruktive Variationen
- neue Funktionen

Anwendungen für DLC-Schichten

- Temperaturbeständigkeit unter Umgebungsbedingungen nur bis ca. 400°C
- Antriebstechnik: Zahnräder, Tassenstößel, Ketten, Kugellagerelemente
- Glasindustrie: Formwerkzeuge
- Umformtechnik: Pressstempel (Pharmaindustrie)
- Stempel für Blechumformung, Kombischichten CrN + Me-C:H
- Zerspanungstechnik: Blechstanzen (polykristalliner Diamant)
- Einspritzpumpen

Flüssigphasenbeschichtung

- Aufbringen eines Flüssigfilms über viele Auftragsverfahren möglich:

→ Tauchen, Spritzen, Rakeln

- Rheologische Eigenschaften des Flüssigfilms bestimmen Schichtdicke (Viskosität, Verlaufsverhalten → Formel nach Landau-Levich)

- Benetzung des Substrates hat großen Einfluss auf die Schichtbildung

→ ohne Benetzung keine Filmbildung auf der Oberfläche

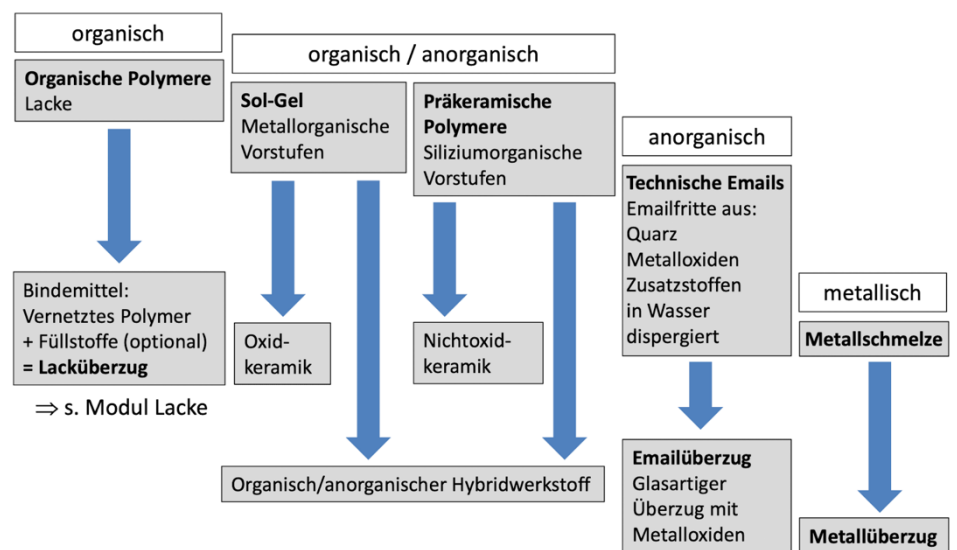
- bei Polymerlacken außer thermischer Vernetzung auch UV und lufthärtende Systeme (2K und kathodische Tauchlackierung (KTL))

- **Metallschmelzen nur über Tauchen oder Sprühen** aufgrund der hohen Temperatur (schnelle Erstarrung) → Abkühlgeschwindigkeit steuert Kristallisation und damit kristalline Struktur & Schicht

- **Oxidkeramische Hartstoffschichten** werden hauptsächlich über die Sol-Gel-Route hergestellt

- **Nichtoxidkeramische Schichten** über chemische Präkursoren durch Pyrolysereaktion

- **Polymerlacke** und **Email** alternativ auch als pulverbasierte Systeme, also aus dem pulverförmigen Zustand

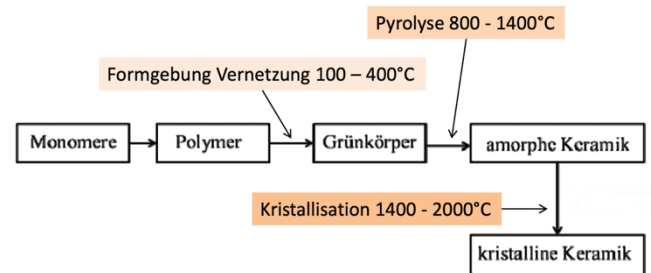


Präkeramische Polymere

- Poröse Strukturen, Massivkeramik, Fasern, Pulver Beschichtungen
- **Grundproblem**: hoher Masseverlust führt zu starker Schrumpfung oder/und **Porenbildung**!

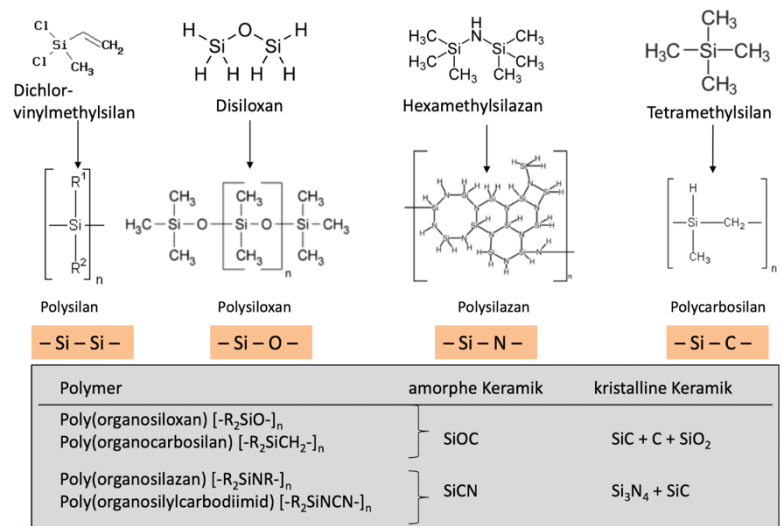
Keramische Präkursoren

- **Synthese** präkeramischer Polymere aus geeigneten Monomeren
- **Formgebung und Vernetzung** des Polymers
→ Ziel: flüssig-fest Übergang thermisch, radikalisch oder katalytisch initiiert
- **thermische Umsetzung** (Pyrolyse)
→ organische Funktionalitäten verlassen thermisch initiiert den Festkörper oder teilweise Umwandlung in anorganische Komponenten (z.B. Karbiden)
- **Kristallisation** (optionaler Prozessschritt), nicht immer angestrebt

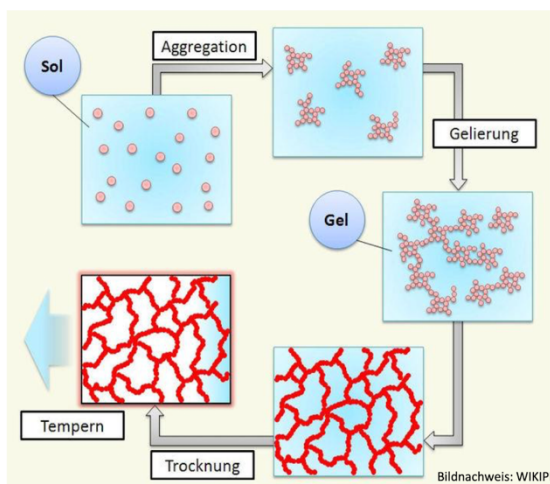


Anwendungsbeispiel:

- Beschichtung von C-Fasern mit SiBCN über Präkursorroute
- Motivation: Kohlenstofffasern dienen als Verstärkungsmaterialien in keramischen Verbundwerkstoffen
- Problem: Oxidationsempfindlichkeit, Heißkorrosion und Karbidbildung mit flüssigen Metallen, hohe Scherempfindlichkeit
- Daher: Beschichtung der Fasern mit einer Sperrschicht, die den Zutritt von Sauerstoff oder Flüssigmetall bei der Anwendung oder Verarbeitung verhindert oder verzögert



Sol-Gel-Technik



Sol: Mischung aus Kolloid und Flüssigkeit

Gel: gefälltes Sol, Kolloidteilchen mit schwachen Bindungskraften

Chemische Grundlagen

- chemische Vorstufe: Metallalkoholat = Metallion + Alkoholreste → sehr reaktionsfreudig ggü. Wasser und organischen Verbindungen
- Abspaltung der Alkoholreste, Polymerisation
- durch Zugabe von Wasser erreicht man eine Hydrolyse des Alkoholats: $X-Y + H_2O \rightarrow X-H + Y-OH$
- Stabilisierung: die Zugabe von z.B. Essigsäure verhindert, dass der Komplex vollständig hydrolysiert und als Hydroxid ausfällt

- Teilhydrolysierte Metallalkoholate können miteinander polymerisieren → es bilden sich nanoskalige polymere Partikel, ein sogenanntes Sol
- wird ein Sol destabilisiert, kann eine Polymerisation über das gesamte Volumen des Sols stattfinden
→ es bildet sich ein Gel, Kennzeichen eines Gels ist, dass jedes Teilchen im Netzwerk eingebaut ist und alle Teilchen miteinander verbunden sind

Formel nach Landau-Levich zur Steuerung der Filmdicke h

$$h = c \cdot \frac{(\eta U)^{\frac{2}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{6}} (\rho g)^{\frac{1}{2}}}$$

- Gültig im Newtonschen

Flüssigkeitsregime

- Schichtstärke h hängt stark ab von der Ziehgeschwindigkeit U und Viskosität η , weniger stark von Oberflächenspannung γ und Dichte ρ der Beschichtungslösung
- C: Konstante, g: Gravitationskonstante
- für kleine Änderungen von U, η gilt:

→ $h \sim U$ bzw. $h \sim \eta$

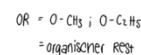
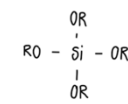
- wichtige Parameter im Prozess: Temperatur der Lösung und der Umgebungsatmosphäre, Wärmekapazität des Substrats, rel. Luftfeuchte, **Ziehgeschwindigkeit**

Hydrolyse und Polymerisation durch Sol-Gel-Technik

Oxidierende Wärmebehandlung und Degradation

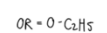
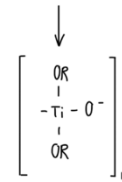
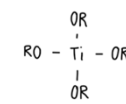
Hochtemperaturbehandlung mittels HP und HIP bei 1000°C - 1600°C

Tetra-Alkoxysilan

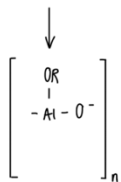
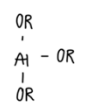


= organischer Rest

TitanTetraalkoholat

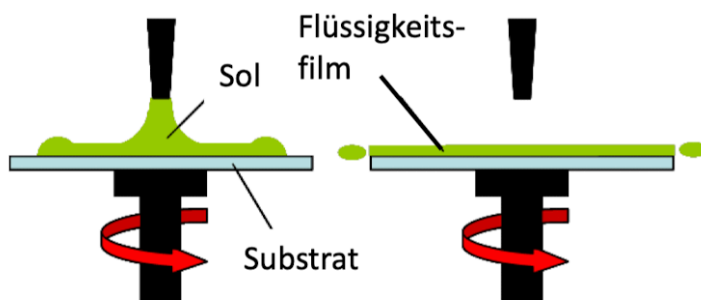


Aluminiumtrialkohlolat

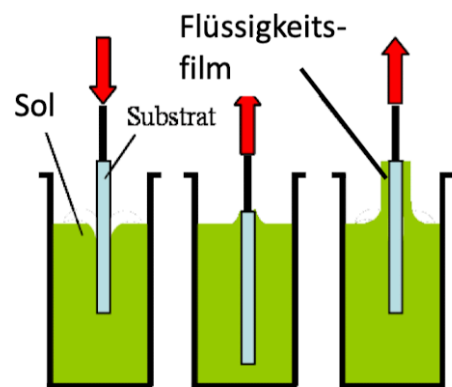


Beschichtungsverfahren für die Sol-Gel-Technik

Spin-Coating Verfahren

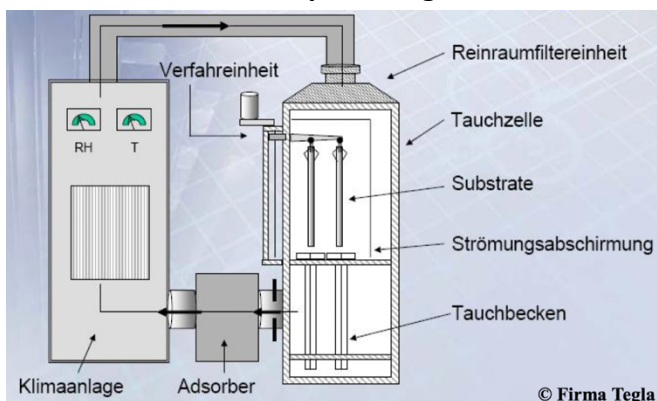


Dip-Coating Verfahren

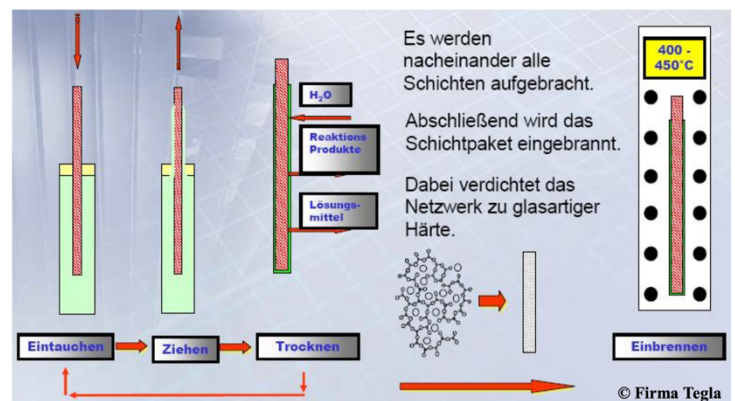


- Verfahren wird überwiegend auf planaren oder zylindrisch geformten Substraten angewandt
- Beschichtung von Glasscheiben (Architektur, Bildschirme, Panels) → Dip-Coating
- Beschichtung von Wafern und Datendiscs (CD DVD) → Spin-Coating

Prozessablauf Dip-Coating

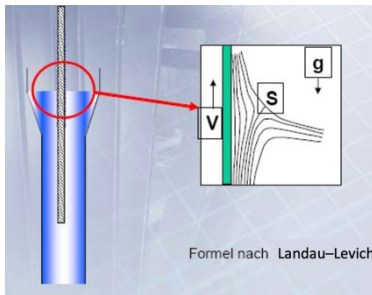


© Firma Tegl



© Firma Tegl

Schichtbildende Prozesse



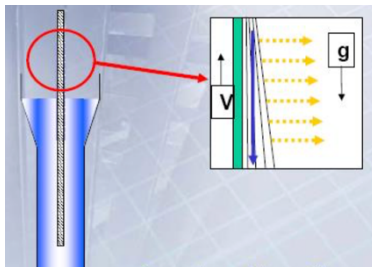
- während des Ziehens bleibt zunächst ein Nassfilm an der Scheibenoberfläche haften

- wichtige Einflussfaktoren:

- Viskosität der Lösung
- Ziehgeschwindigkeit
- Grenzflächenspannung
- Dichte

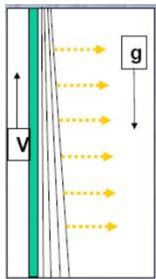
$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} \cdot (\rho \cdot g)^{1/2}}$$

mit
 η = Viskosität der Lösung v = Ziehgeschwindigkeit
 γ_{LV} = flüssig gasförmige Grenzflächenspannung
 ρ = Dichte der Lösung g = Gravitationskonstante



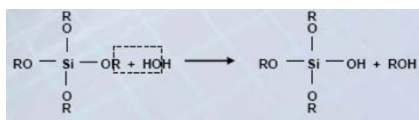
- der Nassfilm fließt von der Oberfläche ab und wird dabei immer dünner (Newtonsches Fließverhalten)

- aus dem Nassfilm verdunstet gleichzeitig Lösungsmittel und die Konzentration der schichtbildenden Substanzen nimmt zu

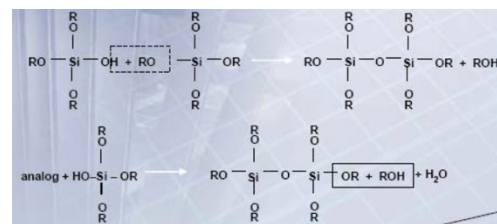


- die Konzentrationserhöhung im Film bewirkt das Starten chemischer Reaktionen
 → insbesondere die Konzentrationserhöhung der Säure wirkt als Auslöser

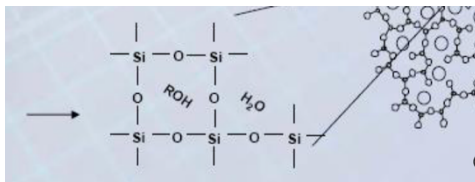
1. Hydrolyse (Katalysiert durch H⁺)



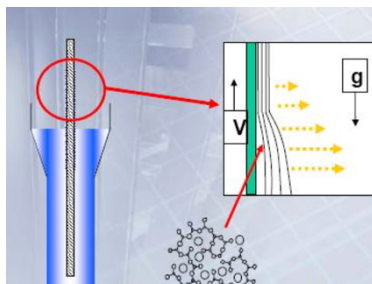
2. Kondensation



3. Polymerisation



Trocknung



- durch die Vernetzung verliert der Film seine Fließfähigkeit

→ der Film „steht“

- beim anschließenden Trocknen wird dem Film das noch verbliebene Lösungsmittel sowie alle chemischen Nebenreaktionsprodukte entzogen

- hohe Schichtuniformität
- großflächige Anwendungen, z.B. Glasplatten
- kostengünstige Anlagentechnik, einfacher apparativer Aufbau
- große Materialvielfalt (chemisches Baukastensystem)
- vielfältige Eigenschaftskombinationen: Composites, Mischungen, Dotierungen möglich
- Verformbarkeit der beschichteten Substrate
- skalierbare Verfahrenstechnik

Anwendungsbeispiele

Korrosionsschutz-Coatings

- mehrkomponenten-Materialien aus modifizierten Siliziumoxid-Solen und Epoxidharzen
- Anwendung auf reinem und eloxiertem Aluminium und auf phosphatiertem Stahl
- beständig gegen organische Lösungsmittel, Säuren und Laugen
- transparente Schicht
- Schichtdicke von 5 bis 20 μm
- zusätzliche Ausrüstung mit UV-Schutz möglich
- Applikation durch Tauchen, Fluten, Spritzen

Optische Filter-Coatings

- unmodifizierte Siliziumoxid- und Titanoxid-Sole (alternierend niedrig und hochbrechend)
- geeignet für Mehrfachbeschichtungen
- Steuerung der Lichtabsorption durch Kombination der Schichtfolge
- Applikation durch Tauchen oder Fluten
- vollständige Verglasung bei Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$

Antiadhäsive Additive

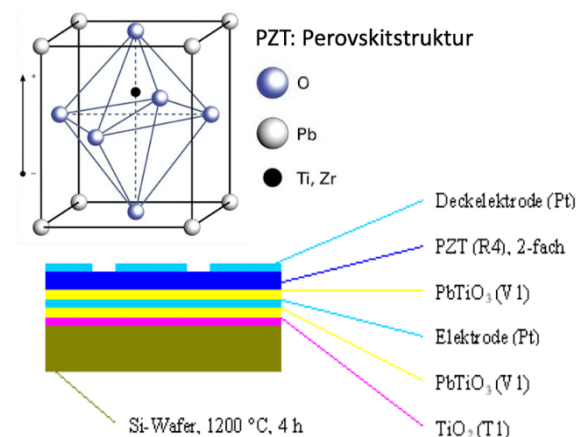
- organisch modifizierte Siliziumoxide-Sole
- antiadhäsive Permanentausrüstung von Lacken, Folien und Formteilen
- trennende und antiadhäsive Ausrüstung von Folien
- verbessertes Ablaufverhalten von Wasser und organischen Lösungen, „easy to clean“
- keine Beeinflussung von Härte und Farbe
- Antigraffiti-Wirkung

Kratzfeste Topcoats

- unmodifizierte Siliziumoxid- und Silizium-Zirkoniumoxid-Mischsole
- transparente Beschichtung für Glas- und Keramikoberflächen
- einfache Handhabung
- Applikation durch Tauchen oder Fluten
- minimale Schichtdicke ($< 1\mu\text{m}$)
- vollständige Verglasung bei Temperaturen $> 400^\circ\text{C}$

Sol-Gel Schichten für elektrokeramische Sensoren

- dünne Schichten der Ferroelektrika PZT und PLZT als Material für Sensoren
- aufgrund piezoelektrischer Eigenschaften werden mechanische Spannungen in elektrische Signale umgewandelt und umgekehrt
- passive Detektion mechanischer Signale (z.B. Ultraschall)
- aktive Detektion z.B. durch Vorgabe einer Eigenschwingung durch Anlegen eines Wechselfeldes
- durch die Änderung der Eigenfrequenz in unterschiedlichen Umgebungsmedien sind z.B. Durchflussmessungen und Feuchtemessungen möglich



PZT = Bleizirkonattitanat

PZLT = Bleizirkonat (Lanthan) titanat

PZT-Schicht (Ferroelektrikum für Sensorik)

Konzepte zur Funktionalisierung und Stabilisierung anorganischer/organischer Hybridpolymere

- organische Funktionalisierung im anorganischen Si-O Netzwerk → Alkene sind Verbindungen aus der Polymerchemie
- kristalline SiO_2 Nanopartikel werden in ein glasartiges Netzwerk eingebaut → Aufhärtung und geringere Schrumpfung (Nanofiller genannt)
- Anbindung von Fluoropolymeren an der Oberfläche → chemische Inertisierung (Antihaft)

Emaillieren

= Email ist ein glasartiges nichtkristallines Material in das kristalline Phasen als Pigment dispergiert sein können

= das Aufbringen eines glasig-silikatischen Materials (des Emails) auf ein vorbehandeltes Metall

- Bestandteile:

- Silikat-, Borat- und Aluminiumsilikatgerüst (Netzwerkbildner)
- Alkali, Erdalkali und Schwermetallionen (Netzwerkmodifizierer)
- Sowie Flussmittel, Oxidationsmittel, anorganische Farbstoffe etc.

- **Schichtdicken:** Grundemail 20-100 μm als Haftvermittler, Deckemail 100-250 μm

- starke Verzahnung beim Einbrennen durch elektrochemischen Angriff des Substrates (chemischer Ätzprozess) bei Eisenwerkstoffen (warmfester Stahl)

- **Emailfritte** (zu feinem Pulver vermahlenes Glas mit Keramik als Füllstoff) wird zum Schlicker verarbeitet → Beschichtung mittels Tauchen, Aufspritzen, Lackieren

- **Pulveremails** können direkt aufgetragen werden

- Einbrennen bei 800-900°C in Durchlauföfen (5-10 min)

- Substrat ist in der Regel Stahl/Stahlblech



Herstellung der Emailfritte aus den Rohstoffen:

- Quarz (SiO_2), Feldspat (Alkalisilikat) und Soda (Natriumcarbonat) werden zusammen mit den anderen Bestandteilen gemahlen und vermischt
- Schmelzen in einem Trommel- oder Konti-Ofen bei 1200°C → rasches Abschrecken der Schmelze in Wasser oder gekühlten Stahlrohren

Vorbehandlung der Oberfläche des Werkstückes:

- absolute Sauberkeit der Oberfläche

→ Nassbehandlung in Bädern in bis zu 14 Arbeitsschritten → anschließendes Trocknen

- gusseiserne Werkstoffe werden häufig nur trocken geputzt und sandgestrahlt

Herstellung des Emailschlickers:

- Emailfritte, Ton, Farbkörper und Trübungsmittel werden zusammen, meist nass, in Kugelmøhlen vermahlen

- anschließende Zugabe eines Stellmittels, welches die Fließeigenschaften des Versatzes verbessert → fertiger Emailschlicker

Emailauftrag auf den Trägerstoff → 2 unterschiedliche Verfahren:

- beim **Nassauftragen** (Emailschlicker) wird der passend eingestellte Schlicker durch Tauchen, Fluten, Begießen oder durch Einsaugen mittels Vakuums direkt auf die zu emaillierende Oberfläche aufgebracht

- **Trockenemaillierung** (mit Frittenpulver): das Emailepulver wird heiß oder kalt aufgestäubt, aufgeblasen, mittels Aufbau eines elektrostatischen Feldes aufgebracht oder das Werkstück selbst wird in das Pulverbett getaucht
- mit der Trockenemaillierung entstehen sehr glatte und hochglänzende Emailsichten

Emailbrand:

- nach Auftragen der Emaillierung wird das Werkstück in einem Kammer- oder Durchlauftunnelofen bei ca. 780°C bis 900°C gebrannt
- Brenndauer richtet sich nach Größe des Werkstückes und beträgt zwischen 10-30 min
- nach erstem Brennen erfolgt Kontrolle der Beschichtung und eventuell das Anbringen eines Dekors bevor eventuell noch ein zweiter Brand erfolgt

Schichtaufbau:

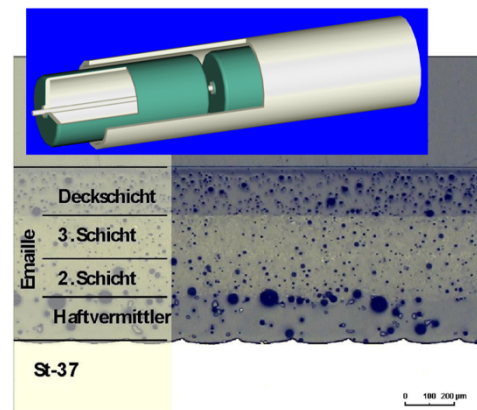
- **Konventionelle Emaillierung:** zuerst wird Grundemail aufgebracht, getrocknet und eingebrannt → in zweitem Verfahrensschritt erfolgt der Auftrag und Einbrand der Deckemaillierung
- **Direktemaillierverfahren:** hier wird gleich nach einem einzigen, einschichtigen Emailauftrag eingebrannt
- **Kombiniertes Verfahren:** (two coat – one fire) bei dem der Deckemail auf ein zuvor noch nicht eingebranntes Grundemail aufgetragen wird

Anwendungsbeispiele

Mehrschicht-Email als Dielektrikum für Ozonisatoren (= technisches Hilfsmittel zur Ozonherstellung aus Luftsauerstoff oder Wasser)

- vierlagiges Email auf einem Stahlrohr
- der Mehrlagenaufbau des Email ist für die Kompensation des Wärmeausdehnungskoeffizienten notwendig
- Poren mit einem Durchmesser von bis zu 100 µm sind typisch für Email-Schichten

Mehrschichtemail als Korrosionsschutz im Behälterbau



Die wichtigsten industriellen Metallisier-Verfahren zur kontinuierlichen Stahlbandbeschichtung

- **Schmelztauchen:** Eintauchen des Bandes in das geschmolzene Überzugsmaterial (vorzugweise bei Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt)
- **Elektrolytisches Veredeln:** Elektrolytisches Abscheiden von Überzugsmetallen aus wässrigen Lösungen der Metallverbindung
- **Walzplattieren:** Aufwalzen des Nichteisenmetall-Bandes unter hohem Druck
- **Aufdampfen:** Kondensation des bis zu Dampfphase erhitzten Überzugsmetalls auf dem Trägerband im Vakuum
- **Thermisches Spritzen:** Thermokinetische Beschichtungsverfahren mit Pulvern oder Drähten

Schmelztauchen

= Eintauchen eines metallischen Werkstückes in eine Metallschmelze

- Bandverzinkung von Blechen z.B. für Automobilindustrie

→ „Galvaneal-Verfahren“ durch verlängerte Diffusionszeiten

→ Ausbildung einer Zn/Fe-Mischkristallschicht

→ Schichtstärke 2-7µm

Al oder Al-Legierungen
659°C

Blei- oder Bleilegierungen
327°C

Zinn oder Blei/Zinn-Legierungen
323°C

Zn oder Zn-Legierungen
420°C

niedrig legierter Stahl
Chromstahl, Cr/Ni-Stahl
Messing, Gusseisen, Cu-Legierungen

niedrig legierter Stahl
Cu- und Al-Legierungen

niedrig legierter Stahl
Al- Ni- Co- Cu- Legierungen

niedrig legierter Stahl, Gusseisen
Bronze, Messing, Cu-Legierungen

- Vorerhitzen → Reduzieren → Tauchbeschichtung → Abstreifen → Richten → Chromatpassivieren
→ Schneiden – Ölen -Aufwickeln

Bandverzinken

- kontinuierliches Verfahren zum Verzinken von Stahl: Bandverzinken
- Stahlband vom Coil mit Dicken zwischen 0,4 und 0,3 mm
- zwei grundsätzliche Verfahrensvarianten: 1. Feuerverzinken 2. Elektrolytisches Verzinken

Feuerverzinken

- kalt- oder warmgewalztes Stahlband
- reinigen
- Wärmebehandlung im Durchlaufofen zur Einstellung der mechanischen Eigenschaften
- Schmelzbad mit mindestens 99% Zink → gewünschte Überzugsdicke wird durch geregelten Luftstrahl beidseitig des Bands eingestellt der überschüssiges Zink abbläst
- während der Erstarrung des Zinks bildet sich Kristallstruktur aus (sog. Zinkblume) durch gezielte Beeinflussung der Erstarrung (Größe der Kristallite)
- die Oberfläche kann glänzend silbrig bis matt grau sein
- die handelsüblichen Zinkauflagen betragen 100 bis 600 g/m² beidseitig
- Galvanneal-Verfahren: Glühbehandlung unmittelbar nach dem Verzinken zur Bildung einer Zink-Eisen-Legierungsschicht → diese besitzt typischerweise einen Eisenanteil von 8 bis 12%
→ Galvannealed-Feinbleche lassen sich besonders gut schweißen und lackieren
- Anwendung vorwiegend im Karosseriebau
- übliche Auflagen: 100 bis 140 g/m² beidseitig und weisen eine matte blumenfreie Oberfläche auf

Produkte mit feuerverzinkten Blechen

- Lasergeschweißte feuerverzinkte Feinbleche
- Klimatechnik
- Feuerverzinkte Feinbleche für Haushaltsgeräte
- Galvaneal Feinbleche für Unterbodengruppe im Karosseriebau

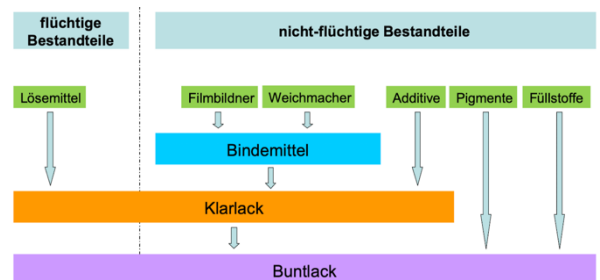
Lackiertechnik

Lack = ein flüssiger oder pulverförmiger Beschichtungsstoff, der dünn auf Gegenstände aufgetragen wird's und durch chemische oder physikalische Vorgänge zu einem durchgehenden Film aufgebaut wird

- Schichtdicke 1-500 µm

Wichtigste Bestandteile eines Lackes

- **Bindemittel**: nichtflüchtige, polymerisierende Verbindungen, die dem fertigen Lack seine strukturellen Eigenschaften verleihen (Härte, Beständigkeit, ...)
- **Lösungsmittel**: zur Aufnahme der chemischen Bestandteile des Lacks → wichtig zur Verarbeitung & Verbleibt nicht im fertigen Lack → wird in der Regel verdampft
- **Füllstoffe**: dienen zur Erhöhung des Feststoffgehalts im Lackfilm, meist ohne zusätzliche Funktionalisierung → z.T. Verwendung von billigen Füllermaterialien zur Kosteneinsparung
- **Additive**: Verlaufmittel, Netzmittel, Dispergierhilfen, Entschäumer, UV-Schutz
- **Pigmente**: Anorganische/organische Farbpigmente



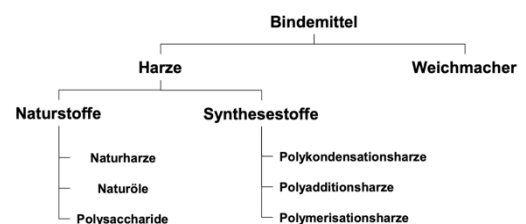
Bindemittel = Filmbildner

- **Naturstoffe**: Schellack, Bernstein, trocknende Öle, wasserverdünnbare Naturstoffe (Kasein)
- **Synthesestoffe** = Kunstharze

Eigenschaften von Lackharzen

- bilden die eigentliche Schicht aus
- binden Pigmente und Füllstoffe in die Schicht ein
- sind ausschlaggebend für die mechanische und chemische Beständigkeit der Lackschicht

→ steigende Beständigkeit mit steigender Molmasse und abnehmender Polarität der Filmbildnermoleküle

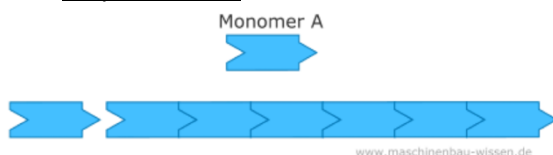


Eigenschaften von Weichmachern

- dienen zum Anlösen und Quellen der Lackharze
- verändern die Viskosität der Rohharze, ohne sie vollständig zu lösen
- verbleiben im Lackfilm
- dienen zur Einstellung der Elastizität des Lackfilms

Prozesse bei der Vernetzung von Kunstharzen

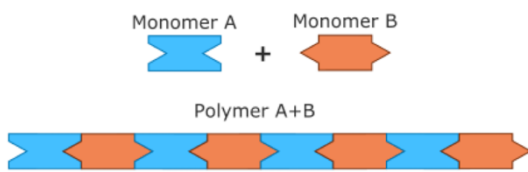
Polymerisation



- **Kettenpolymerisation** ist eine chemische Reaktion, bei der **Monomere**, meist ungesättigte organische Verbindungen, unter Einfluss von Katalysatoren und unter Auflösung der Mehrfachbindungen zu **Polymeren** reagieren

- man unterscheidet zwischen Homo-Polymerisation (nur ein Monomer wird umgesetzt) und Co-Polymerisation (zwei oder mehr verschiedene Monomere werden zur Reaktion gebracht)
- ungesättigte Monomere mit Mehrfachbindungen → Aufbrechen dieser Verbindungen z.B. durch Radikale (Initiator)
- Bsp.: Plexiglas, Polyacrylnitril, Polyethen, Polystyrol, PVC, Teflon

Polyaddition

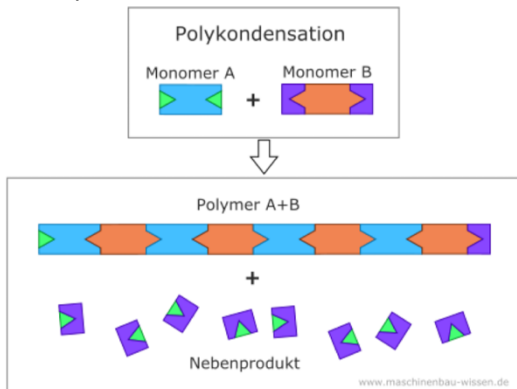


- stufenartig verlaufende Verknüpfungsreaktion von bi- oder trifunktionellen Monomeren
- es werden **keine Moleküle abgespalten** → die Ausgangsstoffe werden **addiert**
- es entstehen lineare Thermoplaste oder räumliche Duomere und Elastomere, also vernetzte Molekülketten

durch die Umlagerung von Wasserstoff

- Monomere mit Doppelbindungen
- Umlagerung im Molekül
- Bsp.: Polyurethan, Epoxidharz

Polykondensation



- stufenweise über stabile, aber weiterhin reaktionsfähige Zwischenprodukte ablaufende Kondensationsreaktion, bei der aus vielen niedrigmolekularen Monomeren unter **Abspaltung einfach gebauter Moleküle (H₂O)** Polymere gebildet werden
- stabile Monomere mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen
- Abspaltungsreaktion
- Bsp.: Polyamid, Polyester

Lösemittel

= Flüssigkeit bestehend aus einer oder mehreren Komponenten, die das Bindemittel ohne chemische Umsetzung zu lösen

- Verdünnungsmittel: Flüssigkeiten bestehend aus einer oder mehreren Komponenten, die dem Beschichtungsstoff während der Herstellung zugesetzt werden, um die Eigenschaften der Verarbeitung anzupassen
- Verschnittmittel: Flüssigkeiten bestehend aus einer oder mehreren Komponenten, die für sich das Bindemittel nicht zu lösen vermögen → werden nur in Verbindung mit Lösemitteln eingesetzt
- **reaktive Lösemittel**: Lösemittel, die bei Filmbildung durch chem. Reaktionen Bestandteil des Bindemittels werden und somit Charakter eines Lösemittels verlieren
- reaktive Verdünnungsmittel: verhält sich zu einem reaktiven Lösemittel wie ein Verdünnungsmittel zu einem Lösemittel

Eigenschaften

- hell und farblos, schwacher Geruch
- flüchtig ohne Bildung von Rückständen
- chemisch beständig und inert
- möglichst unbedenklich in Bezug auf Mensch und Umwelt
- konstante physikalische Eigenschaften
- möglichst preiswert

Funktion

- Einstellen der nötigen Viskosität zur Herstellung und Verarbeitung des Lacks
- fördern der Pigmentbenetzung
- **Einstellen des Verlaufsverhaltens** und der Glanzbildung

Lösemittel	Siedepkt. [° C]	Dichte [g/cm ³]	Flammpkt. [° C]
Aceton	56,2	0,792	-19
Methylethylketon (MEK)	79,6	0,805	-14
Butylacetat	123 – 127	0,880	25
1-Methoxypropylacetat	143 – 150	0,953	60
N-Methylpyrrolidon	202	1,027	95
Methanol	64,7	0,791	6,5
Isopropanol	82,3	0,802	28
N-Butanol	117,7	0,811	34
2-Methyl-1-Propanol (Isobutanol)	107,7	0,802	28

Pigmente



- besteht aus feinen Teilchen
- ist in der flüssigen Phase des Beschichtungsstoffes unlöslich
- wird aufgrund seiner optischen, schützenden, dekorativen Eigenschaften verwendet

Bilden Metallseifen mit den Bindemittelfettsäuren & reagieren mit dem Korrosionsmedium

Reagieren mit den Bindemittelbestandteilen

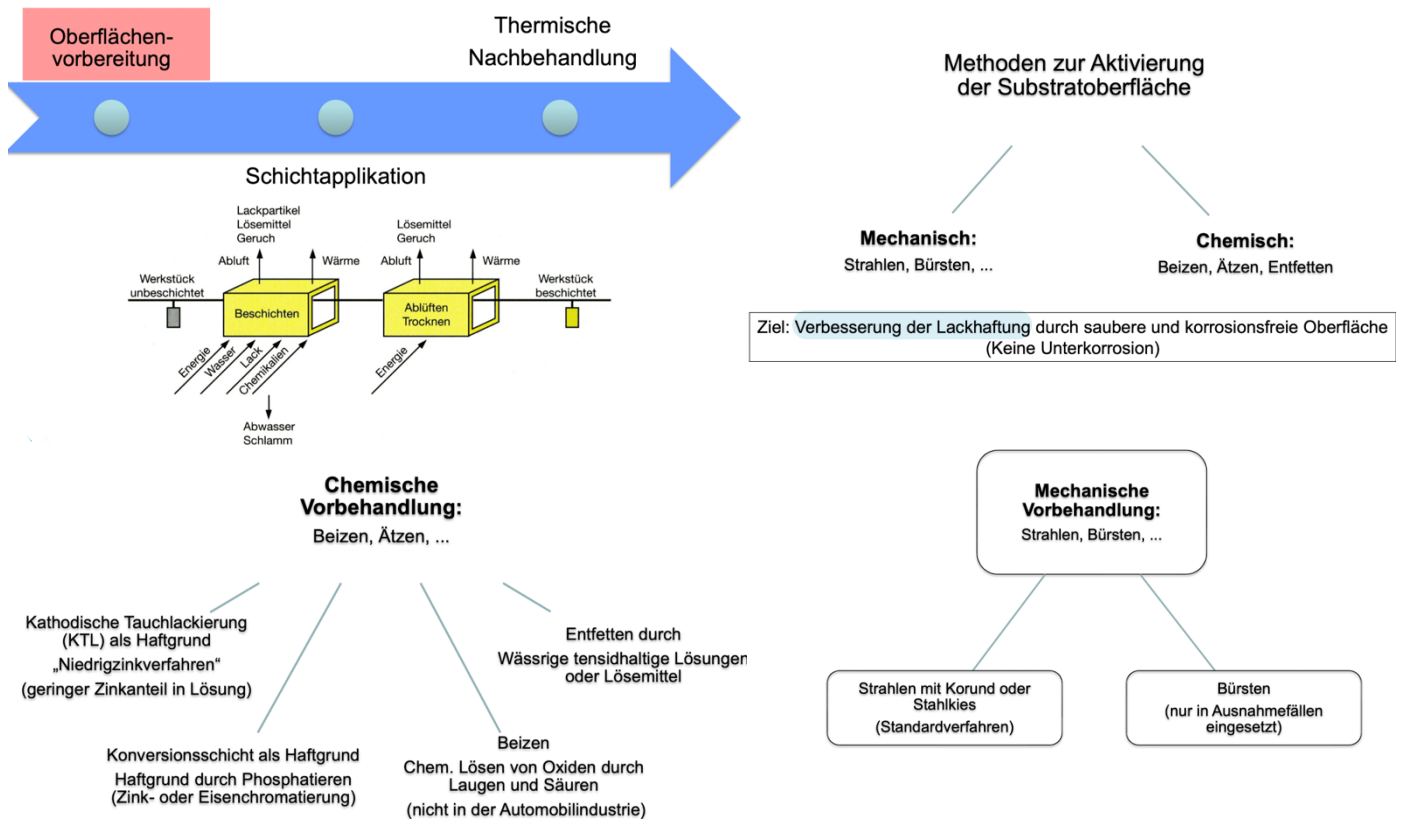
Füllstoffe

- steigern den Feststoffgehalt bei reduzierten Kosten → Verschnittmittel
- dienen zur Steigerung der mechanischen und thermischen Stabilität des Lackfilms
- Bsp.: Glasfasern, Glaskugeln; Siliziumdioxid, Bariumsulfat; Ruß, Kieselsäure (in Gummi)

Additive

- Verwendung in sehr geringen Mengen
- lösliche Polymere/Verbindungen mit verschiedenen Aufgaben
- Additivarten:
 - Herstellungsadditive (Netzmittel, Dispergierhilfen, Entschäumer)
 - Verarbeitungsadditive (Verlaufsmittel, Thixotropiemittel)
 - Funktionsadditive (Korrosionsschutz, UV-Schutz)

Prozessablauf bei der Lackapplikation



- **Schichtapplikation:** Sprühverfahren, Tauchverfahren, Pulverbeschichtung

Applikationstechniken

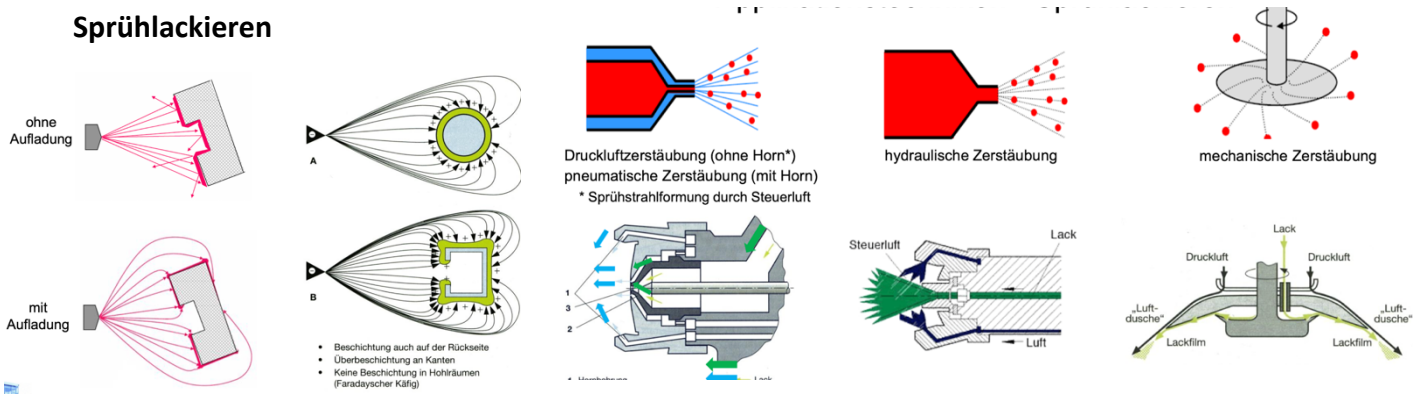
Flüssiglack

- Zerstäuben, Tauchen

- Auswahlkriterien:

- **Technische Anforderungen:** definierte Schichteigenschaften, Reproduzierbarkeit, hohe Flächenleistung, keine Einschränkung bzgl. Geometrien
- **Randbedingungen:** geforderte Qualität, Kosten, Umwelt

Sprühlackieren



→ elektrostatisches Sprühlackieren (mit Hochrotations-Zerstäuberpistole)

- beim Hochrotationszerstäuben wird das Spritzmaterial bei geringem Druck (ca. 0,5-3 bar) am Umfang der rotierenden Glocke radial zerstäubt
- mit Hilfe der Formluft besteht die Möglichkeit, den Sprühkegeldurchmesser zu variieren
- Sprühbild wird beeinflusst durch: Materialdruck, Drehzahl, Glockendurchmesser, Ausführung des Verteilers, Druck der Formluft, Angelegte Hochspannung
- durch die angelegte Spannung wird ein elektrostatisches Kraftfeld erzeugt
- die von der rotierenden Glocke zerstäubten Farbpartikel werden nun durch kinetische und elektrostatische Energie zum geerdeten Werkstück transportiert und bleiben auf dem Spritzobjekt haften

Vorteile:

- + hoher Auftragswirkungsgrad
- + gleichmäßige Beschichtung
- + Beschichtung verdeckter Stellen
- + bessere Kantenabdeckung
- + geringer Overspray

Auftagswirkungsgrad (AWG)

$$AWG = \frac{m_2}{m_1} \times 100\%$$

m_1 : verarbeitete Lackmenge

m_2 : abgeschiedene Lackmenge

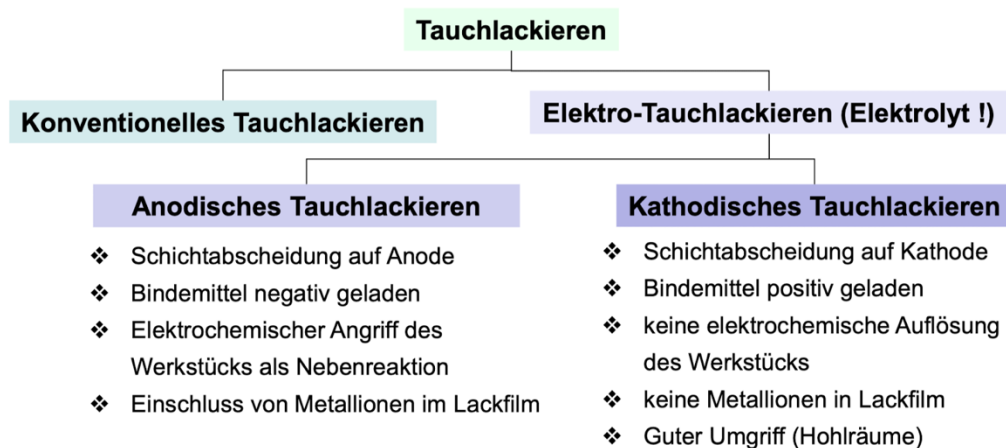
Vorteile Sprühlackierung

- + hohe Flächenleistung
- + Flexibilität
- + komplexe Bauteilgeometrie möglich
- + hoher Automatisierungsgrad
- + mobil einsetzbar
- + hohe Oberflächenqualität
- + auch große Bauteile beschichtbar
- + Vielfalt an Lackiermaterialien
- + einfacher Farbwechsel

Nachteile Sprühlackierung

- Lacknebelverluste → Umweltbelastung durch Lösemittel
- aufwendige Abluftreinigung
- dauerhafte Verunreinigung der Anlagentechnik

Tauchlackieren

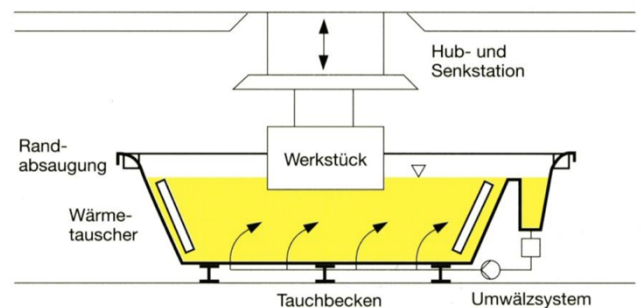


Kathodisches Tauchlackieren: Zusammensetzung des Bades

- 80-90% Wasser
- **Bindemittel**: Acrylat (Einschichter) oder Epoxid (als besonders korrosionsbeständige Grundierung bei Mehrschichtern)
- Funktionelle Gruppen, die eine Salzbildung bei Umsetzung mit einer Säure (bei KTL) ermöglichen
→ erst dadurch wird die unbedingt notwendige Wasserverträglichkeit gewährleistet
- **Pigmente**, geringer Anteil organische Lösemittel und weitere Additive

Vorteile

- + hohe Wirtschaftlichkeit bei hohen Durchsätzen
- + hoher Automatisierungsgrad
- + hohe Lackausbeute
- + vollständige Beschichtung der Werkstücke
- + komplexe Bauteilgeometrie beschichtbar
- + guter Korrosionsschutz

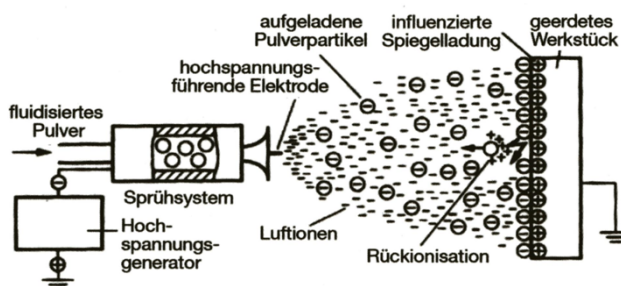


Nachteile

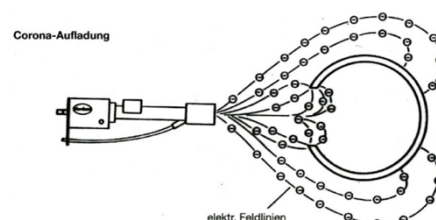
- Oberflächengüte gering
- hoher Raumbedarf, hohe Investitionskosten
- nur eine Farbe je Bad möglich

Pulverlackieren

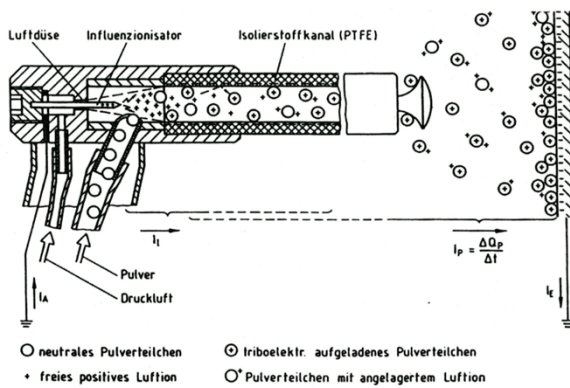
Corona-Aufladung:



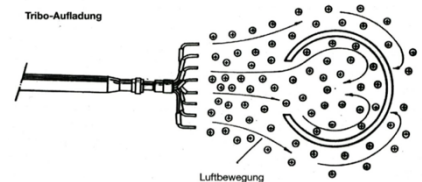
- bessere Aufladung der Partikel
- Kanteneffekte durch äußeres elektrisches Feld
→ gleichmäßige Beschichtung
- gute Atomisierbarkeit
- geringe Beeinflussung des Strahls durch Luftströmungen
- geringerer Verschleiß der Beschichtungsaggregate



Tribo-Aufladung



- kein Faraday-Effekt
→ Nischen/Hohlräume sicher zu lackieren
- bessere Strahlkontrolle
- keine Kanteneffekte
→ gleichmäßige Beschichtung
- gute Automatisierbarkeit
- geringerer Rücksprüh-effekt, besserer Verlauf
- bessere Auftragseffizienz



Vorteile

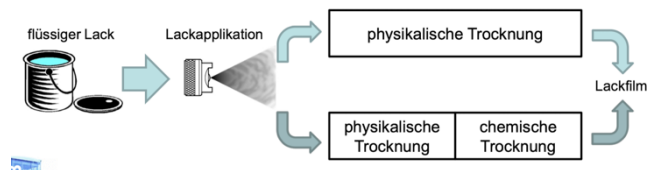
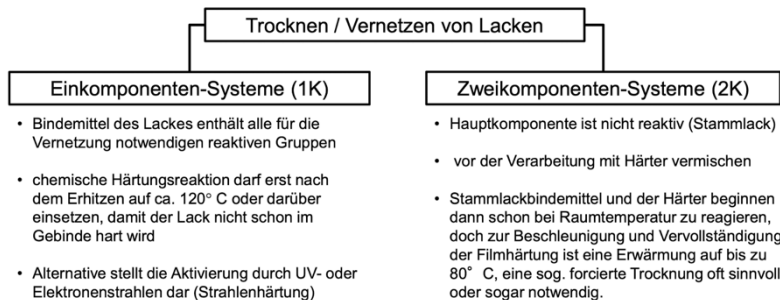
- + umweltverträgliches Verfahren → keine Lösemittel
- + auch große Bauteile beschichtbar (verfügbare Ofengrößen)
- + komplexe Bauteilgeometrie möglich
- + hohe Schichtdicke möglich
- + hohe Materialausbeute → 100% Rückgewinnung möglich

Nachteile

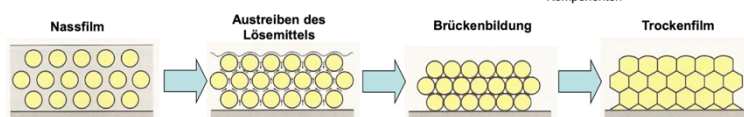
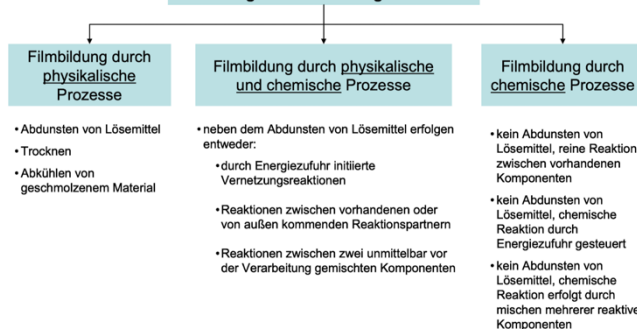
- Bauteilgröße nur vom Einbrennvorgang her beschränkt: verfügbare Ofengrößen
- geringer Auftragswirkungsgrad (aber recyclebar)
- Oberflächengüte meist gering

Thermische Nachbehandlung

Trocknungsverfahren: Trocknen durch Strahlung, Trocknen durch elektrische Verfahren, Trocknen durch Wärme



Trocknung bzw. Vernetzung von Lacken



Anwendungsbeispiel: Automobilbau

- Anforderungen an moderne Lackierungen: Korrosionsschutz, Bewitterungsbeständigkeit, Kratzbeständigkeit und Steinschlagschutz, Optik, Oberflächengüte, Möglichkeit zur Reparatur, Farbtonübereinstimmung
- Fertigungstechnische Entwicklungen:
→ Wasserbasierte Lacke oder gänzlich lösemittelfreie Lacksysteme, Zunahme sogenannter Effektlacke

Lackaufbau

Substrat: Verzinktes Stahlblech

Konversionsschicht: in sauren Phosphatierbädern zur Herstellung einer manganhaltigen Zinkphosphatierung

→ Funktion: Korrosionsschutz, Vergrößerung der Oberfläche zur Haftverbesserung

KTL: elektrolyt → Tauchlackierung auf Basis von Epoxidharzen (Bindemitteln)

→ Funktion: passiver Korrosionsschutz, d.h. Versiegelung der Oberfläche

→ Einbrennen: 15 min bei 160-190°C

Füller: PU-modifizierte Polyester + Epoxidharze als Filmbildner → Melamin oder Isocyanate als Vernetzer

→ Funktion: Ausgleich von Unebenheiten, gute Schleifbarkeit, Grundfarbton

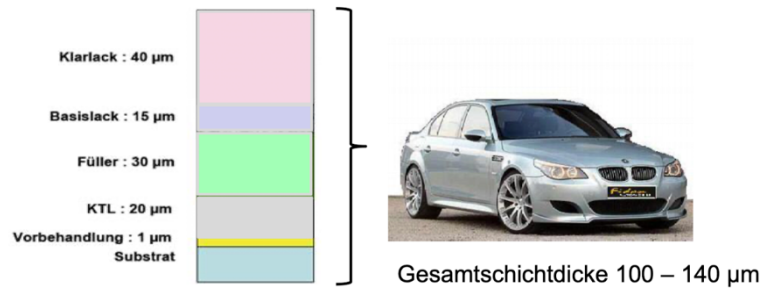
→ Einbrennen: 15 min bei 130-150°C

Basislack: auf wässriger Basis, 25-35% Feststoffgehalt (Pigmente)

→ Funktion: Farbträger

Klarlack: 1K oder 2K Systeme auf Basis von Acrylharzen → Melamin oder Isocyanate als Vernetzer
z.T. high solid Systeme mit 65% Feststoffgehalt

→ Funktion: Transparenz, Glanzwirkung, Kratzschutz



Konzept der Polymer-Hartstoff Kombinationsschicht (PHK)

Konzept:

→ Thermisch gespritzte Hartstoffschicht

- verschleißfest, Ausbildung einer definierten Tragstruktur

→ Polymerdeckschicht

- Übernahme zusätzlicher Funktionen an der äußeren Grenzfläche

Herstellungsrute für PHK

Schritt 1: Applikation der thermisch gespritzten Hartstoffschicht

- Entfetten

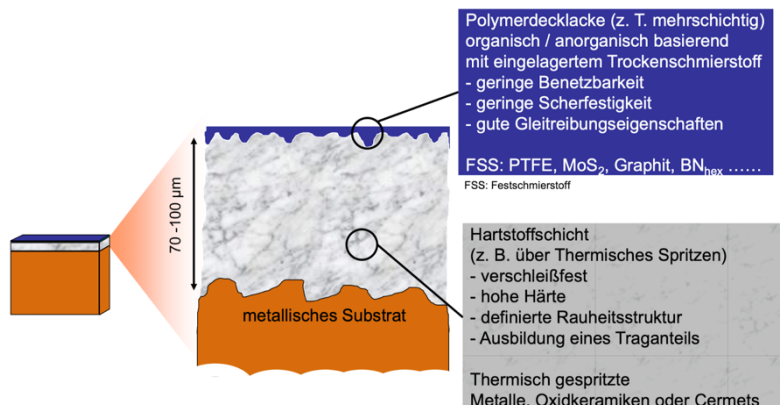
- Aktivieren der Substratoberfläche durch Aufrauen

- Beschichten mittels APS oder HVOF

- mechanische Nachbearbeitung: Schleifen (optional)

Schritt 2: Applikation der Polymerdeckschicht

- Entfetten, Nasslackieren, Einbrennen



Anwendungen für Polymer-Hartstoff-Kombinationsschichten

- Haushaltsgeräte mit abriebbeständiger und antiadhäsiver Hartstoff-Polymer-Kombinationsschicht

→ geringe Benetzung von Gargut (Vermeidung der Anheftung von Gargut, leichtes Reinigen)

- Ausrücklagerdeckel für eine Tellerfelder im Kupplungsbereich

→ Vermeidung von Reibung zwischen Feder/Teller (Geräuschreduzierung)

- Antiadhäsivbeschichtung für Walzen in der Papierindustrie

→ geringe Benetzung von Druckfarben (Vermeidung von Farbablagerungen)

- Maschinenkomponenten für die Faserherstellung

→ Rollen und Filamentführung mit keramisch verstärkten Oberflächen

→ Hartstoff: Cr₂O₃/TiO₂ ; Deckschicht: Kunstharzbasiertes Polymer

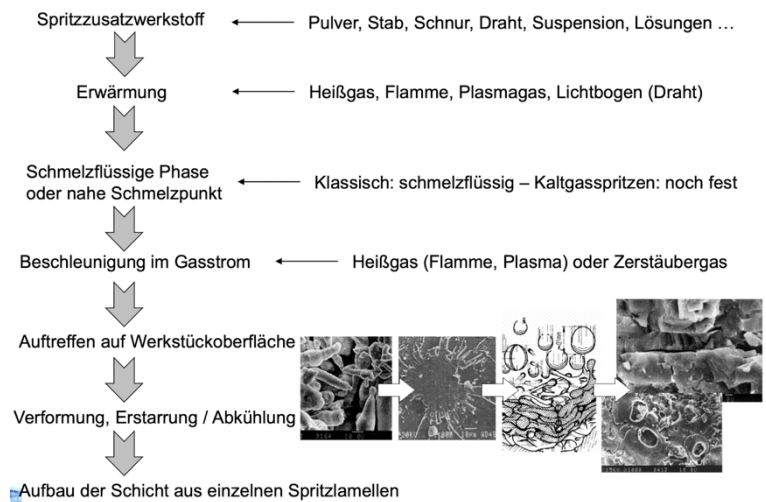
→ kein Anhaften der Garne, geringe Reibung, verschleißfest (erhöhte Standzeit, billige Substratkomponenten)

Thermisches Spritzen

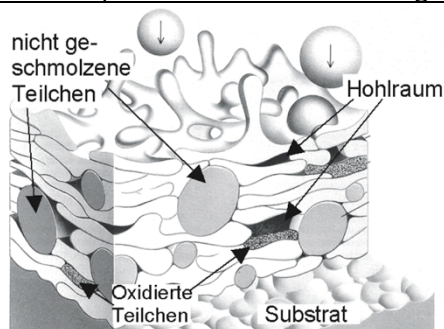
- Zusatzwerkstoffe, die so genannten **Spritzzusätzen** oder **Spritzzusatzwerkstoffen** werden innerhalb oder außerhalb eines Spritzbrenners aufgeschmolzen & in einem **Gasstrom** in Form von **Spritzpartikeln** beschleunigt und auf die Oberfläche des zu beschichtenden Bauteils geschleudert

- Partikel sind **schmelzflüssig**
- **Bauteiloberfläche** wird dabei **nicht angeschmolzen** und nur in geringem Maße thermisch belastet

- eine **Schichtbildung** findet statt, da die Spritzpartikel beim Auftreffen auf die Bauteiloberfläche abflachen, durch mechanische Verklammerung haften bleiben und lagenweise die Spritzschicht aufbauen
- Bauteiloberfläche muss **vor der Beschichtung gereinigt und aktiviert werden** (Aktivierung: Aufräumung der Oberfläche zur Vergrößerung der Wechselwirkungszonen mit den auftreffenden Partikeln)



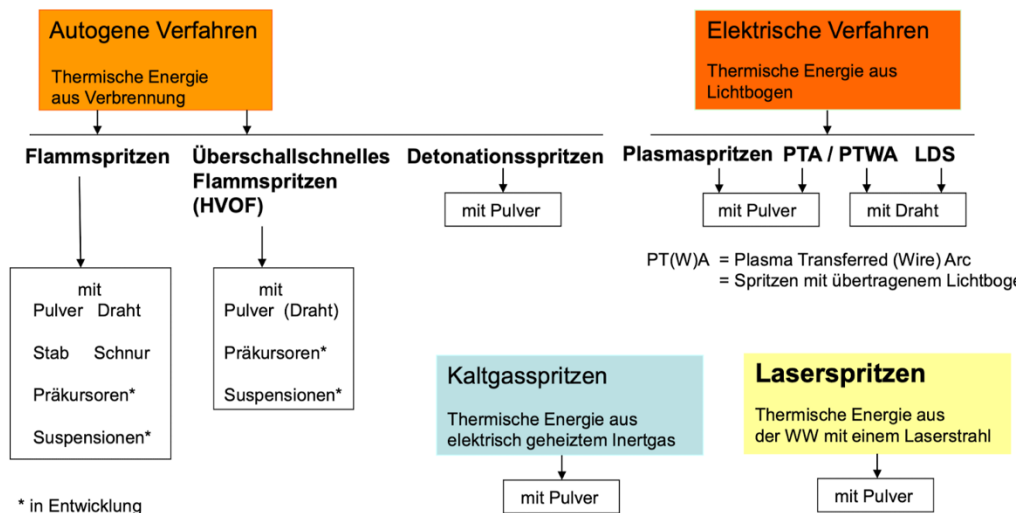
Mikroskopische Struktur thermisch gespritzter Schichten



- erst ab ca. 30 µm geschlossene Schicht
Typische Schichtstärken:
- **Keramikschichten**: typischerweise ab 30-300 µm
- **Metallschichten**: typischerweise ab 30-500 µm
- **Umschmelzschichten**: 300 µm-2 mm
→ bei Nachbearbeitung der Schichten eventuell ca. 20-50% Aufmaß

Verfahrensvarianten

- Thermisches Spritzen weist eine gewisse prozesstechnische Ähnlichkeit zum Schweißen auf
→ wichtiger Unterschied: beim TS wird das Substrat an der Oberfläche nicht aufgeschmolzen



Überschallschnelles Flammsspritzen (HVOF, HVOLF)

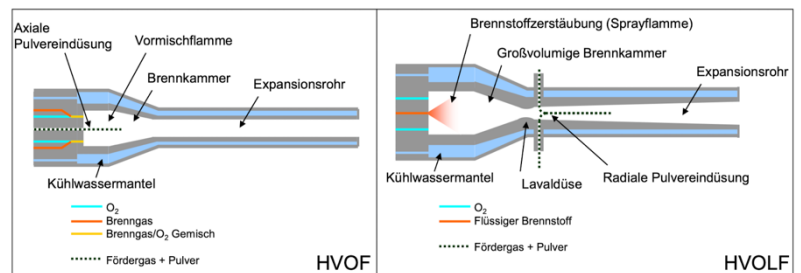
- mittlere Flammtemperatur (3000°C)
- überschallschnelle Partikel
- haupts. Cermets, Metalle & Legierungen (in Form von Pulvern)
- Oxide mittels Acetylen spritzbar oder als Suspension
- moderater bis hoher Massedurchsatz

(HVOLF) eigentlich nur bei Cermets

HVOF: gasförmiger Brennstoffe:
Propan, Ethen, Acetylen, Wasserstoff

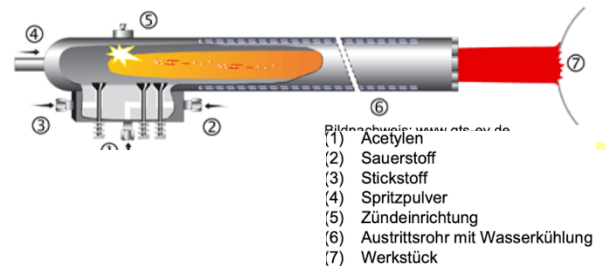
HVOLF: flüssiger Brennstoff:
Kerosin (Isoparaffin)

Prinzipieller Aufbau eines HVOF bzw. HVOLF Brenners



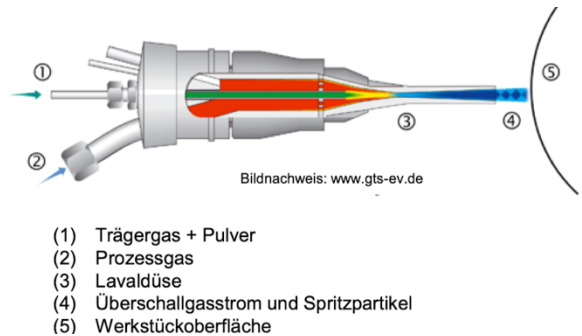
Detonationsspritzen

- überschallschnelle Partikel
- einfacher Aufbau, geringe Anlagenkosten
- sehr robuste Anlagentechnik (keine Verschleißteile)
- hauptsächlich Metall und Legierungen
- in Form von feinen Pulvern
- diskontinuierliches Verfahren (typischerweise 5-50Hz)
- moderater Massendurchsatz



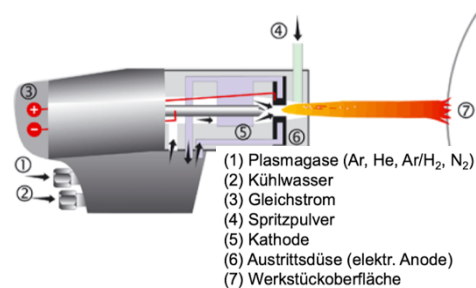
Kaltgasspritzen

- geringe Gastemperatur (600-1000°C)
- überschallschnelle Partikel
- hauptsächlich Metalle & Legierungen
- in Form von feinen Pulvern
- Partikel werden nicht aufgeschmolzen
- moderater Massendurchsatz
- zur Erzeugung oxidarmer metallischer Schichten



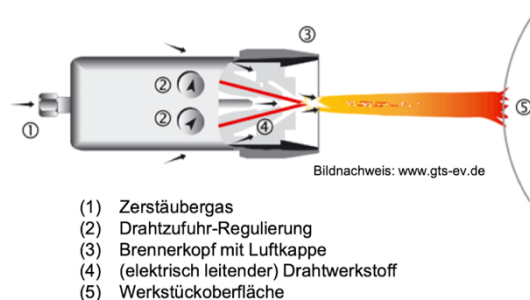
Plasmaspritzen

- hohe Plasmatemperaturen (ca. 8000°C)
- hauptsächlich Oxidkeramiken (Pulver)
- an Atmosphäre und im Vakuum
- an Atmosphäre moderate Partikelgeschwindigkeit
- im Vakuum Überschallgeschwindigkeit
- mittlerer bis hoher Massedurchsatz
- skalierbare Technik
- wird hauptsächlich bei Oxidkeramiken eingesetzt



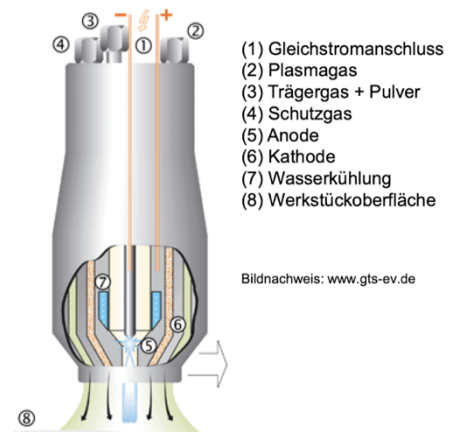
Lichtbogendrahtspritzen

- Metalle und Metalllegierungen (in Drahtform)
- wirtschaftlicher Prozess
- sehr geringe Partikelgeschwindigkeiten
- hoher Massedurchsatz
- breiter Sprühkegel
- skalierbare Technik
- vor Ort Einsatz möglich
- wird bei Zink und Aluminium eingesetzt



Plasma Transferred Arc/Plasma Transferred Wire Arc (PTA/PTWA)

- überträgt Hochstromlichtbogen auf das Substrat
- nur metallische Werkstoffe
- hohe thermische Substratbelastung
- Metalle/Legierungen (in Drahtform oder als Pulver)
- hohe Schichtstärken
- bei höheren Leistungen Schweißprozess
- hoher Massedurchsatz
- typische Anwendungen: schwerer Verschleißschutz



Bildnachweis: www.gts-ev.de

	APS / VPS	Flammspritzen/HVOF	LDS	Kaltgas
Verarbeitung Metalle	möglich, aber Oxidation	Sehr gut, bei HVOF dicht	Sehr gut	Keine Refraktärmetalle
Verarbeitung Oxide	Sehr gut	Mit Acetylen möglich	Nicht möglich	Nicht möglich
Verarbeitung Cermets wie WC-Co u. $\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-NiCr}$	Eher ungeeignet	Vorz. HVOF höchste Qualität	als Fülldraht möglich	Möglich aber unwirtschaftlich
Porosität	2 – 10 %	Einige % (Flammspritzen) 0 – 2 % bei HVOF	5 - 10 %	0 %
Oxidgehalt bei Metallen	Relativ hoch (APS) Sehr gering (VPS)	Gering (unter reduzierend Beding.)	Relativ hoch	Sehr gering
Thermische Substratbelastung	moderat	Hoch, in jedem Fall Kühlung erforderlich	Sehr moderat	Gering aber abrasive Wirkung
Auftragsleistung	Je nach Brennergröße gering – sehr hoch	moderat (HVOF) hoch (HVOLF)	Sehr hoch	moderat
Investitionskosten	Hoch (APS) Sehr hoch (VPS)	Gering (Flammspritzen) Hoch (HVOF/HVOLF)	gering	hoch

Spritzzusatzwerkstoffe für das Thermokinetische Beschichten

- geeignet sind alle Werkstoffe, welche kongruent schmelzen und unter den gegebenen Umgebungsbedingungen sich chemisch nicht (stark) verändern (z.B. starke Oxidation)

→ die wichtigsten Werkstoffklassen:

- Metalle: Metalllegierungen, Fe, Co und Ni Basislegierungen, Weißmetalle (Zn Al), Bronzen
- Oxidkeramiken: Oxide des Al, Cr, Ti, Zr, ... und deren Mischoxide, Perovskite, weitere Sonderkeramiken
- Cermets: Verbundwerkstoffe aus Karbiden oder Oxiden in einer metallischen Matrix z.B. WC-Co und Chromcarbid-NiCr
- Sonderwerkstoffe: Biomaterialien, Sondermetalle, Abradables, Thermoplasten

→ die wichtigsten Spritzzusatzformen:

- Pulverförmige Werkstoffe: Förderung durch Fluidisierung im Gasbett (Pulverförderer)
- Drahtförmige Werkstoffe, Stäbe und Schnüre: mechanische Förderung
- Lösungen und Suspensionen: chemische Präkursoren, Pulver dispergiert in Lösungsmittel, Hydraulische Förderung

Cermets

WC-Co	WC-CoCr	WC-Ni	WC-Cr₃C₂-Ni	Cr₃C₂-Ni20Cr	Graphit-Ni
WC/Co 88/12 WC/Co 88/12+PTFE WC/Co 83/17	WCCoCr 86/10/4	WC/Ni 88/12	WC/Cr ₃ C ₂ /Ni 73/20/7	Cr ₃ C ₂ /NiCr 75/25 ...	Graphit/Ni 85/15
HVOF, HVOLF	HVOF, HVOLF	HVOF, HVOLF	HVOF, HVOLF	HVOF, HVOLF	FS, APS
Verschleißschutz Hartchromersatz Einsatztemperatur < 500°C	Verschleißschutz Hartchromersatz Erhöhte Korrosionsbeständigkeit pH > 4 Einsatztemperatur < 500°C	Verschleißschutz Hartchromersatz Erhöhte Korrosionsbeständigkeit pH > 5 Einsatztemperatur < 500°C	Verschleißschutz Hartchromersatz Erhöhte Korrosionsbeständigkeit pH > 5 Einsatztemperatur < 700°C	Verschleißschutz Korrosionsschutz Einsatztemperatur < 1000°C	Einlaufsicht Verringerte Gleitreibung Einsatztemperatur < 500°C

Metalle und Metalllegierungen

Aluminiumbasierend Al99 AISI ... APS, FS, LDS Korrosionsschutz Seewasser, pH 5 - 8	Kupferbasierend Cu99 CuAl10 ... FS, LDS Lagerwerkstoff Elektr. Leitf.	Eisenbasierend FeCr13C0.5 FeNi2C0.2 FeAl10Mo1C0.2 FeCr17Ni12Mo2Si1C ... APS, HVOF, FS Reparaturanwendungen Einfacher Verschleißschutz	Molybdänbasierend Mo99 MoNi18Cr4.5BSiFe ... FS, LDS Verschleißschutz Tribofunktionswerkstoff (gute Gleiteigenschaften)
Zinkbasierend Zn99 FS, LDS Freiland Korrosionsschutz pH 7 - 12	Kobaltbasierend CoCr30W12C2.5 (STELLITE) CoNi32Cr21Al8Y0.5 CoMo28Cr18 (TRIBALLOY) ... HVOF, FS, APS/VPS Verschleißschutz und gute Gleiteigenschaften (Tribaloy) Oxidations- und Korrosionsschutz bis über 1000°C	Nickelbasierend Ni99 NiCr13 NiCr18Al6 NiCr16Fe9 NiCr18Al6Y0.5 NiAl5; NiAl31 NiCr21Mo9Nb3 (INCONEL) NiCr16Mo16Fe5W4 (HASTELLOY) ... HVOF, FS, APS/VPS Reparaturwerkstoff für Ni-Basis Haftvermittler (NiCr + NiAl) Superlegierungen; Oxidations- und Korrosionsschutz bis über 1000°C	NiCrBSi basierend selbstfließend NiCr14B3Si4 NiCrBSi + WC/Ni12 ... FS, HVOF + Umschmelzen bei 1050°C Verschleißschutz + Korrosionsschutz bis 850°C

Oxidkeramiken

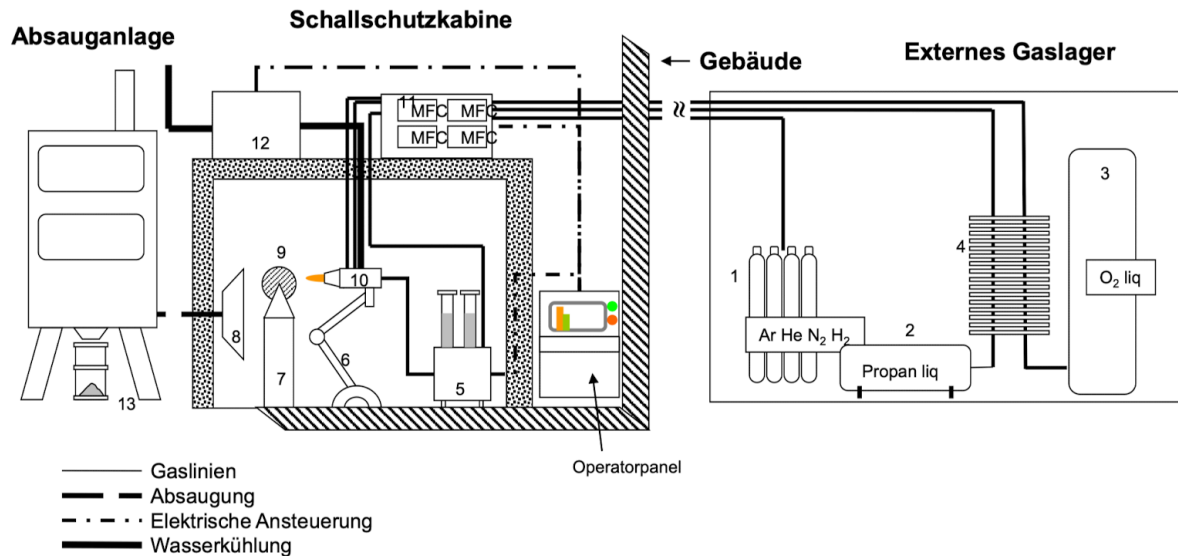
Aluminiumoxid Al₂O₃ Al₂O₃/TiO₂ 97/3 83/17 60/40 Al₂O₃/ZrO₂ APS, (HVOF) Elektrisch isolierend ! Hohe Härte Anwendungen: - Verschleißschutz - Elektr. Isolation bis HV Zumischung von TiO₂ : Verbessert Spritzbarkeit, Mischkeramik etwas duktiler Einsatztemperatur < 1000°C	Chromoxid Cr₂O₃ Cr₂O₃/TiO₂ 97/3 83/17 60/40 APS, (HVOF) Isolierend; hohe chem. Beständigkeit extreme hohe Härte aber spröde Anwendungen: - Verschleißschutz Zumischung von TiO₂ : Verbessert Spritzbarkeit, Mischkeramik etwas duktiler Einsatztemperatur < 500°C	Zirkonoxid ZrO₂ ZrO₂ + Stabilisator (YSZ) (meistens mit Yttriumoxid) APS Meistens in teil- oder vollstabilisierter Form Sehr geringe Wärmeleitfähigkeit Hochdehnende Keramik Anwendungen: - Verschleißschutz (ZrO ₂) - Sauerstoffionenleiter (YSZ) - Wärmedämmschichten (YSZ) Einsatztemperatur < 1300°C	Titanoxid TiO_{2-x} APS, (HVOF) Eher duktil niedriger schmelzend elektr. leitfähig durch Bildung des Suboxids photokatalytisch aktiv Anwendungen: - Verschleißschutz - Heizleiter - Antibakterielle Oberflächen - Photokatalytische Anwendungen Einsatztemperatur < 500°C
--	--	--	--

Schichteigenschaften

- **Lamellarer Schichtaufbau** → charakteristisch für TS, Überlagerung einzelner Spritzlamellen
- Existenz innerer Grenzflächen → auch bei optisch dicken Schichten existent
- Restporosität → abhängig von der Verfahrensvariante: bei HVOF, Kaltgas & Detonationsspritzen ↓
- Anisotropie der Schichtstruktur → (E_m , λ , CTE ...) in Schichtebene $\neq \perp$ zur Schichtebene
- Eigenspannungen → zunächst durch Abkühlung der Schicht (Zugspannung) dann Abkühlung des Schichtverbundes: tendenziell → $CTE_s < CTE_c \approx$ Zugspannung; $CTE_s > CTE_c \approx$ Druckspannung
S = Substrat C = Schicht

Eigenschaften cermetischer Schichten

- Karbidischer Anteil: 90 Vol% → hohe Härte
- metallische Binderphase Anteil 10 Vol% → Zähigkeit
- **Gesamthärte steigt mit zunehmender Feinheit der Karbide**



Anwendungsbeispiele

- mechanischer Verschleißschutz
- Reparaturschichten
- elektrische Funktionsschichten
- Einlaufschichten & Abradables
- Korrosionsschutz
- Haftvermittler
- tribologische Funktionsschichten
- Wärmedämmschichten & Funktionsschichten im Turbinenbau

Automobilbau

- Beschichtung im Bereich Getriebe: Schaltgabeln, Synchronringe
→ überwiegend Molybdän drahtflamngespritzt
- Zylinderlaufflächenbeschichtung mit Fe-Basislegierungen mittels APS, PTWA, LDS, HVOF
- Beschichtung von Grauguss-Bremsscheiben (Cermets, HVOF)
- Beschichtung von Kolbenringen mit LDS (Mo, Cermets)
- Außenbeschichtung von Buchsen für LKW's → Verbesserung der Anbindung beim Eingießen (Leichtmetall, Grauguss)

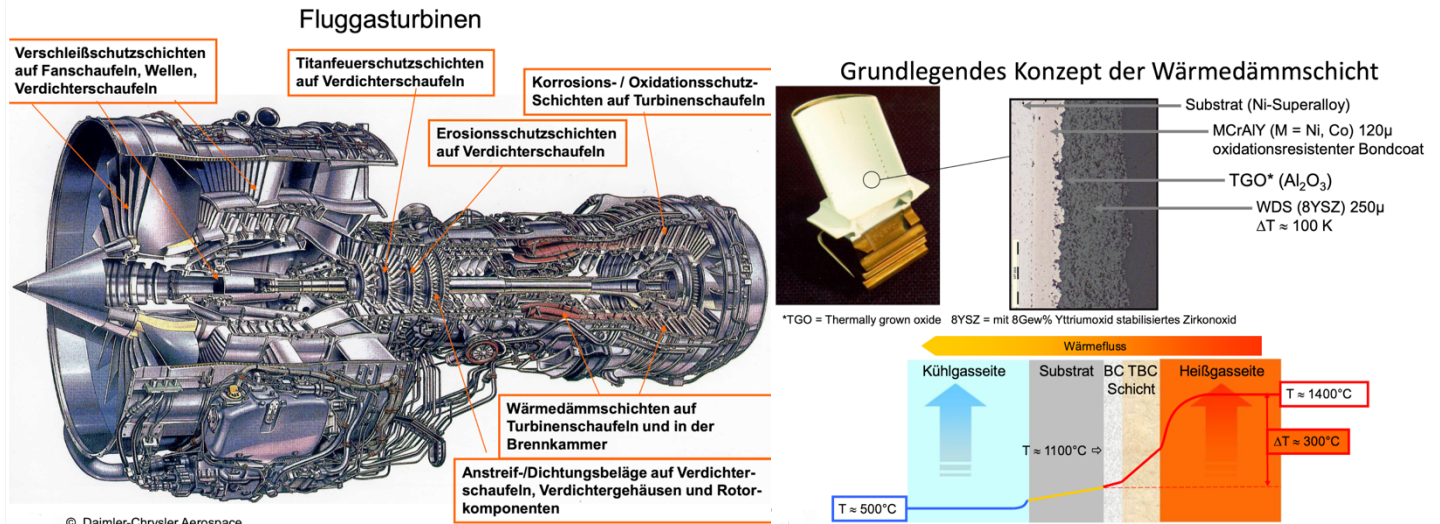
Tribologische Funktionsschichten:

- hohe Verschleißbeständigkeit
- hohe Härte
- hervorragende tribologische Eigenschaften durch Mo/MoO_x Mischphasen (Oxid mit Schichtgitterstruktur ähnlich MoS_2)
→ auch als Zusatz in Motorölen



Aerospace

- Schichten für Verschleißschutz in Turbinen
- Schichten für Titanfeuerschutz in Turbinen
- Anstreifbeläge
- Wärmedämmschichten
- Schichten im Fahrwerk



Fahrwerke (Flugzeugbau)

Anforderungen an die Beschichtung

- hoher Widerstand gegen Abrasions- und Gleitverschleiß
 - hohe Duktilität
 - niedriger Reibkoeffizient
 - hohe Scherfestigkeit
 - Korrosionsbeständig gegen Umwelteinflüsse
 - hohe Ermüdungsfestigkeit, schlechter Rissfortschritt
 - gute Reparierbarkeit, kurze Umlaufzeit
 - einfache Bearbeitbarkeit
 - Möglichkeit, mitlaufende Arbeitsproben zu prüfen
- Werkstoffe: WC-Co 83-17 oder WC-Co-Cr 86-10-4

Papier- und Druckmaschinen

- Beschichtung von Walzen (Verschleißschutz, hohe Oberflächengüte, Korrosionsschutz)
- Spezielle Oberflächenstrukturierung (Farbüberträger)
- Beschichtung von Rakeln und Abstreifern (= Abstreifen der überflüssigen Farbe)
- HVOF-Schicht WCCoCr
 - Extrem abrasionsbeständig
 - Gute Schaberbarkeit
 - Hohe Schichtzähigkeit
- Hartchromschicht
 - Hoher Glanz
 - Gute Korrosionsbeständigkeit

Walzen für die Druckindustrie

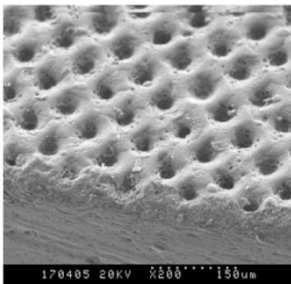
- Korrosionsschutz
- Alterungsbeständig
- optimale Durchschlagsicherheit
- höchster Verschleißschutz
- verlängerte Lebensdauer
- ↑ Wärmeleitfähigkeit & Temp.regelung

- Platten- und Gummizylinder, Leitwalzen, Duktore, Coronawalzen, Feuchtwalzen, Leichtbauwalzen, Rasterwalzen

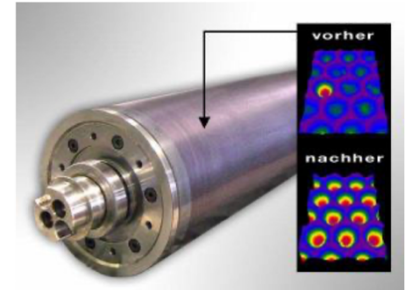
Schichtwerkstoffe

- Cr_2O_3 (APS)
- 316 L (APS)
- NiCrBSi (HVOF-K)
- Al_2O_3 (APS)
- WC-CoCr (HVOF-K)

Laserstrukturierte Rasterwalzen



- Npfchenstruktur graviert bis zu einer Dichte von bis zu 500 cm^{-1}
- Plasmagespritzte Chromoxidschicht
- graviert mit CO_2 -Laser, YAG-Laser
- Cr_2O_3 Beschichtung (Liniendichte: 140 cm^{-1} , Npfchentiefe: $34\text{ }\mu\text{m}$, Winkel: 60°)



Textilmaschinenbau

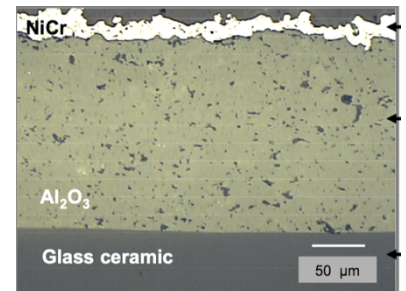
- Beschichtung von Maschinenelementen mit Cr_2O_3 und $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ und Cermets (WC-Co) für den einfachen Verschleschutz
- Walzen, Fadenführer etc.
- Beschichtung von Galetten (= Fadenführer) mit Schichten mit unterschiedlichen Rauheitszonen (ber mechanische Nachbearbeitung)

Elektrotechnik

- isolierende Schichten (Al_2O_3 , Schmelzpunkt: 2045°C , Auftragung über Plasmaspritzen) & Dielektrika
- leitfähige Schichten
- flächige Heizleiterstrukturen

Plasmagespritzte (APS) Filmheizleiter für Haushaltsgeräte

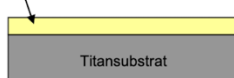
- für Anwendungen mit Temperaturen bis ca. 250°C
- Isolator: Al_2O_3 (APS); Heizleiter: NiCr 80/20, Fe-Basislegierung (APS)
- spezielle Strukturierungstechnik notwendig: Maskentechnik, Laserablation, mechanische Strukturierung
- bisher nur auf Leichtmetall und Stahlsubstraten
- in Entwicklung: auf Glas und Glaskeramik



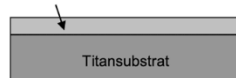
Medizintechnik

- Beschichtung von Knochenersatzimplantaten mit Phosphatkeramik und Titan
- berwiegend Knie- und Hüftgelenksprothesen, z.T. auch Schulter- und Fingergelenkersatz
- bei Hüftgelenksprothesen sog. Press-Fit (nicht einzementiert)
- Beschichtung mittels VPS (Titan) oder APS (CaP-Keramik)
- als CaP ist hauptsächlich Hydroxylapatit im Einsatz
- plasmabeschichtete Gelenkschale → Werkstoff: Titan, Verfahren: APS

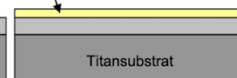
Calciumphosphat (CaP) keramik
(Verfahren: APS)



Poröses Titan
(Verfahren: VPS)



Kombinationsschichten
Titan + CaP



Kraftwerke und Müllverbrennung

- Heißgaskorrosionsschutz auf Wärmetauschern, Überhitzern etc.
- Beschichtung auf stationären Gas- und Dampfturbinen (Korrosionsschutz, Erosionsschutz, Wärmedämmung)

Schichten für den Einsatz in korrosiven Heißgasen

→ Lösungsansatz: Kombination von Nickelbasislegierungen mit heißgaskorrosionsbeständigen oxidkeramischen Deckschichten

Beschichtung von Brennkammern für stationäre Gasturbinen

- Plasmagespritzte Wärmedämmschicht (CoNiCrAlY + yttriumstabiles ZrO_2 (YSZ))

Anwendung thermisch gespritzter Schichten im allgemeinen Maschinenbau

-Regeneration und Reparaturbeschichtung

- Kompatibilität zum Grundmaterial (artgleich oder artähnlich)
- gute Bearbeitbarkeit

- Korrosionsbeständige und verschleißfeste Schutzschichten

(z.B. Wellen, Schaufeln, Schnecken, Räder, Kolben) → Einsatz bei abrasiven Medien

- höchste Erosions- und Abrasionsbeständigkeit
- hohe Korrosionsbeständigkeit

- Beschichtung mit extrem harten Schichten (z.B. Gleitringdichtungen)

- hohe Härte (kein Einlaufen)
- Schmiermittelbeständig

- Beschichtung von Lagersitzen und Dichtflächen

- geringe Gleitreibung
- gute Notlaufeigenschaften
- z.T. duktiler Werkstoff

Verschleißschutzschichten auf bewegten Förderorganen von Pumpen

- Verfahren: HVOF-G und K → Nachbearbeitung: Diamantschleifen
- Werkstoffe: Stellite, Cr_3C_2 -NiCr, WC-Co, WC-CoCr, NiCrBSi, Oxidkeramik
- Aufpanzern mit verschleißfesten und abrasionsbeständigen Materialien (ggf. korrosionsbeständig)
- bei extremer Beanspruchung auch Einsatz von Umschmelzschichten mit hoher Schichtstärke
- Nachbearbeitung bei Kolben erforderlich

Beschichtung von Gleitringdichtungen mit extrem harten Schichten

- Verfahren: APS, HVOF → Nachbearbeitung: Diamantschleifen, Läppen (= zerspanendes Verfahren)
- Werkstoffe: Cr_3C_2 -NiCr, WC-CoCr, Chromoxid, Cr_2O_3 - TiO_2
- Schichten von hoher Härte und Beständigkeit
- hohe Oberflächengüte notwendig, Nachbearbeitung zwingend erforderlich

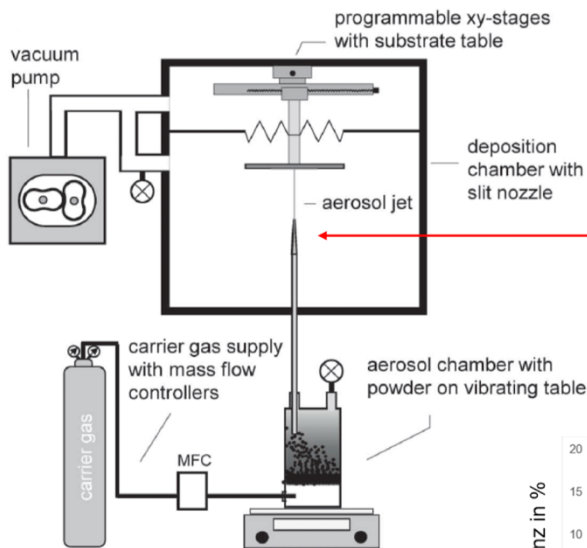
Beschichtung von Lagersitzen und Dichtflächen

- Verfahren: Drahtflam, Pulverflam, APS, HVOF → Nachbearbeitung: Diamantschleifen
- Werkstoffe: Chromstahl, Bronze, Mo, Cr_2O_3 , WC-Co, Cr_3C_2 -NiCr, NiCrBSi, NiCrBSi/WC-Co
- Reparatur des Gummimaterials mit Chromstahl
- Dichtflächen mit harten Werkstoffen (WC-Co)
- Lagersitz mit trockenlauffähigen Lagerwerkstoffen → Bronze (duktil) oder Molybdän (hart)
- Dichtflächen mit WC-Co, selbstfließende Legierungen evtl. mit Hartstoffzusatz oder Chromoxid

Kaltgasspritzen (Anwendungen)

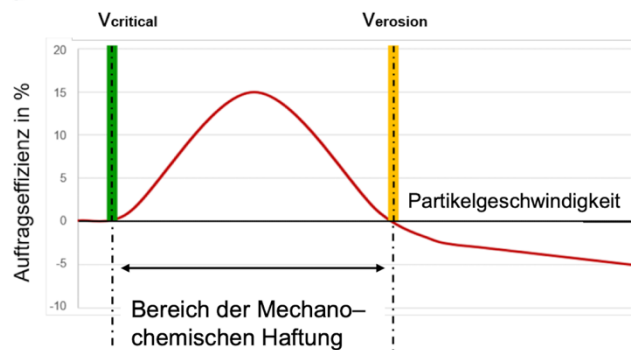
- Applikation von Cu-Schichten (Leiterbahnen, Kühlkörper etc.)
- Beschichtung von Targets für PVD
- Herstellung von Metall – Metall Verbundstrukturen (Sprayforming, 3D)
- Induktionsschichten auf Kochgeschirr
- Aluminiumkühlkörper mit kaltgasgespritzten Kupferkontaktierungen
- Kontaktierung und Leiterbahnen auf elektrisch isolierender Keramik

Aerosol-Spritzen



Prozesscharakteristiken:

- Grobvakuum von etwa 1 mbar → das gesamte System ist evakuiert
- trockenes, bindemittelfreies Pulver
- $v(\text{Partikel}) = 100\text{-}600 \text{ m/s}$
- Auftragswirkungsgrad (AWG) Abhängigkeit:
 - AWG bis zu 15%
 - bis zu 25 μm pro Minute
 - stark Werkstoff und Substratabhängig
 - stark von Partikelgrößenverteilung sowie der Partikelgröße abhängig → sehr kleiner Arbeitsbereich



Anwendungen:

- vielseitig einsetzbar
- kann zur Herstellung von elektrischer Isolationsschichten, wärmeleitender Schichten, Korrosions- und Abrasionsschutz, Haftvermittler, zur Oberflächenveredelung eingesetzt und zur Herstellung von freistehenden Metallschichten verwendet werden
- BaTiO_3 → Dielektrikum für Kondensatoren
- PZT ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$) → MEMS
- TiO_2 → Photokatalyse, Halbleiteranwendungen
- Al_2O_3 → RF Bandbreitenfilter
- Allgemein: keramische Schichten mit definierten kristallinen Phasen, da keinerlei Umwandlung!

Elektrochemische Verfahren

Galvanik

- Abscheidung von Metallen aus einem (wässrigen) Elektrolyten mit äußerer Stromquelle
- chemische Reduktion über die metallische Substratoberfläche

Kathodische/Anodische Tauchlackierung (KTL/ATL)

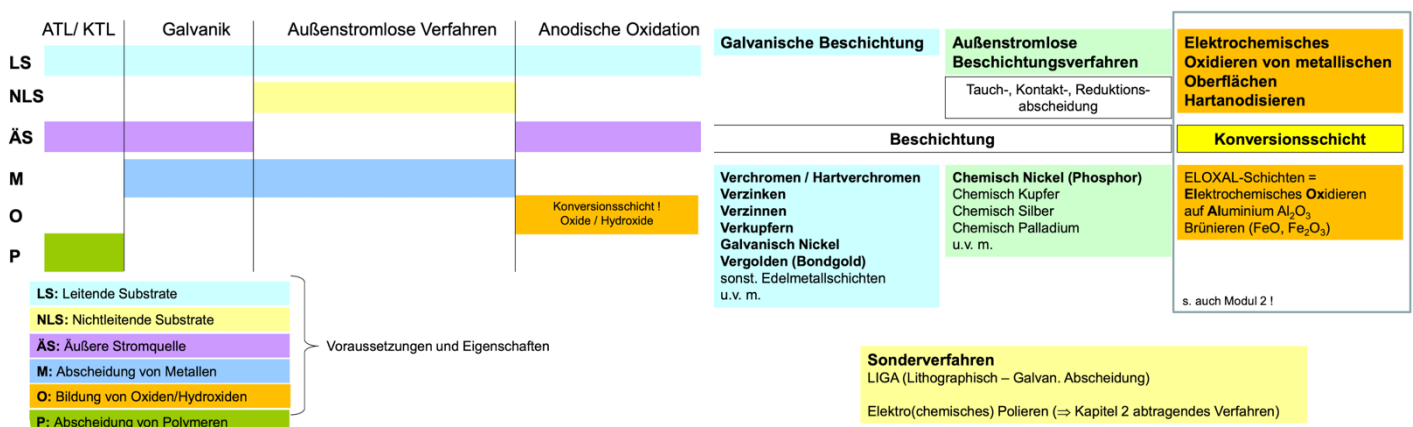
- Abscheidung von Polymeren (Epoxidharz + organische Säure) aus einem Elektrolyten durch elektrische Neutralisation und Koagulation des Bindemittels auf der metallischen Substratoberfläche
- KTL: bedeutendes Verfahren zur Grundierung der Karosserie in der Automobilindustrie

Außenstromlose Verfahren

- Abscheidung von Metallen aus einem Elektrolyten ohne äußere Stromquelle (anders Reduktionsmittel nötig) → Reduktionsmittel mit Elektrolyten
- selektive katalytische Wirkung der Substratoberfläche

Anodische Oxidation

- Herstellung von Oxidschichten (Konversionsschichten) durch Oxidation einer Metalloberfläche in einem Elektrolyten



Elektrolyt = ist ein Stoff, der beim Anlegen einer Spannung unter dem Einfluss des dabei entstehenden elektrischen Feldes den elektrischen Strom leitet, wobei seine el. Leitfähigkeit & der Ladungstransport durch die gerichtete Bewegung von **Ionen** bewirkt wird

- es treten an den Elektroden chemische Vorgänge auf
- Elektrolyte sind wie ionisierte Gase Ionenleiter
- Leitfähigkeit von Elektrolyten ist geringer als bei Metallen
- Metalle werden als Leiter der 1. Klasse bezeichnet – Elektrolyte als Leiter der 2. Klasse
- Elektrolyte sind im weitesten Sinne Stoffe, die zumindest teilweise im ionisierten Zustand vorliegen
→ in der Galvanik werden i.d.R. wässrige Elektrolyte eingesetzt → Zusammensetzung des sog. **Bades** bestimmt wesentlich die Abscheidebedingung
- aus wässrigen Elektrolyten elektrochemisch abscheidbare Metalle:

Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn As Se

Tc Ru Rh **Pd** **Ag** Cd In **Sn** Sb Te

Re Os Ir Pt Au Hg Tl Pb Bi

K Ca Al Mn Zn Fe Cd Co Ni Sn Pb H₂ Cu Ag Hg Au

Steigende Spannungsreihe

Links am unedelsten und rechts am edelsten

Mit hoher wirtschaftliche Bedeutung

Galvanotechnik

- jedes in einem Elektrolyten befindliche Metall hat ein unterschiedlich starkes Bestreben in Lösung zu gehen, dabei entsteht ein elektrisches Potential

- kontaktiert man die zwei unterschiedlichen Metalle, entsteht eine

galvanische/elektrochemische Zelle

→ theoretische Grundlage: Nernst-Gleichung

- aus dem unedleren Metall gehen mehr Ionen in die Lösung als aus dem edleren, es bildet also ein höheres (negatives) Potential:

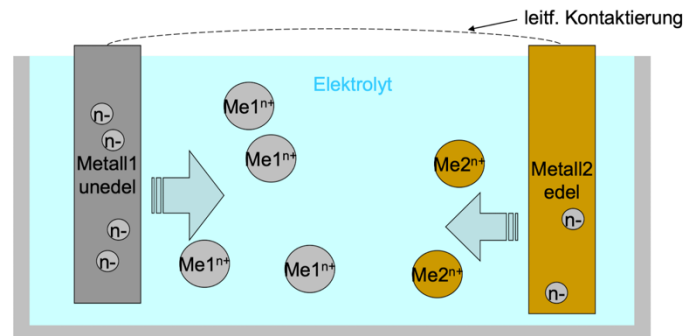
$$E = E_0 + \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln(a(\text{Me}^{z+}))$$

verbindet die chem. Größe **Konzentration** mit der el. Größe **Spannung**

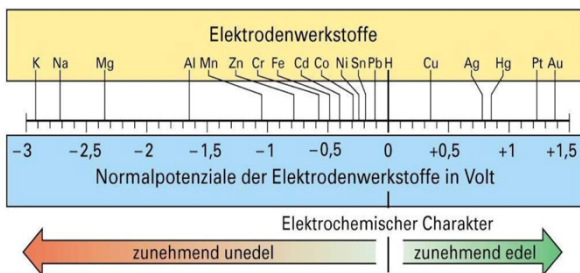
- bei der Zusammenschaltung fungiert das unedlere Metall als Anode und geht, wenn ein Stromkreis aufrechterhalten werden kann, in Lösung

- es fließt ein Strom (Elektronen über metallischen Leiter und Ionen über Elektrolyt)

- Nernst-Gleichung beschreibt Abhängigkeit des Elektrodenpotentials eines Redox-Paares von den Konzentrationen der beteiligten Substanzen und der Temp.



$E [V]$:	Potentialdifferenz gegen Referenzelektrode
$E_0 [V]$:	E_0 : Standardpotential
z :	Anzahl Ladungen pro Ion
$F [C/mol]$:	Faraday-Konstante $F = N_A \cdot e$ $N_A = 6,022\,140\,76 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
a :	Aktivität des Kations in der vorgegebenen Lösung (abh. von der Konzentration der Ionen im Elektrolyten)
$R [J/molK]$:	Gaskonstante
$T [K]$:	Temperatur



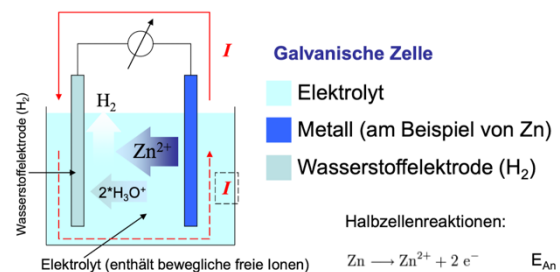
Bsp.:



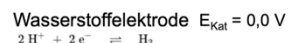
- die elektrochemische Spannungsreihe erlaubt die Berechnung der Spannungen, die eine galvanische Zelle maximal liefern kann

- Bestimmung des Normalpotentials eines Metalls mit Wasserstoffelektrode

- experimenteller Aufbau mit Wasserstoffelektroden ist kompliziert



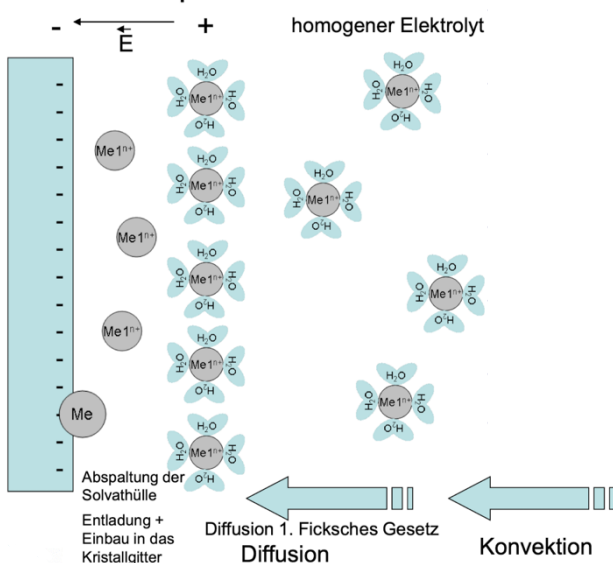
Halbzellenreaktionen:



Potentialdifferenz: $\Delta E = 0 - E_{\text{An}}$
 $\Delta E = 0,762 \text{ V}$

Mikroskopische Vorgänge an der Elektrode

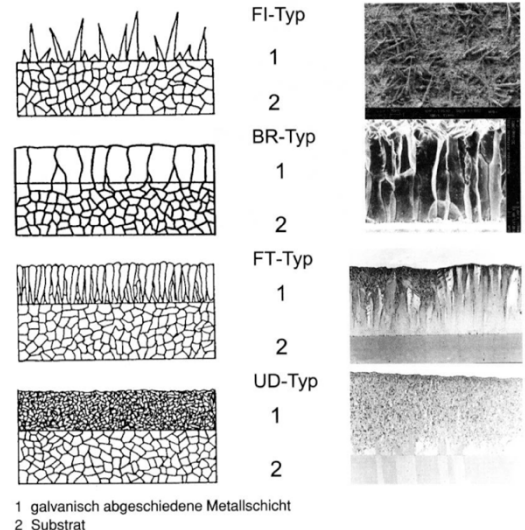
Helmholtzsche Dipolschicht



- Transport durch Konvektion an die äußere Helmholtzschicht
 - Transport durch Diffusion durch die äußere Helmholtzschicht
 - Dehydratisierung zum freien Metallion
 - Reduktion vom Metallion zum Metallatom
 - Diffusion und Anlagerung an energetisch günstigen Oberflächenplätzen
 - Bildung von Wachstumskeimen
 - Zusammenwachsen der Keime zur geschlossenen Schicht
- Kristallbildung

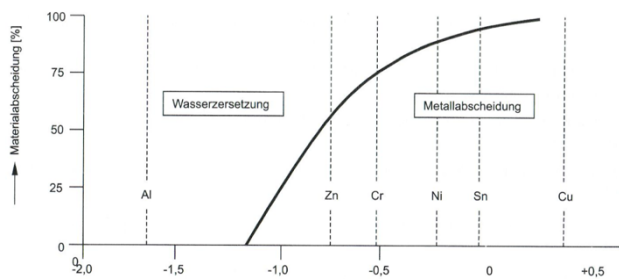
Schichtwachstumstypen in galvanischen Abscheideprozessen

- Feldorientierter Isolationstyp (FI-Typ)
 - Aufwachsen nichtzusammenhängender Einzelkristalle – vor allem Zinn
- Basisorientierter Reproduktionstyp (BR-Typ)
 - Fortsetzung der Gefügestruktur des Substrates in der Schicht → flächiges Kristallwachstum → Schicht/Substrat haben gleichen Gittertyp
- Feldorientierter Texturtyp (FT-Typ)
 - Stengel- oder faserförmiges Wachstum in Feldlinienrichtung – beobachtet in zusatzfreien Elektrolyten
- Unorientierter Dispersionstyp (DU-Typ)
 - regellose nichtorientierte Anordnung der Kristallite → feinkörnig in Folge hoher Kristallisationsgeschwindigkeit und hoher Keimzahlen – technisch besonders vorteilhaft!



→ Beeinflussung der Wachstumstypen durch Badzusammensetzung und Wahl der Überspannung

Abscheidung von Aluminium in wässrigem Elektrolyten



- Zersetzung von Wasser an den Elektroden verhindert Abscheidung vieler technisch interessanter Metalle und Legierungen
- Aprotische Lösemittel umgehen diesen Nachteil und ermöglichen die Abscheidung von Metallen mit niedrigen elektrochemischen Potentialen wie z.B. Al und Al-Legierungen
- Probleme: Gefügestruktur wenig steuerbar
- Qualität

- **Aprotisches Lösungsmittel** = nichtwässrige Lösungsmittel, die kein Wasserstoffion (Proton) abspalten

- Polare aprotische LM: Ketone, Nitroalkane, Nitrile, Sulfoxide und Sulfone

- unpolare aprotische LM: aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, tertiäre Amine

Einflussgrößen auf die Beschichtungsqualität

- geometrische Auslegung von Anoden, Blenden, Umwälzeinheiten → bestimmt Schichtdickenverteilung
- zeitliche Veränderung der Badzusammensetzung/Verdunstung → Abscheiderate und Schichtqualität
- Einschleppen von Verunreinigungen → Einfluss auf Schichtqualität
- **Temperaturführung** → extremer Einfluss auf Abscheiderate
- **ph-Steuerung** → extremer Einfluss auf Abscheiderate
- Abwasserbehandlung und Recycling/geschlossene Kreisläufe
 - Umweltauflagen, Wirtschaftlichkeit
- Dämpfe/Elektrolysegase
 - Umweltauflagen, Explosions- und Brandgefahr

Vorbehandlung bei der galvanischen Beschichtung

Maßnahme:	Mittel:	Ziel:
Mechanisch Drehen Fräsen Schleifen Polieren, Ultraschall	Schleif- und Polierwerkzeuge	Maßhaltigkeit der Oberfläche
Ultraschallbehandlung	Ultraschallbad, Tenside	Entfernen von locker anhaftendem Schmutz, Oxiden, Spänen
Chemisch Entfetten, Beizen (Dekapieren), Neutralisieren, Aktivieren	organische Lösungsmittel Emulsionen alkalischen Lösungen Mineralsäuren (Beizen)	Entfernen von Ölen, Fetten, Harzen, festsitzenden Oxiden Aktivierung der Metalloberfläche
Elektrochemisch elektrolytisches Entfetten	wässrige Elektrolyten	Entfernen von Ölen, Fetten, Harzen, festsitzenden Oxiden
Elektrochemisch elektrolytisches Beizen, Dekapieren, Aktivieren	wässrige Elektrolyten	Aktivierung der Metalloberfläche
In der Galvanik: Überwiegend chemische Vorbehandlungsverfahren		

Zusammensetzung des Elektrolyten (galvanisch)

- enthalten außer Metallsalze noch anorganische und/oder organische Leitsalze zur Verbesserung ihrer elektrischen Leitfähigkeit
- andere Zusätze werden beigegeben, um die Arbeitsweise zu optimieren und die Eigenschaften der Schichten positiv zu beeinflussen
- die Zusätze bedürfen allerdings einer exakten Dosierung, da die gewünschten Effekte ansonsten nicht eintreten und evtl. schwerwiegende Abscheidungs- und Schichtfehler zur Folge haben
→ Glanzbildner, Einebner, Netzmittel/Tenside, Leitsalze, ...

Glanzbildner:

- Glanzträger führen zu einer Verfeinerung der Kristallite der abgeschiedenen Schicht, wodurch ausreichendes Reflexionsvermögen erzielt wird
- durch Glanzträger wird die Wirksamkeit der Glanzzusätze mitbestimmt und verstärkt
- verleihen selbst bei niedriger Konzentration Hochglanz

Einebner:

- entfalten ihre hemmende Wirkung der Metallabscheidung nur dort, wo sie rasch nachgeliefert werden

→ d.h. an den Profilhöhen der Oberfläche

- einebnende Wirkung ist temperaturabhängig

Netzmittel/Tenside:

- besitzen einen unsymmetrischen und bipolaren Aufbau (hydrophiler und hydrophober Anteil)
- wirken als oberflächenaktive & die Oberflächenspannung verringernde Substanz

→ Benetzungsfähigkeit des Elektrolyten wird erhöht

Leitsalz:

- zur Erhöhung der Leitfähigkeit
- bei nicht ausreichender Leitfähigkeit des Elektrolyten kann sich die primäre Stromdichtenverteilung verschlechtern, sodass eine ungleichmäßige Schicht abgeschieden wird → thermische Verluste

Optimierung des Beschichtungsprozesses

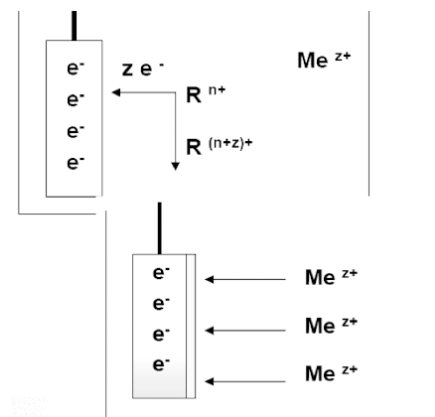
Problem: aufgrund der Feldlinienverläufe und der Schichtwachstumsraten werden komplexer geformte Werkstücke nicht gleichmäßig beschichtet

→ Maßnahmen: Positionierung von Strömungsabschirmungen, Beschichtungsgerechte Konstruktion, Positionierung von Hilfskathoden

Stromlose Verfahren (ohne äußere Stromquelle)

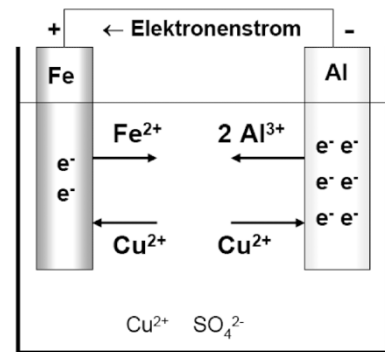
Reduktionsabscheidung

- Metallabscheidung mit Hilfe eines Reduktionsmittels
- Reduktionsmittel ist Elektronengeber
- Elektronenaustausch zwischen Metall und chemischer Verbindung
- hauptsächlich für:
→ Nickel-Phosphor Elektrolyte
→ Kupfer Elektrolyte z.B. auf Kunststoff
- Abscheidung von Dispersionsschichten
- Katalytische Wirksamkeit der Werkstückoberfläche ist vorausgesetzt (Palladiumbeimpfung)



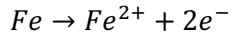
Kontaktabscheidung

- Kontaktgalvanisierung im Aluminiumkorb in CuSO_4 Lösung
- unedleres Metall (Al) ist Kontaktmaterial und dient als Elektronengeber: höhere Aktivität
- Abscheidung geschieht auf beiden Elektroden
- Schichtdickenbegrenzung

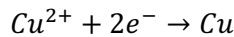


Tauchabscheidung

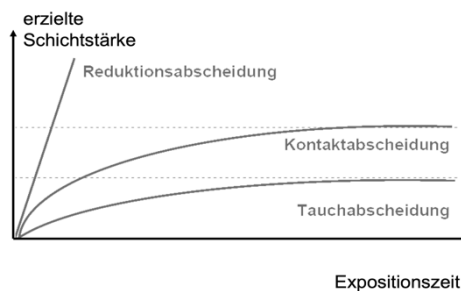
- direkter Austausch mit einem gelösten Metallion im Elektrolyten
- Werkstück muss unedler sein als das gelöste Metallion



In der Lösung: Ladungsausgleich



- überwiegend zum Verkupfern und Versilbern
- Schichtdickenbegrenzung



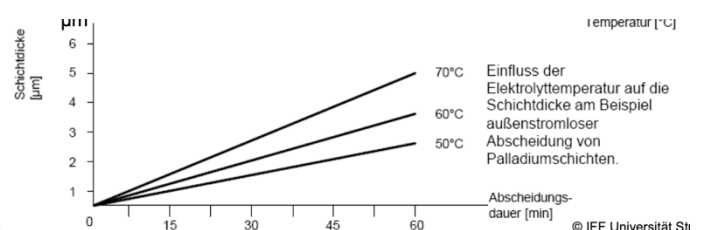
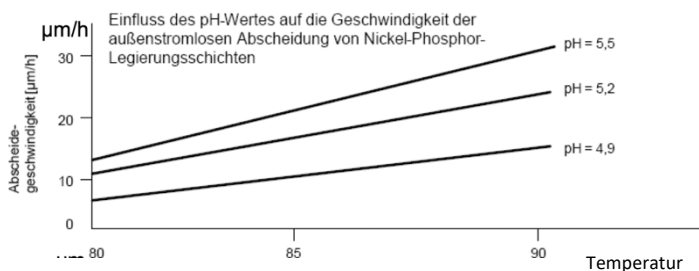
Beeinflussung des Abscheideprozesses – Elektrolytparameter (außenstromlos)

pH-Wert eines Elektrolyten ist für den Prozess der Metallabscheidung von großer technischer Bedeutung – er beeinflusst unter anderem:

- die elektrische Leitfähigkeit
- die Beständigkeit des zu beschichtenden Werkstücks
- die Abscheidungs geschwindigkeit
- die Mitabscheidung von Wasserstoff
- die Schichteigenschaften

Elektrolyttemperatur

- genaue Kontrolle der Elektrolyttemperatur gehört zu den wichtigsten und einfachsten Maßnahmen der Elektrolytüberwachung, da sie weitestgehend den Abscheidungsprozess beeinflusst
- beispielsweise werden die Stabilität und die Abscheidungs geschwindigkeit außenstromlos arbeitender Elektrolyte entscheidend von der Temperatur bestimmt
- die Arbeitsweise eines Elektrolyten kann sich durch Temperaturschwankungen um wenige Grad oftmals entscheidend ändern
- Temperaturerhöhung verbessert die Leitfähigkeit des Elektrolyten und beeinflusst den Verbrauch von Elektrolytzusätzen



Zusammensetzung des Elektrolyten (außenstromlos)

Metallionenlieferant:

- liefern die nötigen Metallionen, die abgeschieden werden sollen
- meist Salze wie z.B. Nickelsulfat oder -chlorid

Reduktionsmittel:

- reduzieren die im Elektrolyten vorhandenen Nickelionen und liefern die für den Einbau im Überzug benötigten Phosphoratome

Stabilisatoren:

- verhindern eine spontane Zersetzung des Elektrolyten (durch lokale Überhitzung oder zu hoher Konzentration an Reduktionsmittel ausgelöst)
- es werden metallische und nichtmetallische Stabilisatoren unterschieden

Komplexbildner:

- verhindern eine zu hohe Konzentration an freien Nickel-Ionen im Elektrolyten durch Bildung von Nickelkomplexen
- wirken dadurch stabilisierend

pH-Wert Regulatoren:

- haben die Aufgabe, den gewünschten pH-Wert einzustellen und konstant zu halten

→ alle Zusätze müssen ständig nachgeführt werden, damit es konstant bleibt

Gegenüberstellung galvanische / stromlose Abscheidung

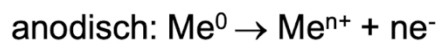
Galvanische Beschichtung elektrochemische Beschichtung Wirkung eines äußeren elektr. Feldes !

äußere Stromquelle vorhanden
wässriger Elektrolyt
Anode und Kathode
Werkstück kathodisch geschaltet
Anode enthält Beschichtungsmaterial oder fungiert als unlösliche Elektrode.

Hauptreaktionen:



Reduktionsreaktion a. d. Kathode (Substrat, Bauteil)



Oxidationsreaktion an der Anode (Targetmaterial)

alternativ: unlösliche Anode !

$\text{Me}^{n+} + \text{X}^{n-}$ wird in gelöster Form (Salz) dem Elektrolyten zugesetzt, Entladung von X^{n-} an unlöslicher Anode.

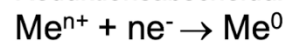
Außenstromlose Beschichtung chemische Metallisierung Kein äußeres elektrisches Feld !

keine äußere Stromquelle
wässriger Elektrolyt z. B. mit Reduktionsmittel

Werkstück ohne äußeres Potential

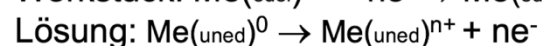
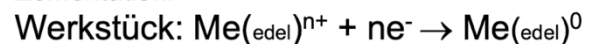
Hauptreaktionen:

Reduktionsabscheidung:



gelöstes Reduktionsmittel als Elektronendonator

Zementation:



Werkstück-Handling in der Galvanik

Gestellware

- nur wenn Trommel oder Durchlaufverfahren nicht möglich ist
- Teile werden auf geeignetem Gestell fixiert und kontaktiert
- Befestigung hat Einfluss auf Stromverteilung
- wesentliche Bauteilflächen sollten Anode zugewandt sein
- Vorbehandlung – Beschichtung – Nachbehandlung → ein Gestell
- zu beachten: keine gegenseitige Abschirmung (elektrisch und strömungstechnisch)

Trommelware

- Teile befinden sich in runden oder Vieleck-Trommeln → Trommelwandung perforiert, rotierend im Elektrolyten
- Stromverteilung über Kontaktgeber und Berührung der Teile untereinander
- Anordnung der Teile wichtig wegen Kontaktierung
- Anteil aktiver Flächen auf der metallisiert wird soll möglichst groß sein

Durchlaufverfahren

- Werkstück ist „Endlosmaterial“: Rohr, Band, Draht, ...
- chemische/elektrochemische Prozesse laufen kontinuierlich
- hohe Vorschubgeschwindigkeit
- Elektrolyte besitzen hohen Metallionengehalt, hohe Leitfähigkeit und keine Zusätze
- hoher Automatisierungsgrad

Anwendungsbeispiele

Galvanisches Metallisieren

- Bauteil in wässriger Lösung eines Salzes (Elektrolyt), welches das abzuscheidende Metall enthält
- Bauteil als Kathode geschaltet, Elektrolyt bei 60-90°C
- Galvanisch: Gestellware in großen Bädern
- Schichten haben hohe Dichte
- gute Haftung 1000N/mm²
- Auftragsrate: 75 µm/h
- hohe Schichtstärke möglich
- Dicke der Schicht potentialabhängig

Cr galv.

130 - 500 µm
Sp: 1878 °C
HV 800 – 1000

Korrosionsschutz
bis 800°C

Umformwerkzeuge

Kolbenringe

Zylinderbuchsen

Hydraulikzylinder

Ni galvanisch

500 µm – 1cm
Sp: 1455 °C
HV 150 – 400

Korrosionsschutz

Tribologischer
Schutz

Verzunderungs-
Schutz

Galvanoformung

Cu galvanisch

10 µm – 1 cm
Sp: 1084 °C
HV 60 – 150

Leitf. Schichten

Ziehwerkzeuge

Druckwalzen

Sonderverfahren: sehr teuer
und aufwändig

Verchromen von Bauteilen

- Chromschichten dienen dem Korrosionsschutz, dekorativen Zwecken oder der Verbesserung der Verschleißfestigkeit von Oberflächen
- Chrom wird unter atmosphärischen Bedingungen schnell passiviert → dadurch sehr gute Korrosionsbeständigkeit
- galvanisch abgeschiedene Chromschichten weisen hohe Härten auf, man unterscheidet:
 - **Glanzverchromung**: geringe Schichtdicke, die zu dekorativen Zwecken & zum Korrosionsschutz als obere Schicht auf Nickel- oder Kupfer/Nickelüberzügen aufgetragen wird
 - **Hartverchromung**: höhere Schichtdicke, die als hitzebeständig, verschleiß- und korrosionsfeste dicke Oberflächenschicht für hochwertige technische Anwendungen eingesetzt wird
- zum Einsatz kommen nahezu ausschließlich Elektrolyte auf Chrom (VI)-Basis (krebserregend)
- typische Elektrolytzusammensetzung: Chromsäure (H₂CrO₄), Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure

Verkupfern von Bauteilen

- Herstellung von Zwischenschichten vor dem Vernickeln oder Verchromen: Haftvermittler!
- Herstellung von Druckzylindern für den Tiefdruck
- Herstellung von Tonträgermatrizen
- Herstellung dekorativer Schichten
- Herstellung elektrischer Kontakte oder Leiterbahnen, insbesondere für elektronische Bauteile

Elektrolyten:

- verbreitet sind schwefelsaure und cyanidische Elektrolyte
- Zusammensetzung saure Elektrolyte: Kupfersulfat, Schwefelsäure, Netzmitteln, Glanzzusätze
- Zusammensetzung cyanidische Elektrolyte: Kupfercyanid (Cu^+CN^-), Kalium- oder Natriumcyanid, Natriumhydroxid, Glanzzusätze
- Cyanide = Nitrile, allg. $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$ (M=Metall, giftig)

Vernickeln von Bauteilen

- Nickel wird meist als Korrosionsschutzschicht, aber auch zu dekorativen Zwecken eingesetzt
- mehrschichtiger Aufbau wird gewählt, um stabilen und haltbaren Korrosionsschutz zu erreichen
- z.B. Fe/Cu/Ni oder Fe/Cu/Ni/Cr

Elektrolyten:

- bestehen meistens aus Nickelsalzen (überwiegend Sulfat, aber auch Chlorid, Sulfamat), Borsäure, Netzmitteln, Glanzbildnern, Einebnern
- Nickelsulfamat: $\text{Ni}^{2+}(\text{SO}_3\text{NH}_2)^-$
- das Wasser zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten sollte vollentsalzt sein

Verzinken von Bauteilen

- Anwendung als Korrosionsschutz → Bildung einer Passivierungsschicht
- bei Rissbildung verhält sich das unedlere Zink gegenüber Eisen als Basismaterial anodisch
- geht bei korrosiven Angriff in Lösung und schützt das Eisen

Elektrolyten

- in schwach sauren Elektrolyten lösliche Zinkanoden
- im alkalischen Elektrolyten unlösliche Anoden
- Zink wird in einem separaten Zinklöseabteil stromlos aufgelöst und über eine Umwälzpumpe der Prozesslösung zugeführt

cyanidische Elektrolyte	schwach saure Elektrolyte	alkalische Elektrolyte
Zinkcyanid	Zinkchlorid	Zinkoxid
Natriumcyanid	Kaliumchlorid	Natron-/Kalilauge
Natriumhydroxid	Glanzzusätze	Glanzzusätze
Glanzzusätze	Tenside	Tenside

Verzinnen von Bauteilen

- Zinn ist korrosionsbeständig gegen atmosphärische Einflüsse, Feuchtigkeit, wässrige Salzlösungen und Säuren
- wird häufig in Lebensmittelindustrie eingesetzt (Weißblechdosen)
- Zinn ist gut lötbar und besitzt günstige tribologische Eigenschaften

Elektrolyten

- saure und alkalische Elektrolyten
- saure Elektrolyten müssen organische Stoffe zur Kornverfeinerung, Glättung und Stabilisierung zugesetzt werden, was eine regelmäßige Reinigung der Wirkbäder erfordert

saure Elektrolyte	alkalische Elektrolyte
Zinn(II)sulfat / Zinn(II)methansulfonat	Natrium-/Kaliumstannat
Glanzzusätze / Methansulfonsäure	Ätznatron/Kalilauge
Schwefelsäure / Glanzzusätze	

Abscheidung von Edelmetallen auf Bauteilen

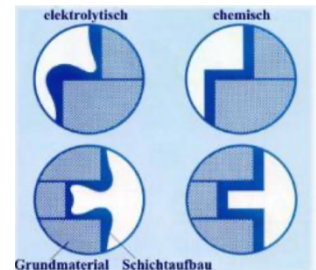
- Edelmetallabscheidung meist für dekorative Zwecke in der Schmuckindustrie (Au und Ag)
- technische Anwendungsbereiche sind z.B. leitfähige und korrosionsfreie elektrische Kontakte
- Edelmetalle, Gold, Silber, Platin, Ruthenium, Rhodium, ...
- Gold oft in Form von Legierungen
- farbliche Effekte und spezifische Oberflächeneigenschaften
- Materialersparnis
- Silber ist das am häufigsten verwendete Edelmetall → es wird in großen Mengen zum Versilbern (Tafelsilber) eingesetzt

Elektrolyten

- überwiegend cyanidisch
- für Gold heute auch cyanidfreie Elektrolyte verfügbar (da cyanid giftig ist)

Außenstromlos/“Chemisch Nickel“

- gegenüber galvanischen Schichten konturtreue Schichtabscheidung, hohe Maßhaltigkeit
- hoher (10-14%), mittlerer (9-12%) oder niedriger (3-7%) Phosphatgehalt steuert Schichteigenschaft
- amorphe und kristalline Schichtstruktur
- Beschichtung von Bohrungen und Hinterschneidungen
- sehr korrosionsbeständige Schichten, Lebensmittelechtheit
- dreimal härter als galvanisch Nickel, mit zusätzlicher Wärmebehandlung ca. siebenmal härter
- Härtewerte: 500-1200 HV
- hervorragende tribologische Eigenschaften, Reibungs- und Verschleißschutz
- ausgeprägte Sperrschichtfunktion zwischen Buntmetallen und Edelmetallen wie Gold, Silber und Zinn
- komplexe Badchemie
- derzeit werden industriell überwiegend chemisch Nickel- und Kupferbäder eingesetzt



Dispersionsschichten

- können galvanisch und stromlos abgeschieden werden und enthalten (nichtmetallische) Partikel, die während des Abscheidungsprozesses mit in die Schicht eingebaut werden
- z.B. Matrix: Ni und Co – Legierungen
Feststoffe: PTFE, Chromcarbid, Siliziumcarbid, Diamant ... 30Vol%
- chemisch Nickel: Phosphorgehalt 2-15 Gew.%. amorph: > 10%; kristallin < 8%
- dispergierte Feststoffpartikel müssen möglichst homogen in der Elektrolytlösung verteilt sein
- zusätzliche Dispergiereinrichtungen: Rühren, Luftenblasen, Umwälzen, Ultraschall (Sonotrode)
- wichtige Anwendung in der Automobilindustrie: Nikasil-Schichten → Nickelmatrix mit dispergierten SiC-Hartstoffpartikeln

Metallisieren von Kunststoffen

- nicht alle Kunststoffe sind für die Metallisierung geeignet → wichtig ist vor allem ein guter Haftgrund für die Metallschicht
- geeignete Kunststoffe: Acrylnitril-Butadien-Styrol (ABS), Polypropylen (PP) oder PVC
- Kunststoffe sind nicht elektrisch leitend und können daher nicht direkt galvanisch beschichtet werden → müssen leitend gemacht werden

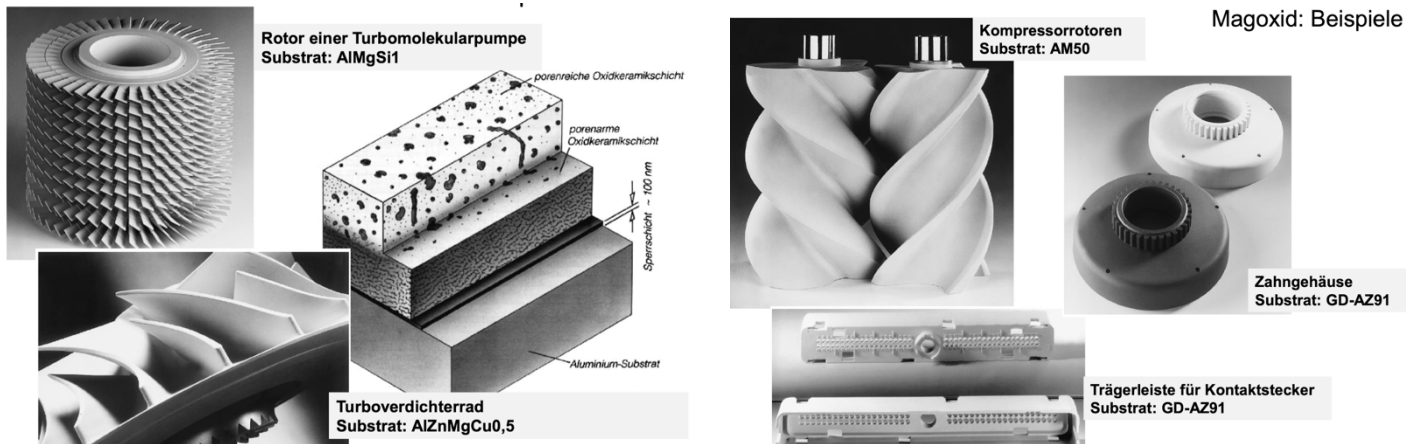
Verfahrensschritte bei der Metallisierung von Kunststoffen:

- Ätzen oder Beizen der Oberfläche (organische Lösemittel, Schwefel/Chromsäure) zur Mikroaufrauung
- Bekeimung der Oberfläche mit Metallkeimen, z.B. mit kolloidalem Palladium
- Metallisieren der Oberfläche (Nickel, Kupfer, außenstromlos)
- ggf. Aufbringen weiterer Schichten (alle weiteren Metalle, elektrochemisch)
- Umweltbelastung hauptsächlich durch Ätzen, bei dem Säuren (insb. Chromsäure) und organische Lösemittel freigesetzt werden können
- z.B. Kühlergrill, Mercedes-Stern

Hart-Anodisieren = stoffumwandelndes Verfahren

- Verstärken der natürlich gebildeten Oxidschichten auf Al, Mg oder Ti-Bauteilen durch Aufoxidieren der Oberfläche in einem wässrigen oder organischen Elektrolyten unter äußerem Potential
- 25-70 V (Spannung steigt im Prozess)
- Badtemperatur 0-5°C (Oxidwachstum ⇌ Auflösung)
- auf Aluminiumlegierungen verbreitetes Verfahren → Harteloxalschichten

Aluminium-Hartoxide



- Anodisierte Zahnimplantate aus Titan

Chromatierverfahren

- Behandlung von **Aluminium- und Zinkwerkstoffen** durch Tauchprozess in Chromsäurebädern bei 40-70°C
- es entstehen Chromoxid und Chromhydroxidverbindungen
- wird als Vorbehandlung vor dem Lackieren eingesetzt

Brüniervverfahren

- Behandlung von **Eisenwerkstoffen** durch Mineralsäuren und Basen oder konzentrierten Salzlösungen
- Badtemperatur 140°C
- Bildung einer kompakten Schicht aus Fe_3O_4
- nachträgliches Ölen als zusätzlicher Korrosionsschutz

