

**Herstellung von Schichten aus Nanopartikeln über das
Dip-Coating-Verfahren mit wässrigen Suspensionen,
über atmosphärisches Plasmaspritzen und
über Elektroschmelzsprühen**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Ingenieurwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von Georg Fehringer

durchgeführt am

Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik

Prof. Dr. Rolf Clasen

Saarbrücken

Oktober 2007

Eidesstattliche Versicherung:

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Ort, Datum

Unterschrift

Tag des Kolloquiums: 22.02.2008
Dekan: Prof. Dr. U. Müller
Berichtersteller: Prof. Dr. R. Clasen, Prof. Dr. M. Stommel

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. Clasen für die Bereitstellung des interessanten Themas und für die Unterstützung die Arbeit auch nach meiner Zeit am Lehrstuhl fertigzustellen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. M. Stommel danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Herrn Dr.-Ing. M. Wolff, Herrn Dipl.-Ing. D. Jung und Herrn Dipl.-Ing. J. Zeiner danke ich für die fachlichen Diskussionen und Anregungen während dieser Arbeit.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhles für Pulvertechnologie von Glas und Keramik danke ich für die Unterstützung und zahlreichen Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt meiner Frau Maria und meinen Kindern Paula und Nils ohne deren Unterstützung diese Arbeit nicht fertiggestellt worden wäre.

Inhaltsverzeichnis

Abstract	7
1. Einleitung.....	9
2. Aufgabenstellung.....	11
3. Grundlagen und Stand der Technik.....	14
3.1. Lasersinterung.....	14
3.2. Plasmaspritzverfahren.....	15
3.3. Sol-Gel-Verfahren	16
3.4. Dip-Coating	19
3.5. Trockenrissproblematik	21
3.6. Elektroschmelzsprühen	23
4. Experimentelle Vorgehensweise und Ergebnisse.....	28
4.1. Ausgangspulver und –suspensionen.....	28
4.2. Additive.....	29
4.2.1. Bindersysteme.....	30
4.2.1.1. Methylcellulose (MC).....	30
4.2.1.2. Polyvinylalkohol (PVA)	31
4.2.1.3 Ausheizcharakteristik der Binder	31
4.2.2. Entschäumer	32
4.3. Suspensionsherstellung	33
4.4. Substratcharakterisierung.....	46
4.5. Substratvorbehandlung.....	46
4.5.1. Benetzbarkeit der Substratoberfläche	48
4.5.2. Spektroskopische Untersuchungen	54
4.5.3. Untersuchungen durch Laserablation.....	56
4.6. Schichtherstellung	59
4.6.1 Elektrophoretische Beschichtung	59
4.6.2 Nasssprühen	60
4.6.3 Dip-Coating	64
4.6.4. E-Feld unterstützte Trocknung	92
4.7. Sinterung und Charakterisierung der gesinterten Schichten.....	94
4.7.1. Lasersinterung.....	94
4.8. Eigenschaften der lasergesinterten Schichten.....	107

4.8.1. Mechanische Eigenschaften.....	107
4.8.2. Chemische Eigenschaften.....	113
4.9. Atmosphärisches Plasmaspritzen.....	114
4.10. Elektroschmelzsprühen	120
4.10.1. Laseranlage.....	120
4.10.2. Elektrosprühen einer Polymerschmelze	122
4.10.3. Elektrosprühen mit einer Ringelektrode.....	124
4.10.4. Elektrosprühen einer Metallschmelze.....	128
4.10.5. Elektrosprühen von Glasschmelzen	133
4.10.6. Elektrosprühen von Keramikschnmelzen	137
5. Diskussion	142
6. Zusammenfassung und Ausblick.....	159
7. Literatur	163

Abstract

In dieser Arbeit werden verschiedene Beschichtungsverfahren vorgestellt, mit deren Hilfe es möglich ist aus nanoskaligen Pulvern Schichten herzustellen. Dabei war es das Ziel vor allem dicke Schichten im Bereich von 1 bis 10 μm herzustellen. Als Beschichtungsverfahren wurde das Dip-Coating mit Hilfe von wässrigen Suspensionen und anschließender Lasersinterung und das atmosphärische Plasmaspritzen eingesetzt. Darüber hinaus wurde untersucht, ob es möglich ist unter Zuhilfenahme eines CO_2 -Lasers Metalle, Gläser und Keramiken elektrozusprühen.

Als Beschichtungswerkstoffe beim Dip-Coating und Plasmaspritzen wurden SiO_2 - und Al_2O_3 - Nanopulver verwendet. Diese wurden auf Metall- und Glassubstraten aufgebracht. Durch das Dip-Coating konnten aus wässrigen Suspensionen Schichten auf Borosilikatglas mit Dicken im Bereich von ca. 11 μm hergestellt werden. Die chemischen und mechanischen Eigenschaften der Schichten wurden mit denen der unbeschichteten Gläser verglichen. Dabei konnte die chemische Beständigkeit und die mechanische Festigkeit der Gläser mit Hilfe der Beschichtung gesteigert werden.

Mit Hilfe des atmosphärischen Plasmaspritzens konnten Al_2O_3 -Schichten der α -Phase mit Dicken im Bereich von ca. 100 μm hergestellt werden.

Beim laserunterstützten Elektrosprühen konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Kupfer und Al_2O_3 in Normalatmosphäre zu sprühen. Dabei konnten Partikel im Nanometerbereich hergestellt werden.

This thesis presents different coating techniques that make it possible to manufacture coatings out of nano-scaled powders. It was the main goal to produce coatings with depths from 1 to 10 μm . Dip-coating with the help of aqueous suspensions followed by laser sintering and atmospheric plasma spraying were used as coating techniques. In addition, a series of tests was conducted to find out whether it is possible to electro spray metal, glass and ceramic with the aid of CO_2 -laser.

SiO_2 - and Al_2O_3 nano-scaled powders were used as coating materials during the dip-coating and plasma spraying. They were put on metal and glass substrates. The dip-coating made it possible to produce coatings with a depth of approximately 11 μm out of aqueous suspensions that were put on borosilicate glass. The chemical and mechanical properties of the coatings were compared to those of the uncoated glass.

The tests showed that the coating improved the chemical resistance and the mechanical strength of the glass.

Al₂O₃ coatings of the α -phase with a depth of approximately 100 μm were produced with the aid of atmospheric plasma spraying.

During the laser-supported electro statical spraying it was shown that it is possible to spray copper and Al₂O₃ in standard atmosphere. Here, it was possible to produce nano-scaled particles.

1. Einleitung

Die Modifizierung von Werkstoffen stellt im Bereich der Ingenieurwissenschaften eine besondere Herausforderung dar. Wo konstruktive Verbesserungen an ihre Grenzen stoßen, kann durch die Optimierung der Werkstoffeigenschaften eine weitergehende Verbesserung von Konstruktions- und Bauteilen erfolgen. Ein Bereich ist hierbei die Modifizierung von Gläsern. Gläser werden dort eingesetzt, wo eine Transparenz für elektromagnetische Wellen gefordert ist. Dabei kann je nach Art und Struktur des Glases ein Teil der Strahlung durch Absorption oder Reflektion selektiert werden. Darüber hinaus müssen diese Werkstoffe gleichzeitig weitere Eigenschaften erfüllen, wie z. B. eine chemische Beständigkeit im chemischen Apparatebau oder eine mechanische Stabilität der Oberfläche gegen tribologischen Angriff, wie beispielsweise bei PKW-Frontscheiben.

Allerdings ist die Umstellung von bewährten Werkstoffen auf neue Systeme mit hohen Entwicklungskosten verbunden und die Umsetzung vom Labor- in den Industriemaßstab ist meist sehr zeitintensiv. Außerdem ist eine Kombination verschiedener Werkstoffeigenschaften nur bedingt möglich, z. B. darf eine zum einfallenden Licht schräg geneigte Glasscheibe nur eine bestimmte Reflektion aufweisen, um den Großteil des einfallenden optischen Lichtes noch durchzulassen. Deshalb wird oft nach Alternativen gesucht, um bewährte Systeme zu modifizieren ohne dabei eine komplette Werkstoffneuentwicklung in Kauf zu nehmen. Da ein Großteil der Beanspruchung von Bauteilen an der Oberfläche ansetzt, wie tribometrischer Verschleiß oder chemischer Angriff, liegt es nahe speziell die Oberfläche von Bauteilen an die äußere Beanspruchung anzupassen. Diese Aufgaben können Schichten übernehmen.

Im Fall der Gläser können Schichten mit sowohl optisch selektiven Schichten, als auch mit mechanischen Verschleißschutzschichten zusätzliche Funktionen übernehmen.

Im Laufe der Zeit wurden je nach Beanspruchung und Art des Grundwerkstoffs zahlreiche Beschichtungsverfahren und Beschichtungswerkstoffe entwickelt. Die Schicht muss dabei auf den Grund- oder Substratwerkstoff angepasst sein. So ist es nicht möglich, Schichten auf Substrate aufzubringen, deren Ausdehnungskoeffizienten stark voneinander abweichen, da die Schichten bei Temperaturschwankungen vom Substrat abplatzen können.

Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die Beschichtungsverfahren in ihrer Gesamtheit [1].

Tabelle 1.1: Überblick über Gesamtheit der Beschichtungsverfahren

Beschichtungsverfahren					
chemisch	elektrisches Potential	PVD ¹	CVD ²	thermisches Spritzen	weitere Verfahren
Sol-Gel (Dip-Coating)	Stromloses Galvanisieren	Sputtern	Atmosphärisch	APS ³	Auftrags-schweißen
Anodisieren	Impuls-Galvanisierung	Verdampfen	Niederdruck	VPS ⁴	Plattieren
elektrostatisches Sprühen	Überziehen	Plasma/Ionen unterstütztes PVD	Laser	Pulver-Flammspritzen	
Nasssprühen	Elektrophorese		Heizdraht	Lichtbogen-spritzen	
			Metallorganisch	Drahtspritzen	
			Plasma Varianten	Laser	

¹: physical vapor deposition, ²: chemical vapor deposition, ³: atmosphärisches Plasmaspritzen, ⁴: Vakuum-Plasmaspritzen

Außerdem ist die Vorbehandlung der unbeschichteten Werkstoffoberfläche von entscheidender Bedeutung. Bei nicht ausreichender Reinigung oder Vorbearbeitung der Oberfläche kann keine fest anhaftende Schicht aufgebracht werden.

Bei der Beschichtung von Gläsern ist die Sol-Gel-Technologie heute Stand der Technik. Sie ermöglicht es, organische und anorganische Schichten mit nanoskaligen Strukturen auf Gläser aufzubringen. Die endgültige Ausbildung der Schichteigenschaften erfolgt dabei meist durch einen nachgeschalteten thermischen Prozess.

Dieses Verfahren hat aber auch Grenzen, wenn es darum geht, Schichtdicken durch einmaliges Beschichten zu erzielen, die oberhalb von 5 bis 10 µm liegen. Solche Schichten sind für tribologisch hoch beanspruchte Bauteile, z. B. Bar-Code-Scannerkassen interessant. Deshalb stellt sich die Frage, ob es weitere Möglichkeiten gibt, Schichten aus nanoskaligen Partikeln auf Oberflächen aufzubringen. Nanopartikel bieten hierbei den Vorteil, dass sie aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie gesteigerte mechanische Festigkeiten besitzen und darüber hinaus niedrigere Sintertemperaturen aufweisen. Dies ist bei der Beschichtung von

Gläsern von Vorteil, weil die Sintertemperatur anorganischer Schichten in der Regel oberhalb der Schmelztemperatur der Gläser liegt. Neben der Sol-Gel-Technologie werden auch CVD-Verfahren verwandt, um solche Schichten auf Glas aufzubringen. Diese sind allerdings mit einem, im Vergleich zu den nasschemischen Verfahren, erheblichen apparativen Aufwand verbunden.

Im Bereich der thermischen Schutzschichten gibt es Ansätze Nanopulver als Ausgangsmaterialien zu verwenden. Allerdings ist dieses Schichtauftragsverfahren bisher nicht geeignet optisch transparente Schichten mit einer homogenen glatten Oberfläche auf Gläser aufzubringen. Für diesen Bereich ist die Untersuchung sinnvoll, ob sich Suspensionen auf Basis von Nanopulvern zur Herstellung von dicken Schichten im Bereich oberhalb von 5 μm eignen. Hierbei könnten die gleichen Beschichtungsverfahren (z. B. Dip-Coating) wie für die Sol-Gel-Technologie angewendet werden.

2. Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit, die in Kooperation mit einem Industriepartner entstand, ist es anorganische Schichten auf Basis von Nanopulvern aus pyrogenen Oxiden herzustellen. Diese Schichten sollen sich von anderen nasschemisch hergestellten Schichten dadurch abheben, dass sie eine bis zu diesem Zeitpunkt nicht erreichbare Schichtdicke auf Glassubstraten durch eine einmalige Beschichtung aufweisen.

Da das Versagen bzw. die Standzeiten von beschichteten Bauteilen auch von der Dicke der Beschichtung abhängen, wird erwartet, dass sich durch sukzessive Erhöhung der Schichtdicke die Standzeiten von Schichten verlängern lassen. In Anlehnung an diese Technologie wird als Beschichtungsverfahren die Tauchbeschichtung (Dip-Coating) gewählt, da dieses Verfahren ohne hohen apparativen Aufwand durchgeführt werden kann. Dazu wird eine Dip-Coating-Anlage aufgebaut, die es ermöglicht die Schichtdicke durch Variation der Herausziehgeschwindigkeit der Substrate aus der Suspension zu variieren. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens ist die relativ einfache Übertragbarkeit in den Technikums- oder Industriemaßstab.

Da die Verdichtung der „grünen“ Schichten bei Temperaturen erfolgen muss, die oberhalb der Schmelztemperatur der Glassubstrate liegen, erfolgt die Sinterung mit Hilfe eines CO_2 -Lasers. Da die meisten kommerziellen Gläser im sichtbaren und

nahen IR-Wellenlängenbereich transparent sind, bietet sich diese Laservariante mit einer Wellenlänge von $10,6\ \mu\text{m}$ an. Dieser ermöglicht es die Schicht bis zur Sintertemperatur zu erhitzen ohne dabei das Substrat aufzuschmelzen. Durch eine spezielle Spiegelkonstruktion ist es dabei möglich die Schicht auf den Proben in einem Schritt zu sintern. Außerdem ist es so möglich eine „echte“ Sinterung der Schichten zu erreichen. Sol-Gel-Schichten, die meist nur bis zu einer Temperatur von ca. $500\ ^\circ\text{C}$ nachbehandelt werden, weisen oft noch Reste von organischen Strukturen auf, was sich negativ auf ihre Eigenschaften wie z. B. die Kratzfestigkeit auswirkt.

Es wird eine Technologiekette entwickelt von der Vorbehandlung der Substrate über die Optimierung der Suspensionen bis hin zur optimalen Einstellung der Lasersinterung, um rissfreie, homogene, optisch transparente Schichten möglichst hoher Dicke zu erhalten. Die entwickelten Schichten werden auf ihre mechanischen (Kratzfestigkeit, Erhöhung der Bruchfestigkeit beschichteter Gläser), chemischen (Widerstand gegenüber Säure- oder Laugeangriff) und optischen Eigenschaften (Veränderung der Transmission, Reflektion bzw. Absorption der Gläser durch die Beschichtung im UV- bis hin zum IR-Bereich) hin untersucht. Die gewonnenen Werte werden mit denen der unbehandelten Substrate verglichen.

Durch den Einsatz von wässrigen Suspensionen, in die Nanopulver eindispersiert sind, wird erwartet Schichten mit Dicken im Bereich von $10\ \mu\text{m}$ herstellen zu können. Durch den Einsatz von Wasser als Dispergiermedium sind diese Schichten weniger empfindlich bei der Trocknung als Sol-Gel-Schichten auf der Basis von organischen Lösungsmitteln, so dass die Einstellung einer genau definierten, konstanten Umgebungsatmosphäre nicht erforderlich ist.

Allerdings kann es bei diesen Schichten bei Dicken oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ vermehrt zur Trockenrissbildung kommen. Die Kontrolle der Trockenrissbildung zeigt sich als wesentlicher Faktor zur Steigerung der Schichtdicke. Ein möglicher Ansatzpunkt ist hierbei die Reduzierung der Oberflächenspannung der wässrigen Suspensionen, um die Rissbildung zu minimieren. Diese Reduzierung kann durch das Anlegen eines elektrischen Feldes erfolgen, in der sich die zu trocknende Schicht befindet. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird erwartet, die Rissbildung dahingehend zu kontrollieren, dass der laterale Schrumpf soweit minimiert werden kann, dass Schichten mit Dicken oberhalb von $10\ \mu\text{m}$ rissfrei getrocknet werden können. Durch die Beeinflussung der Oberflächenspannung durch elektrische Felder ist es auch

möglich, Suspensionen aus Metallkapillaren kontrolliert auf eine Oberfläche aufzubringen.

Das Verfahren des Elektrosprühens wurde in früheren Untersuchungen erfolgreich zur Herstellung und Förderung von Feinstteilchen aus Suspensionen eingesetzt. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf der Dokumentation des Sprühkegels, der sich als Taylorkonus am Ende einer elektrisch leitenden flüssigkeitsführenden Kapillare ausbildet. Die unterschiedlichen Sprühmoden und die Ausbildung des Taylorkonus konnten genau charakterisiert werden. Allerdings ist die Vermessung der Sprühtropfen problematisch, da dies innerhalb des Sprühnebels nur mit erheblichem technischem Aufwand gelingt. Nach dem Auftreffen auf das Substrat und Zusammenfließen der Tropfen ist eine Aussage über die ursprüngliche Tropfenform nicht mehr möglich. Durch das Versprühen von Schmelzen bildet sich auf dem Substrat durch Erstarrung der Tropfen eine Pulverschicht. Die Partikel aus dieser Schicht werden einzeln charakterisiert, so dass ein Zusammenhang zwischen den Partikelgrößen und den Sprühparametern hergestellt werden kann. Durch dieses erweiterte Verständnis des Elektrosprühprozesses wird erwartet, dass es möglich ist, Nanopulver herzustellen bzw. durch Optimierung des Verfahrens Schichten ähnlich des thermischen Spritzverfahrens direkt herzustellen. Dieses Elektroschmelzsprühen stellt eine Vereinigung der feldabhängigen Verfahren mit der Lasertechnik dar, die zum Aufschmelzen der Beschichtungsmaterialien herangezogen wird.

Um das gesamte Potential von Nanopulvern als Grundlage zur Beschichtung auszuloten, werden darüber hinaus Untersuchungen durchgeführt inwiefern sich diese Pulver als Basis für die thermische Spritztechnologie eignen. Mit Hilfe des atmosphärischen Plasmaspritzens soll versucht werden Nanopulver direkt auf metallische Substrate aufzubringen. Es werden ebenfalls die beiden Systeme SiO_2 und Al_2O_3 als Beschichtungswerkstoffe untersucht. Sollte die Anhaftung der Schichten aufgrund der stark unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Schicht nicht ausreichend sein, wird mit Zwischenschichten gearbeitet. Die Ausbildung und Anhaftung der Schicht wird mit Hilfe elektronenmikroskopischer Verfahren (REM, TEM) untersucht.

3. Grundlagen und Stand der Technik

3.1. Lasersinterung

Bei diesem Verfahren wird mit Hilfe eines Lasers eine „grüne“ Schicht bis zu ihrer Sintertemperatur erhitzt. Dabei muss die zu sinternde Schicht die Wellenlänge des Laserlichtes absorbieren. Das bedeutet, dass mit einem Lasertyp nur eine begrenzte Anzahl von Schichten gesintert werden kann [2].

Mit einem CO₂-Laser konnten TiO₂-, SiO₂-, TiO₂-SiO₂-, Ta₂O₅- und WO₃-Schichten auf verschiedenen Substraten aufgesintert werden [2-5]. Durch die lokale Lasererhitzung ist es möglich Schichten zu sintern, deren Sintertemperatur weit über der Schmelztemperatur der Substrate liegt [6-8]. Bisher wurde die Lasersinterung vor allem zur Verdichtung von Sol-Gel-Schichten angewandt [3, 7, 9].

Die wesentliche Prozessgröße bei der Lasersinterung ist die Temperatur, die in der Schicht in Abhängigkeit von der Eindringtiefe erreicht wird.

Die Intensität I_{sp} , die dabei in einem runden Laserspot erreicht wird, ist nach [10] abhängig von der Laserleistung P_{Laser} und der Fläche A des Laserspots:

$$I_{sp} = \frac{P_{Laser}}{A_{Spot}} = \frac{P_{Laser}}{\pi r_{sp}^2} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Dabei ist der Radius des Laserstrahles r_{sp} definiert als radialer Abstand vom Strahlmittelpunkt an der Oberfläche der Schicht bis zu dem Punkt, an dem die Intensität auf $1/e^2$ der maximalen Intensität abgefallen ist.

Um eine größere Fläche mit dem Laser sintern zu können, wird der Laser über die Oberfläche gerastert. Die Verweilzeit τ_{sp} , die sich dabei für den Laserspot ergibt, setzt sich zusammen aus der Geschwindigkeit v_{scan} , mit der Strahl über die Oberfläche geführt wird, und dem Radius r_{sp} des Laserspots parallel zur Scanrichtung [10]:

$$\tau_{sp} = \frac{2 r_{sp}}{v_{scan}} \quad (\text{Gl. 3.2})$$

Ein weiterer Effekt der Lasersinterung beruht darauf, dass durch die lokale Erhitzung und die anschließende schnelle Abkühlung der erhitzten Bereiche Ungleichgewichtszustände eingefroren werden. Durch diese Ungleichgewichtszustände können die mechanischen Eigenschaften der Schichten im Vergleich zu herkömmlich gesinterten Schichten gesteigert werden [6, 11-13]. Allerdings muss bei der lokalen Erhitzung der Schichten darauf geachtet werden, dass die lokal eingebrachten thermischen Spannungen nicht das Substrat beschädigen. Deshalb muss beim Einsatz von Glassubstraten darauf geachtet werden die Gläser vor der Substratbehandlung bis in den Bereich von T_g zu erwärmen [14]. Nach der Laserbehandlung kann es notwendig sein durch eine thermische Nachbehandlung die eingebrachten Spannungen im Glas wieder abzubauen [15, 16].

3.2. Plasmaspritzverfahren

Das Plasmaspritzverfahren wird eingesetzt bei Werkstoffen mit Schmelztemperaturen, die so hoch liegen, dass diese mit herkömmlichen Spritzverfahren wie dem Flamspritzen nicht mehr verarbeitet werden können [17]. Außerdem lassen sich mit diesem Verfahren sehr homogene Schichten mit sehr geringer Porosität herstellen.

Das Verfahren beruht auf der Erzeugung eines thermischen Plasmas, in dem der zu spritzende Werkstoff aufgeschmolzen wird [18, 19].

Der Gleichstromlichtbogen wird beispielsweise zwischen einer anodisch gepolten, wassergekühlten Plasmadüse aus Kupfer und einer ebenfalls wassergekühlten, thorierten Wolframkathode gezündet. Das Arbeits- oder Primärgas ist meist Argon oder Stickstoff oder ein Gemisch aus Ar mit N_2 , H_2 oder He. Die Auswahl der jeweiligen Plasmagase erfolgt nach ihrem Wärmeinhalt und Reaktionsvermögen. So kann durch die höhere Enthalpie zweiatomiger Gase eine höhere Flammtemperatur erreicht werden [20]. Der entstehende Plasmastrahl (sog. *Plasmajet*) hat eine Länge von 2 – 5 cm und weist je nach verwendetem Gas eine Flammentemperatur von bis zu 40 000 K auf [17, 19]. Durch die thermische Expansion der Gase wird eine hohe Strömungsgeschwindigkeit von bis zu 900 m/s erreicht, d. h. dass die Pulverteilchen neben der hohen thermischen Energie eine hohe kinetische Energie beim Auftreffen auf das Substrat haben [19].

Je nach Art der Erzeugung des thermischen Plasmas unterscheidet man zwischen gasstabilisiertem Gleichstrombrenner (mit übertragendem oder nicht übertragendem Brenner), wasserstabilisiertem Gleichstrombrenner und induktivem Plasmabrenner [21]. Außerdem unterscheidet man noch, ob der Beschichtungsvorgang in einer Atmosphäre (*APS*, **atmospheric plasma spraying**) oder im Vakuum (*VPS*, **vacuum plasma spraying**) stattfindet [22].

3.3. Sol-Gel-Verfahren

Zur Herstellung von Beschichtungen auf Bauteilen stehen zahlreiche Beschichtungsverfahren zur Verfügung. Transparente Schichten auf Glas oder Verschleißschutzschichten auf Glas oder Metall werden heute vielfach über das Sol-Gel-Verfahren aufgebracht [23, 24]. Dabei kommen verschiedene Auftragsverfahren wie Nasssprühen, Spin-Coating oder Dip-Coating zum Einsatz. Der Vorteil des Dip-Coating-Verfahrens zur Schichtaufbringung liegt in seinem einfachen Aufbau und in der Prozesskontrolle, die es erlaubt, gleichförmige Schichten mit Dicken von einigen nm bis einigen hundert nm herzustellen. Allerdings besteht die Problematik des Sol-Gel-Prozesses in der komplizierten Herstellung der Sole und vor allem in der Trocknung der Schichten. So können die Vorbereitungszeiten der Sole je nach Gelierungsdauer 1 bis 100 h [25, 26] betragen. Durch die unterschiedlichen Gelierungszeiten lässt sich die Anfangsviskosität einstellen. Dadurch wird die Schichtdicke beim Dip-Coating beeinflusst. Ein weiterer erheblicher Zeitfaktor ist die Trocknung. Da die Rissbildung ein erhebliches Problem darstellt, werden die Schichten in einer genau definierten Atmosphäre (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) sehr langsam getrocknet. Die Trocknungszeit kann bis zu 100 h betragen. Die Trocknung wird dabei nur indirekt durch die äußere Atmosphäre beeinflusst. Nach der Trocknung werden die Proben einer Temperaturbehandlung bei ca. 500 °C unterzogen [27]. Allerdings reicht diese Temperatur nicht aus, um den organischen Anteil in der Schicht vollständig zu pyrolysieren. Dadurch sind Sol-Gel-Schichten für die Anwendungen bei höheren Temperaturen ungeeignet [28]. Außerdem sind die Schichten nach der Temperaturbehandlung meist porös [26]. Einsatzgebiet für solche Schichten sind z.B. Verspiegelungen von Glasscheiben im Architekturbereich, wie sie von der Firma Schott angeboten werden.

Aufgrund der Porosität und der Rissanfälligkeit bei höheren Schichtdicken bieten Sol-Gel-Schichten bei korrosivem Angriff oder unter hohen abrasiven Bedingungen nur einen unzureichenden Schutz. Andererseits zeigen Untersuchungen [29], dass es durch Sol-Gel-Schichten möglich ist die Bruchfestigkeit von Gläsern zu erhöhen. Das bedeutet, dass durch die Beschichtung von Gläsern sowohl die optischen als auch die mechanischen Eigenschaften beeinflusst werden können.

Ein weiteres Problem des Sol-Gel-Prozesses stellt der Umgang mit flüchtigen organischen Lösungsmitteln dar. Bei der Verarbeitung von Sol-Gel-Precursorlösungen muss deshalb auf entsprechende Sicherheitsmaßnahmen geachtet werden (Explosionsschutz, Entsorgung von Abfallprodukten). Diese Maßnahmen stellen für die industrielle Umsetzung einen erheblichen Kostenfaktor dar.

An diesem Punkt könnten Suspensionen auf der Basis von oxidkeramischen Nanopulvern und Wasser als Dispergiermedium entscheidende Vorteile bringen. Der apparative Aufwand, z. B. beim Dip-Coating, könnte dahingehend weiter reduziert werden, dass keine Absaugung flüchtiger Lösungsmittel notwendig wäre. Außerdem liegen die Viskositäten von wässrigen Suspensionen oberhalb derer von Sol-Gel-Precursorlösungen, so dass nach der Theorie des Dip-Coatings [30] dickere Schichten hergestellt werden können. Die Viskositäten können dabei durch den Füllgrad der Suspensionen und die Zugabe von Elektrolyten oder Bindern direkt eingestellt werden. Die Viskositäten sind dabei im Gegensatz zu den Solen über einen Zeitraum von Tagen stabil. Dort werden die Viskositäten durch genau festgelegte Gelierungszeiten beeinflusst. Es wird erwartet, dass mit Hilfe von wässrigen Suspensionen Schichtdicken im Bereich von 1 – 50 µm erreichbar sind.

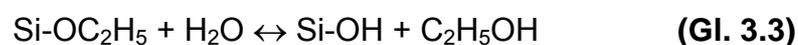
Allerdings konnten in der Literatur keine Quellen gefunden werden, wo durch rein wässrige Suspensionen Schichten, insbesondere durch das Dip-Coating, hergestellt wurden. Es werden ausschließlich Suspensionen und Lösungen basierend auf organischen Lösemitteln eingesetzt. Ausnahme bilden hierbei zwei Patente, die die Degussa AG zusammen mit dem Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik (Universität des Saarlandes) angemeldet hat [31, 32]. In diesen Patenten wird die Herstellung von Schichten durch die Verwendung von wässrigen Suspensionen mit Silizium-Titan-Mischoxidpulver, also nicht reinen SiO₂-Schichten, erläutert. Die zweite Quelle [33] geht auf die Herstellung von SiO₂-Schichten aus wässrigen OX50-Suspensionen ein. Allerdings sind die dargestellten Ergebnisse

unvollständig. So fehlen z.B. die Angaben der Suspensionseigenschaften wie pH-Werte und Viskositäten. Darüber hinaus gibt es auch keine Angaben über die Dip-Coating-Geschwindigkeiten, mit denen die Schichtdicken von maximal 24,5 µm erreicht wurden. Auch wurden über die Sinterung der Schichten keine Angaben gemacht.

Um die Unterschiede zwischen dem klassischen Sol-Gel-Verfahren und dem hier verwendeten Verfahren besser herausstellen zu können, wird das Sol-Gel-Verfahren im Folgenden kurz erläutert.

Beim Sol-Gel-Verfahren zu Herstellung von SiO₂-Schichten wird meistens die Alkoxidverbindung Tetraethylorthosilikat (TEOS, Si(OC₂H₅)₄) als Precursor verwendet. Durch die folgenden Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen kann aus dem Precursor durch die Zugabe von Alkoholen und Wasser ein SiO₂-Netzwerk [34, 35], das „Gel“ gebildet werden. Finden diese Reaktionen innerhalb eines dünnen Filmes auf einem Substrat statt, bildet sich eine SiO₂-Schicht. Die gezeigten Reaktionen beziehen sich jeweils auf eine reaktive Gruppe innerhalb eines Si-Moleküls:

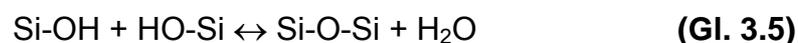
Hydrolyse (→ Sol):



(Alkohol-) Kondensation (→ Gelierung):



(Wasser-) Kondensation (→ Gelierung):



Durch das Verhältnis von TEOS zu Wasser und durch die Zugabe von Alkohol können die Richtungen der Reaktionen beeinflusst werden. Die Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen sind dabei beim Dip-Coating-Prozess auch stark von der umgebenden Atmosphäre abhängig. So können, je nach Luftfeuchtigkeit und Temperatur der Atmosphäre, entweder die Hydrolyse oder die Kondensation begünstigt werden [25]. Darüber hinaus spielt der pH-Wert der Ausgangslösung eine entscheidende Rolle für den Prozess [34]. Man spricht von einer sauren Katalyse, wenn der pH-Wert unterhalb des pH-Wertes des isoelektrischen Punktes der der

Ausgangslösung liegt (SiO_2 bei $\text{pH} = 2$) und von einer basischen Katalyse, wenn der pH -Wert oberhalb liegt. Im ersten Fall kommt es zu einer hohen Hydrolyserate und langen Gelierungszeiten, im zweiten Fall sind diese Verhältnisse umgekehrt. Die Art der Katalyse und das Verhältnis von TEOS zu Wasser beeinflussen die Morphologie des Netzwerkes, insbesondere die Größe der Poren. Weitere Parameter, welche den Sol-Gel-Prozess beeinflussen, sind die Art des Precursors, die Alterungszeit (Zeit, in der die Gelierung abläuft), Temperatur bei der Alterung, Trocknungsdauer und Temperatur, bei der getrocknet wird.

Die Anwendungen solcher Sol-Gel-Schichten liegen im Bereich von kratzfesten Schichten, Antireflexschichten und optischen Sensoren [27, 36-38]. Außerdem ist die Schichtdicke bei einmaliger Beschichtung auf wenige hundert nm beschränkt.

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Beschichtungsverfahren untersucht. Durch Nasssprühen und Dip-Coating konnten auswertbare Schichten hergestellt werden. Da nur die dip-gecoateten Schichten reproduzierbar hergestellt werden konnten, wird auf dieses Verfahren detailliert eingegangen.

3.4. Dip-Coating

Beim Dip-Coating-Verfahren, wird ein Körper in ein flüssiges Beschichtungsmedium getaucht. Es wird in zahlreichen Industriezweigen angewandt, z.B. werden auf diese Weise Metallteile mit einer Glasurschicht oder die Griffe von Werkzeugen mit einer Gummierung versehen. „Dip-Coating“ als Begriff taucht vor allem im Zusammenhang mit dem Sol-Gel-Prozess auf. Hierbei dient das Verfahren zur Herstellung anorganischer Schichten auf planen oder zylinderförmigen Flächen [39].

Der theoretische Zusammenhang zwischen der Schichtdicke, den Eigenschaften der Suspensionen bzw. Lösungen und den Geräteparametern wurde erstmals von Landau und Levich 1942 beschrieben [30]. Diese Arbeiten beschreiben, welche Kräfte auf eine Flüssigkeit nach dem Tauchprozess wirken und wie diese sich auf die Schichtbildung auswirken. Aktuelle Arbeiten von Scriven [40], Brinker [23] und Kistler [24] gehen von den gleichen Gesetzmäßigkeiten aus. Allgemein gelten nach Landau und Levich die folgenden Zusammenhänge zwischen der Schichtdicke h , der Ziehgeschwindigkeit v_0 , der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{LV} , der Dichte der Flüssigkeit ρ , der Viskosität der Flüssigkeit η und der Gravitationskonstante g :

$$h = 0,94 \frac{(\eta v_0)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \cdot \gamma_{LV}^{1/6}} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Diese Zusammenhänge beziehen sich auf einen idealisierten kontinuierlichen Prozess, bei dem ein Band bei konstanter Geschwindigkeit aus dem Bad gezogen. Die Formel bezieht sich auf den Fall, dass sich auf dem Band eine konstante Schichtdicke einstellt. Das bedeutet, dass beim diskontinuierlichen Betrieb die Koeffizienten in der Formel auf das jeweilige System angepasst werden müssen. Außerdem setzen Landau und Levich ein rein newtonisches Verhalten der Lösung voraus. Der Wert der Schichtdicke bezieht sich auf die Schicht direkt nach dem Herausziehen aus der Lösung in Abhängigkeit von der Stelle auf dem Substrat [24]. Grund hierfür ist, dass die Lösung oder die Suspension bis zur vollständigen Trocknung kontinuierlich vom Substrat abläuft. In Abbildung 3.1 ist die Schichtbildung nach dem Herausziehen aus der Lösung schematisch dargestellt. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels verbleibt die trockene Schicht auf dem Substrat.

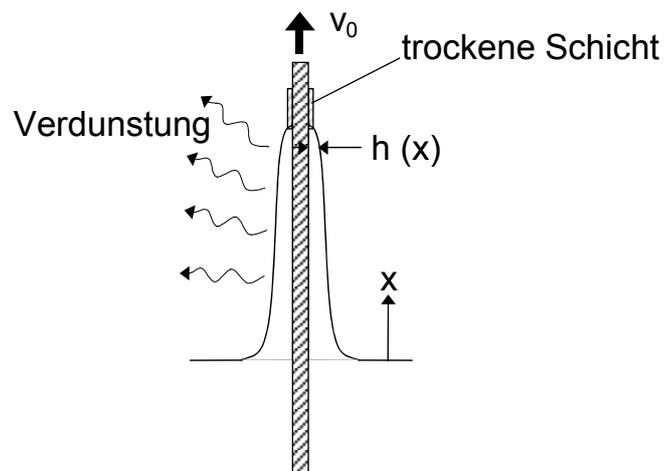


Abb. 3.1: Schema der Schichtbildung beim Dip-Coating

Der Vorteil des Dip-Coating-Verfahrens liegt im einfachen technischen Aufbau und darin, dass Substrate beliebiger Form und Größe beschichtet werden können. Voraussetzung ist lediglich, dass die Oberfläche gleichmäßig beim Tauchen benetzt werden kann. Weiterhin kann die Beschichtung in Luftatmosphäre und bei Raumtemperatur erfolgen, was im Vergleich zu PVD, CVD oder auch einigen thermischen Spritzverfahren ein Vorteil ist. Allerdings muss nach dem Trocknen der Schicht meist noch eine thermische Nachbehandlung erfolgen, die bei den vorher genannten Verfahren entfällt. Das Dip-Coating-Verfahren zur Auftragung von Sol-

Gel-Schichten wird heutzutage großtechnisch, z.B. zur Beschichtung von Glasscheiben, bei der Firma Schott durchgeführt. Das Verfahren läuft unter der Bezeichnung IROX. Dabei werden Glasscheiben bis zu einer Größe von 3 x 4 m mit einer Solar-Reflektionsschicht versehen [27].

Allerdings wird der Einsatz des klassischen, auf Lösemittel basierenden Sol-Gel-Verfahrens in der Industrie ab dem Jahr 2007 durch die Verschärfung der VOC-Richtlinie, die innerhalb der EU die Emission von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC, volatile organic compounds) begrenzt, erheblich erschwert (Richtlinie 1999/13 EG des Rates). Ab diesem Zeitpunkt müssen in vielen Bereichen der Beschichtungsindustrie bestehende oder neue Anlagen den VOC-Richtlinien genügen. Aus diesem Grund werden Beschichtungssysteme auf Wasserbasis, wie sie im Rahmen dieser Arbeit eingesetzt werden, in der Zukunft deutlich an Bedeutung gewinnen.

3.5. Trockenrissproblematik

Allerdings stellt die Trockenrissbildung nach wie vor den limitierenden Faktor für Schichtdicken im Bereich von 10 bis 50 μm dar. Die Oberflächenspannung des verwendeten Dispergiermediums ist dabei für die Rissbildung verantwortlich. Die Oberflächenspannung kann durch den Austausch des Dispergiermittels herabgesetzt werden, z.B. von 72,7 mN/m für Wasser zu 22,4 mN/m für Ethanol. Allerdings ergeben sich beim Einsatz von organischen Dispergiermitteln dieselben Probleme wie bei der Verwendung von Solen mit organischen Lösungsmitteln.

Eine andere Möglichkeit der Beeinflussung der Oberflächenspannung besteht darin, die zu trocknende Schicht in ein elektrisches Feld einzubringen. Aus den Untersuchungen im Bereich des Elektrosprühens ist bekannt, dass sich die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten mit Hilfe von E-Feldern beeinflussen lassen. Beim Elektrosprühen wird zwischen einer flüssigkeitsführenden Metallkapillare und einer Metallplatte als Gegenelektrode ein E-Feld aufgebaut [41-44]. Durch das E-Feld sinkt die Oberflächenspannung der an der Kapillaren austretenden Flüssigkeit. Es bildet sich bei entsprechend hoher elektrischer Spannung ein Taylorkonus aus, an dessen Spitze sich durch die elektrostatischen Abstoßungskräfte feinste Tröpfchen bilden [45, 46].

Daneben gibt es zahlreiche Arbeiten, die sich mit dem Trocknen von Materialien durch den Einsatz von E-Feldern befassen. Allerdings beruht hierbei der Effekt nicht auf der Herabsetzung der Oberflächenspannung. Stattdessen wird hierbei der Abtransport der verdampfenden Flüssigkeitströpfchen durch die Bildung einer Korona verstärkt. Das Problem der konventionellen Trocknung durch Anblasen mit Luft oder Erwärmung durch Wärmestrahler ist, dass eine dünne Gasschicht (inerte Grenzfläche) der umgebenden Atmosphäre über der zu trocknenden Oberfläche annähernd keinen Gasaustausch mit der Umgebung zeigt. Diese Grenzschicht behindert auch die Diffusion der Flüssigkeitsmoleküle aus dem Material heraus [47]. Durch die Erzeugung einer Korona wird die umgebende Luft ionisiert, wodurch ein Gasstrom in Richtung der Probenoberfläche erzeugt wird. Dieser Gasstrom wird auch als Korona-Wind oder Ionen-Wind bezeichnet [48-50]. Da sich die Probe innerhalb des E-Feldes befindet, wird ein verbesserter Gasaustausch auch unmittelbar über der Probenoberfläche erreicht. Das bedeutet, dass die inerte Grenzfläche durch die Korona aufgelöst wird [47]. Es konnte gezeigt werden, dass durch den Korona-Wind die Trocknungsrate von angefeuchteten Glaskügelchen gegenüber konventioneller Trocknung gesteigert werden kann. Der Effekt hängt dabei direkt mit der angelegten Spannung, der Polarität der spannungsführenden Elektrode und dem Abstand der Elektrode zur Probenoberfläche ab [49]. In der Lebensmittelindustrie wird die feldunterstützte Trocknung bereits zur Trocknung von Gemüse eingesetzt [51, 52]. Dabei steht in der Lebensmittelindustrie vor allem eine schnelle, kostengünstige Trocknung im Vordergrund.

Die feldunterstützte Trocknung zeigt, dass eine kontrollierte Trocknung mit Hilfe eines E-Feldes möglich ist. Allerdings sind in den bisherigen Arbeiten nicht die Zusammenhänge zwischen der Änderung der Oberflächenspannung, beim Anlegen eines E-Feldes und dem Korona-Wind diskutiert worden. Da die Korona durch die Elektrodenkonfiguration und die angelegte Spannung sehr genau eingestellt werden kann, bietet sich aber die Möglichkeit die Trocknung durch den Korona-Wind und die Reduzierung der Oberflächenspannung direkt zu steuern. Vor allem im Bereich der Schichten könnte dies von Vorteil sein, da die Eigenschaften der Schicht sich je nach Trocknungsgrad ändern. Gerade im Anfangsstadium der Trocknung, wenn die Trocknungsrate hoch ist, ist eine genaue Kontrolle notwendig. Mit Hilfe eines E-Feldes könnten die Trocknungsbedingungen insitu darauf angepasst werden. Bei der konventionellen Trocknung, z. B. bei Sol-Gel-Schichten ist es schwierig die

umgebende Atmosphäre insitu auf den jeweiligen Trocknungsgrad der Schichten einzustellen.

3.6. Elektroschmelzsprühen

Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Erzeugung von Partikeln bzw. Schichten. Die Parameter, welche die Größe und Verteilung der Tropfen und der Partikel beeinflussen, werden untersucht. Darüber hinaus steht die messtechnische Erfassung der Tröpfchengröße bzw. -verteilung im Vordergrund. Zum Thema Elektrosprühen von nichtmetallischen Schmelzen sind in der Literatur keine Zitate vorhanden. Die einzige Arbeit, welche die Sprühbarkeit von Glasschmelzen durch elektrische Felder zeigt, wurde von Sonja Rosenbaum am Lehrstuhl für Pulvertechnologie von Glas und Keramik (Universität des Saarlandes) im Rahmen einer Promotion durchgeführt [41].

Zum Thema Elektrosprühen von Metallschmelzen gibt es zahlreiche Untersuchungen. Die Partikelgrößen liegen im Bereich von wenigen nm und sogar darunter [53-57]. Aufgrund der unterschiedlichen Mechanismen beim Ladungstransport bei elektrisch leitenden Flüssigkeiten (Hendricks Modell) im Vergleich zu Flüssigkeiten mit geringer elektrischer Leitfähigkeit (Smithmodell) kann die Tropfenbildung in beiden Systemen nicht direkt miteinander verglichen werden [45, 46]. Darüber hinaus ist der experimentelle Aufbau beim Versprühen von Metallschmelzen aufgrund der hohen Temperaturen aufwendig. Es muss im Vakuum gearbeitet werden, um die Oxidation der Tiegelmateriale zu verhindern und die Durchschlagsspannung zu erhöhen. Beim Arbeiten an Luft käme es durch die thermische Strahlung zur Ionisierung und somit zu einer Herabsetzung der Durchschlagsspannung. Durch das lokale Aufschmelzen von dünnen Metallstäben oder -drähten mit Hilfe eines Lasers könnte die thermische Strahlung auf ein Minimum reduziert werden. Dadurch wird erwartet, dass es möglich ist Metalle, wie z.B. Kupfer, in Luftatmosphäre elektroszusprühen. Auf diese Weise könnte das Elektroschmelzsprühen durch einen Laser, das aus der Literatur bisher nicht bekannt ist, untersucht werden. Diese Untersuchungen wären unerlässlich bei der Verwendung weiterer Materialien wie z.B. Gläser oder Keramiken zum Elektroschmelzsprühen.

Die Untersuchungen zum Elektrosprühen von Modellflüssigkeiten wie z.B. organischen Lösemittel und Alkoholen zeigen, welche Flüssigkeits- und Versuchsparameter Einfluss auf den Sprühvorgang haben. Diese Parameter wie die Leitfähigkeit, die Viskosität und die Oberflächenspannung spielen beim Versprühen von Schmelzen ebenfalls eine wichtige Rolle.

Auf der Grundlage dieser Untersuchungen wurden die Sprühbarkeit von Suspensionen und Kolloiden und die Herstellung von Schichten untersucht. Allerdings basieren diese Untersuchungen vor allem darauf, dass eine auf organischen Lösemitteln basierende Precursorlösung mittels Elektrosprühen auf ein Substrat aufgebracht wird. Durch die Erhitzung der Substrate während des Sprühprozesses auf einige hundert °C kommt es zu einer Pyrolyse der Partikel bzw. Schichten. Dieser Prozess wird deshalb auch als electrostatic spray pyrolysis bezeichnet (ESP) [58]. Der Vorteil dieser Schichtherstellung gegenüber anderen Verfahren, wie Sol-Gel, CVD oder RF-Sputtering, besteht im einfachen experimentellen Aufbau, der Vielfalt an einsetzbaren Precursoren, der exakten Kontrolle der Stöchiometrie und der Möglichkeit unter Normalatmosphäre zu arbeiten [59]. Es können sowohl metallische als auch keramische Schichten auf verschiedenen Substratmaterialien abgeschieden werden. So konnten sowohl poröse, als auch dichte Zirkonoxidschichten, z.B. für Brennstoffzellenanwendungen, auf Edelstahlsubstraten aufgebracht werden. Die Schichtdicken der dichten Schichten liegen dabei im Bereich von 0,5 µm [59]. Durch die Variation der Parameter wie Abscheidedauer, elektrische Feldstärke oder Konzentration der Precursorlösung kann die Morphologie der Schichten in einem weiten Bereich variiert werden. Ein Beispiel hierfür sind LiCoO₂-Schichten, die in unterschiedlichen Modifikationen, z.B. als dichte Schichten oder als dichte Schichten mit eingelagerten größeren LiCoO₂-Partikeln, hergestellt werden können [58]. Untersuchungen an elektrosprühten Hydroxyapatit-Schichten zeigen, dass durch das potentialunterstützte Sprühen Partikelgrößen bis in den Submikrometerbereich, in diesem Fall < 0,5 µm, erzeugt werden können. Dabei können die Partikel aus nanoskaligen Primärpartikeln bestehen [60]. Die Schichtherstellung aus Suspensionen wurde z.B. anhand von Zirkonoxid- und Siliziumcarbidschichten gezeigt. Die Schichtdicken liegen im Bereich von einigen µm [61]. Die Herstellung von Schichten aus einer nichtmetallischen Schmelze durch Elektrosprühen ist, laut der Literatur, bisher noch nicht untersucht worden.

Zur genauen Charakterisierung der Schichtbildung ist die Bestimmung der Tröpfchengröße und -verteilung während des Sprühvorganges unerlässlich. Zahlreiche Untersuchungen beschäftigen sich deshalb mit dieser Fragestellung. Die Untersuchungen erfolgen dabei ausschließlich im cone-jet-Modus, da der Sprühvorgang nur in diesem Modus stabil ist. Darüber hinaus kommt es in diesem Modus zu einer monodispersen Verteilung der Tröpfchen [62]. Die Bestimmung der Teilchengröße und -verteilung erfolgt dabei durch die Phasen-Doppler-Anemometrie (PDA) [62, 63] oder durch eine aerodynamische Partikelgrößenbestimmung (API) [64, 65]. Bei dem erst genannten Verfahren wird die Laserstreuung an sphärischen Partikeln ausgenutzt [66]. Beim zweiten Verfahren erfolgt die Partikelgrößenbestimmung durch eine Flugzeitbestimmung der Partikel in einem Gasstrom, wobei die aerodynamischen Eigenschaften der Partikel unabhängig vom Material sind, aus dem sie bestehen. Das bedeutet, dass im Gegensatz zur PDA die Kenntnis der optischen oder anderer physikalischer Eigenschaften der Sprühflüssigkeiten nicht erforderlich sind. Allerdings zeigt sich beim Vergleich der API-Messmethode mit TEM-Aufnahmen eingefrorener Partikel, dass bei Partikelgrößen im Bereich $< 1 \mu\text{m}$ mit der API-Methode die Partikelgröße nicht mehr exakt bestimmt werden kann [65]. Grundlagenuntersuchungen an Heptan-Lösungen mit der PDA zeigen, dass die Teilchengröße im Wesentlichen von der elektrischen Leitfähigkeit der Sprühflüssigkeit beeinflusst wird. Ein Ansteigen der Leitfähigkeit führt zu einer Abnahme der Förderrate, wodurch die Tröpfchengröße ebenfalls sinkt [62]. Diese Abhängigkeiten wurden ebenfalls von Chen et al. für Saccharoselösungen beschrieben [67]. Ein weiterer Einflussfaktor ist die Viskosität der Flüssigkeit [68]. Mit zunehmender Viskosität nimmt die Größe der Tröpfchen zu. Ein anderer Effekt ist, dass durch die Erhöhung der Viskosität, z. B. bei Mischungen aus Wasser und Glycerol, die Stabilität des Kegel-Strahl-Modus („cone-jet mode“) gesteigert werden kann. Außerdem konnte gezeigt werden, dass sich der Strahldurchmesser durch die Steigerung der Viskosität verringert [69]. Allerdings nehmen dabei die Durchmesser der Tropfen zu [69]. Die Tropfengröße ist dabei bei Flüssigkeiten mit Viskositäten im Bereich von $100 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und darüber direkt proportional zur Viskosität [63].

Die oben genannten Einflussfaktoren Viskosität und Leitfähigkeit lassen vermuten, dass beim Elektrosprühen von nichtmetallischen Schmelzen, die im allgemeinen hohe Viskositäten und geringe Leitfähigkeiten besitzen, die Teilchen größer sind als

beim Versprühen von Suspensionen. Allerdings kann durch die Steigerung des E-Feldes die Größe der Tröpfchen bzw. Teilchen minimiert werden. Das bedeutet, dass bei Schmelzen durch Steigerung der angelegten Hochspannung die negativen Effekte der hohen Viskosität und der geringen Leitfähigkeit zumindest teilweise kompensiert werden könnten. Da es bisher keine Untersuchungen in der Literatur hinsichtlich des Elektroprühens von nichtmetallischen Schmelzen und den Einfluss der oben genannten Faktoren gibt, sind auch keine Erfahrungswerte vorhanden, die als Grundlage solcher Untersuchungen dienen könnten.

Darüber hinaus ist bei den Untersuchungen an Lösungen und Suspensionen zu beachten, dass die tatsächliche Partikelgröße, wie sie nach dem Verdunsten des Lösemittels vorliegt, nicht gemessen wird. Desweiteren zeigen Untersuchungen an hochviskosen NaI-dotierten Glycerollösungen, dass die Ergebnisse von Untersuchungen an niedrigviskosen Flüssigkeiten nicht ohne weiteres auf hochviskose Systeme übertragen werden können. So sind die Tröpfchen 2- bis 6-mal so groß, wie dies von Berechnungen, die für niedrigviskose Flüssigkeiten aufgestellt wurden, vorhergesagt wird [65].

Als Schlussfolgerung der PDA- und API-Messmethode kann gesagt werden, dass diese Methoden mit einem hohen messtechnischen Aufwand verbunden sind. Wobei eine Aussage über die Tröpfchengröße und- verteilung nur begrenzt und auch nur für Modellflüssigkeiten möglich ist. Außerdem ist eine Aussage über die Partikelgröße und -verteilung nach der Abscheidung auf dem Substrat nicht mehr möglich. Diese Lücke in der Charakterisierung könnte durch das Versprühen von Schmelzen und der Charakterisierung der erstarrten Partikel auf der Substratelektrode geschlossen werden. Die Parameter beim Sprühen der Schmelze müssten dabei so eingestellt werden, dass die Partikel vor dem Auftreffen auf das Substrat erstarrt sind, um ein Verschmelzen der Partikel auf dem Substrat und eine Beeinflussung der Partikelform durch das Auftreffen auf das Substrat zu verhindern.

Probleme beim Versprühen von Schmelzen ergeben sich aus den zum Teil hohen Schmelztemperaturen, z.B. bei metalloxidischen Schmelzen, und aus der mangelnden elektrischen Leitfähigkeit, wenn mit nichtmetallischen Schmelzen gearbeitet wird. Deshalb muss beim Elektroprühen von hochschmelzenden, dielektrischen Materialien der Elektrodenaufbau optimiert werden. Aus der Literatur ist bekannt, dass das Elektroprühen mit Hilfe einer Ringelektrode, durch die eine dielektrische Glaskapillar für die Zufuhr der Sprühflüssigkeit geführt wird, möglich ist

[43]. Dadurch wird erwartet, dass z.B. ein Keramik- oder Glasstab, der durch eine Ringelektrode geführt und von einem Laser aufgeschmolzen wird, elektrogelöst werden kann. Da aber in der Literatur die Verwendung von nichtmetallischen Schmelzen im Elektrosprühprozess bisher noch nicht diskutiert wurde, wurden diesbezüglich noch keine Grundlagenuntersuchungen durchgeführt.

4. Experimentelle Vorgehensweise und Ergebnisse

4.1. Ausgangspulver und –suspensionen

Als Ausgangspulver für die Suspensionen wurden pyrogene Oxide der Firma Degussa verwendet. Dies waren schwerpunktmäßig das Aerosil® OX50 mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 40 nm (BET-Oberfläche ca. 50 m²) und Aeroxid® AluC mit einer mittleren Partikelgröße von ca. 13 nm (BET-Oberfläche: ca. 100 m²).

Darüber hinaus kamen weitere Pulver zum Einsatz:

- Aerosil® 200 (wird im folgenden als „A 200“ bezeichnet), Fa. DEGUSSA;
- VP OX10, Fa. DEGUSSA;
- Aerosil® OX50, Fa. DEGUSSA;
- VP SG 50 (niedrig verdickendes pyrogenes SiO₂) , Fa. DEGUSSA;
- SE15 (SiO₂-Pulver, mittlerer Teilchendurchmesser 15 µm), Fa. Tokuyama;
- ZrO₂-Pulver (mittlerer Teilchendurchmesser 500 nm), Fa. SEPR;

Mit diesen Pulvern wurden monomodale und bimodale Suspensionen verschiedener Füllgrade und pH-Werte hergestellt. Dadurch sollte der Einfluss verschiedener Pulverzusammensetzungen auf die Schichtbildung vor allem in Hinsicht auf Schichtdicke, Oberflächenrauigkeit und Rissbildung untersucht werden.

Außerdem wurden von der Firma Degussa bereits dispergierte, stabilisierte Suspensionen zur Verfügung gestellt, die auf ihre Schichtbildungseigenschaften untersucht wurden:

1.) Monomodale Suspensionen:

- „VP Disp. W 1210“ (OX50-Suspension mit 10 Gew.-% Füllgrad, wässrig)
- „VP Disp. W 1220“ (OX50-Suspension mit 20 Gew.-% Füllgrad, wässrig)
- „VP Disp. W 1230s“ (OX50-Suspension mit 30 Gew.-% Füllgrad, wässrig)
- "VP Disp. W 1450“ (Dispersion basierend auf hydrophiler pyrogener Kieselsäure, Füllgrad ca. 50 Gew.-%)

„Wässrig“ bedeutet hierbei, dass laut Angaben von Degussa ausschließlich Wasser als Dispersionsmittel verwendet wurde.

Die Suspension „VP Disp. W 1230s“ lag dabei als größeres Gebinde von ca. 100 l vor, um auch als Basis für Suspensionen geringerer Füllgrade dienen zu können. Dazu wurde die Suspension entsprechend verdünnt.

2.) Bimodale Suspensionen:

G0B-U15, G0B-U60, G1B-U15, G1B-U60, G3B-U15, G5B-U15, G6B-U15

Die genauen Zusammensetzungen der bimodalen Suspensionen können der Tabelle 4.1 entnommen werden.

Tabelle 4.1: Zusammensetzung und Parameter der bimodalen „DEGUSSA“-Suspensionen

Bezeichnung	Pulver 1	Pulver 2	Mischungsverhältnis	Dauer der Dispergierung	pH-Wert
G0B-U15	A130	VP OX30	50 : 50	15 min	4,3
G0B-U60	A130	VP OX30	50 : 50	60 min	4,6
G1B-U15	A130	VP OX10	50 : 50	15 min	4,5
G1B-U60	A130	VP OX10	50 : 50	60 min	4,5
G3B-U15	A130	VP SG50	50 : 50	15 min	3,9
G5B-U15	VP SG50	VP OX10	50 : 50	15 min	4,3
G6B-U15	OX50	VP OX10	50 : 50	15 min	4,2

4.2. Additive

Es hat sich während den Untersuchungen gezeigt, dass neben den pyrogenen Oxiden verschiedene Additive zu den Suspensionen zugegeben werden müssen, um rissfreie Schichten möglichst hoher Dicke zu bekommen. Ein wesentlicher Parameter ist dabei der pH-Wert, der maßgeblich die Viskosität der Suspensionen beeinflusst. Zu dessen Einstellung wurde entweder TMAH (Tetramethylammoniumhydroxid) oder Salzsäure (HCl) verwendet.

Durch die Zugabe von wasserlöslichen organischen Bindern konnte die Schichtdicke in erheblichem Maße gesteigert werden. Als wasserlösliche Binder wurden

Polyvinylalkohol und Methylcellulose verschiedener Molekülkettenlängen untersucht. Da es bei der Zugabe dieser Binder zur Schaumbildung in der Suspension kommt, musste zusätzlich ein Entschäumungsmittel zugegeben werden. Die Schaumbildung bzw. die Anwesenheit von Blasen innerhalb der Schicht muss in jedem Fall verhindert werden. Weitere Maßnahmen hierzu werden bei der Herstellung der Suspensionen erläutert.

4.2.1. Bindersysteme

Da die Binder als Pulver vorliegen, müssen sie vor dem Einbringen in die Suspensionen mit bidestilliertem Wasser in Lösung gebracht werden. Die Löslichkeit der Binder richtet sich dabei nach der Molekülkettenlänge.

4.2.1.1. Methylcellulose (MC)

Es wurden zwei unterschiedliche Arten der Methylcellulose, im Folgenden auch mit MC bezeichnet, verwendet. Der Unterschied bestand in der Molekülkettenlänge. Zum einen wurde eine „kurze“ Kettenlänge, d.h. mit einem mittleren Molekulgewicht M_n von 14000 verwendet. Diese MC mit der Produktnummer M 7140 wurde als Pulver von der Firma Sigma-Aldrich bezogen. Die andere MC mit einem Molekulgewicht M_n von ca. 86000 wurde ebenfalls als Pulver von Sigma-Aldrich bezogen (Produktnummer 27,441-0). Von beiden Pulversorten wurde eine Lösung, durch Mischen der Pulver mit bidestilliertem Wasser, mit 1 Gew.-% Binderanteil hergestellt. Darüber hinaus wurde von der kurzkettigen MC eine Lösung mit 10 Gew.-% hergestellt. Es wurden Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen an MC hergestellt, weil durch die Zugabe der Binderlösung die Suspensionen durch deren Wasseranteil verdünnt werden.

Da die verwendete kurzkettige Methylcellulose normalerweise nicht in einer Konzentration von 10 Gew.-% in bidestilliertem Wasser gelöst werden kann, wurde diese Lösung nach einer speziellen Produktvorgabe hergestellt. Zuerst wurde ein Drittel der benötigten Wassermenge auf über 80 °C erwärmt und darin die entsprechende MC-Pulvermenge eingerührt. Da das Pulver heißgelierend ist, bildet sich eine pastöse Masse. Danach wird das restliche Wasser kalt (ca. 4 °C)

zugegeben, um die Temperatur unter die Geliertemperatur abzusenken. Dabei geht das Pulver vollständig in Lösung.

Die nachfolgenden Untersuchungen zeigen, dass sich vor allem die kurzkettige Methylcellulose bei den gewählten Beschichtungssystemen zur Bildung von homogenen, rissfreien Schichten eignet.

Mit der langkettigen MC-Variante konnten nach der beschriebenen Methode keine Lösungen mit Bindergehalten oberhalb 1 Gew.-% hergestellt werden.

4.2.1.2. Polyvinylalkohol (PVA)

Der Binder wurde in zwei unterschiedlichen Modifikationen eingesetzt, die sich in ihrem Molekulgewicht voneinander unterscheiden. Zum einen eine „kurzkettige“ Variante mit einem Molekulgewicht M_w von 9000 – 10000, die als Pulver von der Firma Sigma-Aldrich bezogen wurde (Produktnummer: 360627). Mit diesem Pulver konnte durch Einrühren in bidestilliertes Wasser eine Lösung mit einem Binderanteil von 10 Gew.-% hergestellt werden. Andererseits eine „langkettige“ Variante von der Firma Fluka mit einem Molekulgewicht M_w von ca. 205 000 (Produktbezeichnung: „Fluka 100 000“, Produktnummer: 81386). Mit diesem Pulver konnte eine Lösung mit maximal 5 Gew.-% Binderanteil hergestellt werden.

4.2.1.3 Ausheizcharakteristik der Binder

Da die Schichten gesintert werden sollen, ist es notwendig zu untersuchen, ob die zugegebenen Binder bei der Sinterung rückstandslos ausgebrannt werden können. Es wurde die Ausheizcharakteristik von kurzkettiger Methylcellulose untersucht. Dazu wurden Differentialthermoanalysen (DTA) und thermogravimetrische Messungen (TG) in oxidierender Atmosphäre (synthetische Luft) und Inertgasatmosphäre (N_2) durchgeführt. Es wurde ein Gerät „Simultan-Thermo-Analyse STA 490 C“ der Firma Netzsch verwendet. Die Aufheizrate während der Messung betrug 10 K/min und der Gasfluss in der Probenkammer $75 \text{ cm}^3/\text{min}$. In Abbildung 4.1 sind die DTA- und TG-Kurven im Verlauf des Ausheizprozesses dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich unter N_2 -Atmosphäre bei 600 °C ca. 85 % der Masse der Methylcellulose zersetzt haben (TG-Kurve). Der endotherme Peak zwischen 300 und 400 °C weist auf einen

möglichen Zersetzungsprozess hin (DTA-Kurve). Unter oxidierender Atmosphäre haben sich bei 600 °C mehr als 95 % der ursprünglichen Masse zersetzt. Die DTA-Kurve zeigt zwischen 300 und 400 °C ebenfalls einen Peak, der ausgeprägter ist als unter Inertgasatmosphäre. Außerdem ist ein weiterer endothermer Peak zwischen 500 und 600 °C zu erkennen, der auf einen weiteren Zersetzungsprozess hinweist.

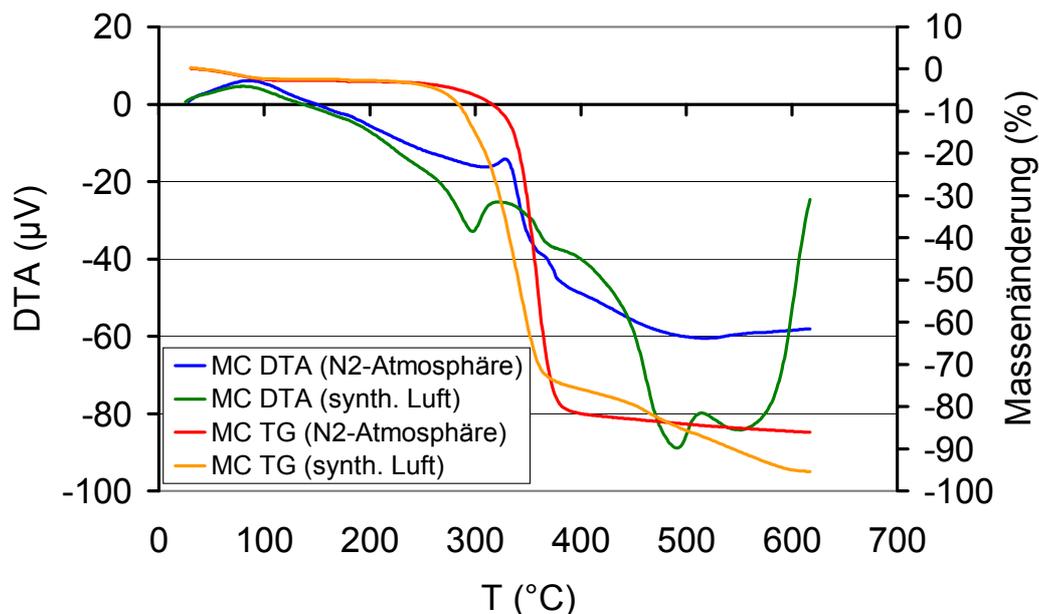


Abb. 4.1: DTA-/TG-Messungen an Methylcellulose (M_n 14000) in oxidierender (synthetische Luft) und Inertgas-Atmosphäre (N_2)

4.2.2. Entschäumer

Ein Effekt beim Einsatz von Bindern ist, dass diese nicht ausschließlich mit der Partikeloberfläche reagieren, sondern mit jeder Art von Grenzfläche wechselwirken. Dadurch wird auch die Grenzfläche Lösungsmittel Gas vom Binder stabilisiert. Dadurch kommt es zu einem Aufschäumen der Suspension beim Einrühren von Binder, weil die eingerührten Luftblasen nicht mehr an die Oberfläche steigen und dort zerplatzen können. Diese Blasen stören aber den homogenen Schichtaufbau. Um die Blasenbildung zu unterdrücken, wurde der Suspension ein Entschäumungsmittel in Form einer Emulsion zugegeben.

Es wurden zwei unterschiedliche Entschäumer der Firma Zschimmer & Schwarz verwendet. Ein Alkylpolyalkylenglykoether mit der Produktbezeichnung

CONTRASPUM K 1012 und eine Verbindung aus Kohlenwasserstoffen und Fettsäurederivaten mit der Produktbezeichnung CONTRASPUM KWE. Es zeigte sich, dass CONTRASPUM K 1012 ungeeignet ist, weil es bei der Zugabe der Binderlösungen zu den Suspensionen zusammen mit diesem Entschäumungsmittel zu einem unverhältnismäßigen Anstieg der Viskosität der Suspension kam, wodurch eine Beschichtung nicht mehr möglich war.

Um auszuschließen, dass der beschriebene Viskositätsanstieg ausschließlich durch den Binder verursacht wird, wurde einer wässrigen OX50-Suspension direkt das Entschäumungsmittel zugegeben. Dabei kam es wiederum zu dem beschriebenen Anstieg der Viskosität. Aus diesem Grund wurde ausschließlich CONTRASPUM KWE als Entschäumungsmittel eingesetzt.

Die verwendeten Mengen an CONTRASPUM KWE richteten sich dabei nach der Bindermenge, da der Grad der Schaumbildung damit zusammenhängt. Um die notwendige Menge an Entschäumer zu bestimmen, wurde die Binderlösung mit einem Magnetrührer gerührt, bis es zu einer Schaumbildung kam. Anschließend wurde mit einer Pipette so viel an Entschäumer zugegeben, dass keine Schaumbildung mehr erkennbar war. Durch wiegen der Binderlösung mit und ohne Entschäumerzugabe konnte die genaue Entschäumermenge ermittelt werden.

4.3. Suspensionsherstellung

Die Herstellung der Suspensionen erfolgte durch Einrühren der Nanopulver in bidestilliertes Wasser und anschließendem Dispergieren. Das Einrühren erfolgte entweder mit einem IKA-Rührer IKA-RW20 der Firma Janke und Kunkel mit Kreuzrührereinsatz oder mit einem Dispermat „N1-SIP“ der Firma VMA-Getzmann GmbH mit gezacktem Scheibeneinsatz. Zum Einrühren der Pulver wird die Umdrehungszahl des Dispermates auf maximal 10 % der Leistung eingestellt (ca. 2000 U/min). Anschließend wird die Suspension bei ca. 25 % Leistung (ca. 5000 U/min) 10 min lang dispergiert. Wenn der pH-Wert der Suspension durch Zugabe von HCl oder TMAH verändert werden soll, wird die entsprechende Menge der Elektrolytlösungen zugegeben und anschließend dispergiert. Werden die Suspensionen durch Zugabe von Bindern modifiziert, werden diese als Lösung vor dem eigentlichen Dispergieren zusammen mit dem Entschäumungsmittel zugegeben. Wird die Suspension VP Disp. W 1230s (30 Gew.-% Füllgrad) von

Degussa verwendet, wird diese genauso dispergiert wie die selbst hergestellten Suspensionen. Der Füllgrad dieser Suspension wird bei Bedarf durch die Zugabe von bidestilliertem Wasser vor dem Dispergieren reduziert.

Um die Luftblasen nach der Dispergierung aus der Suspension zu entfernen, wurde die Suspension in einem Vakuumschrank ca. 15 min lang bei einem Unterdruck von ca. 100 mbar entgast. Vereinzelt kam es bei den fertigen Suspensionen zum Aufschwimmen von Partikeln an der Oberfläche. Bei diesen Partikeln handelte es sich um getrocknete Bestandteile der Suspension, die vom Rand des Becherglases während der Vakuumentgasung in die Suspension fallen. Um zu vermeiden, dass diese Partikel in die Schichten gelangen, wurde die Suspension durch ein 15 µm-Sieb gegossen.

Da die rheologischen Eigenschaften der Suspensionen einen entscheidenden Einfluss auf die Schichtbildung haben, wurden diese mit einem Viskosimeter „Rheostress 1“ der Firma Haake mit einem Zylindermesssystem Z34 DIN bestimmt. Es wurden die Viskositäten monomodaler und bimodaler Suspensionen in Abhängigkeit vom Füllgrad in der Suspension, vom pH-Wert und vom Bindergehalt bestimmt. Im Folgenden werden die Viskositäten der Suspensionen dargestellt, mit denen sich homogene rissfreie Schichten herstellen lassen. Weitere Suspensionen mit denen sich keine Schichten herstellen ließen, werden der Vollständigkeit halber in Tabelle 4.2 aufgeführt.

Die bimodalen Pulver aus Tabelle 4.2 wurden eingesetzt, um die Rissbildung, die bei reinen OX50-Schichten ohne zusätzliche Binder ab einer bestimmten Dicke auftritt, zu minimieren. Allerdings konnte kein signifikanter Einfluss auf die Rissbildung festgestellt werden. Darüber hinaus wurde versucht durch Erhöhung des Füllgrades die Schichtdicke zu erhöhen. Deshalb wurde die Suspension VP Disp. W 1450 (50 Gew.-% Füllgrad) zur Herstellung von Schichten eingesetzt. Allerdings war die Viskosität dieser Suspension zu hoch um homogene Schichten zu bilden.

Die Schichten, die aus den bimodalen DEGUSSA-Suspensionen hergestellt wurden (siehe Tabelle 4.1), waren ungeeignet für das Dip-Coating-Verfahren. Bis auf die Schichten aus den Suspensionen G5B-U15 und G6B-U15 hatten sie nach dem Trocknen keine Haftung auf den Substraten und es kam zum Abblättern der Schichten. Der Suspension G6B-U15 wurde Binder als Additiv zugegeben, um die Schichtbildungseigenschaften zu verbessern. Allerdings waren die Schichten trotz Binderzugabe rissig. Die pH-Werte dieser Suspensionen wurden auf einen Wert von

ca. 10 eingestellt, weil in diesem Bereich die Viskosität der 30 Gew.-%-igen Suspensionen für das Dip-Coating-Verfahren ausreichend gering ist.

Tabelle 4.2: Suspensionen, die zu keinen positiven Beschichtungsergebnissen beim Dip-Coating führten

Pulver/ Suspension	Mischungsverhältnis (bei bimodalen Pulvermischungen)	pH	Additive	maximale, rissfreie Schichtdicke (µm)	Bemerkungen
VP OX10:A200 (Füllgrad: 20 Gew.-%)	90:10	5		3,6 (10 mm/s*)	Schichten unregelmäßig, zahlreiche Rest- agglomerate durch OX10
	95:5	5		1,7 (10 mm/s*)	
	99:1	5		1,2 (10 mm/s*)	
OX50:A200 (Füllgrad: 20 Gew.-%)	90:10	4,7		-komplett rissig-	keine Vorteile gegenüber reinen OX50-Schichten
	95:5	4,7		4,2	
	99:1	4,7		5,4	
OX50:A200 (Füllgrad: 20 Gew.-%)	90:10	12	TMAH	4,4	keine Vorteile gegenüber reinen OX50-Schichten
	95:5	12	TMAH	4,7	
	99:1	11,5	TMAH	5,3	
VP Disp. W 1450 (Füllgrad: ca. 50 Gew.-%)		11,3	TMAH MC**	nicht messbar	keine gleichmäßige Beschichtung

*: Dip-Coating-Geschwindigkeit

** : MC (Methylcellulose-Binder, kurzkettig)

In Abbildung 4.2 ist die Abhängigkeit der Viskosität vom Füllgrad und dem pH-Wert von OX50-Suspensionen dargestellt. Die Messungen wurden bei einer Scherrate von ca. 19 s^{-1} durchgeführt. Im pH-Bereich von ca. 5 bis 8 ist das für OX50 typische Viskositätsmaximum zu erkennen. Außerdem zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Viskosität vom Füllgrad.

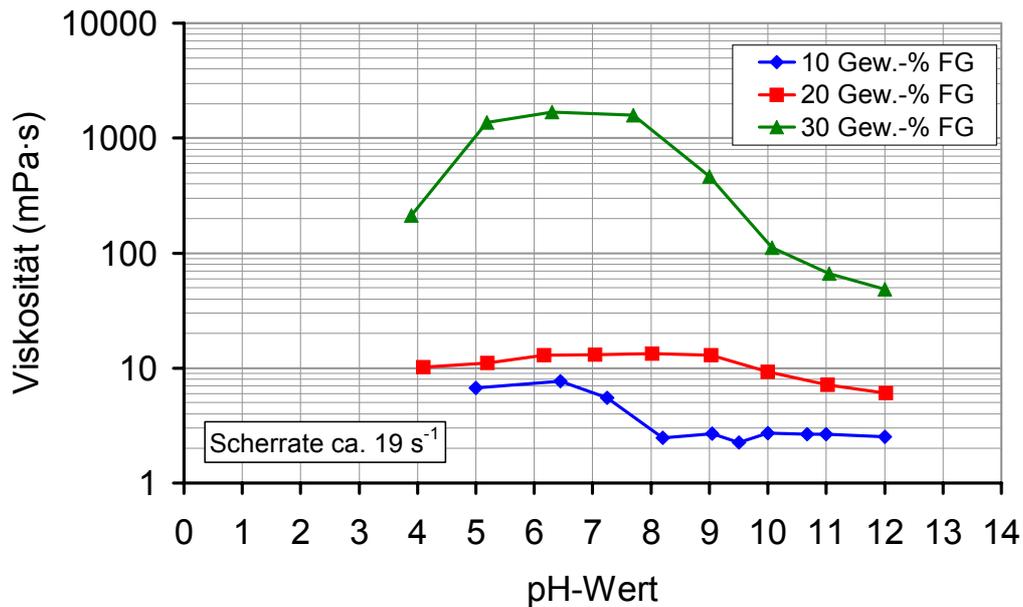


Abb. 4.2: Viskositäten von OX50-Suspensionen verschiedener Füllgrade in Abhängigkeit vom pH-Wert

Die Suspension VP Disp. W1230s weist eine niedrigere Viskosität auf als selbst hergestellte Suspensionen. In Abbildung 4.3 sind die deutlich geringeren Viskositätswerte in Abhängigkeit von der Scherrate erkennbar. Das Diagramm zeigt außerdem die Lagerstabilität der DEGUSSA-Suspension, die dadurch gemessen wurde, dass die Viskosität im Abstand von 17 Tagen nochmals gemessen wurde. Die Viskositätswerte bei Scherraten von 19 bzw. 45 s⁻¹ nehmen dabei aufgrund von Agglomeration um ca. 30 % zu.

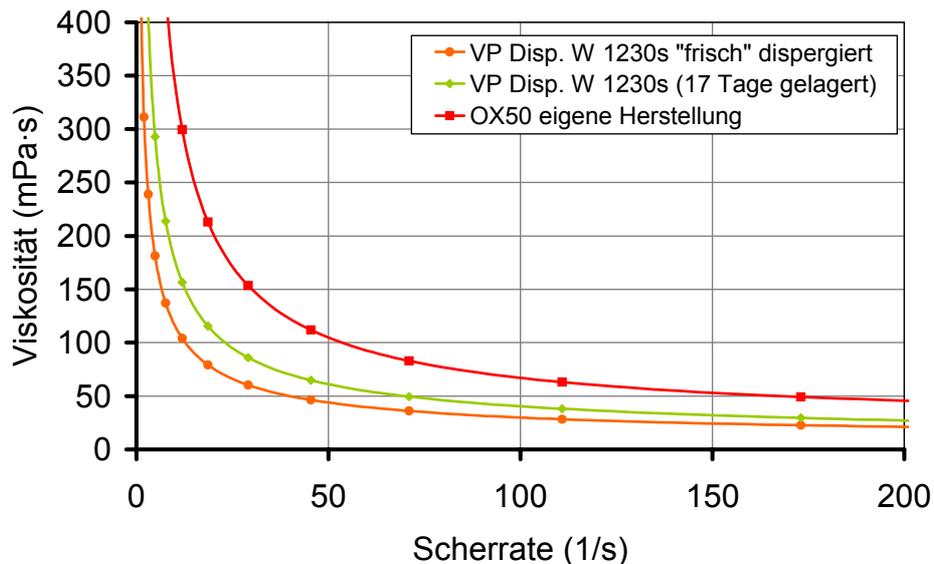


Abb. 4.3: Viskositäten gemessen in Abhängigkeit von der Scherrate einer selbst hergestellten OX50-Suspension und der OX50-Suspension VP Disp. W1230s von DEGUSSA (beide 30 Gew.-% Füllgrad)

Um die Dicken der Schichten, hergestellt aus OX50-Suspensionen, zu steigern, wurden den Suspensionen wasserlösliche Binder zugegeben. Bei diesen Bindern handelte es sich um Polyvinylalkohol und Methylcellulose. Die Binder wurden jeweils mit unterschiedlichen Molekülkettenlängen den Suspensionen zugegeben.

Die besten Ergebnisse hinsichtlich der Steigerung der Schichtdicke bei gleichzeitiger Rissfreiheit der Schicht konnten mit Hilfe der kurzkettigen Methylcellulose erzielt werden. Da mit Polyvinylalkohol unterschiedlicher Konzentrationen in den Suspensionen keine rissfreien Schichten hergestellt werden konnten, wird auf eine nähere Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Bei der Bestimmung der Viskositätswerte ist vor allem zu beachten, welcher Scherratenbereich mit demjenigen zu vergleichen ist, wie er beim Dip-Coating auftritt. Wobei vor allem der Scherratenbereich bis 30 s^{-1} wichtig ist, weil in diesem Bereich die Scherraten derjenigen Scherung entsprechen, die die Suspension beim Dip-Coating an der Substratoberfläche erfährt. In den folgenden Viskositätsdiagrammen wird der Viskositätsbereich angegeben, der für das Dip-Coating relevant ist.

In Abbildung 4.4 ist die Viskosität gegenüber der Scherrate für OX50-Suspensionen mit verschiedenen Gehalten an Methylcellulose-Binder MC (0,5 bis 5 Gew.-%) bezogen auf den Feststoffgehalt aufgetragen. Die Angabe „Mn 14000“ bezieht sich dabei auf die Molekülkettenlänge des Binders (kurzkettige MC). Es ist erkennbar,

dass mit Zunahme der Bindermenge die Viskosität stetig zunimmt. Die Füllgrade der Suspensionen betragen 20 Gew.-% und wurden durch Verdünnen der Suspension VP Disp. W 1230s hergestellt. In den Suspensionen wurde ein pH-Wert zwischen 9 und 10 eingestellt.

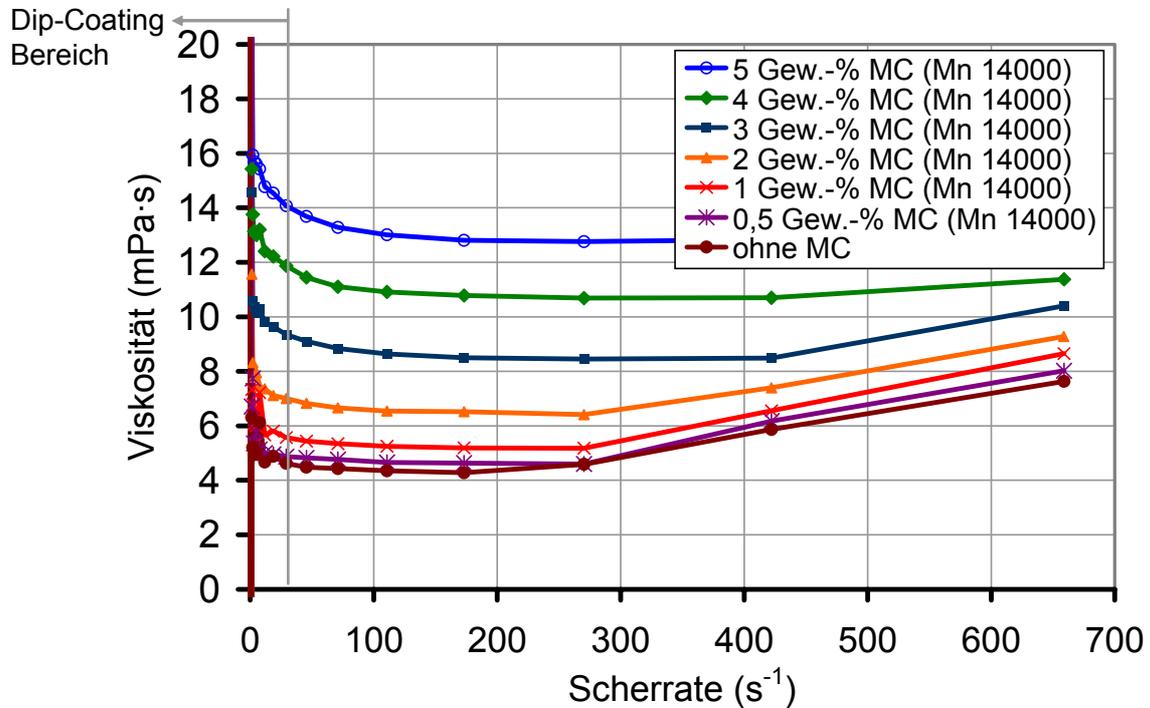


Abb. 4.4: Viskositäten von OX50-Suspensionen mit unterschiedlichem Methylcellulosegehalt bezogen auf Feststoffgehalt in Abhängigkeit von der Scherrate; pH-Bereich der Suspensionen ca. 9,1 – 9,5

Durch die Zugabe von 5 Gew.-% Binder (Methylcellulose kurzkettig) konnten rissfreie Schichten aus einer Suspension (pH 9,4) mit 30 Gew.-% Füllgrad hergestellt werden. Die Viskositäten liegen dabei deutlich über denjenigen bei einem Füllgrad von 20 Gew.-% (Abbildung 4.5).

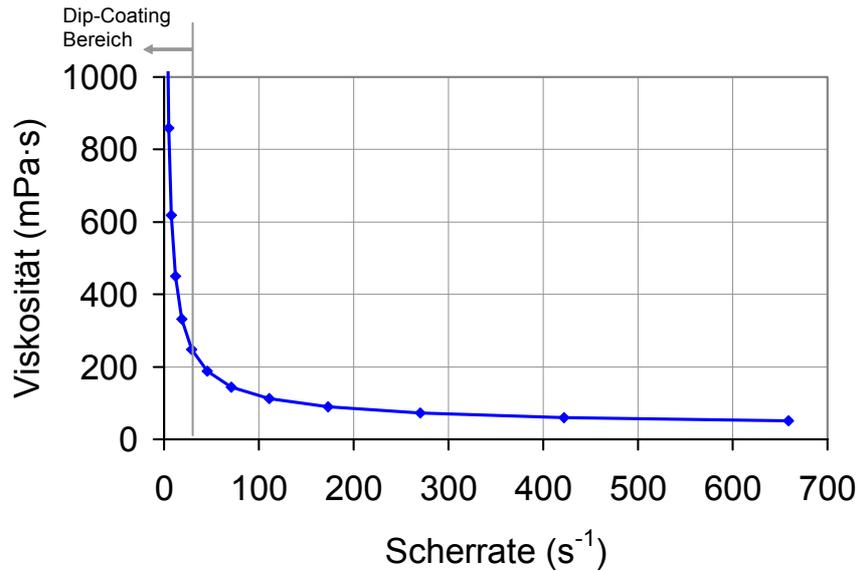


Abb. 4.5: Viskositäten einer 30 Gew.-%-igen OX50-Suspension mit 5 Gew.-% Binder (Methylcellulose kurzkettig)

Zur Beschichtung der Glassubstrate mit OX50 haben sich vor allem OX50-Suspensionen mit einem Füllgrad von 20 und 30 Gew.-% und einem Binderanteil von 2 bis 5 Gew.-% bezogen auf den Pulveranteil in der Suspension als besonders günstig erwiesen. Das bedeutet, dass sich dann die höchsten rissfreien Schichtdicken erzielen lassen.

Es hat sich gezeigt, dass sich die Schichtdicken durch Erhöhung der Füllgrade auf 30 Gew.-% steigern lassen. In Abbildung 4.6 sind die Viskositätswerte für eine solche Suspension mit einem MC-Gehalt von 5 Gew.-% dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Viskositäten deutlich über denjenigen einer Suspension mit 20 Gew.-% Füllgrad liegen.

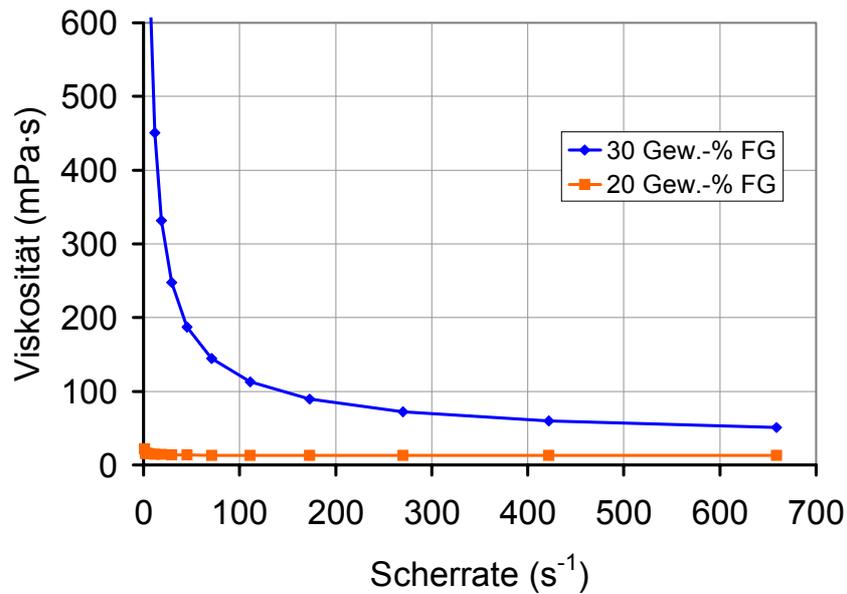


Abb. 4.6: Viskositäten einer OX50-Suspension mit 30 Gew.-% Füllgrad, MC-Gehalt 5 Gew.-% im Vergleich zu einer Suspension mit 20 Gew.-% Füllgrad, MC-Gehalt 5 Gew.-%

Für die Beschichtung der Alubleche mussten die OX50-Suspensionen modifiziert werden. Die Alubleche werden von Suspensionen mit hohem basischem pH mit Werten > 9 angegriffen. Da bei den ablaufenden chemischen Reaktionen Wasserstoffgas entsteht, sind mit solchen Suspensionen aufgrund der Blasenbildung keine Schichten herstellbar. Es wurden deshalb OX50-Suspensionen (Füllgrad 20 Gew.-%) mit einem pH-Wert von 6 bis 8 hergestellt (MC-Gehalt 5 Gew.-%), um einen chemischen Angriff der Substrate durch die Suspensionen zu verhindern. Dabei zeigte sich, dass sich bei einem pH-Wert von 6,3 rissfreie grüne Schichten auf den Aluminiumblechen aufbringen ließen. Abbildung 4.7 zeigt die Viskositätskurve dieser Suspension. Die Viskosität der Suspension ist höher als bei den OX50-Suspensionen mit pH-Werten um 9.

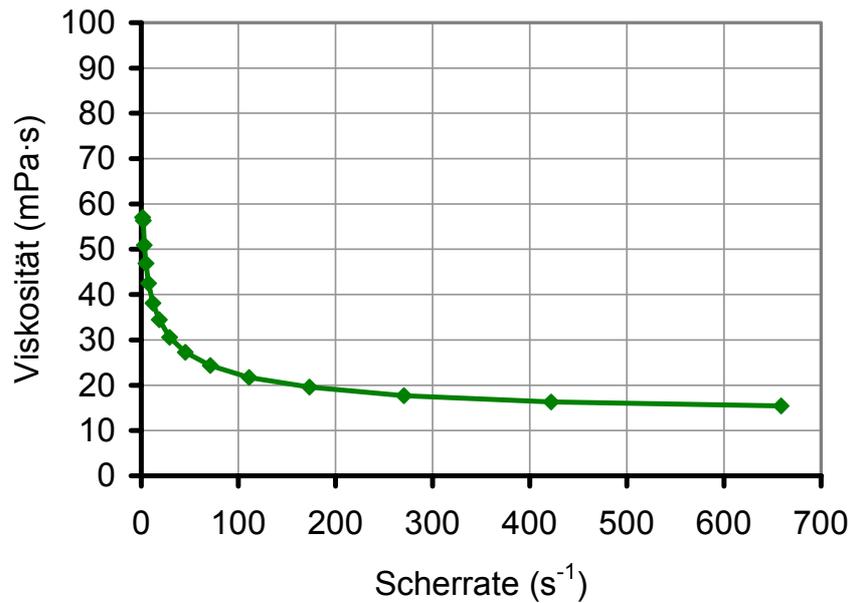


Abb. 4.7: Viskosität einer OX50-Suspension (Füllgrad 20 Gew.-%) mit 5 Gew.-% MC und einem pH-Wert von 6,3

Um die Blasenbildung durch die Dispergierung weiter zu minimieren, wurden im Verlauf der Untersuchungen die Suspensionen mit Hilfe eines Ultraschalldesintegrators (MISONIX, Sonicator XL) nachbehandelt. Dabei wurden die Suspensionen einer Ultraschalleistung von 450 W für 3 min ausgesetzt. Da bei dieser Dispergiermethode keine Luftblasen eingearbeitet werden, kommt es auch zu keiner Schaumbildung. Allerdings kommt es durch die unterschiedlichen Dispergiermethoden zu Abweichungen der Viskositätswerte. In Abbildung 4.8 ist zu erkennen, dass die Viskositäten durch die US-Behandlung unterhalb der Viskositäten derjenigen Suspensionen liegen, die mit dem Dispermat nachbehandelt wurden. Die Abweichung der Werte beträgt maximal 30 %. Die Kenntnis der Viskositäten ist wichtig für das spätere Dip-Coating, weil durch Steigerung der Viskosität die Schichtdicke gesteigert werden kann.

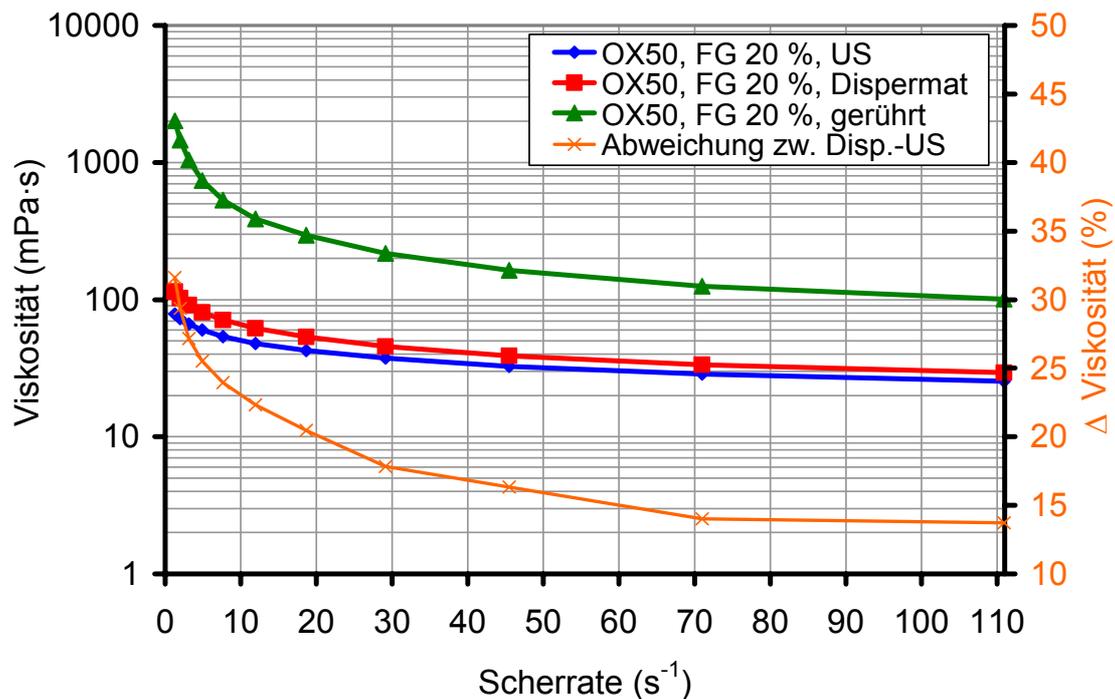


Abb 4.8: Viskositätsmessungen von OX50-Suspensionen, die mit unterschiedlichen Dispergiermethoden nachbehandelt wurden

Die Herstellung der AluC-Suspensionen erfolgte durch Einrühren der AluC-Pulver in bidestilliertes Wasser. Anschließend wurden den Suspensionen, denen die Additive wie MC als Binder und TMAH bzw. HCl zur Einstellung der pH-Werte zugegeben wurden, dispergiert. Die Dispergierung erfolgte sowohl im Dispermat, als auch im US-Desintegrator.

Aus den selbst hergestellten AluC-Suspensionen mit 10 Gew.-% Füllgrad und einem MC-Gehalt von 10 Gew.-% bezogen auf den AluC-Gehalt in der Suspension konnten rissfreie „grüne“ Schichten auf Glas und Aluminium hergestellt werden. In Abbildung 4.9 sind die Viskositäten von AluC-Suspensionen verschiedener Füllgrade, MC-Gehalte und pH-Werte dargestellt. Anhand der logarithmischen Auftragung wird deutlich, dass der Füllgrad auf die Viskosität einen starken Einfluss hat.

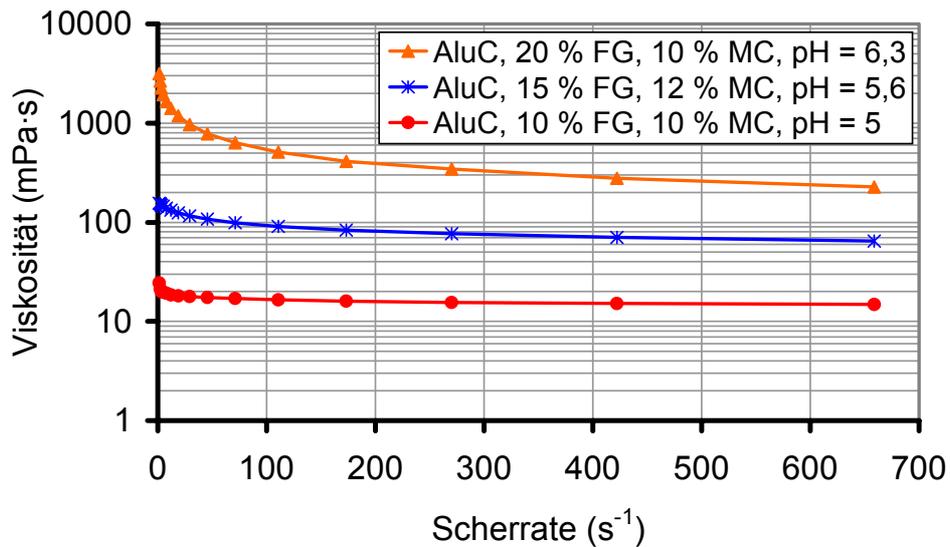


Abb. 4.9: Viskositäten von AluC-Suspensionen verschiedener Füllgrade und MC-Gehalte

Der Einfluss der Füllgrade wird auch deutlich, wenn man die Viskositäten von rein wässrigen AluC-Suspensionen (keine Zugabe von Additiven) vergleicht, die sich nur durch den Füllgrad unterscheiden. Diese Abhängigkeit ist in Abbildung 4.10 zu erkennen. Die Viskositäten steigen mit zunehmendem Füllgrad an.

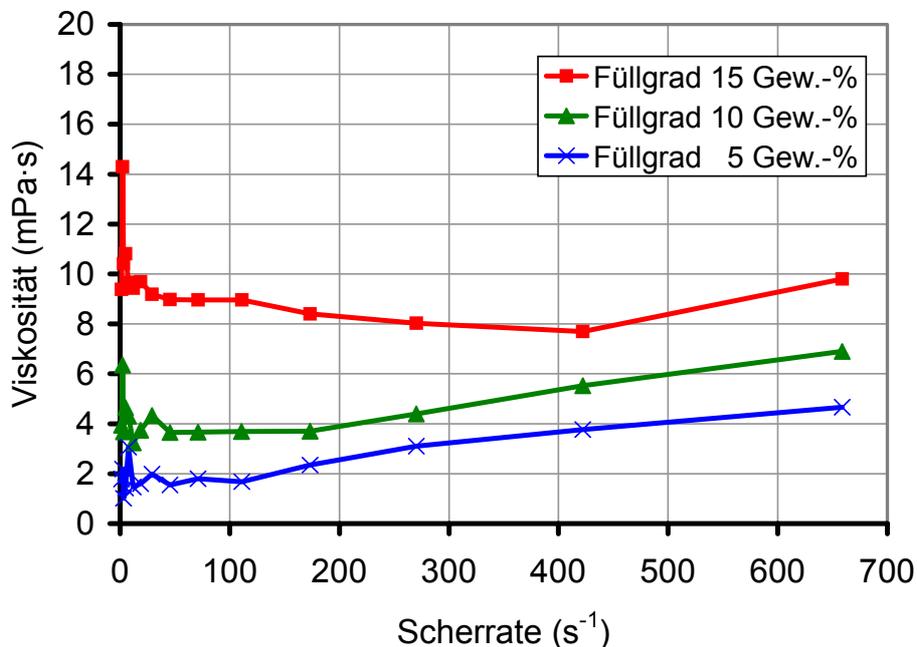


Abb. 4.10: Viskositäten von wässrigen AluC-Suspensionen verschiedener Füllgrade

Um die Viskositäten der OX50-Suspensionen mit den Viskositäten der AluC-Suspensionen zu vergleichen, wurden jeweils zwei Suspensionen mit US dispergiert

und anschließend die Viskositäten gemessen (Abbildung 4.11). Dabei handelte es sich um die Suspensionen, mit denen rissfreie Schichten hergestellt werden konnten. Die OX50-Suspension hatte einen Füllgrad von 20 Gew.-% und einen MC-Gehalt von 5 Gew.-% (pH-Wert: 6,4), die AluC-Suspension einen Füllgrad von 10 Gew.-% und einen MC-Gehalt von 10 Gew.-% (pH-Wert: 5). Um den Einfluss der Dispergierung zu verdeutlichen, sind im Diagramm außerdem die Viskositäten für die OX50-Suspension nach dem Einrühren, d. h. vor der Dispergierung angegeben.

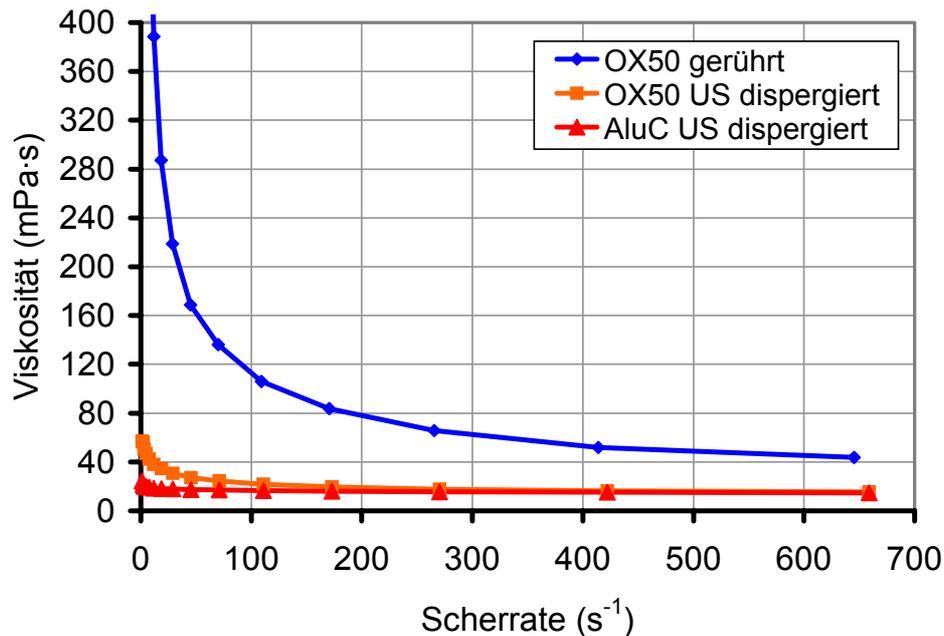


Abb. 4.11: Viskositäten der OX50- und AluC-Suspensionen mit denen sich rissfreie Schichten herstellen lassen

Neben AluC und OX50 als Nanopulver wurde für die Untersuchungen hinsichtlich der Beschichtung durch das Plasmaspritzen auch granuliertes AluC und OX50 als Versuchsprodukte von Degussa zur Verfügung gestellt. Aus diesen Granulaten mit den Bezeichnungen VP Aeroperl[®] Alu 100/30 (AluC) und VP Aeroperl[®] 50/25 (OX50) wurde versucht Suspensionen herzustellen. Es wurde untersucht, ob es durch die Granulierung der Nanopulver zu Unterschieden hinsichtlich der Verarbeitung zu Suspensionen kommt. Wie in Abbildung 4.12 zu erkennen, hängt die Viskosität vom Füllgrad ab. Außerdem kommt es zu einer Viskositätszunahme, wenn die Suspensionen längere Zeit (7 Tage) auf einem Rührtisch verbleiben.

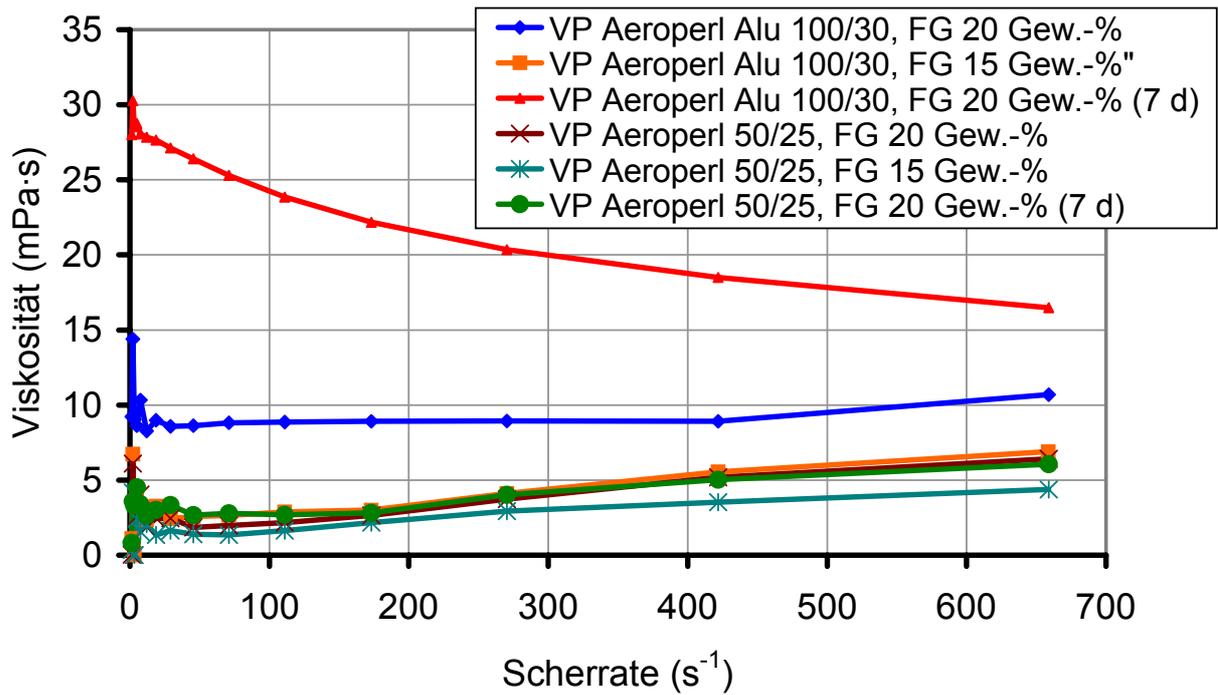


Abb. 4.12: Viskositäten von Suspensionen, die aus VP Aeroperl[®] Alu 100/30 und VP Aeroperl[®] 50/25 hergestellt wurden; es wurden außerdem die Änderungen der Viskositäten nach 7 Tagen bestimmt (Bezeichnung „(7 d)“).

4.4. Substratcharakterisierung

Als Substrate wurden Borosilikatfloatglasscheiben Boro33[®] (100 x 60 x 3 mm) der Firma Schott und Aluminiumbleche (100 x 60 x 2 mm) mit der DIN-Bezeichnung AlMg3 (En AW-5754) eingesetzt. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Substrate sind in Tabelle 4.3 im Vergleich zu SiO₂ und Al₂O₃, den Schichtwerkstoffen, dargestellt.

Tabelle 4.3: Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der Substrat- und der Beschichtungswerkstoffe

	Boro33 [®]	AlMg3	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Dichte (g/cm ³)	2,22	2,7	3,8	2,2*
E-Modul (GPa)	64	70	300	150
linearer Ausdehnungskoeffizient (10 ⁻⁶ /K) <small>α_{Al} 0-100 °C, Al₂O₃/SiO₂ 30-1000 °C</small>	3,25	23,7	6 – 8	ca. 0,5
Wärmeleitfähigkeit (W/m·K)	1,3	132	20	ca. 1
Schmelztemperatur (°C)	1600	645	2050	2200

* Produktangabe AEROSIL[®]

4.5. Substratvorbehandlung

Die Glassubstrate wurden mit Hilfe von nanoskaligem Ceroxid, dass als Poliermittel eingesetzt wird, vorgereinigt. Das Ceroxid wurde dazu in Wasser eingerührt und anschließend auf die Glasoberfläche aufgebracht. Die Vorreinigung dient dabei zur Beseitigung von Verunreinigungen wie Ölen und Fetten, die bei der Herstellung der Gläser auf deren Oberfläche gelangen. Nach dieser Vorreinigung werden die Glassubstrate in einer Industriespülmaschine intensiv mit Hilfe einer Lauge bei ca. 90 °C gereinigt. Dazu wurde eine Industriespülmaschine „Aqua Purificator G779571“ der Firma Miele verwendet. Zur Reinigung in der Spülmaschine wird zum einen das Reinigungsmittel „OP 200“ (pH-Wert 11,9) und zum anderen das Neutralisierungsmittel „26 plus“ (pH-Wert 1,8), beide von der Firma deconex[®], eingesetzt.

Um eine optimale und reproduzierbare Haftung der Schichten auf den Aluminiumblechen zu gewährleisten, ist eine Vorbehandlung und Reinigung der Bleche erforderlich. Als Vorbehandlung kann die Oberfläche der Bleche optional mit Schlackesand (Partikeldurchmesser 100 µm bis 1 mm) gestrahlt werden. Dabei wird die Oberflächenrauigkeit der Bleche erhöht. Dies wirkt sich günstig auf die Beschichtung aus. Die Bleche werden, unabhängig davon ob sie gestrahlt wurden, gereinigt. Als erstes werden die Bleche in einem Ultraschall-Bad in Aceton 10 min lang von Rückständen aus dem Herstellungsprozess (z. B. Maschinenöle aus dem Walzprozess) befreit. Danach werden die Bleche an Luft getrocknet und mit Hilfe von 1 molarer Natronlauge geätzt. Durch das Ätzen der Oberfläche werden fest anhaftende Verunreinigungen entfernt. Die Oxidschicht an der Oberfläche wird dabei teilweise unter der Bildung von Aluminaten und Wasserstoffgas von den Blechen gelöst und fällt als Niederschlag aus. Je nach der Dauer der Ätzung stellt sich eine unterschiedliche Rauigkeit der Substratoberfläche ein. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 4.13 dargestellt. Die gezeigten Rauigkeiten wurden an Blechen gemessen, die 10 bzw. 20 min lang geätzt wurden. Nach einer Ätzung von 30 min lag die Oberflächenrauigkeit außerhalb des Messbereichs des Profilometers, mit dem die Rauigkeiten gemessen wurden. Die Oberfläche der 30 min lang geätzten Bleche war somit ungeeignet für die Beschichtung.

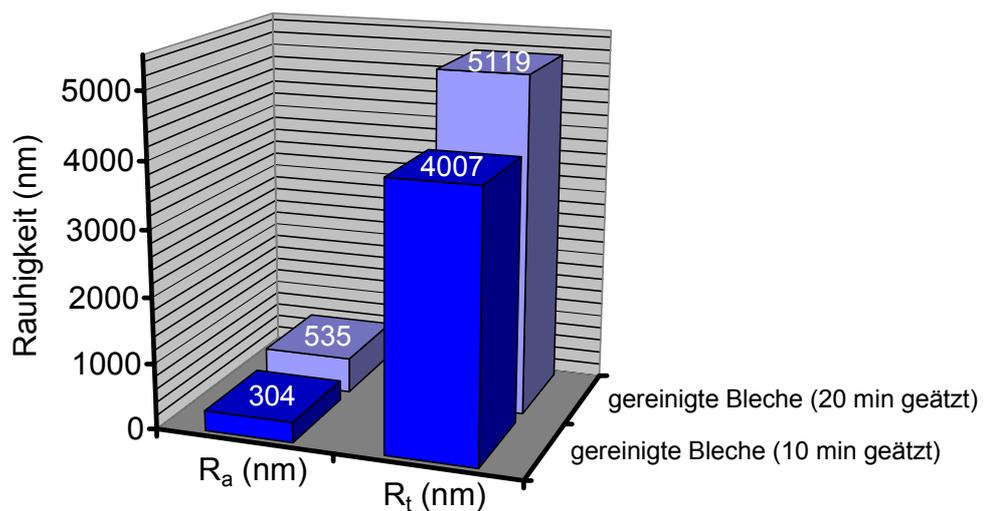


Abb. 4.13: Oberflächenrauigkeiten von Al-Blechen, die unterschiedlich lang mit NaOH geätzt wurden

Nach dem Ätzen in NaOH werden die Bleche zur Neutralisation der Lauge 1 min lang in 20 %-ige Salpetersäure getaucht. Nach der Neutralisation werden die Bleche unter fließendem Wasser 5 min lang gespült, um die gelösten Rückstände von der Oberfläche zu entfernen. Danach werden die Bleche mit Ethanol abgespült und in einem Trockenschrank bei 120 °C 10 min lang getrocknet. Nach dem Abkühlen der Bleche auf Raumtemperatur können diese beschichtet werden.

Welchen Einfluss die Reinigung auf die Rauigkeit der Bleche hat zeigt Abbildung 4.14. Es ist zu erkennen, dass die Rauigkeit durch die Reinigung zunimmt, insbesondere wenn die Bleche zusätzlich gestrahlt werden.

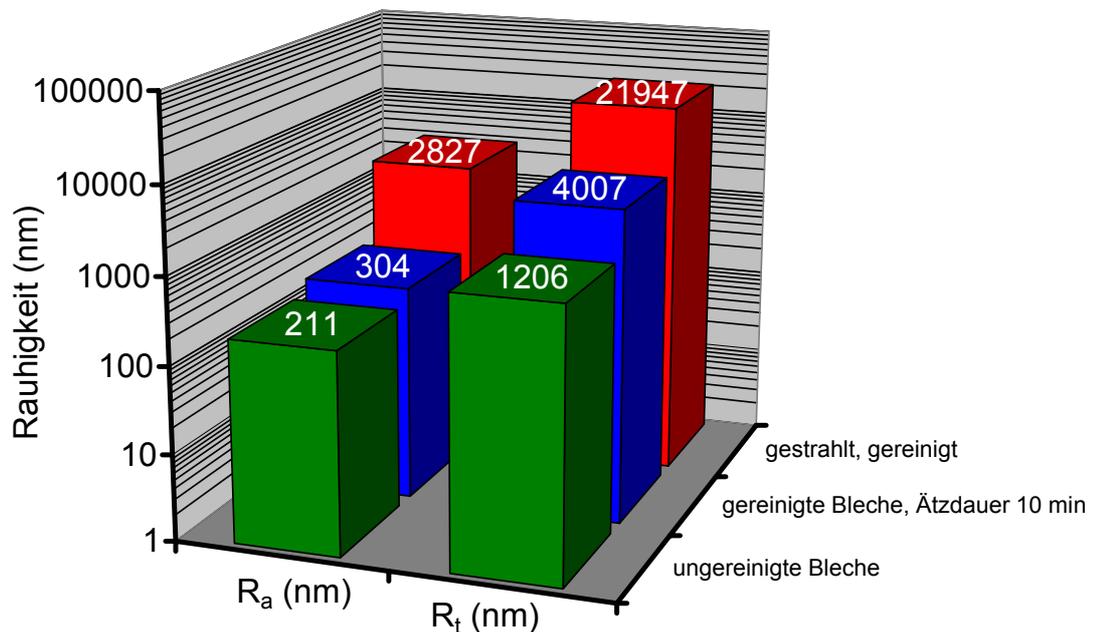


Abb. 4.14: Einfluss der Reinigung bzw. des Strahlens auf die Rauigkeit der Al-Oberfläche

4.5.1. Benetzbarkeit der Substratoberfläche

Da eine gute Benetzbarkeit der Glasoberflächen der Substrate für die Beschichtung notwendig ist, wurde der Kontaktwinkel nach der „sessile drop“-Methode (Methode des liegenden Tropfens) mit OX50-Suspensionen, AluC-Suspensionen und zum Vergleich mit bidestilliertem Wasser gemessen. Die Bestimmung des Kontaktwinkels erfolgte mit einem Kontaktwinkelmessgerät „OCA20“ der Firma Dataphysics und der Auswertesoftware SCA20.

Da die beiden Oberflächen der Substrate (Bad- und Feuerseite) unterschiedliche Eigenschaften besitzen, wurde untersucht, welche Seite eine bessere Benetzbarkeit

zeigt. Darüber hinaus wurde untersucht, welchen Einfluss der Zeitraum zwischen Reinigung und Beschichtung auf die Benetzbarkeit hat. Dieser Zusammenhang wurde mit Hilfe von bidestilliertem Wasser ermittelt.

In einem weiteren Schritt wurde untersucht, wie sich die Eigenschaften der Suspensionen wie pH-Wert, Füllgrad und Bindergehalte auf die Benetzbarkeit auswirken.

Die Kontaktwinkelmessungen zeigen, dass die Benetzbarkeit stark vom Zeitraum zwischen Reinigung und Beschichtung abhängt. In Abbildung 4.15 ist diese Abhängigkeit dargestellt. Je länger der Zeitraum zwischen Reinigung und Beschichtung ist, desto höher ist der Kontaktwinkel, d.h. die Benetzbarkeit nimmt ab. Darüber hinaus zeigt die Gegenüberstellung der Messwerte der Bad- und der Feuerseite, dass die Kontaktwinkel auf der Badseite niedriger sind und damit die Benetzbarkeit höher ist.

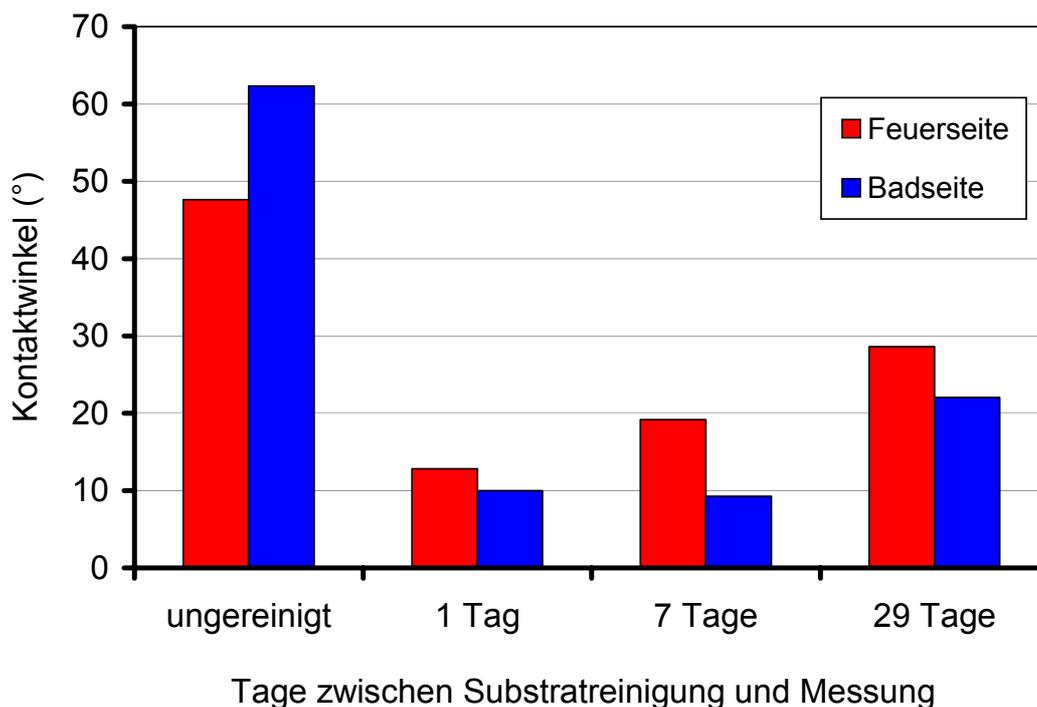


Abb. 4.15: Kontaktwinkel von bidestilliertem Wasser auf Borosilikatfloatglas (Bad- und Feuerseite) in Abhängigkeit vom Zeitraum zwischen Reinigung und Messung

In Abbildung 4.16 ist die pH-Abhängigkeit des Kontaktwinkels bei OX50-Suspensionen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem pH-Wert die Benetzbarkeit zunimmt.

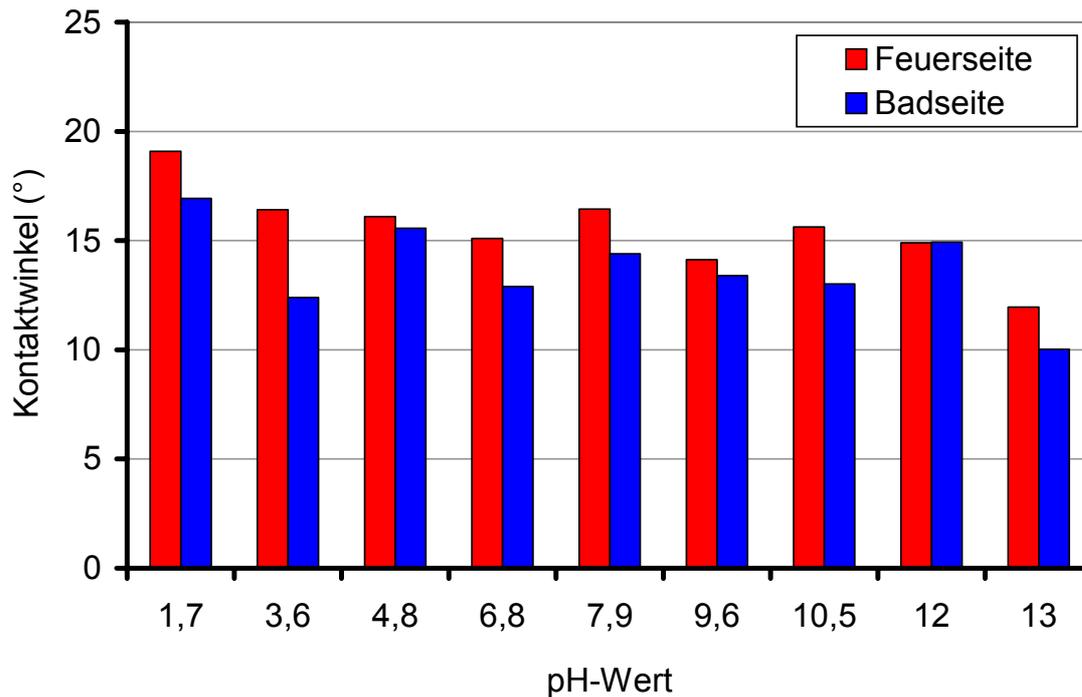


Abb. 4.16: Kontaktwinkel von OX50-Suspensionen auf Borosilikatfloatglas (Bad- und Feuerseite) in Abhängigkeit vom pH-Wert.

Mit dem Kontaktwinkelmessgerät lassen sich auch die Oberflächenspannungen von Flüssigkeiten bestimmen. Dazu werden Tropfen der Suspensionen an einer senkrechten Kapillare hängend nach der „pendant drop“-Methode untersucht. Voraussetzung hierfür ist, dass die Dichte der Flüssigkeiten bekannt ist. Es wurden OX50- und AluC-Suspensionen unterschiedlicher Füllgrade und Binderanteile (Methylcellulose MC als Binder) untersucht. In Abbildung 4.17 ist dargestellt, welchen Einfluss der Methylcellulose-Gehalt in den OX50-Suspensionen auf die Benetzbarkeit hat. Der Füllgrad der Suspensionen wurde auf 20 Gew.-% eingestellt, der Bindergehalt wurde von 0,5 bis 5 Gew.-% variiert. Es ist zu erkennen, dass mit steigendem MC-Gehalt der Kontaktwinkel und damit die Benetzbarkeit abnimmt. Vor allem bei der Zugabe bis 2 % MC ist die Zunahme des Kontaktwinkels besonders ausgeprägt.

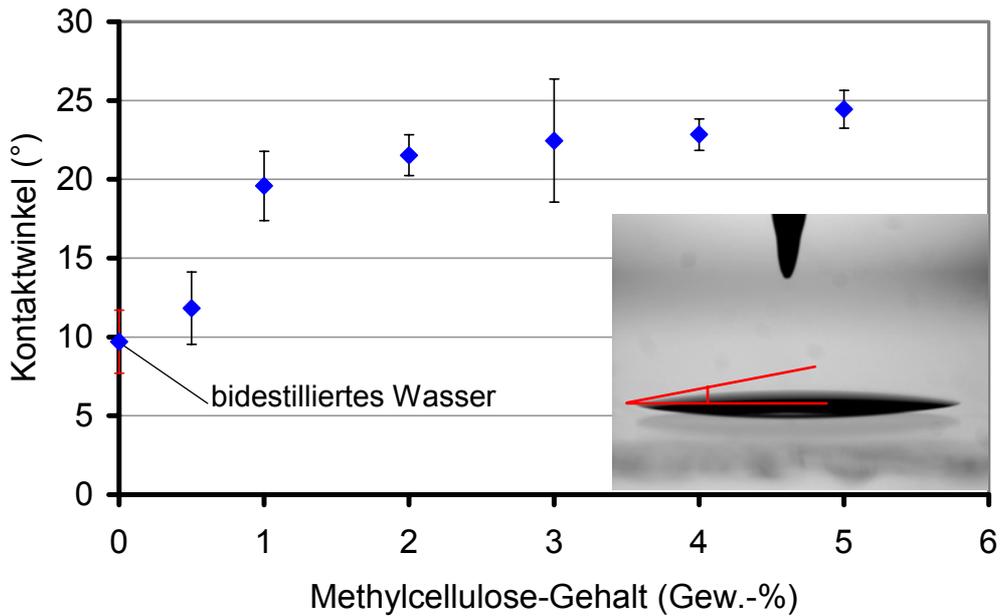


Abb. 4.17: Kontaktwinkel von OX50-Suspensionen mit unterschiedlichem Methylcellulose-Gehalt auf Borosilikatglas

Die Oberflächenspannung von OX50-Suspensionen mit unterschiedlichen MC-Gehalten ist in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Dichte einer OX50-Suspension mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% beträgt dabei $1,24 \text{ g/cm}^3$. Im Vergleich zur Oberflächenspannung von Wasser mit $72,9 \text{ mN/m}$ sind die Oberflächenspannungen der OX50-Suspensionen geringer. Sie nimmt bis 2 Gew.-% MC ab und hat im Bereich von 2 bis 5 Gew.-% MC einen Wert von ca. 55 mN/m .

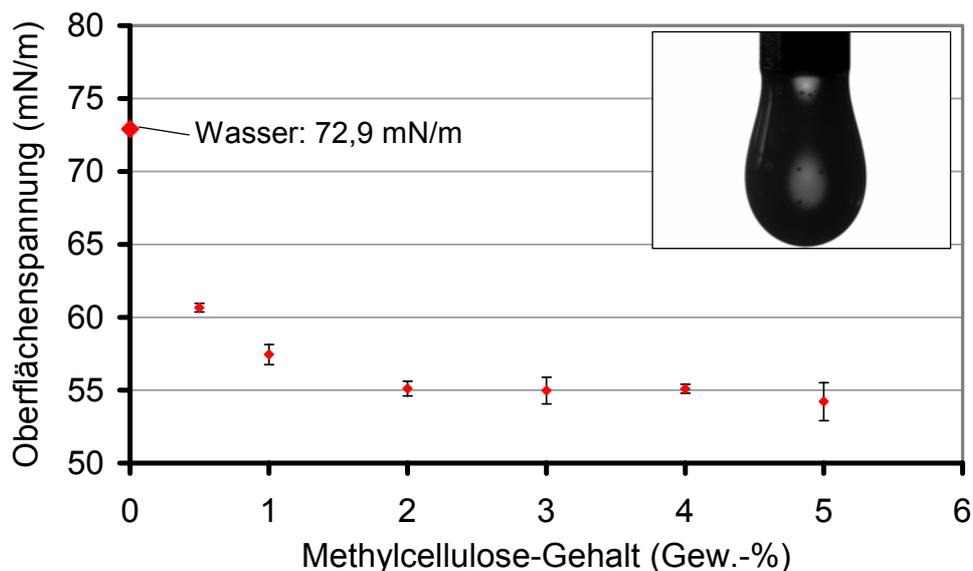


Abb. 4.18: Oberflächenspannungen von OX50-Suspensionen (Füllgrad 20 Gew.-%) mit unterschiedlichen MC-Gehalten

Wenn man die gemessenen Kontaktwinkel der OX50-Suspensionen in Abhängigkeit von der gemessenen Oberflächenspannung aufträgt (Abbildung 4.19), zeigt sich, dass der Kontaktwinkel mit zunehmender Oberflächenspannung abnimmt.

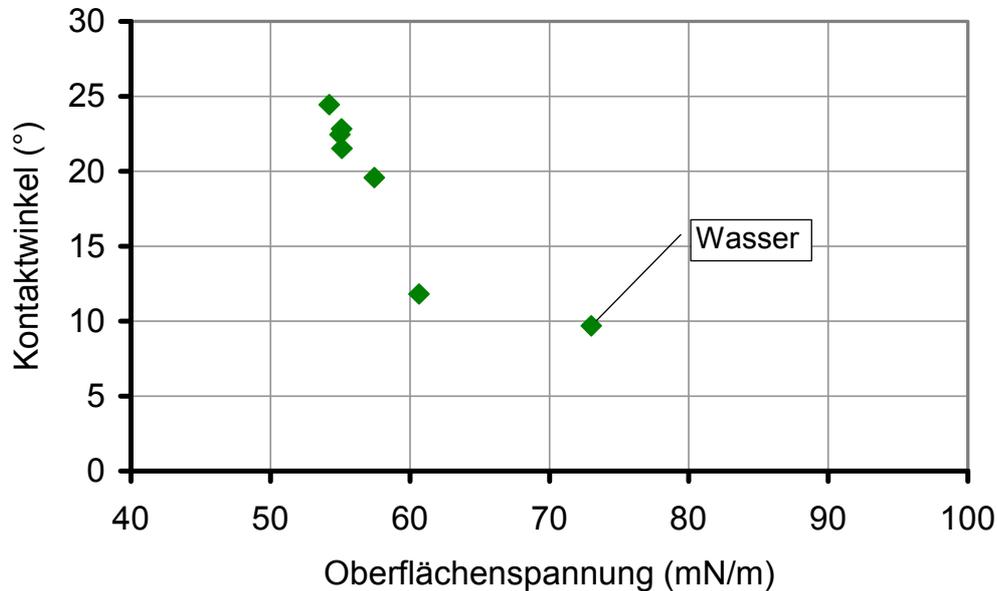


Abb. 4.19: Kontaktwinkel von OX50-Suspensionen verschiedener MC-Gehalte in Abhängigkeit ihrer Oberflächenspannung

Die Kontaktwinkelmessungen von AluC-Suspensionen in Abbildung 4.20 zeigen, dass der Kontaktwinkel vom Füllgrad der Suspensionen und dem Bindergehalt abhängt. Es wurden Suspensionen mit 10, 15 und 20 Gew.-% Füllgrad und MC-Gehalten von 5 bis 12 Gew.-% hergestellt. Es ist zu erkennen, dass die Benetzbarkeit mit steigendem Füllgrad abnimmt. Wobei die Suspensionen mit 10 und 15 Gew.-% Füllgrad und unterschiedlichen Bindergehalten keine genau definierbare Abhängigkeit des Kontaktwinkels vom Bindergehalt zeigen. Der Kontaktwinkel der Suspensionen mit 10 Gew.-% Füllgrad nimmt mit steigendem MC-Gehalt ab, wohingegen bei den Suspensionen mit 15 Gew.-% Füllgrad der Kontaktwinkel bei Erhöhung des Bindergehaltes zunimmt. Hierbei liegen die Änderungen der Kontaktwinkel in einem engen Bereich.

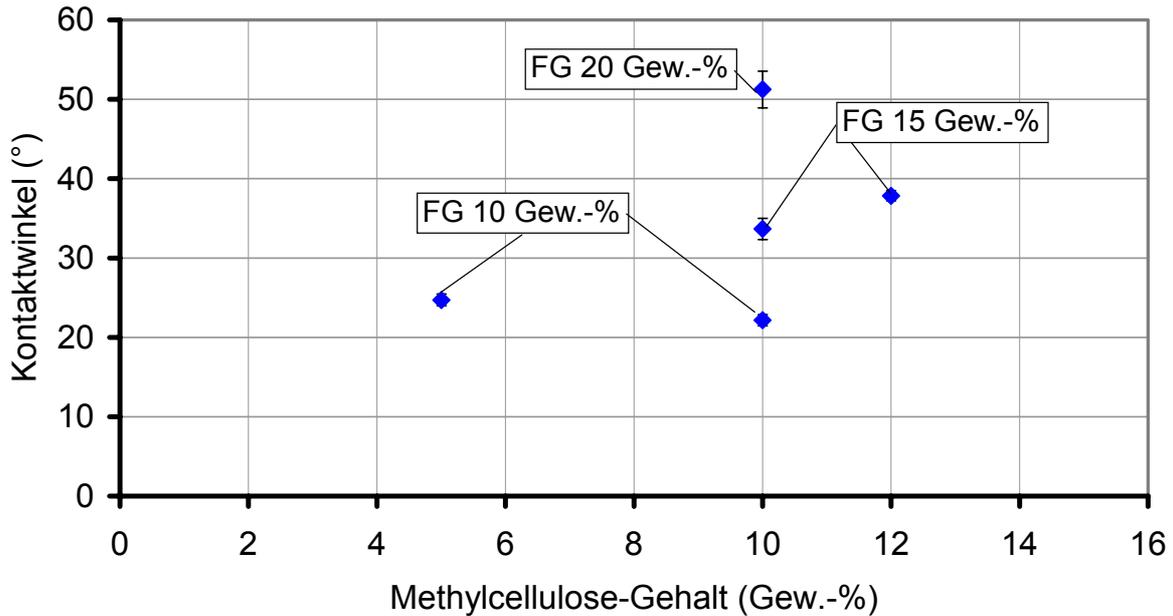


Abb. 4.20: Kontaktwinkelmessungen von AluC-Suspensionen unterschiedlicher Füllgrade und MC-Gehalte auf Borosilikatglassubstraten

Die Oberflächenspannungsmessungen der AluC-Suspensionen zeigen, dass die Oberflächenspannung sowohl vom Füllgrad der Suspensionen als auch vom Bindergehalt abhängt (siehe Abbildung 4.21). Bei Zunahme beider Parameter nimmt auch die Oberflächenspannung zu. Die verwendeten Suspensionen hatten Dichten von $1,22 \text{ g/cm}^3$ bei 10 Gew.-% Füllgrad, $1,33 \text{ g/cm}^3$ bei 15 Gew.-% Füllgrad und $1,49 \text{ g/cm}^3$ bei 20 Gew.-% Füllgrad.

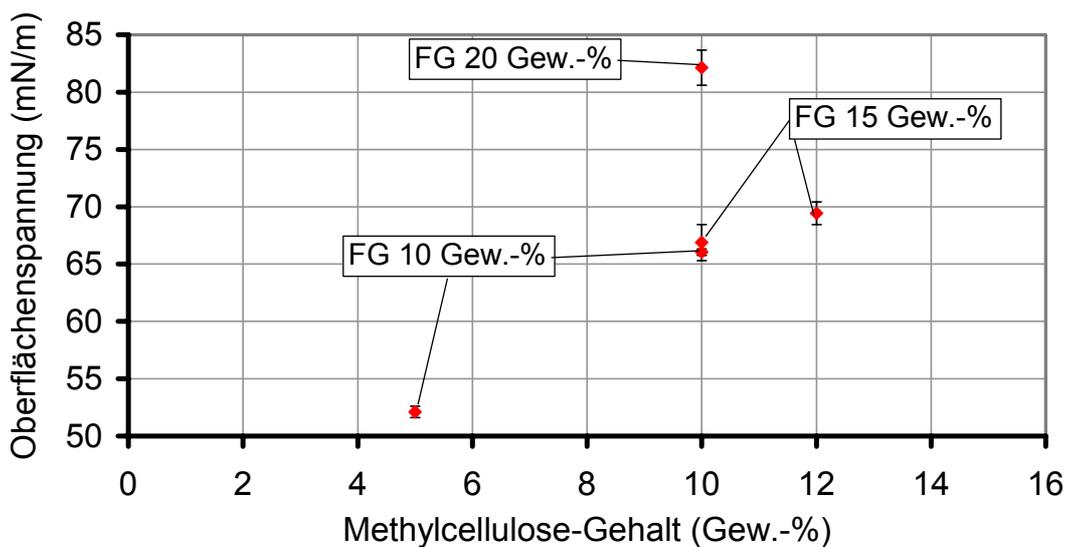


Abb. 4.21: Oberflächenspannungsmessungen von AluC-Suspensionen unterschiedlicher Füllgrade und Bindergehalte

Wenn man die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen in Abhängigkeit der Oberflächenspannungen der Suspensionen aufträgt, ist zu erkennen, dass mit steigender Oberflächenspannung der Kontaktwinkel zunimmt. Diese Ergebnisse sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Es zeigt sich also ein umgekehrtes Verhalten im Vergleich zu den OX50-Suspensionen.

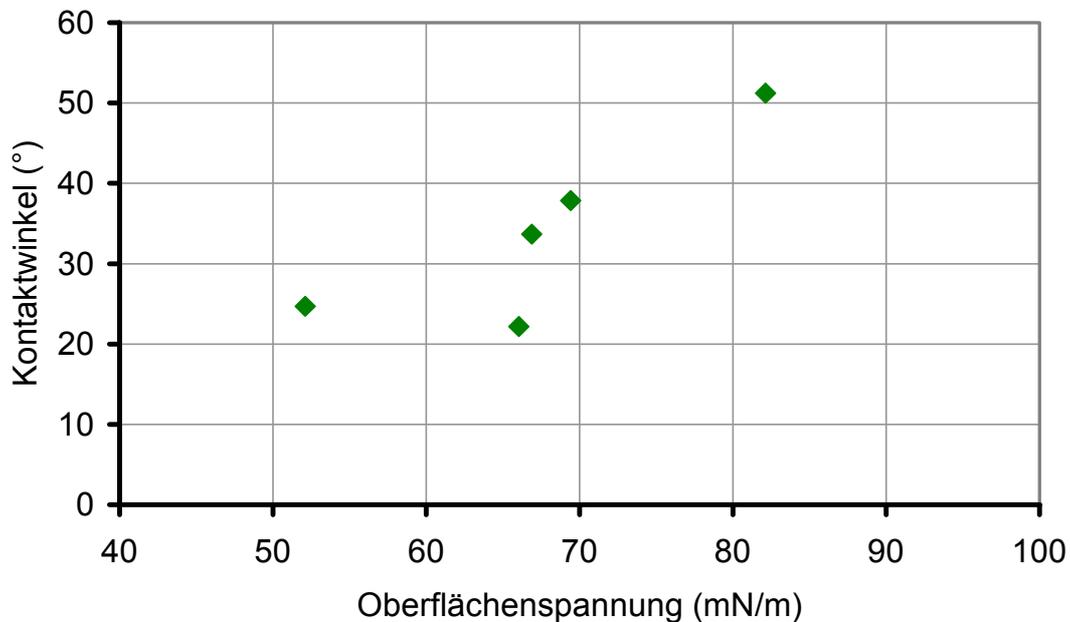


Abb. 4.22: Kontaktwinkel von AluC-Suspensionen unterschiedlicher Füllgrade und MC-Gehalte in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung der Suspensionen

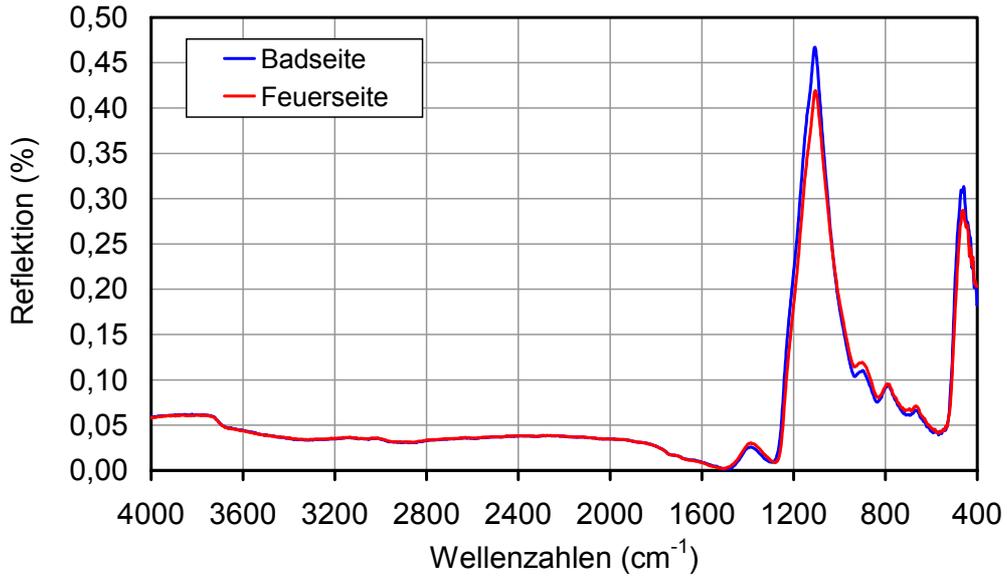
4.5.2. Spektroskopische Untersuchungen

Da die Benetzbarkeit der Badseite besser ist als bei der Feuerseite, liegt die Vermutung nahe, dass hierfür Zinnionen aus dem Herstellungsprozess verantwortlich sind. Die Einlagerung der Ionen erfolgt bei der Herstellung von Floatglas, weil die Glasschmelze über eine flüssige Zinnschmelze geführt wird. Um diese Ionen nachzuweisen, wurden die unterschiedlichen Seiten der Substrate spektroskopisch untersucht. Folgende Spektroskopiemethoden wurden angewandt:

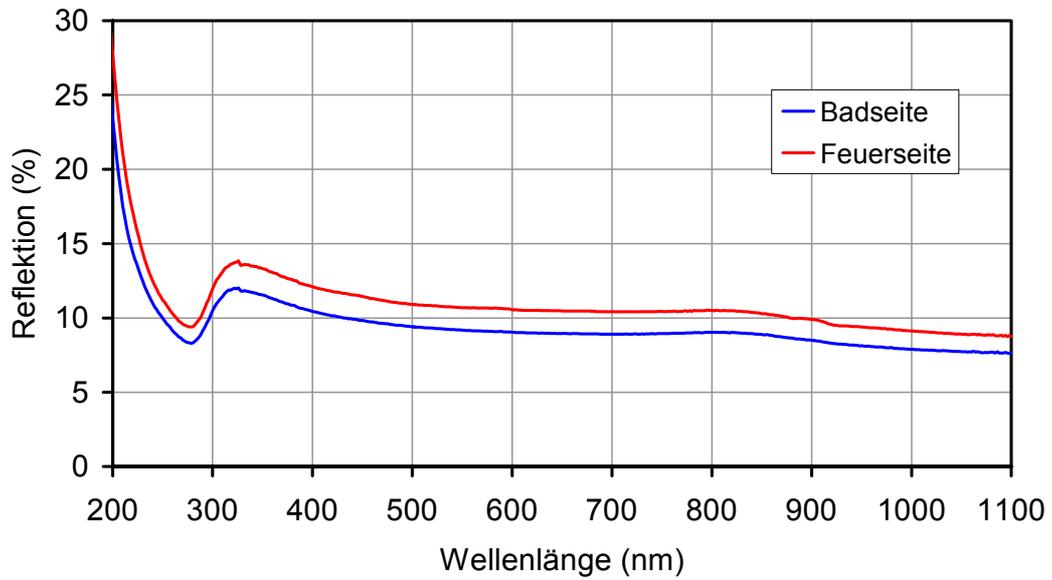
- Raman-Spektroskopie (Messung der Substrate in Transmission)
- FT-IR-Spektroskopie (Messung in Reflektion)
- UV-Vis-Spektroskopie (Messung in Reflektion)
- Fluoreszenz-Spektroskopie (Messung in Reflektion)

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 4.23 dargestellt.

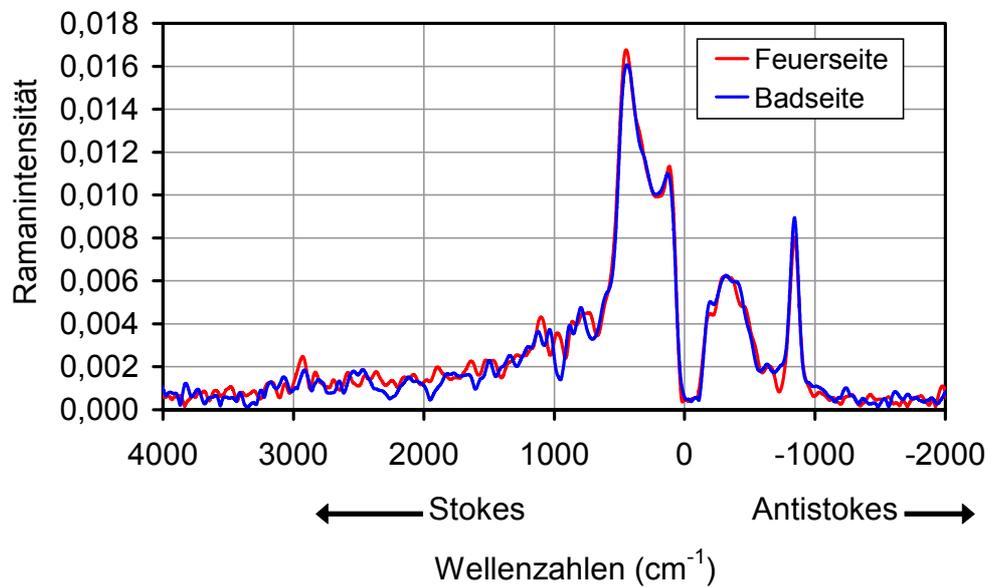
a.)



b.)



c.)



d.)

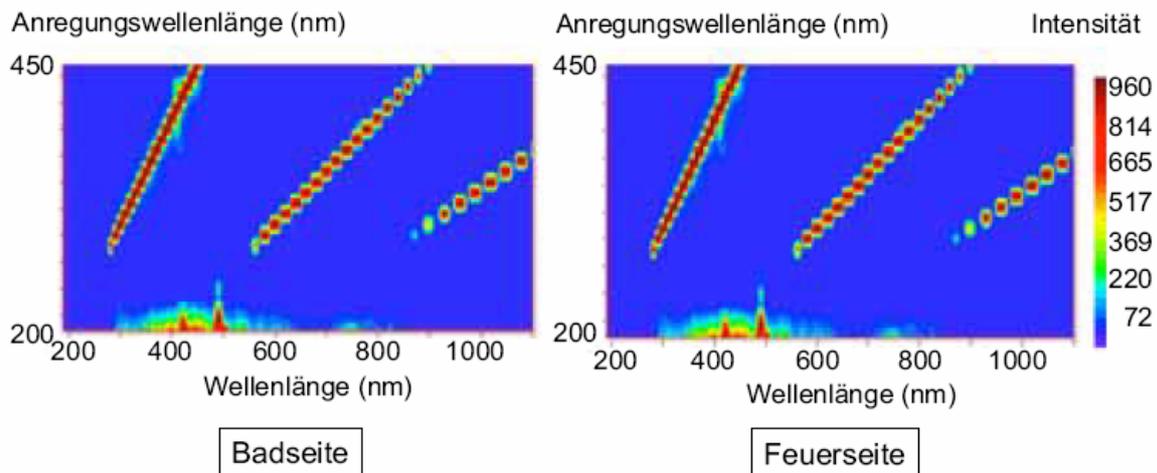


Abb. 4.23: Spektren der Bad- und Feuerseite gemessen mit a.) IR-Spektrometer, b.) UV-Vis-Spektrometer, c.) Raman-Spektrometer, d.) Fluoreszenz-Spektrometer

Da anhand der spektroskopischen Untersuchungen keine signifikanten Unterschiede zwischen den Glasseiten festgestellt werden konnten, wurden weitergehende Untersuchungen mit Hilfe der LA ICP-MS durchgeführt.

4.5.3. Untersuchungen durch Laserablation

Um den Zinngehalt in der Badseite, der verantwortlich für das Benetzungsverhalten ist, qualitativ zu charakterisieren, wurde eine LA ICP-MS (Laserablation und Analyse durch Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) durchgeführt.

Die Methode ermöglicht eine Analyse der Bad- und der Feuerseite. Abbildung 4.24 zeigt das Schema der Laserablation und Abbildung 4.25 das Schema der ICP-MS. Durch den Laser wird ein Teil der Probe verdampft und anschließend durch einen Argongasstrom in die Analyseneinheit überführt. Dort werden die Probenbestandteile durch das induktiv gekoppelte Plasma (7000 °C) atomisiert und ionisiert. In einem Quadropolmassenspektrometer werden die Atome analysiert.

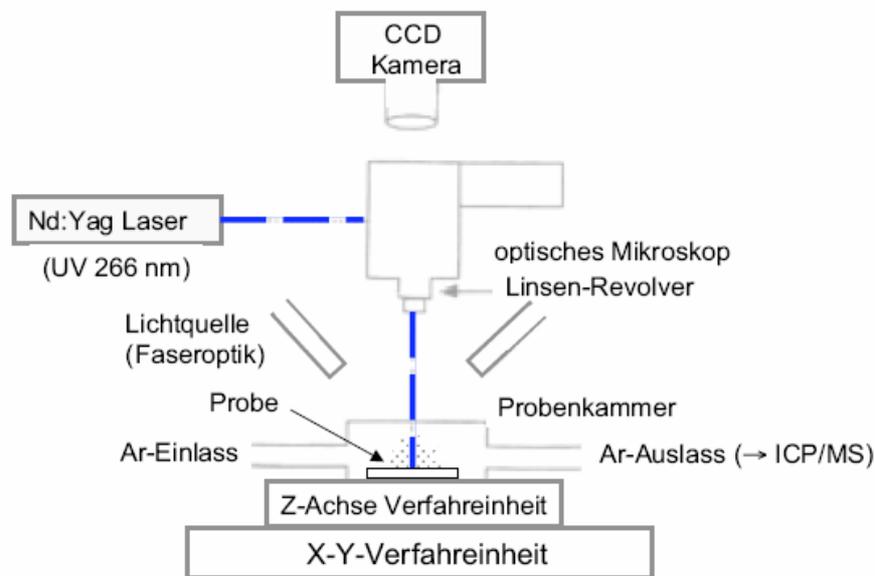


Abb. 4.24: Schema der Laserablation

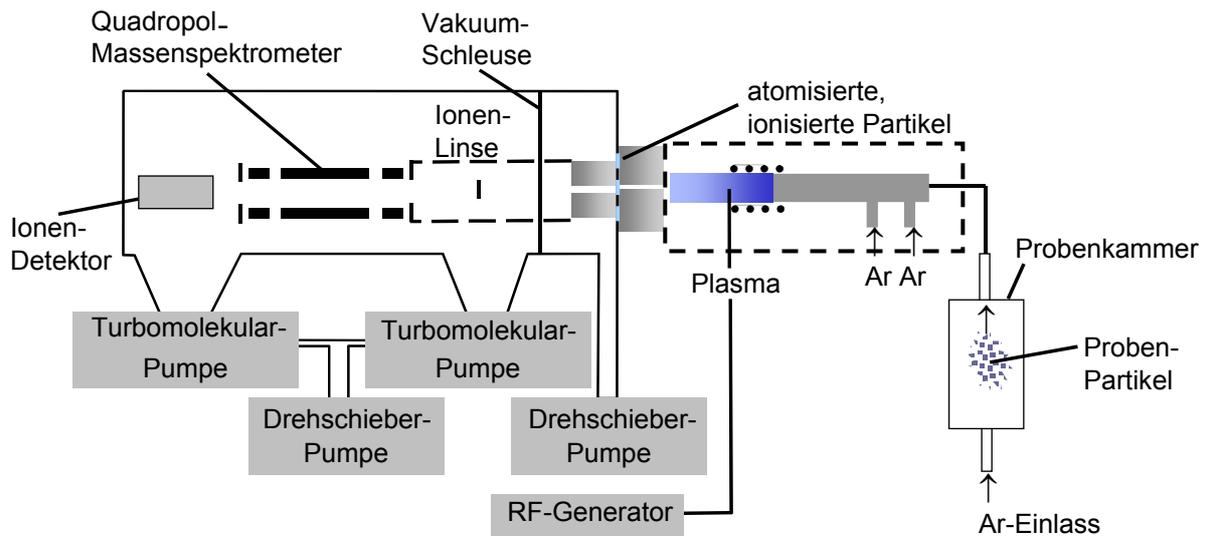


Abb. 4.25: Schema der ICP-MS

Da die exakte Probenmenge, die beim Laserbeschuss herausgelöst wird, nicht genau bekannt ist, kann nur eine ungefähre Angabe darüber gemacht werden wie viel Sn in den oberflächennahen Schichten vorhanden ist. Dazu werden die Messdaten mit denen eines Standards verglichen, dessen genauer Gehalt an den häufigsten Sn-Isotopen (^{118}Sn , ^{120}Sn) bekannt ist. Die Eindringtiefe des Lasers betrug ca. 5 – 10 μm . Das Messergebnis zeigt Abbildung 4.26. Dort ist die

Detektorspannung gegenüber der Messzeit aufgetragen. Die Integration der Signale über die gesamte Messzeit ergibt die Menge der Sn-Isotope. Die Sn-Menge (^{118}Sn , ^{120}Sn) des Standards liegt bei insgesamt ca. 50 ppm. Da, wie oben beschrieben, die exakte Probenmenge, die vom Laser herausgelöst wurde, nicht genau bekannt ist, stimmt die gemessene Sn-Menge nur größenordnungsmäßig mit der des Standards überein. Die Ergebnisse der Messungen zeigen einen Gesamtgehalt an Sn von 20 – 150 ppm auf der Badseite und 2 – 15 ppm auf der Feuerseite. Durch diese Messungen konnte semiquantitativ nachgewiesen werden, dass der Gehalt an Zinnionen auf der Badseite ca. 10-mal so groß ist wie auf der Feuerseite.

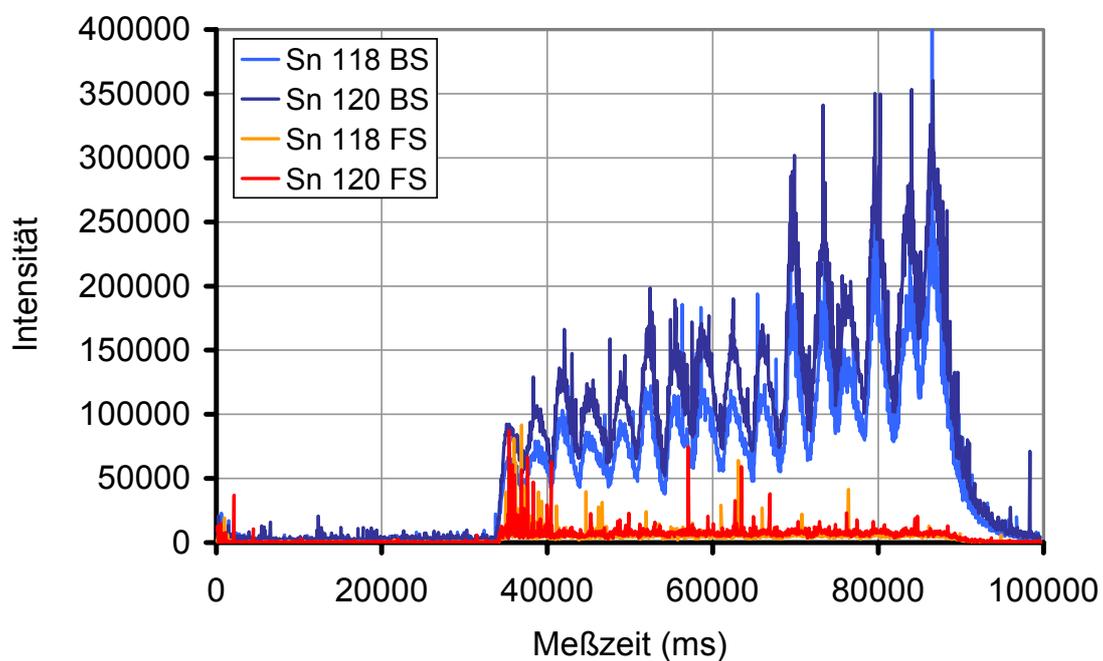


Abb. 4.26: Ergebnisse der ICP-MS zur Bestimmung der Sn-Gehalte in den oberflächennahen Bereichen der Bad- und der Feuerseite (20 – 150 ppm Sn auf der Badseite, 2 – 15 ppm Sn auf der Feuerseite).

4.6. Schichtherstellung

Aus den im Stand der Technik genannten Nachteilen des Sol-Gel-Prozesses ergeben sich die Ansatzpunkte zur Herstellung von Schichten aus wässrigen Kolloiden. Wie die Ergebnisse der folgenden Kapitel zeigen, sind die hergestellten Schichten nach der Sinterung rissfrei. Außerdem sind die gesinterten Schichten mit maximal 11 μm deutlich dicker als kommerzielle Sol-Gel-Ein-Schichtsysteme. Darüber hinaus enthalten die Schichten nach der Lasersinterung keinerlei Restorganik mehr.

4.6.1 Elektrophoretische Beschichtung

Neben den bereits erwähnten Beschichtungsverfahren besteht auch die Möglichkeit durch Elektrophorese Schichten zu erzeugen. Allerdings können nur elektrisch leitfähige Substrate beschichtet werden. Ein anderes Problem dieses Verfahrens ist die Hydrolyse bei der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel. Durch diese Zersetzung des Wassers bilden sich an den Elektroden H_2 - und O_2 -Gasblasen, d.h. auch an dem leitfähigen Substrat, das beschichtet werden soll. Diese Gasblasen stören die Schichtbildung und machen die Schichten unbrauchbar.

In Vorversuchen sollte geklärt werden, ob es möglich ist aus wässrigen OX50-Suspensionen Schichten auf elektrisch leitfähigen Glassubstraten abzuscheiden. Es sollte untersucht werden, eine Abscheidung von SiO_2 -Partikeln auf der Substratoberfläche unterhalb der Zersetzungsspannung von Wasser zu erreichen, die bei ca. 1,5 V liegt. Als leitfähiges Substrat wurde K-Glass[®] verwendet. Dabei handelt es sich um ein Kalknatronglas, auf dessen Oberfläche eine fluordotierte Zinnoxidschicht aufgebracht wurde. Diese Schicht hat einen Flächenwiderstand R_{\square} von 15 Ω und weist somit eine ausreichende Leitfähigkeit für die Elektrophorese auf. Als Gegenelektrode dient eine Graphitelektrode. Es wurde eine OX50-Suspension mit 20 Gew.-% Füllgrad und einem pH-Wert von 12 verwendet. Die Leitfähigkeit in der Suspension betrug 9,4 mS/cm und das Zetapotential ca. -70 mV. In Abbildung 4.27 ist das Schema der Elektrophoresezelle gezeigt.

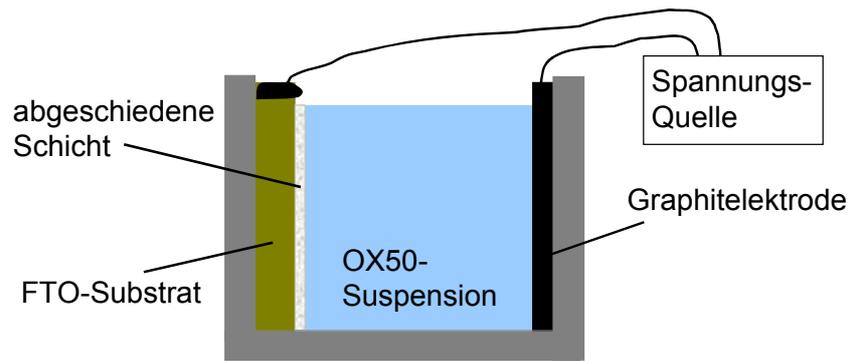


Abb. 4.27: Schema einer Elektrophoresezelle zur Abscheidung von SiO_2 -Schichten auf leitfähigen Glassubstraten

Es wurden unterschiedliche Klemmspannungen, Elektrodenabstände und Abscheidezeiten ausprobiert. Allerdings zeigte sich, dass keine Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung möglich war. Lediglich bei einer Spannung von 6 V bei einem Elektrodenabstand von 25 mm und einer Abscheidedauer von 15 min konnte eine Schicht auf dem Glassubstrat abgeschieden werden. Die Schichtdicke betrug maximal 600 μm . Die Schichtdicke wurde mit einer Mikrometerschraube gemessen. Allerdings war die Schicht aufgrund der Blasenbildung porös.

4.6.2 Nasssprühen

Bei den Versuchen kam eine Hochdrucksprühpistole „minijet“ der Firma SATA zum Einsatz. Es wurden verschiedene Suspensionen versprüht, wobei die Sprühabstände und die Sprühzeiten variiert wurden. Die Schichtdicken wurden mit einem mechanischen Profilometer „P-10 Surface Profiler“ der Firma Tencor gemessen. Die Morphologie der Schichten wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops und eines REM's untersucht. In Abbildung 4.28 ist das Schema des Verfahrens dargestellt.

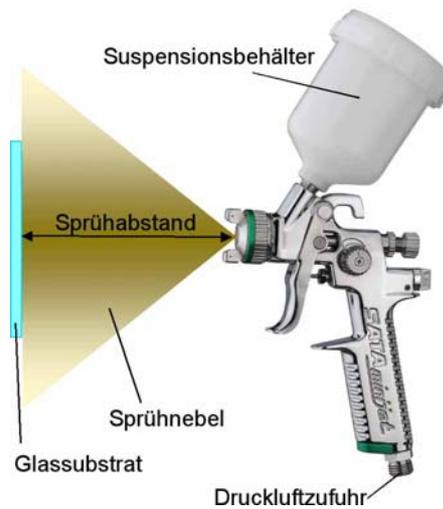


Abb. 4.28: Schema des Nasssprühens

Es wurde ermittelt, wie sich unterschiedliche Sprühabstände und -zeiten auf die gesprühten Schichten auswirken. Dazu wurden Abstände von 20, 25 und 30 cm eingestellt. Die Sprühzeiten betragen bei den jeweiligen Abständen 5, 10, 15, 20 und 30 s. Es wurde eine OX50-Suspension von DEGUSSA VP Disp. W 1220 mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% und einem pH-Wert von 3,6 verwendet. Nach dem Trocknen wurden die Schichtdicken gemessen. Die Rauigkeit der Schichten war so groß, dass die Schichtdicke zwischen der Schicht und schichtfreiem Substrat nicht genau bestimmt werden konnte. In Abbildung 4.29 sind die Ergebnisse der Schichtdickenmessung gezeigt.

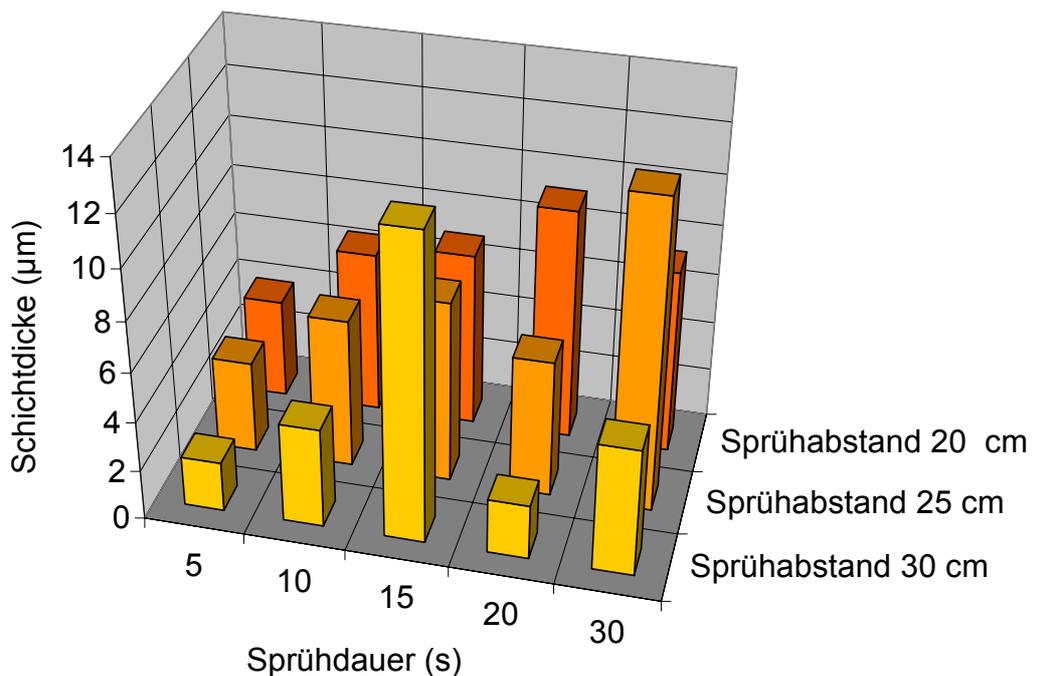


Abb. 4.29: Schichtdicken nassgesprühter Schichten in Abhängigkeit von der Sprühdauer und dem Sprühabstand

Um einen Eindruck von den hohen Oberflächenrauigkeiten der Schichten, die außerhalb des Messbereiches des Profilometers lagen, zu bekommen, wurde die Oberfläche mit dem REM untersucht. In Abbildung 4.30 ist das Ergebnis dieser Untersuchung gezeigt. Deutlich ist die unregelmäßige Struktur der Oberfläche zu erkennen. Auch befinden sich zahlreiche große Agglomerate auf der Oberfläche.

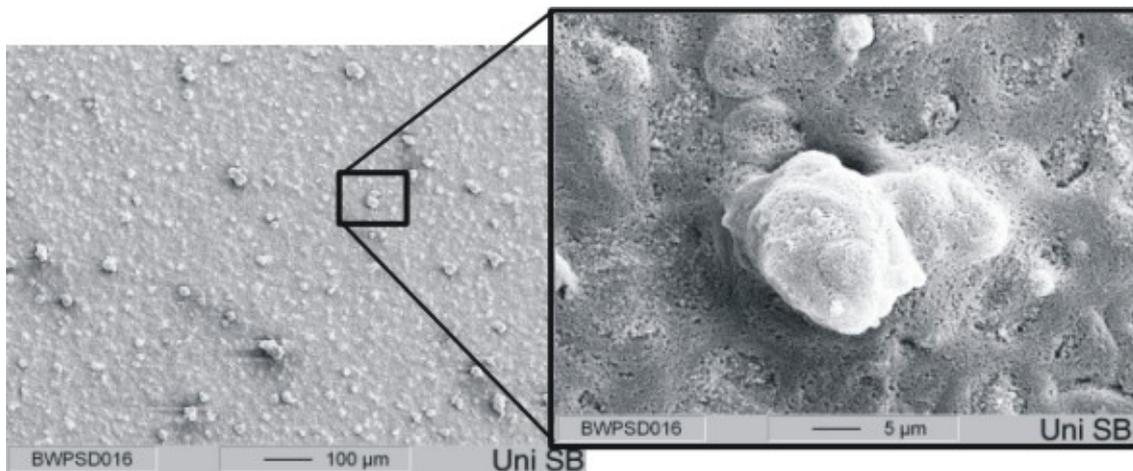
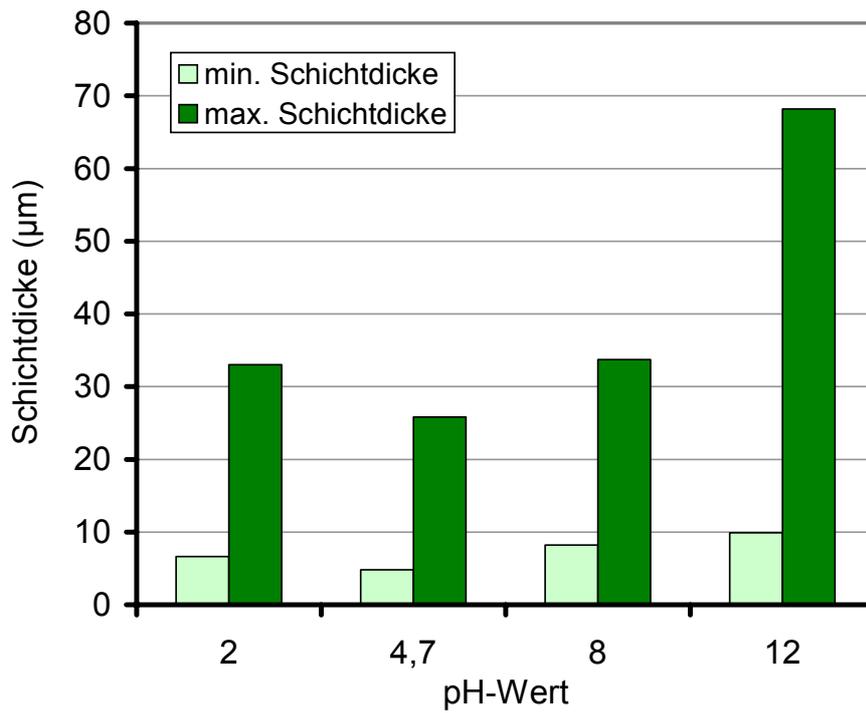


Abb. 4.30: REM-Bild der Oberfläche einer nassgesprühten SiO₂-Schicht, die Vergrößerung zeigt ein Agglomerat auf der Oberfläche

Um den Einfluss der Füllgrade und der pH-Werte der OX50-Suspensionen auf das Sprühergebnis zu untersuchen, wurden Füllgrade von 10, 20 und 30 Gew.-% eingestellt und die pH-Werte im Bereich von ca. 2 bis ca. 12 variiert. Dabei zeigte sich, dass die Suspensionen mit 30 Gew.-% Füllgrad nicht zum Sprühen geeignet waren, weil diese aufgrund der hohen Viskosität die Sprühdüse verstopfen. Deshalb konnten nur Schichten aus den Suspensionen mit 10 und 20 Gew.-% Füllgrad hergestellt werden. In Abbildung 4.31 sind die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen dargestellt, wobei für die jeweiligen pH-Werte die minimalen und maximalen Schichtdicken angegeben werden. Aus diesen Ergebnissen konnte kein direkter Zusammenhang zwischen der Schichtdicke, dem Füllgrad und dem pH-Wert hergestellt werden. Allerdings zeigen die Ergebnisse in Abbildung 4.31 a.), dass Schichtdicken bis ca. 70 µm erreichbar sind.

a.)



b.)

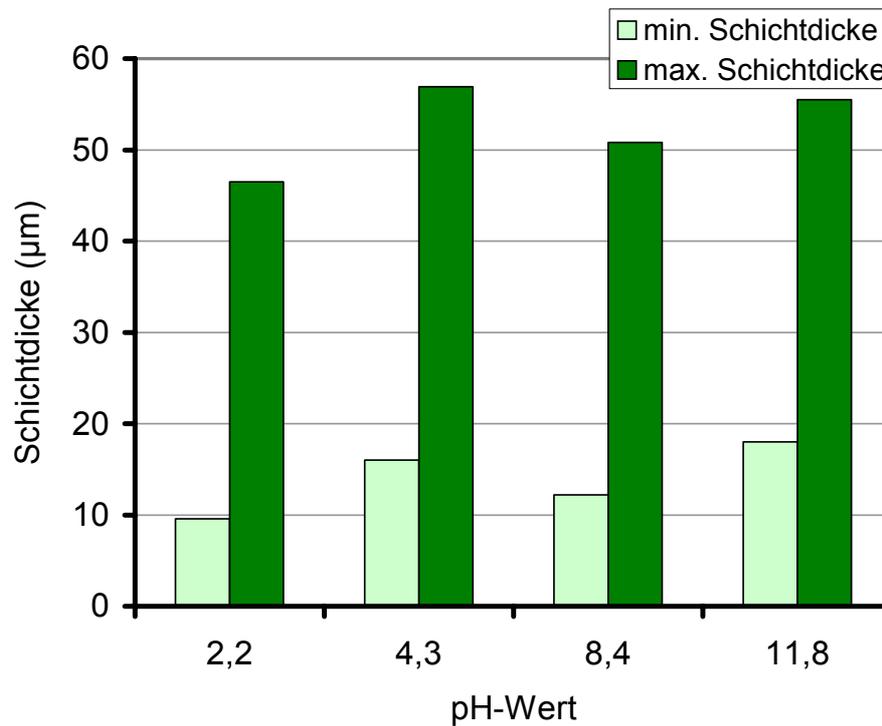


Abb. 4.31: Maximale und minimale Dicken nassgesprühter Schichten in Abhängigkeit vom Füllgrad der Suspensionen (a.) 10 Gew.-%, b.) 20 Gew.-%) und dem pH-Wert

Aufgrund der dargestellten Problematik bei der Elektrophorese und der komplizierten Prozesskontrolle beim Nasssprühen wurde für die weiteren Untersuchungen das Dip-Coating-Verfahren angewandt.

4.6.3 Dip-Coating

Gegenüber der Elektrophorese und dem Nasssprühen bietet dieses Verfahren den Vorteil, dass eine genaue Prozesskontrolle möglich ist. Das bedeutet, dass die Schichtbildung von der Seite des Verfahrens aus besser zu kontrollieren ist. Dadurch kann direkt der Zusammenhang zwischen den Suspensionseigenschaften und den Eigenschaften der gezogenen Schichten hergestellt werden.

Die Schichtdicken wurden mit einem mechanischen Profilometer „P-10 Surface Profiler“ der Firma Tencor gemessen, indem die Höhenunterschiede zwischen beschichteten und unbeschichteten Bereichen bestimmt wurden.

Für die ersten Versuche wurden OX50-Suspensionen verschiedener Füllgrade und pH-Werte verwendet ohne die Zugabe von Bindern. Es wurden Suspensionen mit 10, 20 und 30 Gew.-% Füllgrad hergestellt. Wie in Abbildung 4.32 zu erkennen ist, nimmt die Schichtdicke mit Zunahme des Füllgrades in der Suspension zu. Allerdings zeigte sich, dass bei rein wässrigen Suspensionen, d.h. ohne die Zugabe von Elektrolyten, die Schichten bei 20 und 30 Gew.-% rissig waren. Dies zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen der Schichten im Diagramm. Dass die Schichtdicken bei 20 und 30 Gew.-% gleiche Werte annehmen, liegt an der Messmethode, welche die Schichtdicken nicht lokal aufgelöst, sondern gemittelt über die komplette Schicht angibt. In Abbildung 4.33 ist die Aufnahme einer rissigen Probe dargestellt.

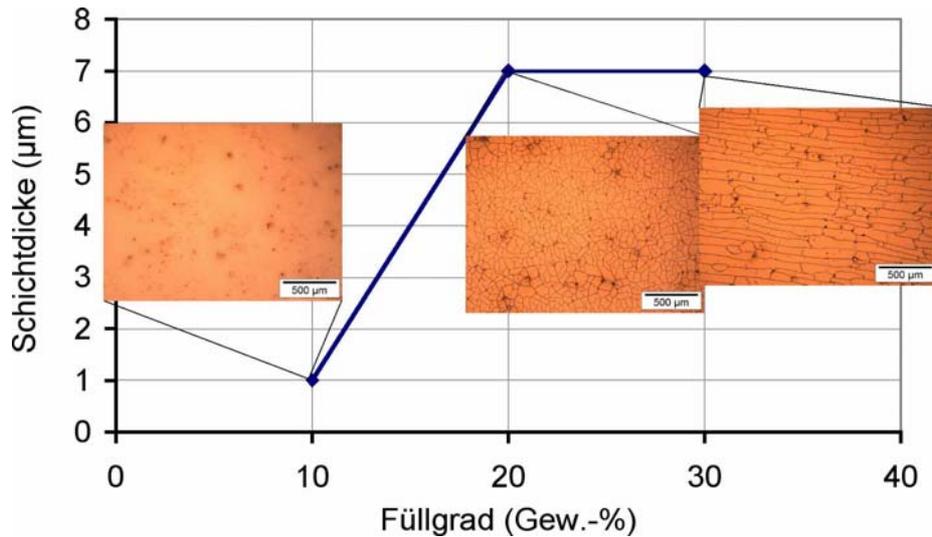


Abb. 4.32: Schichtdicken von OX50-Schichten hergestellt aus wässrigen OX50-Suspensionen verschiedener Füllgrade

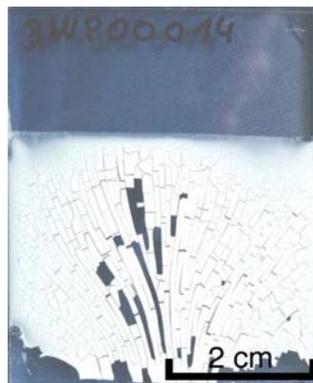


Abb. 4.33: Aufnahme einer rissigen OX50-Schicht, hergestellt aus einer Suspension mit 30 Gew.-% Füllgrad

Die Schichtdicken in den Diagrammen werden durch die Probengröße verfälscht, weil die Substrate mit den Abmessungen 50 x 40 mm zu klein waren. Die Ränder der Substrate sind bei der Schichtbildung Störzonen, die der homogenen Schichtbildung entgegenwirken. Wird der beschichtete Bereich zu klein gewählt, gibt es keine Bereiche in der Mitte der Schicht, die weitestgehend unbeeinflusst von den Randbereichen sind. Den größten Einfluss hat der untere Rand der Substrate. Nach dem Herausziehen der Substrate aus der Suspension fließt die Suspension bis zur vollständigen Trocknung zum unteren Rand hin. Dadurch kommt es zu einem Aufstauen der Suspension. Durch diesen Effekt kommt es zu einem Dickengradient entlang der kompletten Schicht. Da die Schichtdicken in den ersten Versuchen über mehrere Messpunkte gemittelt wurden, können diese Werte stark von den lokalen

Werten abweichen. Außerdem wurden die Substrate anfangs nicht hängend, sondern in Substrathaltern stehend getrocknet. Dadurch kam es zusätzlich zu einer ungleichmäßigen Schichtbildung durch die Auflagepunkte des Substrathalters. Diese beiden Einflussfaktoren sind in Abbildung 4.34 schematisch dargestellt.

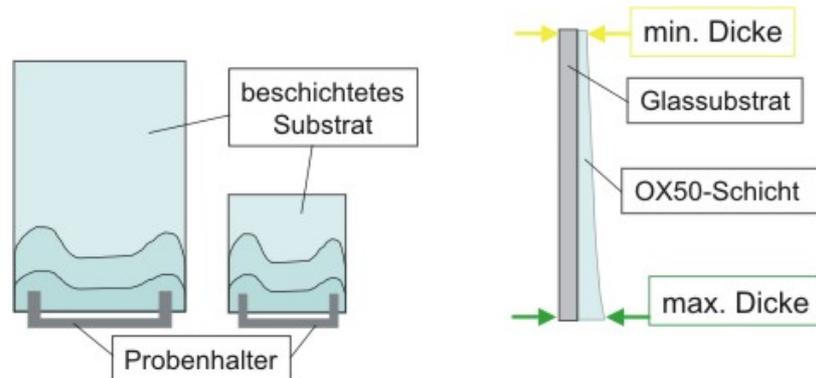


Abb. 4.34: Einflussfaktoren bei der Schichtbildung durch Trocknung im Substrathalter (links) und Ablaufen der Suspension bis zur vollständigen Trocknung (rechts)

Wie in Abbildung 4.35 dargestellt, lässt sich kein Zusammenhang zwischen der Schichtdicke, dem pH-Wert und dem Füllgrad herstellen, wenn die Substratgröße zu gering ist und damit die Suspensionseigenschaften von den beschriebenen äußeren Einflussfaktoren überlagert werden.

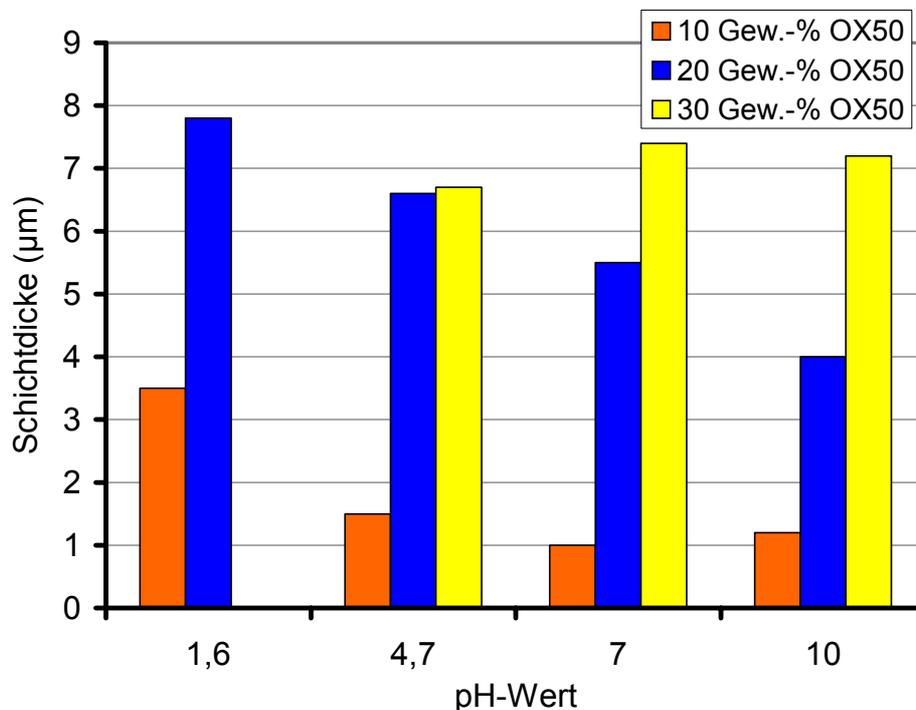


Abb. 4.35: Schichtdicken von OX50-Schichten in Abhängigkeit von Füllgrad und pH-Wert

Um die Messgenauigkeit der Dickenmessung zu steigern, wurden größere Substrate mit den Abmessungen 100 x 60 mm verwendet. Dadurch konnte die Schichtdicke in der Mitte der Substrate bestimmt werden, die weitestgehend unbeeinflusst von den Randzonen ist. Außerdem wurden die Schichtdicken nicht mehr gemittelt, sondern die Werte am oberen und unteren Rand der Schicht und zusätzlich an zwei weiteren Stellen zwischen diesen Bereichen gemessen. Dazu wurde die Schicht an vier Stellen mit einem Skalpell weggekratzt. Dadurch konnte der Verlauf der Schichtdicke besser bestimmt werden. Um die Schichten zu beurteilen, wurden jeweils die größten und kleinsten Dicken miteinander verglichen. In Abbildung 4.36 ist eine dip-gecoatete Probe dargestellt, die zur Bestimmung der Schichtdicke an vier verschiedenen Stellen eingeritzt wurde.

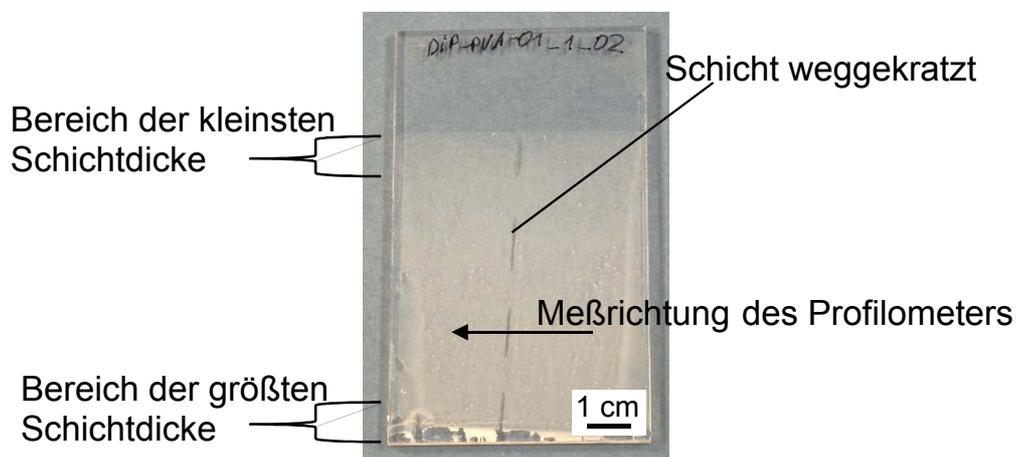
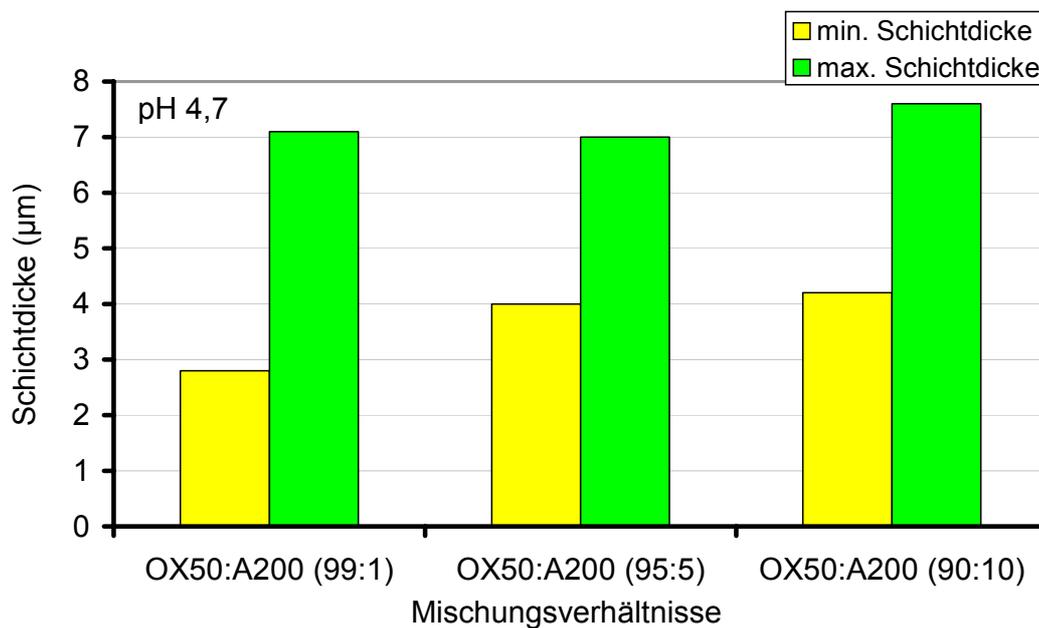


Abb. 4.36: Mit OX50 beschichtetes Glassubstrat, zur Schichtdickenbestimmung eingeritzt

Wie bereits erwähnt, wurde versucht durch bimodale Mischungen der Pulver VP OX10:A200 und OX50:A200 die Rissneigung der Schichten zu minimieren. Dazu wurde zuerst bei der Untersuchung der bimodalen Schichten OX50:A200 die Dicke bestimmt, bis zu der die Schichten rissfrei sind. Diese Dicke wird im Folgenden als *kritische Dicke* bezeichnet. Um diese zu ermitteln, wurde die Schicht unter dem Lichtmikroskop untersucht und die Übergangsstelle zwischen rissigem und rissfreien Bereich mit einem Skalpell für die Schichtdickenuntersuchung eingeritzt. Dadurch konnte neben den maximalen und minimalen Schichtdicken, die maximal rissfreie Schichtdicke ermittelt werden. Bei der bimodalen Schicht aus OX50 und A200 wurde so eine maximale rissfreie Schichtdicke von ca. 5 μm ermittelt; das

Mischungsverhältnis zwischen OX50 und A200 betrug dabei 99:1, bei einem Füllgrad von 20 Gew.-%. Bei höheren A200-Anteilen sank die maximal rissfreie Schichtdicke. Die gemessene kritische Schichtdicke war dabei unabhängig vom pH-Wert. Dies zeigten Untersuchungen an bimodalen OX50:A200-Suspensionen mit pH-Werten von ca. 5 und ca. 12, die jeweils ähnliche kritische Schichtdicken von ca. 5 μm aufwiesen. In Abbildung 4.37 sind die maximalen und minimalen Schichtdicken der bimodalen Schichten, bei verschiedenen pH-Werten, dargestellt. Die maximalen Schichtdicken liegen bei ca. 7 μm . Die Schichten sind bei diesen Dicken rissig.

a.)



b.)

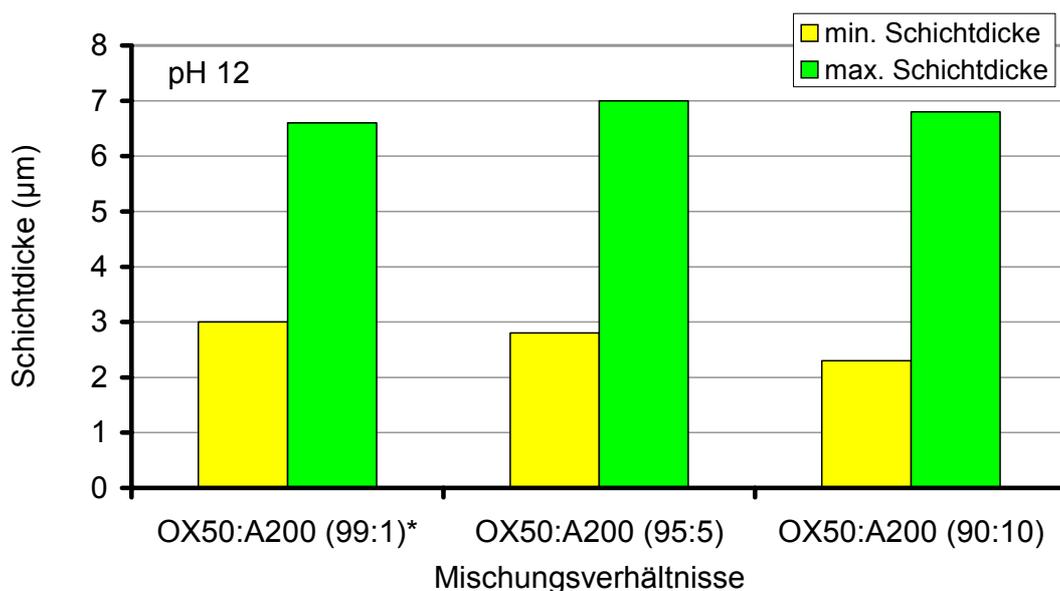


Abb. 4.37: Schichtdicken bimodaler Mischungen aus OX50 und A200 verschiedener Mischungsverhältnisse und pH-Werte; a.) pH 4,7; b.) pH ca. 12

In Tabelle 4.4 sind die kritischen Schichtdicken für die einzelnen Mischungsverhältnisse angegeben. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem A200-Anteil die maximale rissfreie Schichtdicke abnimmt, und dass der pH-Wert auf die gemessenen Schichtdicken keinen signifikanten Einfluss hat. Durch die Zugabe von A200 zu OX50 kann die Rissneigung der Schichten nicht vermindert werden.

Tabelle 4.4: Angabe der Schichtdicken bimodaler Mischungen (Füllgrad 20 Gew.-%), bis zu denen die Schichten rissfrei sind, in Abhängigkeit der Mischungsverhältnisse

pH 4,7			pH ca. 12		
OX50	A200	rissfrei bis Schichtdicke:	OX50	A200	rissfrei bis Schichtdicke:
99	1	5,4 μm	99	1	5,3 μm
95	5	4,2 μm	95	5	4,7 μm
90	10	(keine rissfreien Bereiche)	90	10	4,4 μm

Der Übergangsbereich zwischen rissigen und rissfreien Bereichen ist in Abbildung 4.38 dargestellt. Die Aufnahme wurde mit einem Lichtmikroskop gemacht.

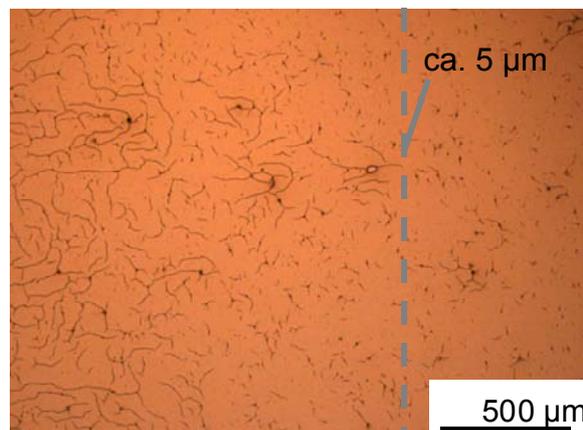


Abb. 4.38: Lichtmikroskopische Aufnahme einer OX50:A200-Schicht vom Übergangsbereich zwischen rissigen (links) und rissfreien Bereichen (rechts)

Die bisher gezeigten Dip-Coating-Ergebnisse wurden mit Hilfe einer Dip-Coating-Anlage erstellt, die eine maximale Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/s erlaubt. Da die Schichtdicke mit steigender Ziehgeschwindigkeit zunimmt, wurde eine eigene Dip-

Coating-Anlage konstruiert und gebaut, die höhere Ziehgeschwindigkeiten zulässt. Die neu konstruierte Anlage ermöglicht Ziehgeschwindigkeiten von 40 mm/s bis ca. 0,5 mm/s. Die Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit in der Beschichtungskammer können mit Hilfe einer Messuhr protokolliert werden. In Abbildung 4.39 ist eine Aufnahme der Beschichtungsanlage zu sehen. Die Steuerung erfolgt über einen PC.

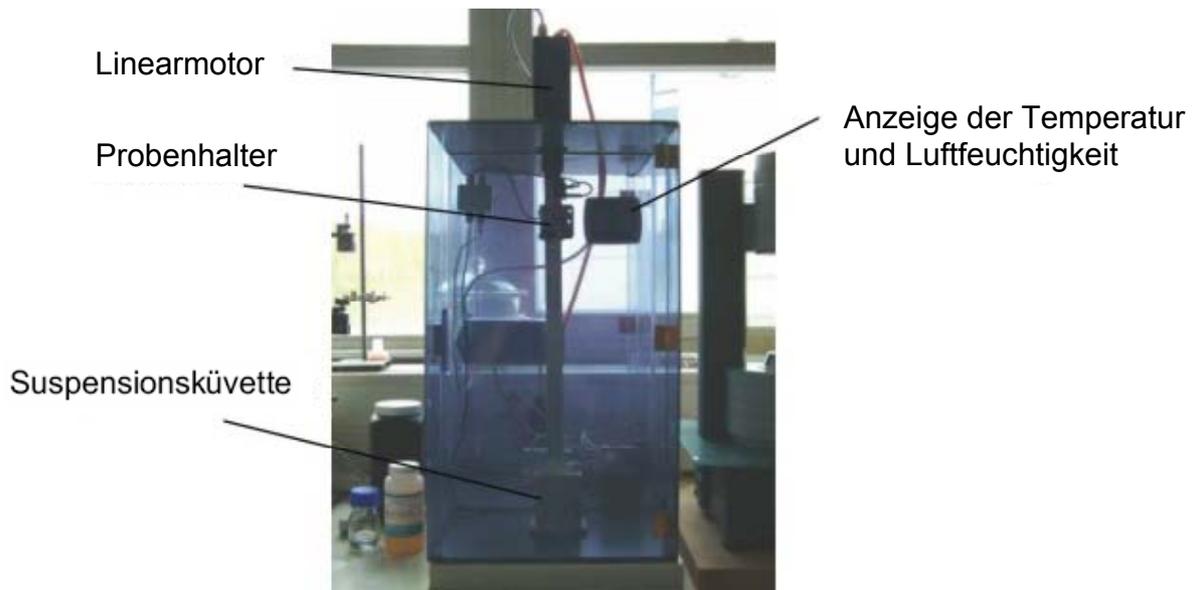


Abb. 4.39: Dip-Coating Anlage

Um den Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Schichtdicke zu untersuchen, wurde mit einer wässrigen DEGUSSA-Suspension VP Disp. W 1220 (pH 4,12; Füllgrad 20 Gew.-%) bei Ziehgeschwindigkeiten von 2 bis 40 mm/s dip-gecoatet. Neben der maximalen und minimalen Schichtdicke wurde auch die kritische Schichtdicke bestimmt. Es zeigte sich, dass die kritische Schichtdicke bei dieser wässrigen OX50-Suspension bei ca. 6 μm liegt unabhängig von der Ziehgeschwindigkeit. Außerdem zeigen die Ergebnisse, wie in Abbildung 4.40 zu erkennen ist, keinen direkten Zusammenhang zwischen der Ziehgeschwindigkeit und den Schichtdicken. Der Verlauf der Schichtdicke sollte nach der Theorie eine potentielle Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit der Form $d \approx v^{2/3}$ aufweisen. Deshalb wurde im Diagramm eine Kurve nach dieser Abhängigkeit modelliert.

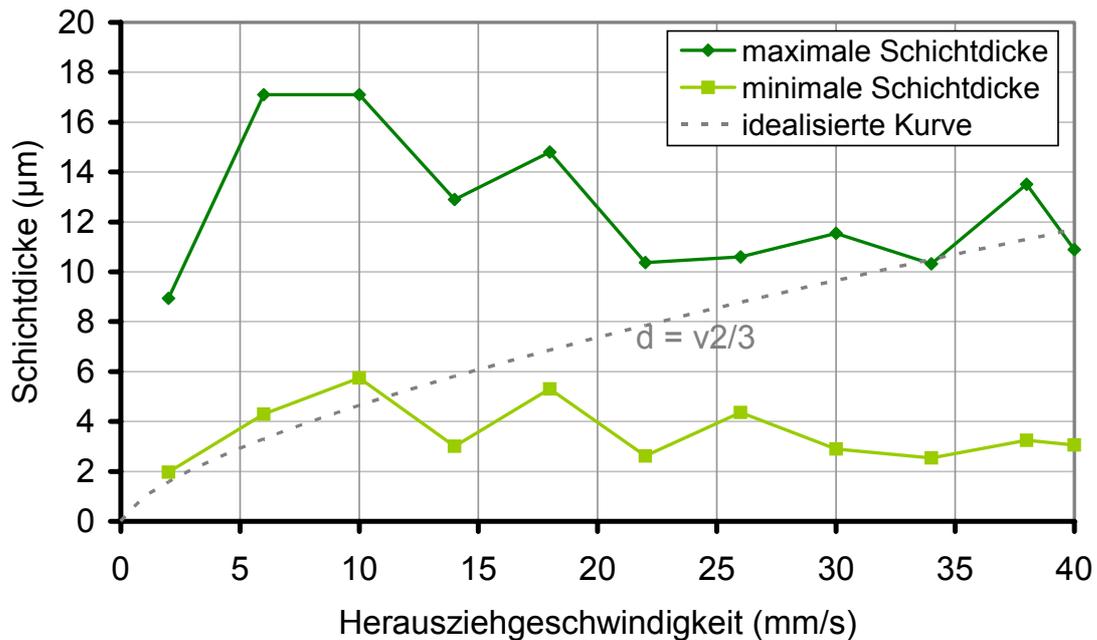


Abb. 4.40: Minimale und maximale Schichtdicken von OX50-Schichten in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit (pH-Wert der Suspension: 4,12; Füllgrad: 20 Gew.-%)

Da die Schichtdicke bei der Verwendung von OX50-Suspensionen mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% begrenzt war und die Schichten aus Suspensionen mit 30 Gew.-% Füllgrad rissig waren, wurde versucht durch die Zugabe von Bindern die Schichtdicke und die maximale rissfreie Schichtdicke zu erhöhen. Um den Einfluss der Binder auf die Ausbildung der Schicht und insbesondere auf die Oberflächenrauigkeit charakterisieren zu können, wurde mit Hilfe des Profilometers neben der Schichtdicke auch die mittlere Rauigkeit R_a und der Peak-to-Valley-Wert R_t bestimmt. Der Wert R_t gibt den maximalen Höhenunterschied innerhalb einer gewählten Messstrecke an. Die Rauigkeit wurde dabei im mittleren Bereich der Schichten gemessen. Die Messstrecke betrug jeweils 2 mm.

Es wurden verschiedene Bindermengen in OX50-Suspensionen mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% zugegeben und die Schichten mit Geschwindigkeiten von 2, 10 und 40 mm/s gezogen. Die Schichten wurden nach dem Trocknen mit dem Lichtmikroskop auf die Bildung von Rissen untersucht und die Schichtdicken und die Rauigkeiten gemessen. Um diese ersten Versuche mit Bindern vergleichen zu können, wurde der pH-Wert der Suspensionen auf ca. 8 eingestellt. In Abbildung 4.41 sind die Ergebnisse dargestellt, die mit 1 Gew.-% PVA-Anteil (kurzkettig) bezogen auf den OX50-Anteil, erzielt wurden. Die höchsten

Schichtdicken wurden mit einer Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/s erreicht, wobei diese nur bis zur kritischen Dicke von ca. 6 μm rissfrei waren. Da diese Schicht nicht rissfrei war, ist der entsprechende Balken im Diagramm schraffiert dargestellt. Die Entschäumermenge in der Suspension (pH-Wert: 8) betrug 20 Gew.-% bezogen auf den Bindergehalt und die TMAH-Menge 0,2 Gew.-% bezogen auf die OX50-Menge.

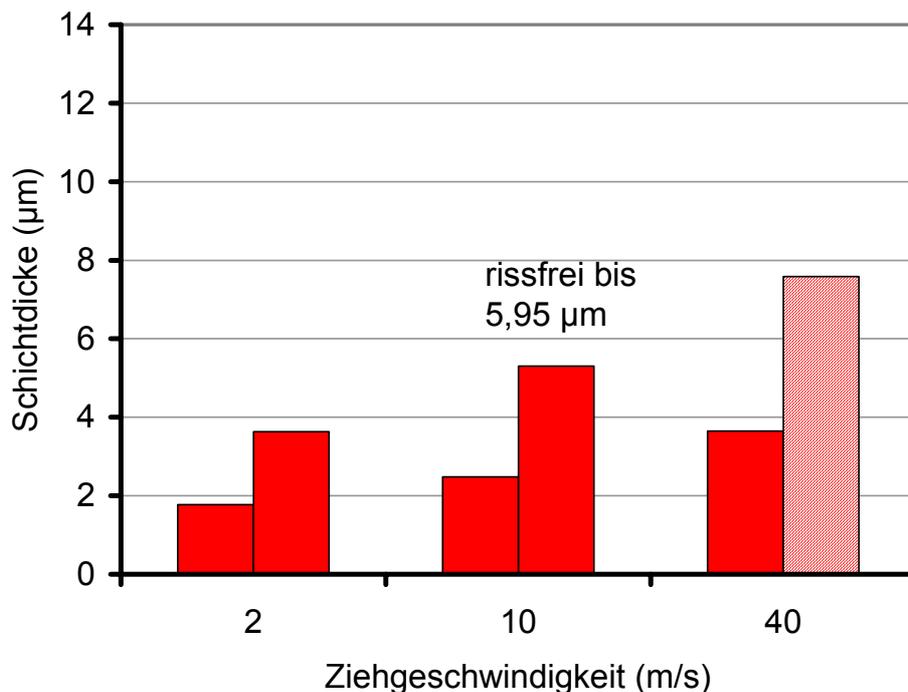


Abb. 4.41: Minimale und maximale Dicken von OX50-Schichten mit einem Binderanteil von 1 Gew.-% (PVA, kurzkettig) in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit

Die Abbildung 4.41 zeigt, dass durch die Zugabe von Binder eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit erreicht wird. Desweiteren wurden Schichten aus einer Suspension mit 0,5 Gew.-% PVA (langkettig) hergestellt. Die Entschäumermenge betrug 41 Gew.-% bezogen auf den Bindergehalt und die TMAH-Menge 0,27 Gew.-% (pH: 8,3) bezogen auf OX50. In Abbildung 4.42 sind die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen dargestellt. Hierbei wurden die größten Schichtdicken bei einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm/s erreicht. Die Schichtdicke bei einer Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/s liegt unterhalb derjenigen mit 2 mm/s. Die Abhängigkeit der Schichtdicke von der Ziehgeschwindigkeit ist gegenüber den Schichten mit kurzkettigem PVA nicht gegeben. Die kritische Schichtdicke betrug ca. 5,9 μm .

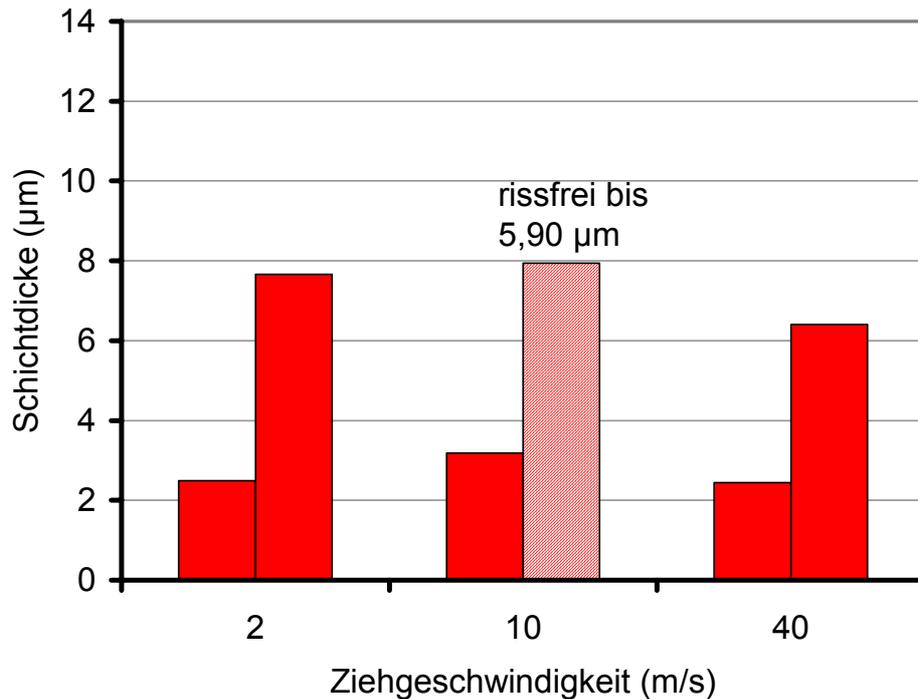


Abb. 4.42: Minimale und maximale Dicken von OX50-Schichten mit einem Binderanteil von 0,5 Gew.-% (PVA, langkettig)

Die Schichten, die mit Methylcellulose (MC) als Binder hergestellt werden, haben höhere Schichtdicken als diejenigen mit PVA. In Abbildung 4.43 sind die Schichtdicken dargestellt, die mit 0,5 Gew.-% MC (kurzkettig) erreicht wurden. Die Entschäumermenge in der Suspension (pH-Wert: 8,2) betrug 67 Gew.-% bezogen auf den Binder und die TMAH-Menge 0,25 Gew.-% bezogen auf OX50. Die Schichten waren allerdings nur bis zu einer Schichtdicke von 7 bis 7,3 µm rissfrei.

Außerdem wurden Versuche mit langkettiger MC durchgeführt. Allerdings hafteten die Schichten mit diesem Binder auch bei geringen Konzentrationen nach dem Trocknen nicht auf den Substraten. Deshalb wurde dieser Binder nicht weiter verwendet.

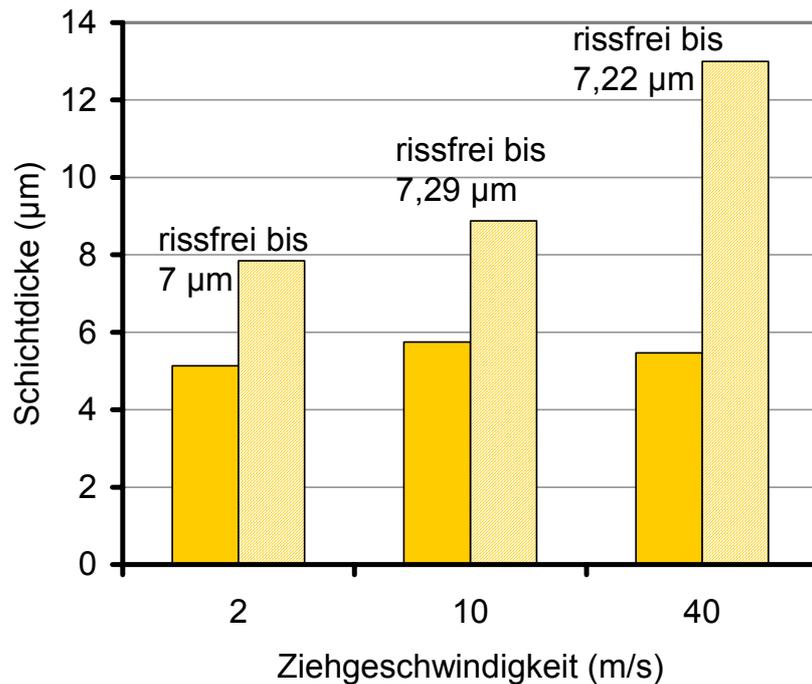


Abb. 4.43: Minimale und maximale Schichtdicken einer OX50-Schicht mit 0,5 Gew.-% Binderanteil (MC, kurzketzig)

Die Schichten wurden mit dem Lichtmikroskop untersucht, in Abbildung 4.44 ist eine solche Schicht exemplarisch gezeigt. Diese Schicht mit 0,5 Gew.-% MC-Binder (kurzketzig) weist sowohl rissige als auch rissfreie Bereiche auf. Darüber hinaus sind noch zahlreiche Restblasen als dunkle Punkte erkennbar.

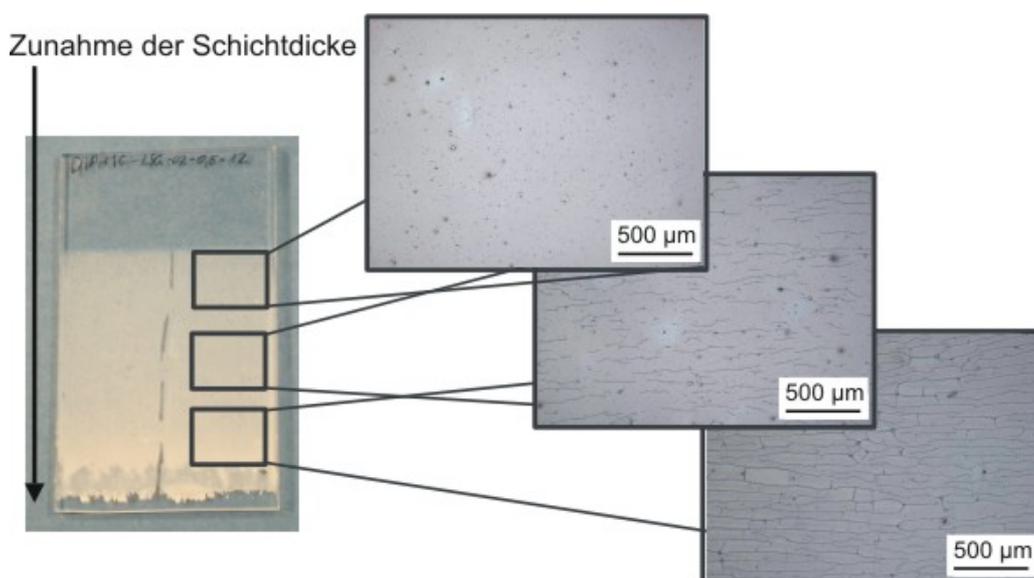


Abb. 4.44: Lichtmikroskopische Aufnahmen von rissigen und rissfreien Bereichen einer OX50-Schicht mit 0,5 Gew.-% Binderanteil (MC, kurzketzig)

Um die Oberflächenqualität der Schichten beurteilen zu können, wurden die mittlere Rauigkeit und die Peak-to-Valley-Werte ermittelt. In Abbildung 4.45 sind die Ergebnisse dieser Messungen dargestellt. Allerdings sind die absoluten Werte durch Restblasen innerhalb der Schicht nicht exakt. Dies zeigt, dass eine Nachbehandlung der Suspensionen im Vakuumschrank vor dem Dip-Coating erforderlich ist. Den Einfluss der Poren in der Schicht erkennt man daran, dass die Rauigkeiten ohne Binder teilweise höher liegen als bei Suspensionen mit Binder. Ein Grund hierfür ist, dass bei der Zugabe von Binder auch immer ein Entschäumer zugegeben wird, wodurch der Blasenanteil reduziert wird.

Außerdem zeigt sich, dass durch die Zugabe von Binder und in Abhängigkeit der Art des Binders die Rauigkeiten beeinflusst werden. Zum Vergleich wurden zusätzlich die Rauigkeitswerte einer OX50-Schicht ohne Binder bzw. der Glassubstrate ohne Schicht gemessen.

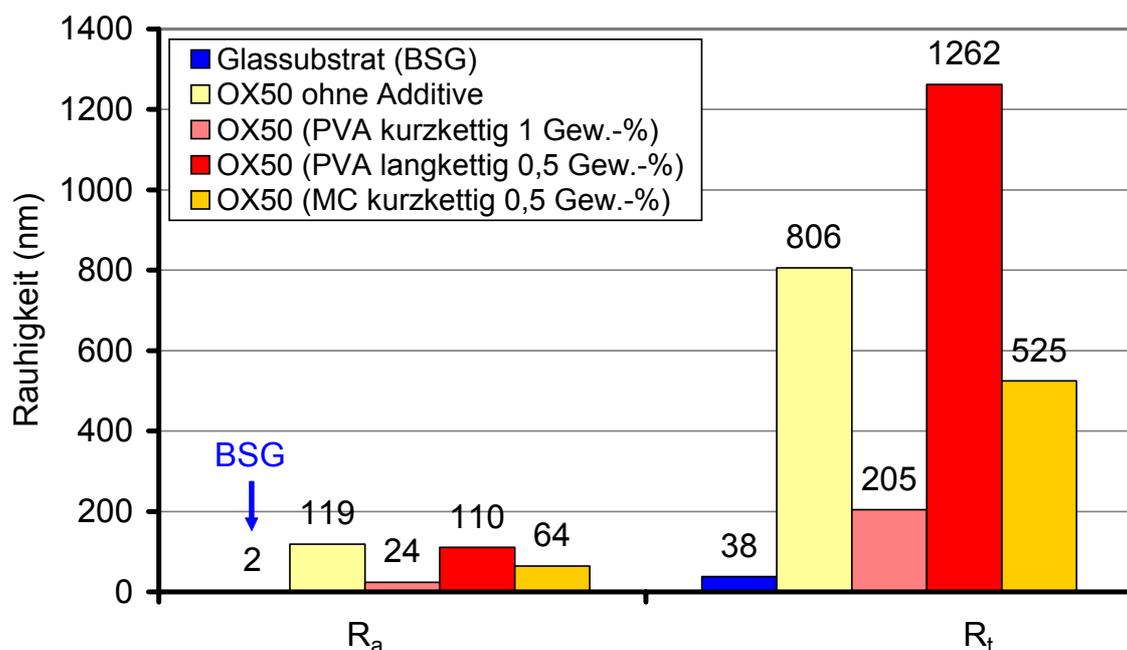


Abb. 4.45: Oberflächenrauigkeiten (mittlere Rauigkeit: R_a ; Peak-to-Valley-Wert R_t) von dip-gecoateten OX50-Schichten mit unterschiedlichen Binderanteilen

Darüber hinaus wurde die Schichtoberfläche mit dem REM untersucht. In Abbildung 4.46 ist eine solche Aufnahme dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Oberfläche geringere Rauigkeiten hat als die der vorher gezeigten nassgesprühten Schichten. Es sind vereinzelt noch Restporen zu erkennen, die durch Blasen in der Suspension beim Trocknen verursacht wurden.

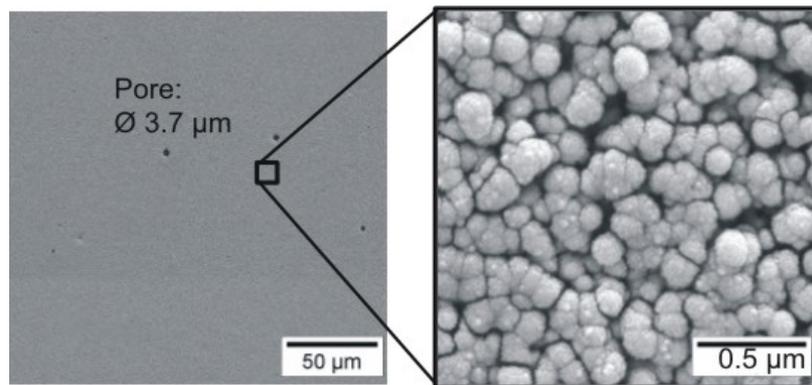


Abb. 4.46: REM-Aufnahme der Oberfläche einer dip-gecoateten OX50-Schicht; die Vergrößerung zeigt die OX50-Agglomerate

Mit der kurzkettigen Methylcellulose konnten die höchsten rissfreien Schichtdicken erzielt werden. Deshalb wurde dieser Binder für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

Es wurde untersucht, in wieweit sich durch die Zugabe dieses Binders die Schichtdicke bei gleichzeitiger Reduktion der Oberflächenrauigkeiten weiter steigern lässt. Darüber hinaus wurde ermittelt, ob sich durch die Zugabe von Binder auch aus Suspensionen mit höheren Füllgraden rissfreie Schichten herstellen lassen. Außerdem wurde versucht einen theoretischen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Viskosität der Suspensionen herzustellen, um die erzielbaren Dicken abzuschätzen. Um diese Zusammenhänge zu ermitteln, musste die Messung der Schichtdicke optimiert werden, um die Ungenauigkeiten, die sich aus der bisherigen Dickenmessung ergeben, zu beseitigen. Dazu wurden die Schichten, wie in Abbildung 4.47 gezeigt, in Abständen von jeweils 1 cm beginnend vom unteren Rand aus eingeritzt. Dadurch war es möglich an genau definierten Messpunkten die Dicken zu messen. Darüber hinaus wurden die verwendeten Suspensionen im Vakuum nachbehandelt, um die Restblasen zu beseitigen.

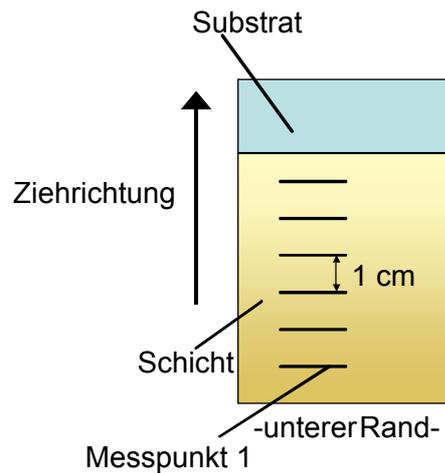


Abb. 4.47: Schema einer dip-gecoateten Schicht, die zur Schichtdickenmessung in Abständen von jeweils 1 cm eingeritzt wurde.

Die Methylcellulose wurde in Mengen von 0,5, 1, 2, 3, 4 und 5 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt zu den Suspensionen zugegeben. Der pH-Wert der Suspensionen wurde dabei im Bereich zwischen 9 und 10 eingestellt.

Es zeigte sich, dass durch die Zugabe von Methylcellulose nicht nur die Schichtdicke zunimmt, sondern dass auch die Dicken eine Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit zeigen. Dieser Zusammenhang konnte für OX50-Schichten ohne Binder nicht gefunden werden. In Abbildung 4.48 sind diese Ergebnisse für zwei OX50-Suspensionen mit einem Bindergehalt von 2 und 5 Gew.-% dargestellt. Um den Einfluss der Geschwindigkeit sichtbar zu machen, wurden Ziehgeschwindigkeiten von 2 und 40 mm/s eingestellt. Zum Vergleich sind OX50-Schichten ohne Binder dargestellt. Der Füllgrad der Suspensionen betrug 20 Gew.-%, der pH-Wert betrug 9,8 für die wässrige Suspension (0,8 Gew.-% TMAH), 9,1 für die Suspension mit 2 Gew.-% MC (0,5 Gew.-% TMAH bezogen auf OX50, 100 Gew.-% Entschäumer bezogen auf Binder) und 9,4 für die Suspension mit 5 Gew.-% MC (0,5 Gew.-% TMAH bezogen auf OX50, 53 Gew.-% Entschäumer bezogen auf Binder). Die Dicken der Schichten ohne Binder zeigten keine Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit. Die Schichten mit Binder zeigten aufgrund des Nachlaufens der Suspension bis zur vollständigen Trocknung einen gleichmäßigen Abfall der Schichtdicke vom unteren zum oberen Rand der Schicht. Mit Zunahme des Binderanteils und der Ziehgeschwindigkeit ist ein Ansteigen der Schichtdicke erkennbar.

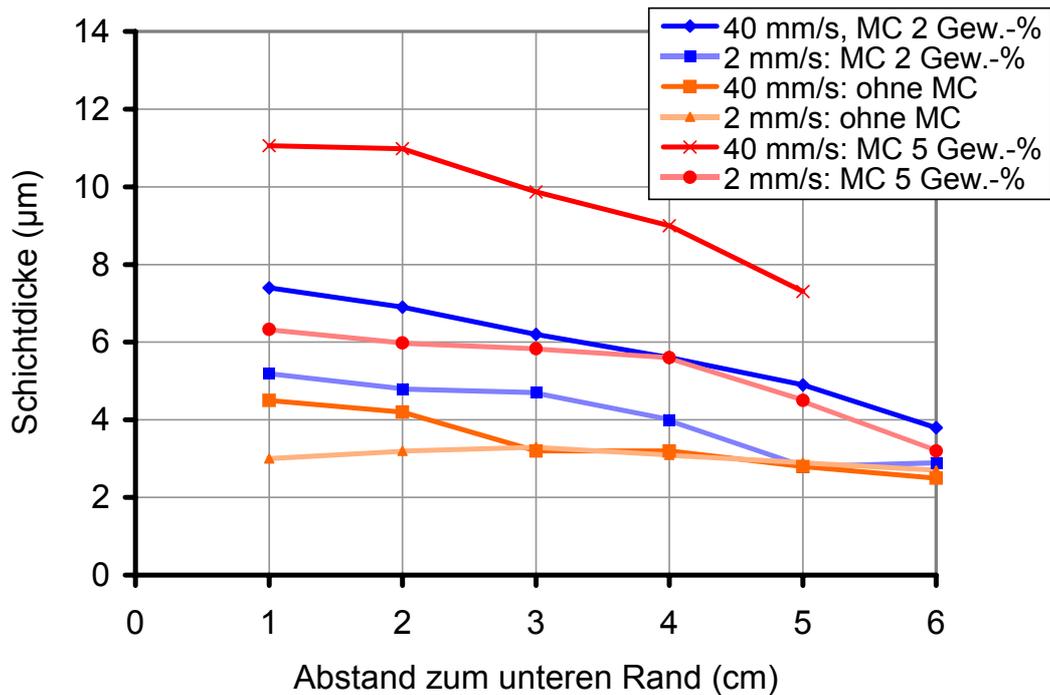


Abb. 4.48: Schichtdicken von OX50-Schichten in Abhängigkeit von Bindergehalt und Ziehgeschwindigkeit gemessen entlang der Schicht

Um den Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der Viskositätsmessung und denjenigen des Dip-Coatings herzustellen, muss man die Scherung, wie sie bei der Viskositätsmessung auftritt, mit der Scherung der Suspension an der Substratoberfläche in Zusammenhang bringen. Das bedeutet, dass die Rotationsbewegung des Drehkörpers des Viskosimeters in die Bahngeschwindigkeit des Drehkörpers an dessen Außenseite umgerechnet werden muss. Diese Geschwindigkeit wird verglichen mit der Ziehgeschwindigkeit der Substrate beim Dip-Coating. Dabei wird angenommen, dass die Scherverhältnisse der Suspension am Drehkörper des Viskosimeters bei gleicher Geschwindigkeit näherungsweise die gleichen sind wie bei der Scherung der Suspension an der Substratoberfläche beim Dip-Coating.

Die folgenden Gleichungen stellen den Zusammenhang zwischen der Scherrate und der Ziehgeschwindigkeit her; dabei beziehen sich die angegebenen Geräteparameter auf das verwendete Viskosimeter „Rheo Stress 1“ der Firma Thermo Haake mit Zylindermesssystem „Z34DIN“:

$$\dot{\gamma} = M \cdot \omega \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$$v = \omega \cdot r \quad (\text{Gl. 4.2})$$

$$v = \frac{\dot{\gamma} \cdot r}{M} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

$\dot{\gamma}$: Scherrate
ω : Winkelgeschwindigkeit
M: Geräteparameter (= 12,29)
r: Radius Drehkörper (17 mm)
v: Bahn-/Ziehgeschwindigkeit

Mit Hilfe der Gleichung 4.3 lassen sich die Ziehgeschwindigkeiten in die entsprechenden Scherraten umrechnen. Das Ergebnis dieser Umrechnung zeigt Tabelle 4.5 für die Ziehgeschwindigkeiten 2, 10 und 40 mm/s.

Tabelle 4.5: Umrechnung der Ziehgeschwindigkeiten beim Dip-Coating in die Scherraten der Viskositätsmessung

Ziehgeschwindigkeit (mm/s)	Scherrate (s ⁻¹)
40	28,9
10	7,2
2	1,5

Das Viskosimeter misst nicht genau bei den berechneten Scherraten, sondern bei den Scherraten 29,1 s⁻¹ (statt 28,9 s⁻¹), 7,7 s⁻¹ (statt 7,2 s⁻¹) und 1,3 s⁻¹ (statt 1,5 s⁻¹). Man kann nun die Schichtdicken für jeden Messpunkt entlang der Schicht mit der Viskosität vergleichen, die bei der Scherrate bestimmt wurde, die der Ziehgeschwindigkeit entspricht. Dadurch kann die Schichtdicke bei verschiedenen Bindergehalten mit der Viskosität verglichen werden. Das bedeutet, dass sich bei einer vorgegebenen Viskosität der Suspension an einem Messpunkt auf dem Substrat eine bestimmte Schichtdicke einstellt. In Abbildung 4.49 ist das Diagramm, in dem diese Abhängigkeiten zu erkennen sind, für eine Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/s dargestellt. Der Messpunkt 1 ist dabei die Schichtdicke gemessen 1 cm

vom unteren Rand des Substrates entfernt; der Messpunkt 2 ist die Dicke 2 cm vom Rand, usw..

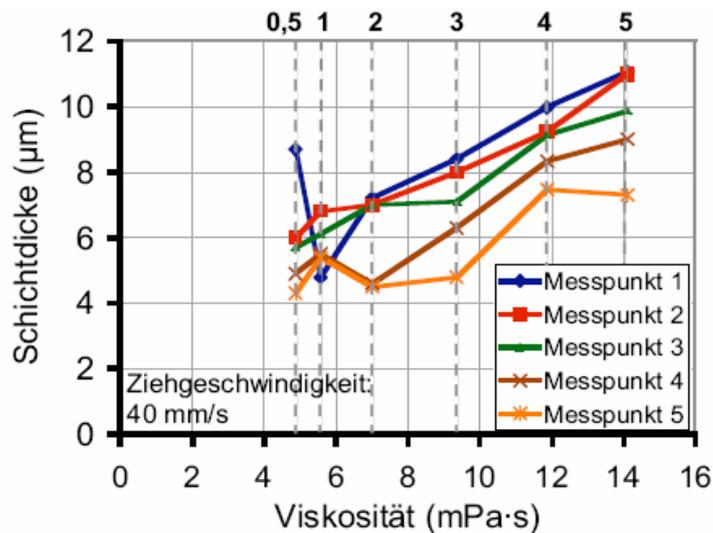


Abb. 4.49: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Viskosität gemessen entlang der Schicht (Messpunkte 1 – 5), Ziehgeschwindigkeit 40 mm/s; die Viskosität ist abhängig vom Methylcellulosegehalt bezogen auf den OX50-Anteil (0,5 ... 5 Gew.-%)

Es ist zu erkennen, dass mit zunehmendem Bindergehalt die Viskosität und damit die Schichtdicke tendenziell ansteigen. Außerdem nimmt die Schichtdicke entlang des Substrates vom unteren zum oberen Rand hin kontinuierlich ab.

Da die Schichtdicken an den verschiedenen Messpunkten eine annähernd lineare Abhängigkeit von der Viskosität zeigen, ist es nahe liegend, dass sich die Schichtdicke bei einer vorgegebenen Viskosität annähern lässt. Nach Landau und Levich gibt es eine potentielle Abhängigkeit der Schichtdicke von der Viskosität. Es zeigte sich, dass die gefundenen Näherungen der Kurven der einzelnen Messpunkte eine hohe Übereinstimmung haben. In Abbildung 4.50 ist eine solche potentielle Näherungskurve exemplarisch für die Kurve des Messpunktes 1 aus Abbildung 4.49 dargestellt. Wenn man die Formeln für die einzelnen Näherungskurven miteinander vergleicht, erkennt man, dass die Exponenten ähnliche Werte haben. Dadurch kann man eine allgemeine Näherungsformel für die Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/s angeben, in welcher der Exponent gemittelt wurde. Die in Abbildung 4.50 dargestellte Formel ist die allgemeine Näherungsformel für eine Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/s.

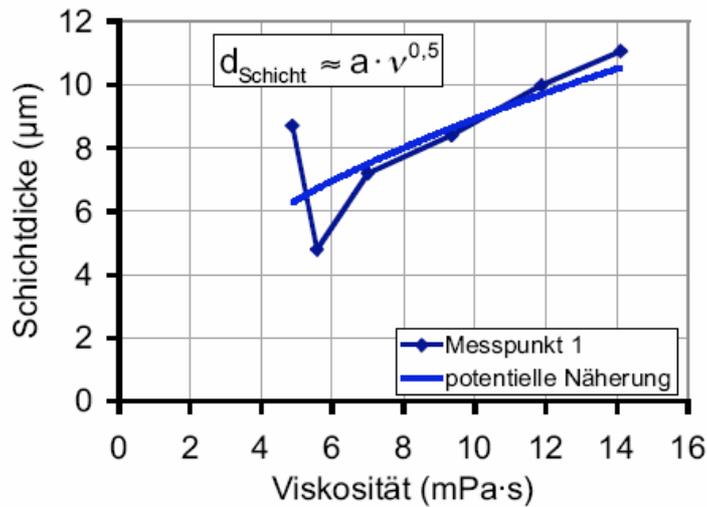
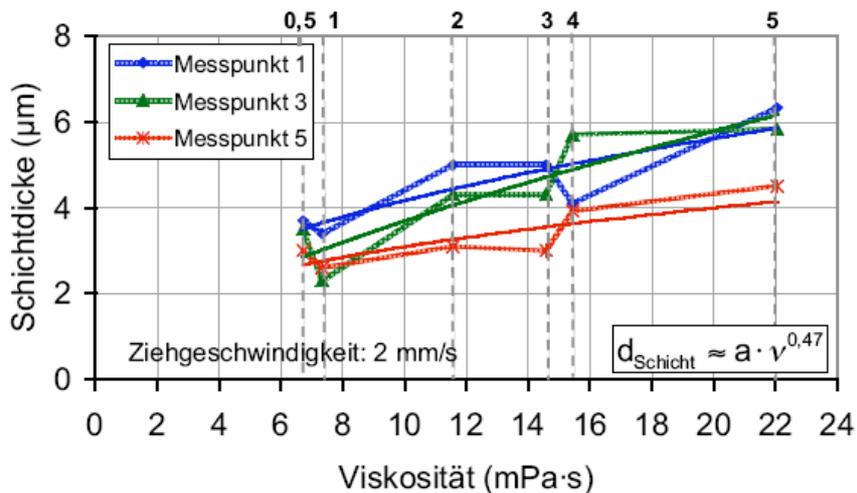


Abb. 4.50: Potentielle Näherung für den Schichtdickenverlauf in Abhängigkeit von der Viskosität für Messpunkt 1 (Ziehgeschwindigkeit 40 mm/s)

Diese Näherungsformeln wurden ebenfalls für die Ziehgeschwindigkeiten von 2 und 10 mm/s berechnet. In Abbildung 4.51 sind die Schichtdickenverläufe der einzelnen Messpunkte in Abhängigkeit von der Viskosität dargestellt. Um die Diagramme übersichtlicher darzustellen, werden nur die Kurven der Messpunkte 1, 3 und 5 angegeben. Die Näherungsformel mit dem gemittelten Exponent ist jeweils angegeben. Zusätzlich sind jeweils die Näherungskurven für die einzelnen Messpunkte eingezeichnet (vollfarbige Linien), um deren ähnliche Kurvenverläufe hervorzuheben.

a.)



b.)

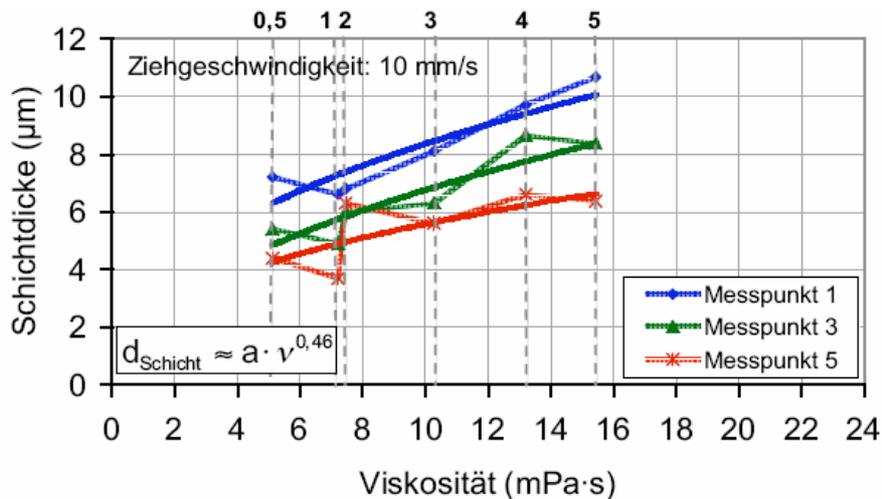


Abb. 4.51: Schichtdicke in Abhängigkeit von der Viskosität gemessen entlang der Schicht, a.) Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s, b.) Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s; die Viskosität ist abhängig vom Methylcellulosegehalt bezogen auf den OX50-Anteil (0,5 ... 5 Gew.-%)

In Abbildung 4.52 sind die Ergebnisse der Rauigkeitsuntersuchungen der OX50-Schichten mit Methylcellulose-Binder in einem Diagramm dargestellt. Die Zusammensetzung der Suspensionen wurde dabei bis auf den Binderanteil nicht verändert. Zum Vergleich sind die Werte der Substrate ohne Schicht und einer OX50-Schicht ohne Binder angegeben.

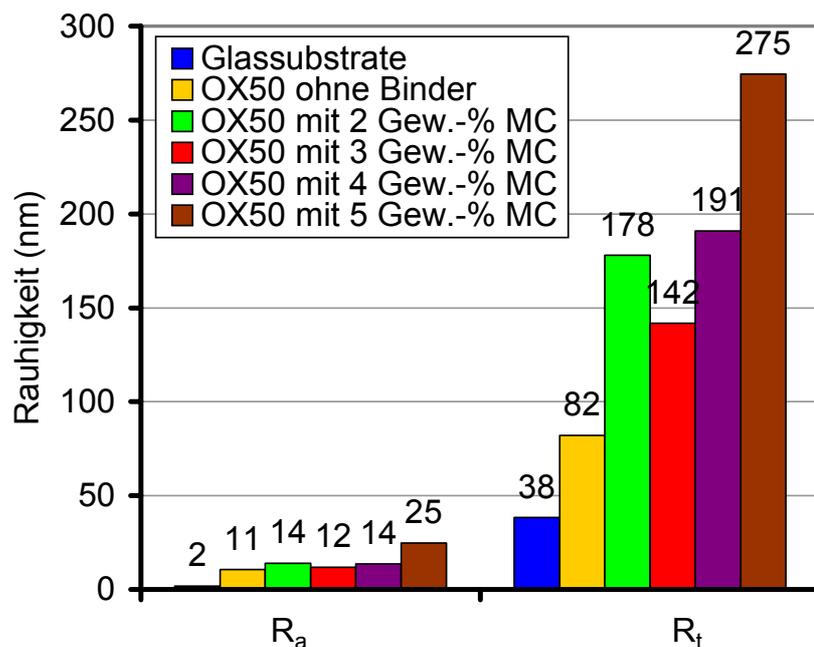
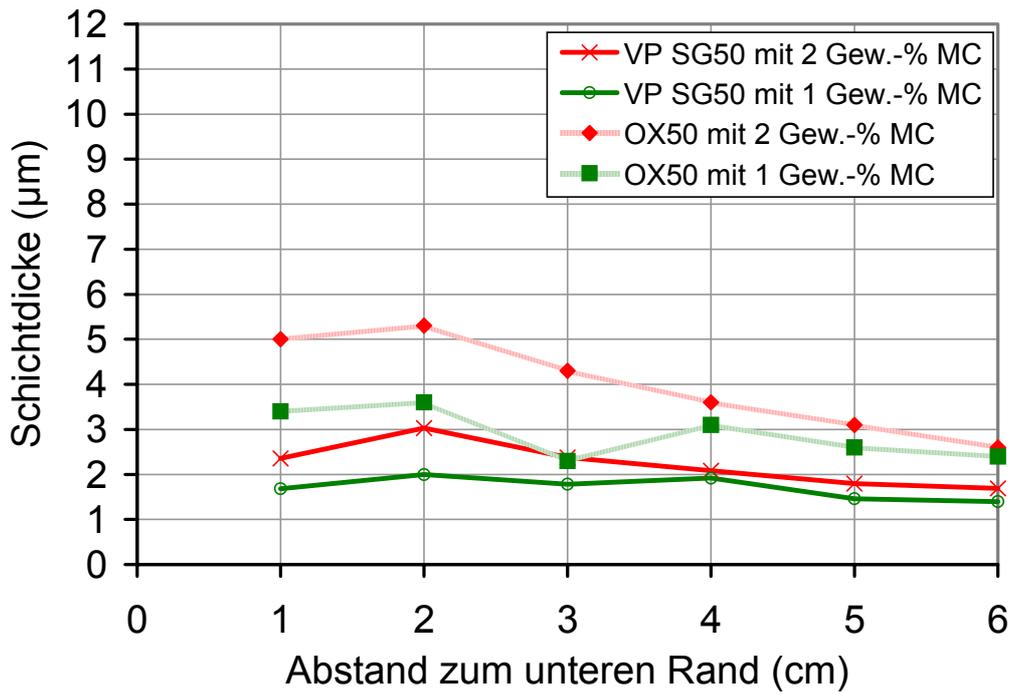


Abb. 4.52: Mittlere Rauigkeit R_a und „Peak-to-Valley“-Werte R_t dip-gecoateter OX50-Schichten

Die Werte für die Schicht ohne Binder liegen dabei deutlich unter den Werten, die in Abbildung 4.45 angegeben sind. Der Grund hierfür ist, dass die Suspensionen für die Schichten in Abbildung 4.52 im Vakuumschrank nachbehandelt wurden. Dadurch konnte der Restblasenanteil in den Suspensionen auf ein Minimum reduziert werden.

Neben OX50-Suspensionen wurden auch Suspensionen aus dem VP SG 50-Pulver hergestellt und die daraus gezogenen Schichten mit den OX50-Schichten verglichen. Die VP SG 50-Suspensionen wurden mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% und MC als Binder hergestellt. Der Binderanteil wurde in 1 %-Schritten von 1 bis 5 Gew.-% erhöht. Die pH-Werte lagen im Bereich von 9 – 10. Die Dicken der getrockneten Schichten wurden mit denjenigen der OX50-Schichten verglichen. In den Abbildungen 4.53, 4.54, 4.55 sind die Schichtdicken mit Bindergehalten von 1 bis 5 Gew.-% für Ziehgeschwindigkeiten von 2, 10 und 40 mm/s dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die VP SG 50-Schichten deutlich dünner sind, als die OX50-Schichten, obwohl die Viskositäten der VP SG 50-Schichten höher sind.

a.)



b.)

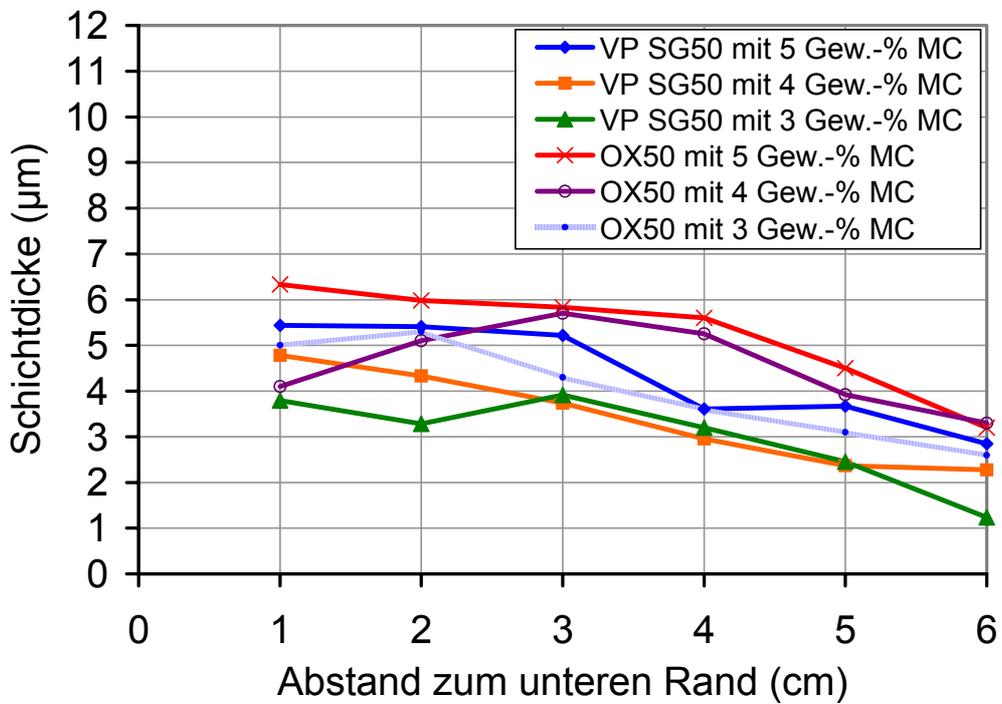
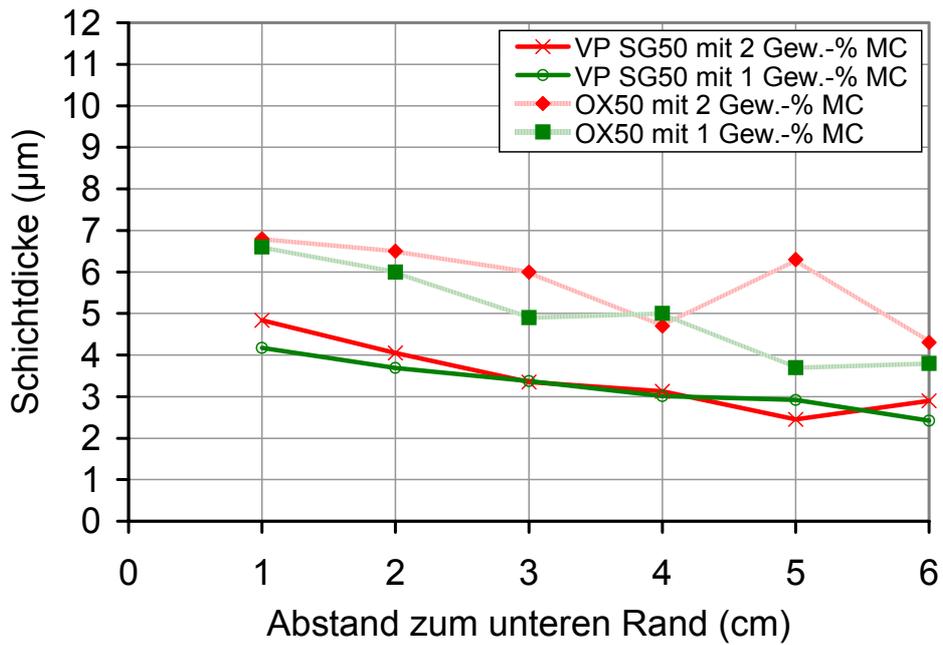


Abb. 4.53: Schichtdicken von VP SG 50- und OX50-Schichten, Binderanteil: a.) 1 und 2 Gew.-%, b.) 3, 4 und 5 Gew.-%; Ziehgeschwindigkeit 2 mm/s

a.)



b.)

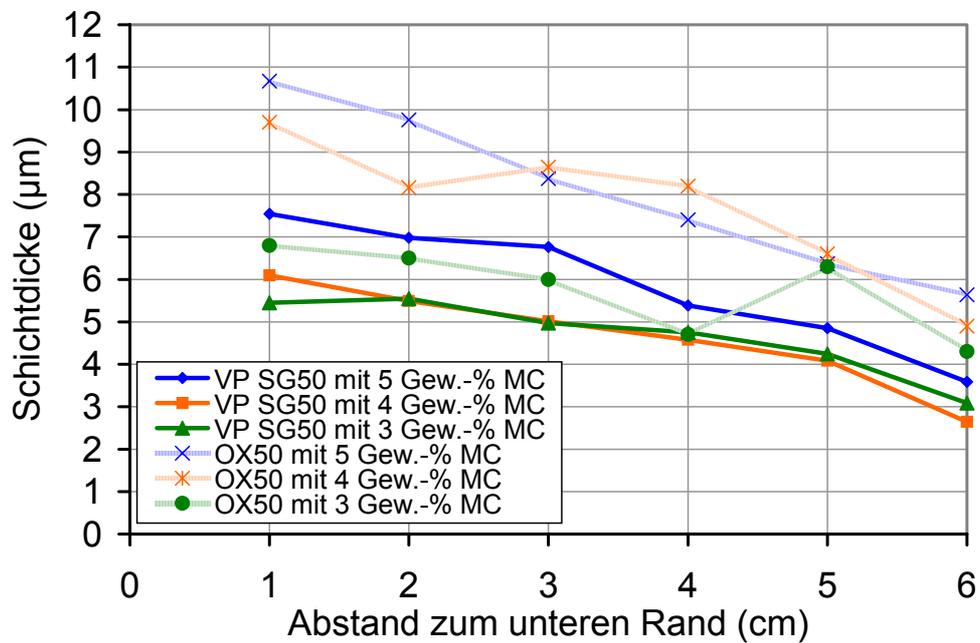
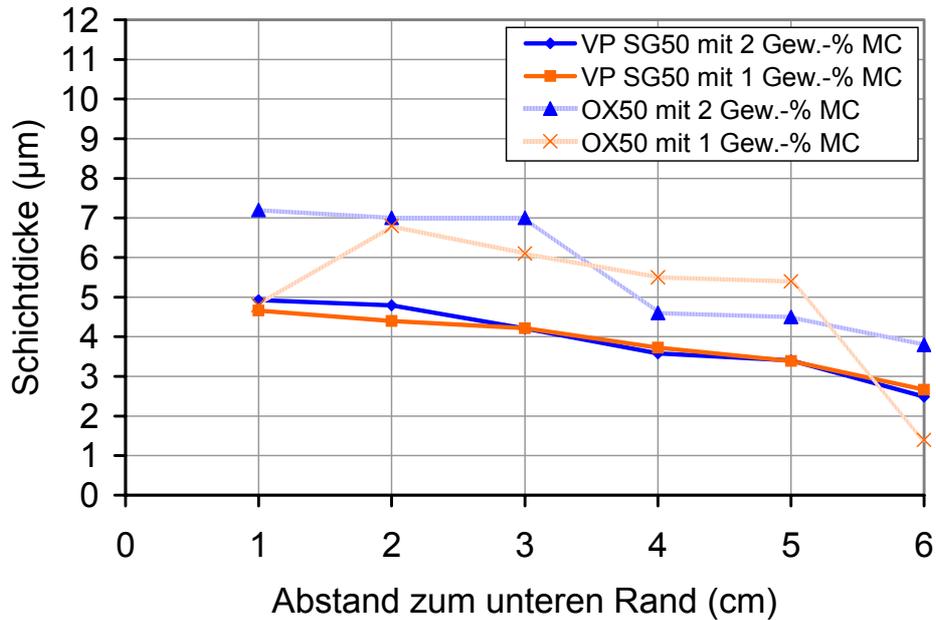


Abb. 4.54: Schichtdicken von VP SG 50- und OX50-Schichten, Binderanteil: a.) 1 und 2 Gew.-%, b.) 3, 4 und 5 Gew.-%; Ziehgeschwindigkeit 10 mm/s

a.)



b.)

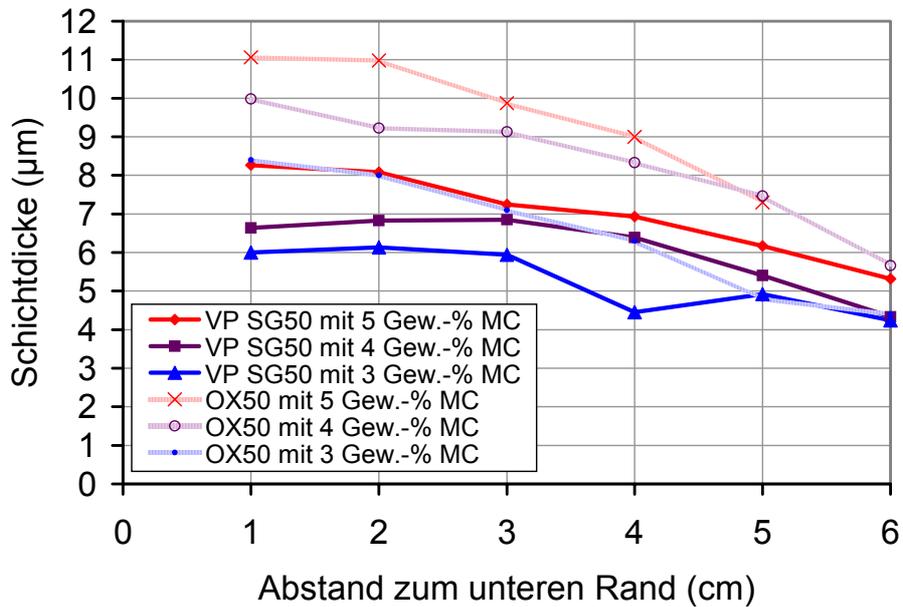
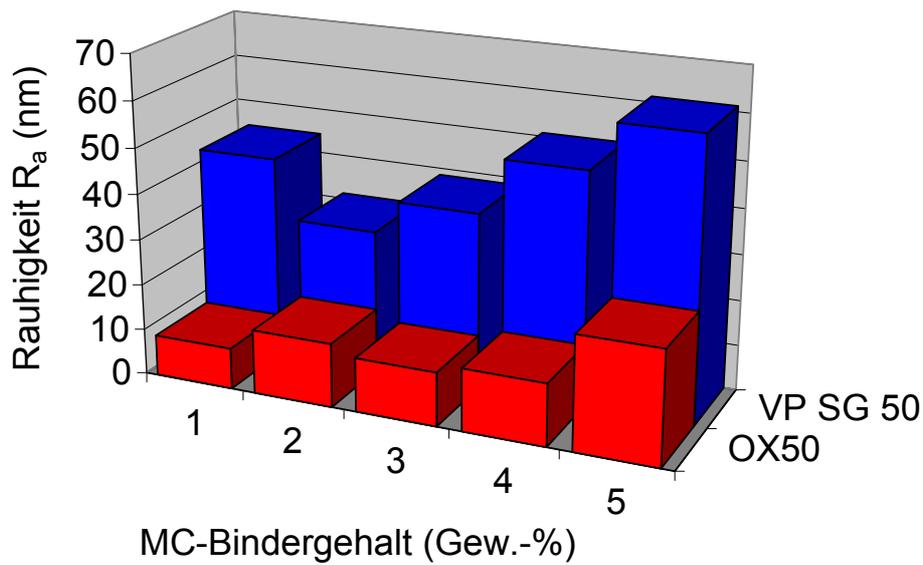


Abb. 4.55: Schichtdicken von VP SG 50- und OX50-Schichten, Binderanteil: a.) 1 und 2 Gew.-%, b.) 3, 4 und 5 Gew.-%; Ziehgeschwindigkeit 40 mm/s

Die Rauigkeiten der VP SG 50-Schichten wurden gemessen und mit den Rauigkeiten der OX50-Schichten verglichen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4.56 dargestellt. Durch die Erhöhung der Bindermenge steigt die Rauigkeit, an und die VP SG 50-Schichten sind rauer als die OX50-Schichten.

a.)



b.)

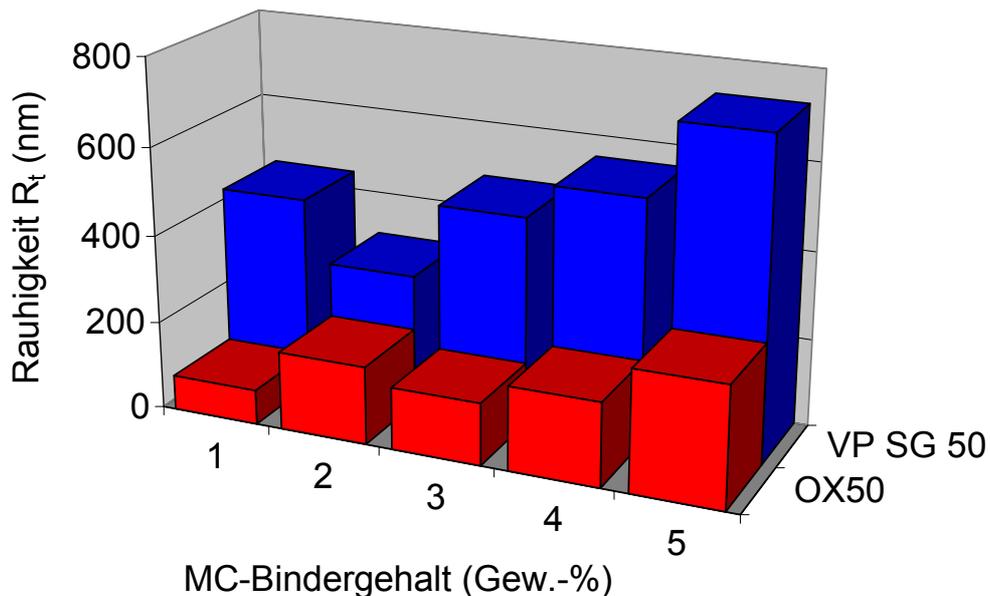


Abb. 4.56: Rauheitswerte a.) R_a und b.) R_t von VP SG 50-Schichten im Vergleich zu OX50-Schichten

Durch die Erhöhung des Füllgrades auf 30 Gew.-% bei den OX50-Suspensionen wurde versucht eine weitere Steigerung der Schichtdicken zu erreichen. Durch die Zugabe von Methylcellulose sollte die Rissbildung vermieden werden. Der pH-Wert wurde im Bereich zwischen 9 und 10 eingestellt. Um möglichst hohe Schichtdicken zu erreichen, wurde eine Ziehgeschwindigkeit von 40 mm/s eingestellt. Die Schichten waren erst ab einem Binderanteil von 5 Gew.-% (bezogen auf den OX50-Gehalt)

rissfrei. In Abbildung 4.57 ist zu erkennen, dass die Schichtdicken bei einem Füllgrad von 30 Gew.-% annähernd doppelt so dick sind als bei einem Füllgrad von 20 Gew.-%.

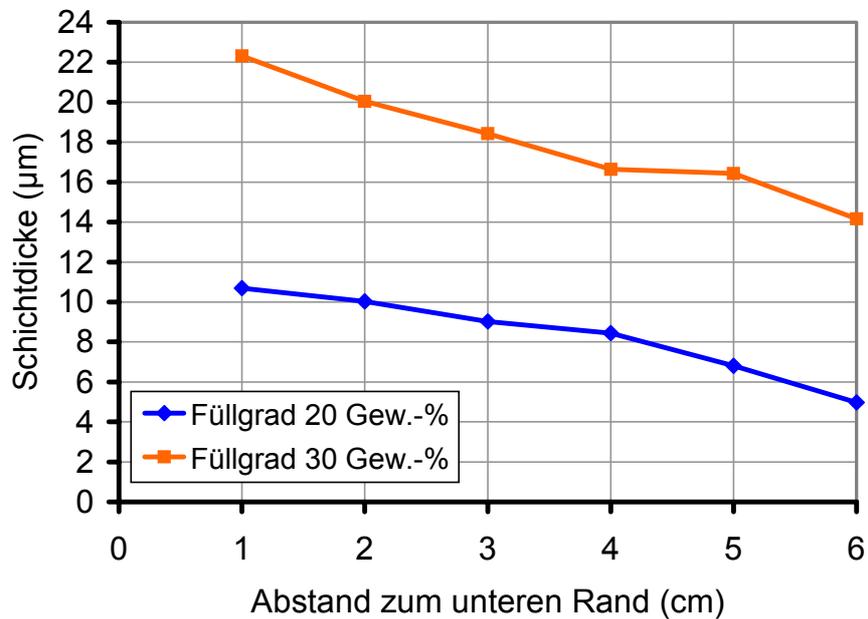


Abb. 4.57: Schichtdicken von OX50-Schichten, hergestellt aus Suspensionen verschiedener Füllgrade

Allerdings zeigt die Messung der Rauigkeiten, dass diese mit zunehmendem Füllgrad ansteigen. In Abbildung 4.58 sind diese Rauigkeiten in Abhängigkeit des Füllgrades angegeben.

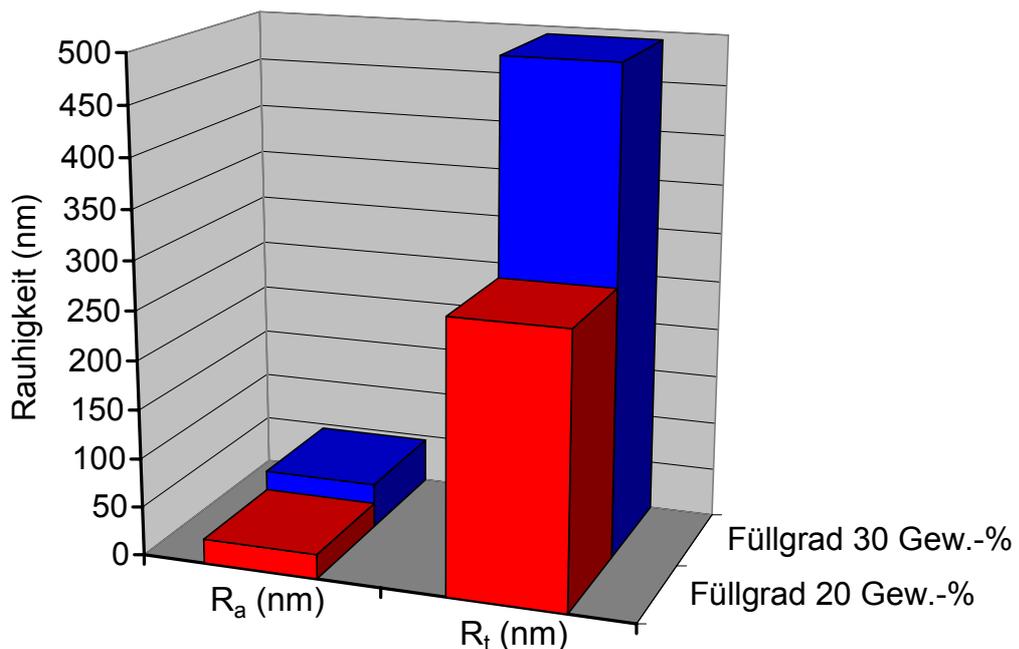


Abb. 4.58: Rauigkeiten R_a und R_t von OX50 Schichten in Abhängigkeit vom Füllgrad (MC-Gehalt 5 Gew.-%)

Neben den OX50-Schichten auf den Borosilikatglasscheiben wurden OX50-Schichten auch auf Aluminiumblechen aufgebracht. Außerdem wurden AluC-Schichten ähnlich dem OX50 auf Glas- bzw. Aluminiumsubstraten aufgebracht. Bei der Beschichtung der Alubleche zeigte sich, dass durch Strahlen der Oberfläche die Rauigkeit so stark erhöht wird, dass deren Werte im Bereich der Schichtdicken liegen. Damit ist das Strahlen der Substrate vor der Beschichtung ungeeignet, weil durch die hohe Rauigkeit bei der Beschichtung die Oberfläche nicht vollständig von der Schicht bedeckt wird. Es wurde deshalb untersucht, ob sich durch die Erhöhung der Ätzzeit mit NaOH die Oberflächenrauigkeit der Bleche steigern lässt ohne dabei die Oberfläche zu stark aufzurauen. Es wurde erwartet, dass sich mit einer höheren Rauigkeit die Fließprozesse während der Trocknung und damit die Dickengradienten minimieren lassen. Es zeigte sich, dass sich die Rauigkeiten der Bleche durch eine Verdopplung der Ätzzeit von 10 auf 20 min um ca. 40 % bei R_a und ca. 20 % bei R_t steigern lassen.

Allerdings konnten, wie anhand der Schichtdicken in Abbildung 4.59 zu erkennen ist, durch die Erhöhung der Oberflächenrauigkeit die Dicken und Dickengradienten der Al_2O_3 -Schichten nicht beeinflusst werden (Dip-Coating-Geschwindigkeit 40 mm/s). Die Schichten waren nach der Trocknung rissig.

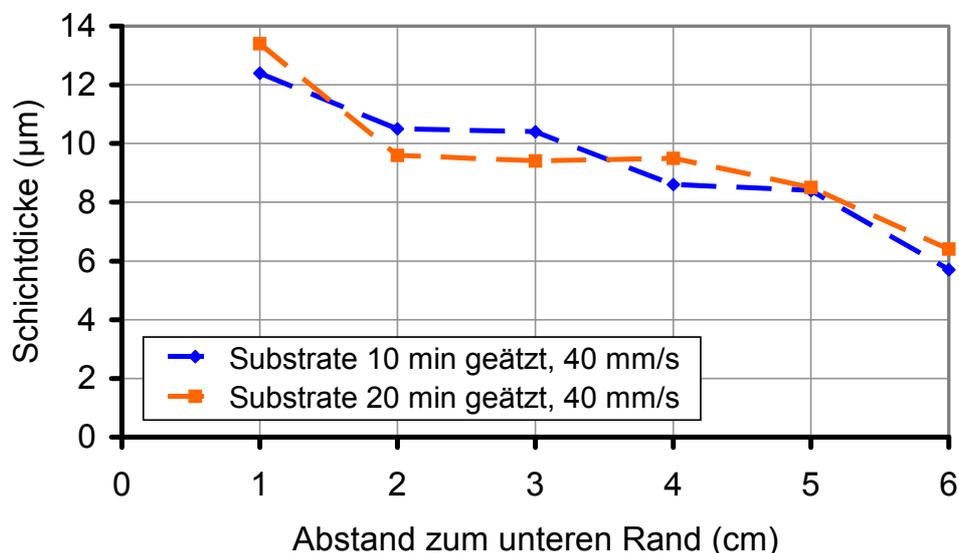


Abb. 4.59: Schichtdickenverläufe von AluC-Schichten, die Substrate wurden unterschiedlich lange geätzt (AluC-Suspension: 15 Gew.-% Füllgrad, 10 Gew.-% MC)

Es zeigte sich, dass die Al_2O_3 -Schichten, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten von 1, 10 und 40 mm/s hergestellt wurden, unterschiedliche Dicken aufweisen. Wie im Diagramm in Abbildung 4.60 zu erkennen, sind die

Schichten oberhalb einer Dicke von 8 μm rissig, dargestellt durch unterbrochene Linien. Als Substrate wurden Glasscheiben verwendet.

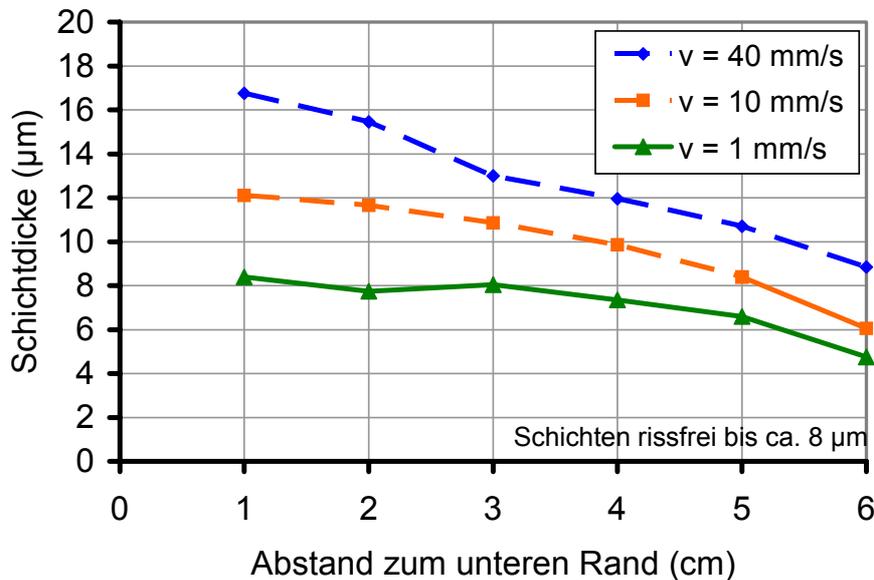


Abb. 4.60: Schichtdickenmessungen an Al_2O_3 -Schichten, die mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt wurden; Schichten rissfrei bei Dicken unterhalb von 8 μm

Die gemessenen Dicken sind unabhängig von der Art des verwendeten Substrates. So konnten keine Unterschiede in den Dicken von Al_2O_3 -Schichten festgestellt werden, die einmal auf Borosilikatglas („Gl“) und einmal auf Aluminium („Al“) aufgebracht wurden. Wie in Abbildung 4.61 zu erkennen, haben die Al_2O_3 -Schichten, hergestellt aus Suspensionen mit 10 Gew.-% Füllgrad, Schichtdicken im Bereich von ca. 5 bis 3 μm unabhängig vom verwendeten Substrat. Der pH-Wert der verwendeten Suspensionen lag hierbei im Bereich von 5.

Außerdem zeigt das Diagramm in Abbildung 4.61 die Schichtdicken von OX50-Schichten, die auf Aluminium aufgebracht wurden. Die rissfreien Schichten sind hierbei durch durchgezogene Linien dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Schichtdicken aufgrund des höheren Füllgrades der OX50-Suspension (MC-Gehalt 5 Gew.-%) höher sind als die rissfreien AluC-Schichten. Sie liegen im Bereich der rissigen AluC -Schichten, die mit Suspensionen mit einem Füllgrad von 15 Gew.-% und MC-Gehalten von 12 Gew.-% hergestellt wurden. Der pH-Wert der OX50-Suspension hatte einen Wert von ca. 6.

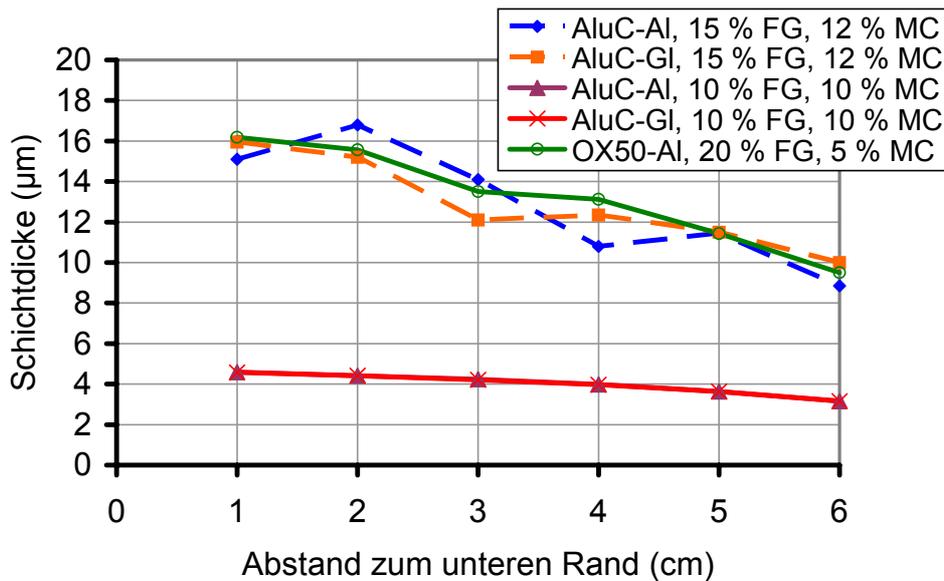


Abb. 4.61: Schichtdickenmessungen an AluC- und OX50-Schichten auf Aluminium- bzw. Glassubstraten; die AluC-Schichten mit 10 Gew.-% Füllgrad in den Suspensionen und die OX50-Schichten sind rissfrei (jeweils durchgezogene Linien)

Von den Schichten in Abbildung 4.61 wurden die Oberflächenrauigkeiten bestimmt. Wie die Ergebnisse der Messungen in Abbildung 4.62 zeigen, spiegelt sich in den Rauigkeiten die Rauigkeiten der Substrate wieder. So sind die Schichten, die auf Aluminium aufgebracht wurden rauher im Vergleich zu den Schichten, die auf Glas aufgebracht wurden. Dabei zeigen die mittleren Rauigkeiten der OX50-Schichten und der Al_2O_3 -Schichten auf Al keine wesentlichen Unterschiede.

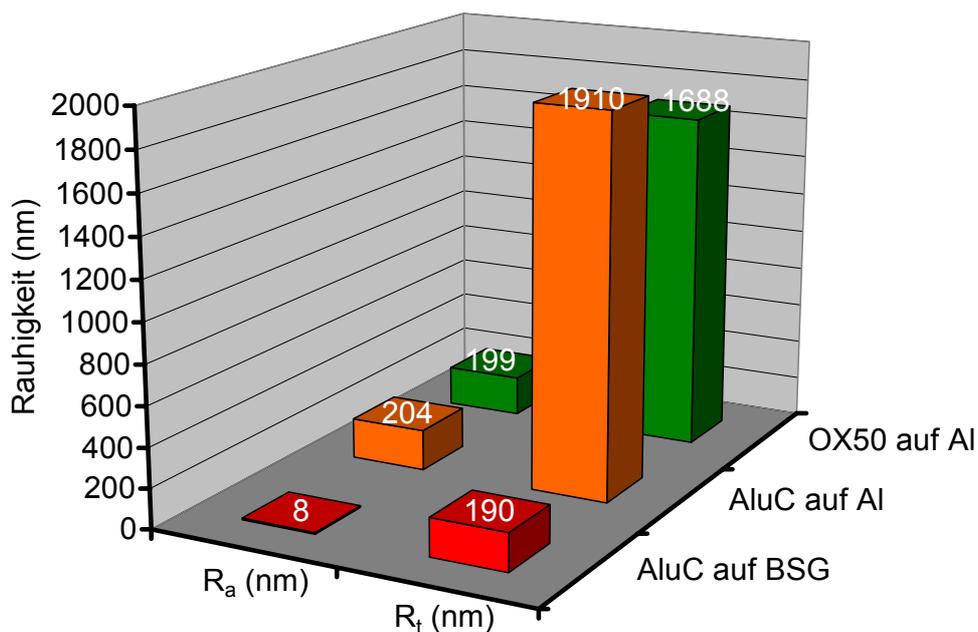


Abb. 4.62: Rauigkeiten der rissfreien OX50- und Al_2O_3 -Schichten auf Aluminium- bzw. Borosilikatglas-Substraten (BSG)

4.6.4. E-Feld unterstützte Trocknung

Der Einfluss eines Hochspannungsfeldes auf die Oberflächenspannung von Wasser wurde mit Hilfe einer Spitze-Platte-Elektrodenanordnung (Elektrodenabstand: 30 mm) untersucht. Wobei die Spitze in Form einer flüssigkeitsführenden Edelstahlkapillare vorlag. Die Oberflächenspannung wurde an hängenden Wassertropfen an der Kapillare in Abhängigkeit von der Spannung gemessen. Die Kapillare wurde bei den Versuchen positiv polarisiert. In Abbildung 4.63 ist das Ergebnis dieser Messungen dargestellt. Die Oberflächenspannung nimmt mit zunehmendem E-Feld ab und ab einer Oberflächenspannung von ca. 10 mN/m kommt es zur Ausbildung eines Taylorkonus, aus dessen Spitze heraus feinste Wassertröpfchen emittiert werden. Der Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Hochspannung ist unabhängig von der Polarisierung der Kapillare.

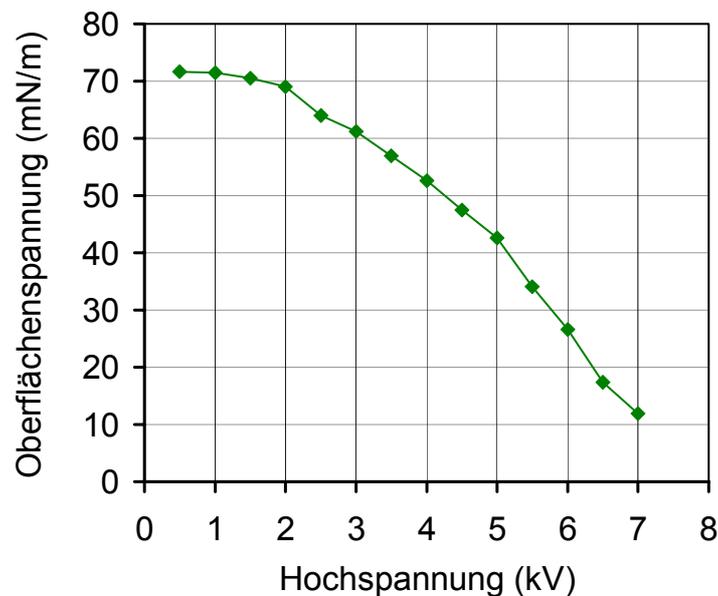


Abb. 4.63: Oberflächenspannung von bidestilliertem Wasser in Abhängigkeit einer angelegten Hochspannung

Um den Einfluss eines E-Feldes auf die Trocknung der Schicht zu untersuchen, wurde eine noch nasse Schicht nach dem Dip-Coating einem Hochspannungsfeld ausgesetzt. Es wurden zwei unterschiedliche Elektrodenkonfigurationen realisiert. Zum einen eine Spitze-Platten-Anordnung und eine Anordnung mit zwei parallelen Plattenelektroden. Das Schema der beiden Anordnungen ist in Abbildung 4.64 gezeigt. Der Abstand der Elektroden wurde auf 30 mm eingestellt.

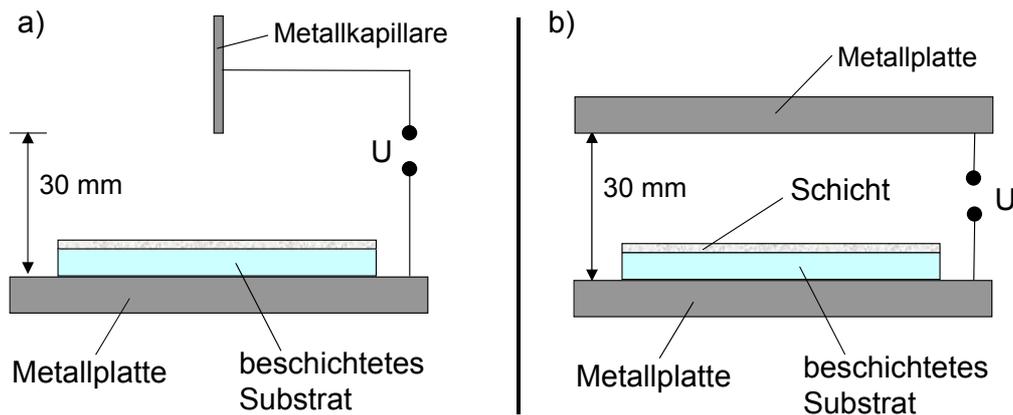


Abb. 4.64: Schema der Elektrodenkonfigurationen beim E-Feld unterstützten Trocknen; a) Spitze-Platte-Anordnung, b) parallele Plattenelektroden

Bei den Versuchen wurde eine Spannung von 10 kV eingestellt. Die Spannung wurde deshalb so hoch gewählt, um die auftretenden Effekte, verursacht durch das E-Feld, deutlich von anderen Trocknungserscheinungen wie der „normalen“ Rissbildung zu trennen. Die Schichten zeigten beim Trocknen eine deutliche Beeinflussung durch das E-Feld. Darüber hinaus zeigte die Trocknung eine deutliche Abhängigkeit von der verwendeten Elektrodenkonfiguration. In Abbildung 4.65 sind zwei Schichten nach der Trocknung dargestellt. Die Schichten waren rissig und es kam aufgrund mangelnder Haftung zum Substrat zum teilweisen Abplatzen der Schicht.

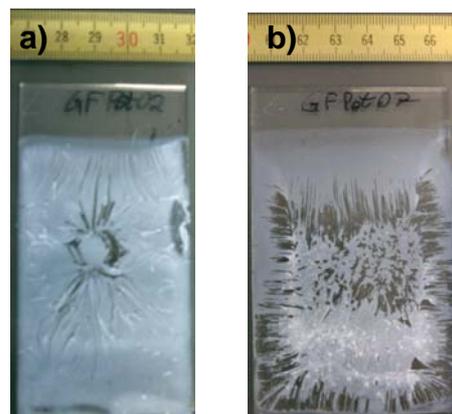


Abb. 4.65: OX50-Schichten nach der E-Feld unterstützten Trocknung; a) Spitze-Platte-Anordnung der Elektroden, b) parallele Plattenelektroden

Die Rissbildung und das Abplatzen sind allerdings nicht auf das E-Feld zurückzuführen, sondern kommen daher, dass die Suspension ohne Zusatz von Binder hergestellt wurde. Allerdings spiegelt sich im Verlauf der Risse deutlich der

Verlauf der E-Feld-Linien innerhalb der Schicht wieder. Das bedeutet, dass die Rissbildung durch das E-Feld beeinflusst wird, was sich auch im Aussehen der Schicht in Abhängigkeit von der verwendeten Elektrodenkonfiguration zeigt. Dies lässt erwarten, dass sich mit Hilfe eines E-Feldes die Rissbildung steuern lässt. Wenn es gelingt die Zusammenhänge zwischen dem E-Feld und der Schichttrocknung zu bestimmen, könnte es möglich sein die Trocknung der Schicht gezielt durch das E-Feld zu steuern. Wobei je nach Trocknungsgrad das E-Feld an die Schichtverhältnisse angepasst werden kann. Die Vorversuche zeigen, dass es im Verlauf der Trocknung zu Aufladungserscheinungen von bereits vollständig getrockneten Schichtbereichen kommt. Durch diese Aufladungen kommt es teilweise zur Abstoßung von Teilen der Schicht untereinander, die durch einen Riss voneinander getrennt sind.

4.7. Sinterung und Charakterisierung der gesinterten Schichten

Um die mechanischen und chemischen Eigenschaften der OX50- und AluC-Schichten bestimmen zu können, müssen die getrockneten Schichten gesintert werden. Dabei ergibt sich das Problem, dass die Sintertemperatur der Schichten mit ca. 1250 °C für OX50 und ca. 2000 °C für AluC weit oberhalb der Erweichungstemperatur der Substrate mit ca. 820 °C (Produktinformation, Boro33[®]) und ca. 660 °C für die Aluminiumbleche liegen. Deshalb mussten Verfahren angewendet werden, mit denen es möglich ist die aufgebrachte Schicht selektiv zu erwärmen (Lasersinterung) oder die Schicht schmelzflüssig auf die Substrate aufzuspritzen (atmosphärisches Plasmaspritzen, Elektroschmelzsprühen).

4.7.1. Lasersinterung

Es wurde ein CO₂-Laser 700 SM der Firma Rofin Sinar eingesetzt. Dieser Laser verfügt über einen maximalen Poweroutput von 700 W. Um die Schichten gleichmäßig beschichten zu können, wird der Laser mit Hilfe eines schnell rotierenden Scanners, auf den 14 Polygonspiegel aufgebracht sind, auf der Probenoberfläche zu einem Laserstreak aufgefächert. Der Primärstrahl des Lasers wird durch einen Umlenkspiegel auf die Polygonspiegel reflektiert, die wiederum den

Strahl auf die Probenoberfläche reflektieren. Durch die Rotation der Spiegel wird der Laserstrahl über die Probenoberfläche geführt. Mit Hilfe eines computergesteuerten x-y-Verfahrtisches kann der Laser senkrecht zur Richtung des Laserstreaks geführt werden. Dadurch kann die komplette Schicht in einem Durchgang gesintert werden. Um die Thermospannungen bei der Lasersinterung zu minimieren, befindet sich die Probe auf einem Heiztisch mit einer Temperatur von ca. 300 °C. Das Schema der Lasersinterung ist in Abbildung 4.66 dargestellt.

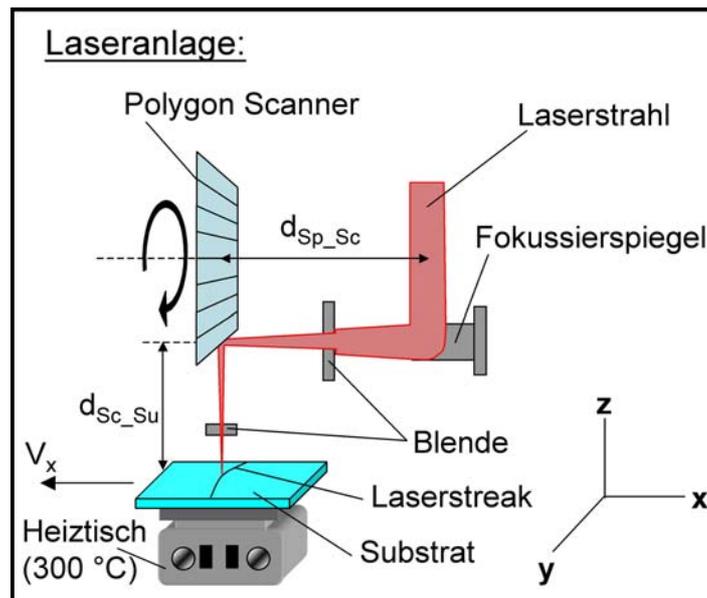


Abb. 4.66: Schema der Lasersinterung

Damit die Schichten vollständig bei der Laserbehandlung sintern, müssen zahlreiche Parameter aufeinander abgestimmt werden. Die Parameter sind die Laserleistung, die Drehgeschwindigkeit des Polygon-Scanners, die Verfahrgeschwindigkeit des x-y-Tisches und der Abstand zwischen Probe und Polygon-Scanner d_{Sc_Su} . Durch die Variation des Abstandes zwischen Probe und Polygon-Scanner kann entweder im Fokus des Laserstrahls oder defokussiert gearbeitet werden. Dadurch ist es möglich die Energiedichte des Lasers auf der Probe in Abhängigkeit von der eingestellten Leistung zu variieren. Der Abstand d_{Sp_Sc} zwischen Scanner und Fokussierspiegel wird konstant gehalten.

Es wurden mehrere gleiche Proben mit OX50-Schicht hergestellt und an diesen die Laserparameter variiert. Um die Veränderungen an den Schichten zu charakterisieren, wurden die Proben nach der Sinterung mit dem H-REM untersucht und die Schichtdicken vor und nach der Sinterung gemessen. Die Dickenbestimmung

kann nach der Laserbehandlung an den Übergangsstellen erfolgen an denen die grünen Schichten weggekratzt wurden.

Um zu überprüfen, ob die Laserstrahlung (Wellenlänge 10,6 µm) in ausreichendem Maße von der SiO₂-Schicht absorbiert wird, wurde das IR-Transmissionsspektrum einer Kieselglasscheibe gemessen (Abbildung 4.67). Das Spektrum zeigt, dass die Strahlung bei der Wellenlänge von 10,6 µm vollständig absorbiert wird.

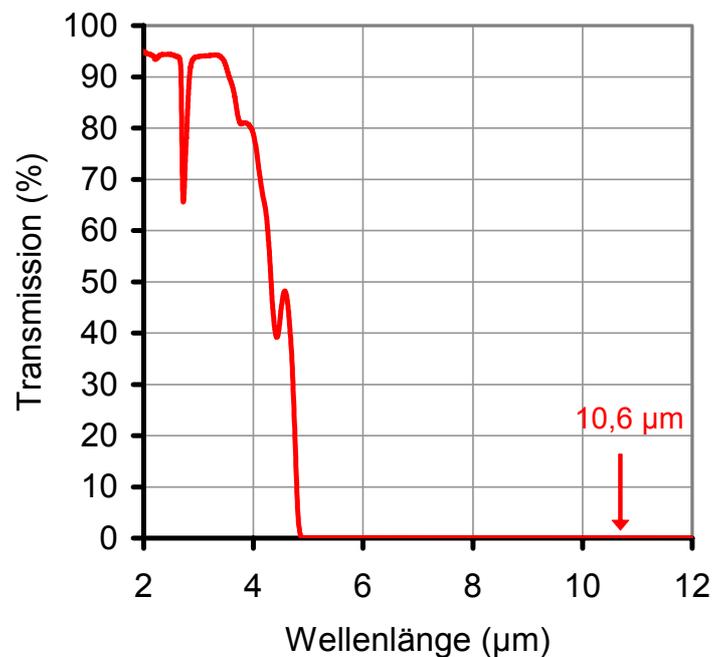


Abb. 4.67: IR-Transmissionsspektrum von Kieselglas

Als Umdrehungsgeschwindigkeit für den Polygon-Scanner wurden 870 U/min eingestellt. Bei dieser Geschwindigkeit wird der Strahl innerhalb des Laserstreaks mit einer Frequenz von ca. 200 Hz über die Probe geführt. Die Verfahrensgeschwindigkeit des x-y-Tisches betrug je nach Schichtdicke 3,5 oder 5 mm/s. Es wurde mit einem fokussierten Laserstrahl gearbeitet. Während diese Parameter konstant gehalten wurden, wurde die Laserleistung im Laserstreak sukzessive erhöht und die Verdichtung der Schichten unter dem H-REM untersucht. Da der Laser im Laserstreak zu einem schmalen Band aufgefächert wird, muss die eingestellte Laserleistung in die effektive Leistungsdichte im Streak umgerechnet werden:

$$I_{\text{St}} = \frac{P_{\text{Laser}}}{A_{\text{Streak}}} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

I_{St} : Leistungsdichte im Laserstreak

P_{Laser} : eingestellte Laserleistung

A_{Streak} : Fläche des Streaks (121 mm²)

Es wurden Leistungsdichten von 3,6 bis 5,5 W/mm² eingestellt. In Abbildung 4.68 sind die H-REM Aufnahmen der Oberflächen der lasergesinterten OX50-Schichten dargestellt. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmender Leistungsdichte die Schicht stärker verdichtet wird. Darüber hinaus musste geklärt werden, ob die Schicht über ihre gesamte Dicke, von der Oberfläche bis zur Grenzfläche zum Substrat, gesintert wird. Dazu wurden die Bruchflächen untersucht (Abbildung 4.69).

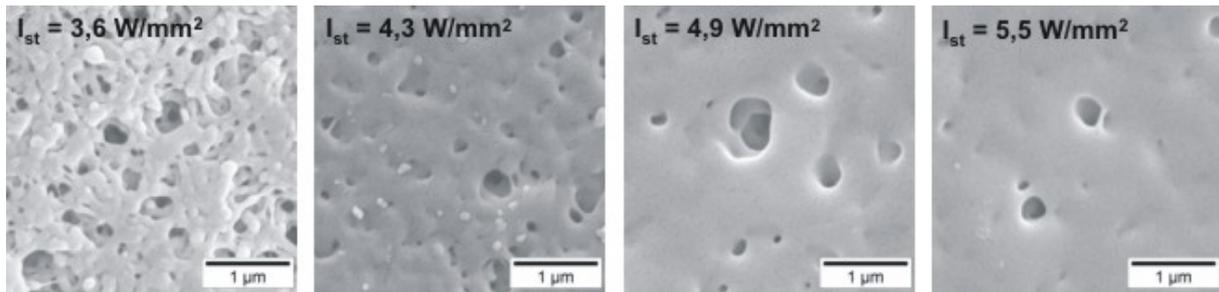


Abb. 4.68: H-REM Aufnahmen der Oberflächen von OX50-Schichten, gesintert mit unterschiedlichen Laserleistungen

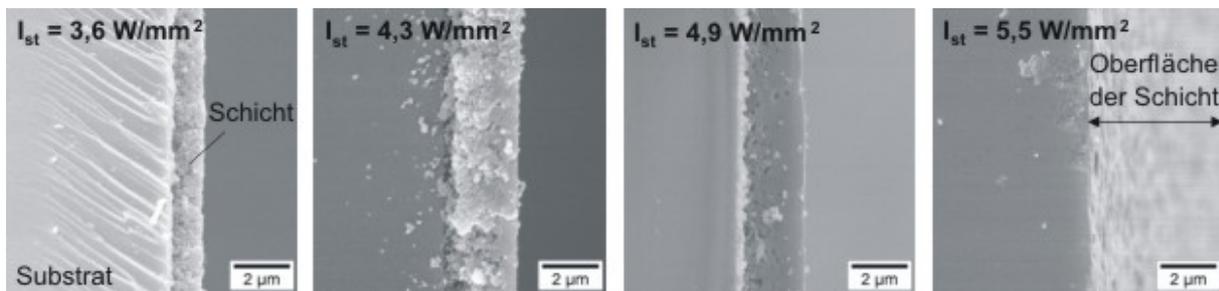


Abb. 4.69: H-REM Aufnahmen der Bruchflächen von OX50-Schichten, gesintert mit unterschiedlichen Laserleistungen

Die Abbildungen zeigen, dass die Schichten bei einer Leistungsdichte von 5,5 W/mm² vollständig gesintert werden können. Die gesinterten Schichten waren transparent. Bei 3,6 W/mm² bilden sich erste Sinterhalse zwischen den OX50-Agglomeraten aus und im Bruchbild ist zu erkennen, dass auch bei einer Schichtdicke von ca. 1 µm die Schicht nicht vollständig gesintert wird.

Durch die Thermospannungen, die bei der Lasersinterung entstehen, kommt es zu Rissen im Substrat und Abplatzungen der Schicht, wenn die Proben nicht thermisch nachbehandelt werden. Deshalb müssen die Proben nach der Sinterung in einen Kammerofen gebracht werden. Messungen der Eigenspannungen an Gläsern zeigen, dass ab einer Temperatur von ca. 100 °C unterhalb der Transformations-

temperatur T_g diese Spannungen abgebaut werden können. Da die Substrate eine maximale Temperaturbeständigkeit von 500 °C (Temperaturbelastung < 10 h) haben, wurden die Proben dieser Temperatur 6 h lang ausgesetzt. Danach wurden sie mit ca. 1 K/min auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Schichtdicken zeigen bei Schichten, die aus einer OX50-Suspension mit 20 Gew.-% Füllgrad hergestellt wurden (MC-Gehalt 2 Gew.-%), einen Schrumpf im Bereich von 50 bis 60 % beim Vergleich der grünen zur gesinterten Schicht. Die Schichtdicken vor und nach der Sinterung und der Schrumpf, der sich aus dem Vergleich der Dicken ergibt, sind in Abbildung 4.70 dargestellt. Die Geschwindigkeit des x-y-Tisches betrug jeweils 5 mm/s. Die Schichtdicke nach der Lasersinterung liegt dabei im Bereich von ca. 2 bis 3 μm . Der Dickengradient beträgt also hierbei ca. 0,017 $\mu\text{m}/\text{mm}$ entlang der Schicht.

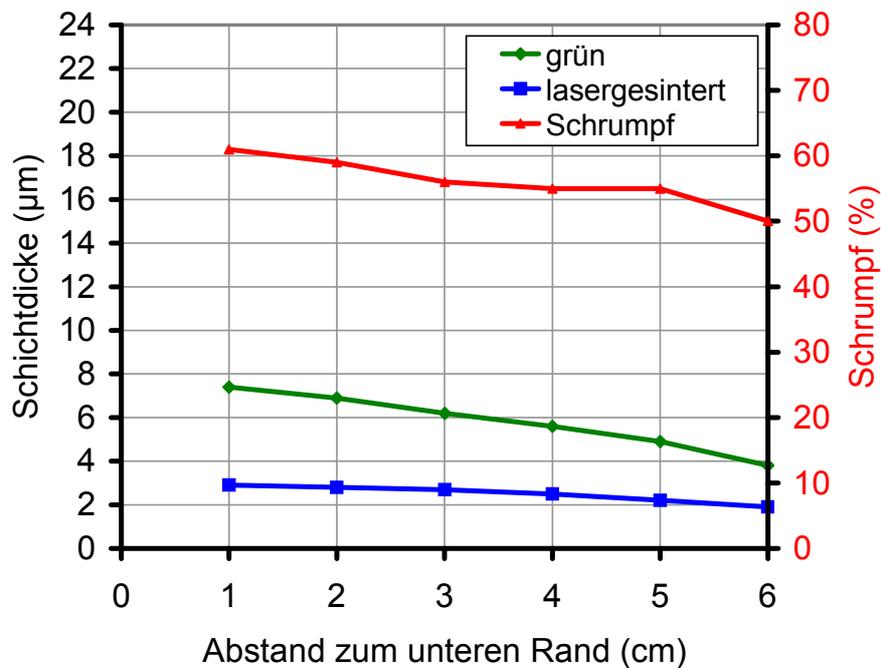


Abb. 4.70: Schichtdicken einer grünen und einer lasergesinterten OX50-Schicht (Füllgrad in der Suspension 20 Gew.-%) mit Angabe des Schrumpfes, Bindergehalt 2 Gew.-%

In Abbildung 4.71 ist das Schichtdickendiagramm für ähnliche Schichten wie in Abbildung 4.70 dargestellt, allerdings betrug der Binderanteil in der Suspension 5 Gew.-%. Durch die höheren Schichtdicken im Grünzustand sind auch die Schichtdicken nach der Sinterung höher. Sie liegen im Bereich von ca. 2 bis 4 μm . Der Schrumpf liegt auch hier im Bereich von 50 bis 60 %. Der Dickengradient beträgt

bei dieser Schicht ca. $0,033 \mu\text{m}/\text{mm}$. Die Verfahrensgeschwindigkeit des Tisches betrug $5 \text{ mm}/\text{s}$.

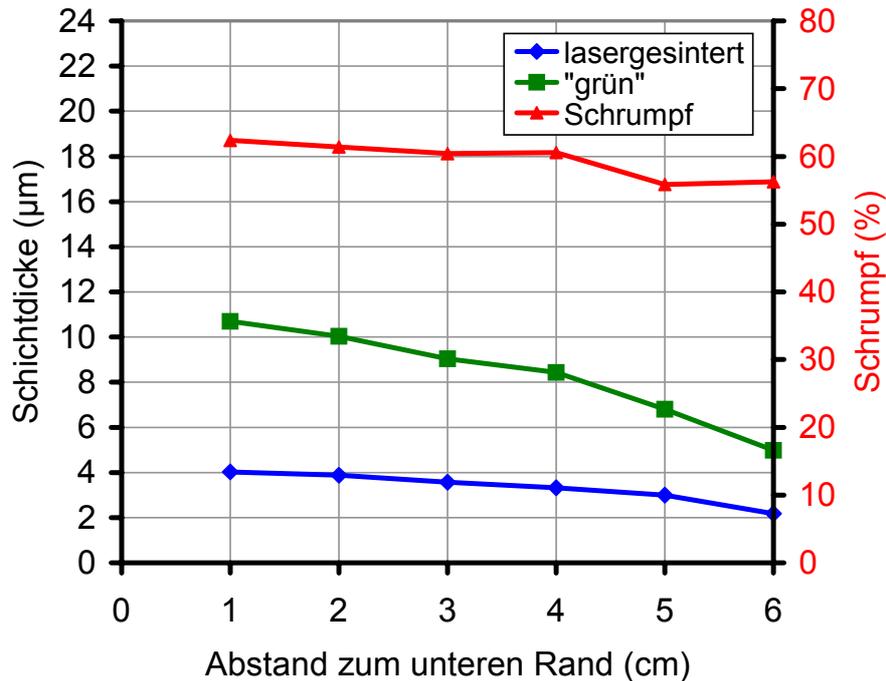


Abb. 4.71: Schichtdicken einer grünen und einer lasergesinterten OX50-Schicht (Füllgrad in der Suspension 20 Gew.-%) mit Angabe des Schrumpfes, Bindergehalt 5 Gew.-%

Die Schichten, die aus OX50-Suspensionen mit 30 Gew.-% Füllgrad hergestellt wurden (Bindergehalt 5 Gew.-%), wurden ebenfalls mit einer Leistungsdichte von $5,5 \text{ W}/\text{mm}^2$ gesintert. Es zeigte sich, dass die Schichten nach der Sinterung noch nicht vollständig gesintert waren. Die Schichten konnten teilweise mit dem Fingernagel in den dickeren Bereichen eingeritzt werden. Deshalb wurde die Verfahrensgeschwindigkeit des x-y-Tisches auf $3,5 \text{ mm}/\text{s}$ erniedrigt, um die Einwirkzeit des Lasers und damit den Grad der Sinterung zu erhöhen. In Abbildung 4.72 sind die Schichtdicken von solchen Schichten im grünen und gesinterten Zustand dargestellt. Die Schrumpfrate dieser Schichten liegt im Bereich von 50 bis 70 %. Die Schichten sind nach der Sinterung teilweise rissig. Die lichtmikroskopische Aufnahme einer solchen Schicht ist in Abbildung 4.73 dargestellt. Der Dickengradient beträgt bei diesen Schichten ca. $0,1 \mu\text{m}/\text{mm}$. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass der Porenanteil in der Schicht höher ist (dunkle Punkte unter dem Lichtmikroskop), als bei Schichten aus Suspensionen mit 20 Gew.-% Füllgrad.

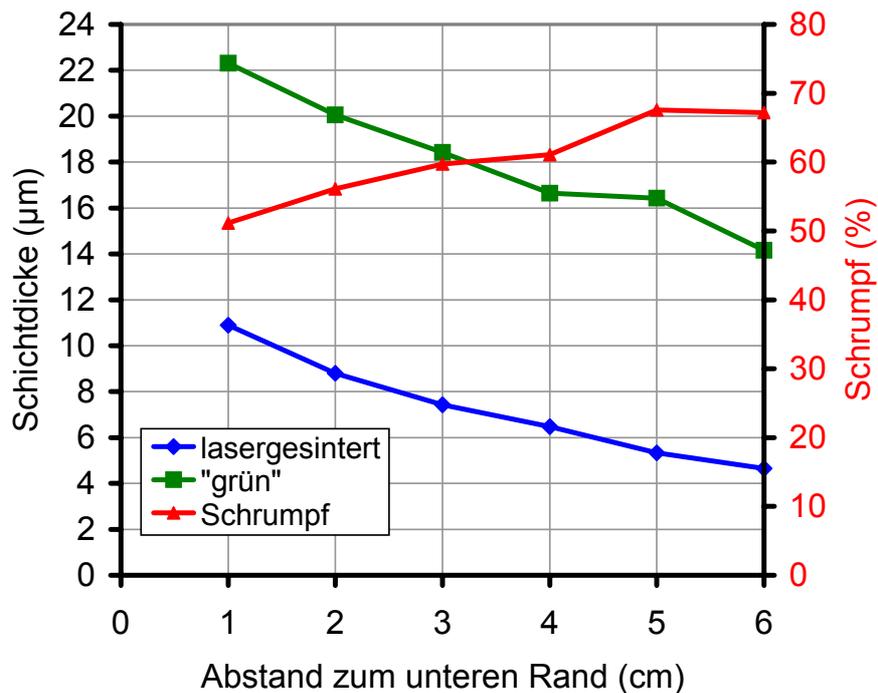


Abb. 4.72: Schichtdicken einer grünen und einer lasergesinterten OX50-Schicht (Füllgrad in der Suspension 30 Gew.-%) mit Angabe des Schrumpfes, Bindergehalt 5 Gew.-%

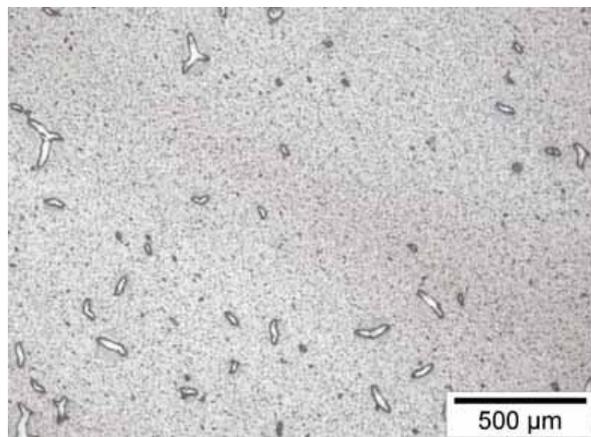


Abb. 4.73: Lichtmikroskopische Aufnahme einer lasergesinterten OX50-Schicht (30 Gew.-% Füllgrad in der Suspension)

Weitere Sinterversuche zeigten, dass es durch Absenkung der Verfahrensgeschwindigkeit des x-y-Tisches möglich ist die zur Sinterung notwendige Energiedichte herabzusetzen. So konnten die OX50-Schichten (20 Gew.-% Füllgrad) bereits ab einer Energiedichte von ca. $2,3 \text{ W/mm}^2$ bei Geschwindigkeiten von $0,6 \text{ mm/s}$ gesintert werden. In Abbildung 4.74 sind H-REM Aufnahmen der Bruchflächen von OX50-Schichten dargestellt, die mit $2,1$ bzw. $2,3 \text{ W/mm}^2$ gesintert

wurden. Die Aufnahmen zeigen, dass bei $2,3 \text{ W/mm}^2$ die Schicht vollständig gesintert ist.

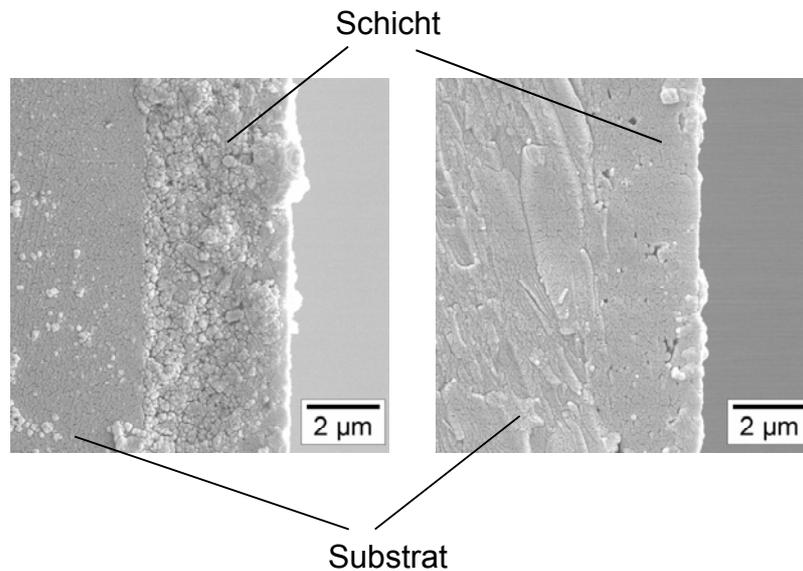


Abb. 4.74: H-REM Aufnahmen der Bruchflächen zweier lasergesinterteter OX50-Schichten; Leistungsdichten: $2,1 \text{ W/mm}^2$ (links), $2,3 \text{ W/mm}^2$ (rechts)

Die dip-gecoateten grünen AluC-Schichten wurden ebenfalls mit Hilfe des CO_2 -Lasers gesintert. Die AluC-Schichten weisen für eine derartige Sinterung eine genügend hohe Absorption bei der Wellenlänge des Lasers von $10,6 \mu\text{m}$ auf.

Nach dem gezeigt werden konnte, dass sich rissfreie (grüne) OX50- und AluC-Schichten auf Borosilikatglas bzw. Aluminium aufbringen lassen, wurde untersucht, wie sich die unterschiedlichen Laserparameter auf die Sinterung der Schichten auswirken. Die Schichtdicke wurde nach der Sinterung mit dem Profilometer (OX50-Schichten) und einem Weißlichtinterferometer New View 5000 der Firma Zygo untersucht (AluC-Schichten).

Bei der Sinterung der AluC-Schichten auf den Glassubstraten zeigte sich, dass die Schichten nach der Sinterung keine homogene Oberfläche besitzen. Es kommt zur Ausbildung von einzelnen Al_2O_3 -Inseln, die so angeordnet sind, dass sich makroskopisch Linienstrukturen ausbilden. In Abbildung 4.75 sind solche Strukturen dargestellt; in der Vergrößerung sind die Inseln deutlich zu erkennen.

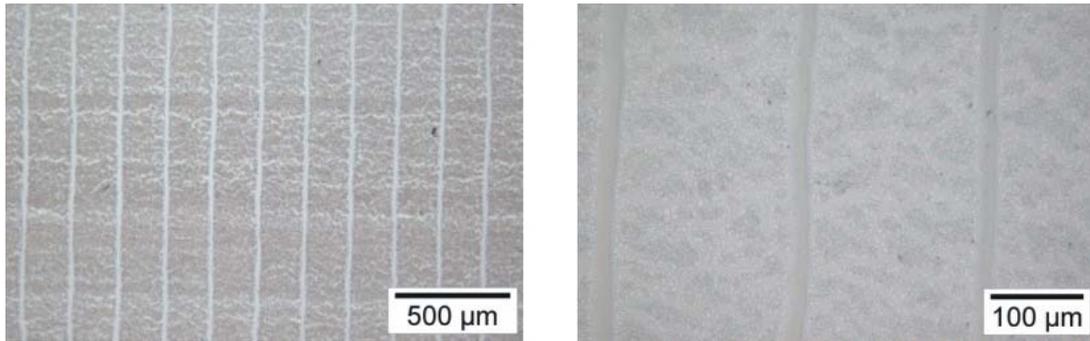


Abb. 4.75: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer lasergesinterten AluC-Schicht; in der Vergrößerung rechts sind einzelne Al_2O_3 -Inseln zu erkennen

Die Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop zeigten außerdem, dass die Linienbreite von der Energiedichte des Lasers abhängt. Wenn man die Linienbreite in Abhängigkeit der eingebrachten Laserleistung aufträgt, wie in Abbildung 4.76 dargestellt, ergibt sich eine stetige Zunahme der Breite mit zunehmender Leistung im Bereich von 2,9 bis 3,2 W/mm^2 .

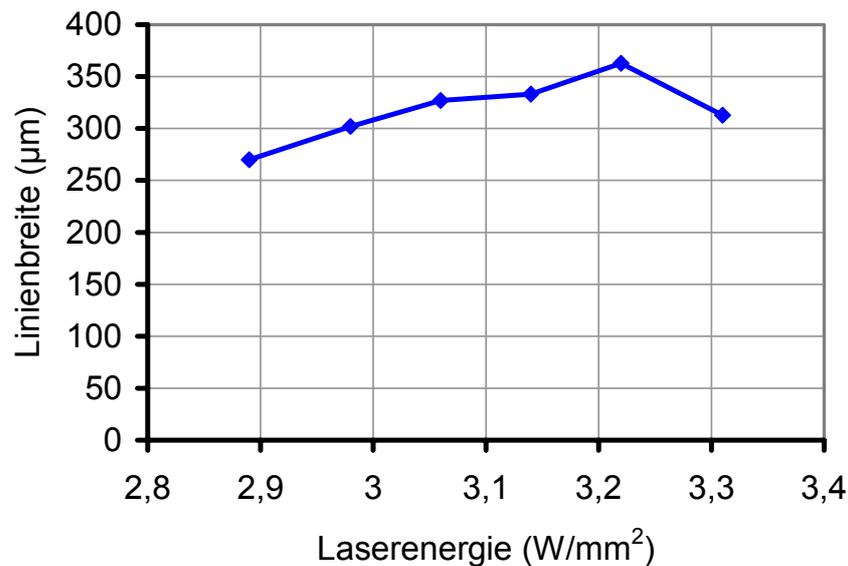


Abb. 4.76: Breite der Linienstrukturen der gesinterten AluC-Schichten in Abhängigkeit der Laserleistung (Vorschubgeschwindigkeit: 0,6 mm/s, Dip-Coating-Geschwindigkeit: 40 mm/s)

Um den Einfluss der Lasersinterung auf die Ausbildung der Linienstruktur zu untersuchen, wurden Proben senkrecht zu einander gesintert. Dabei zeigte sich, dass sich die Linien immer senkrecht zur Scanrichtung des Lasers ausbilden. In

Abbildung 4.77 sind die lichtmikroskopischen Aufnahmen zweier Proben dargestellt, die senkrecht zueinander gesintert wurden.

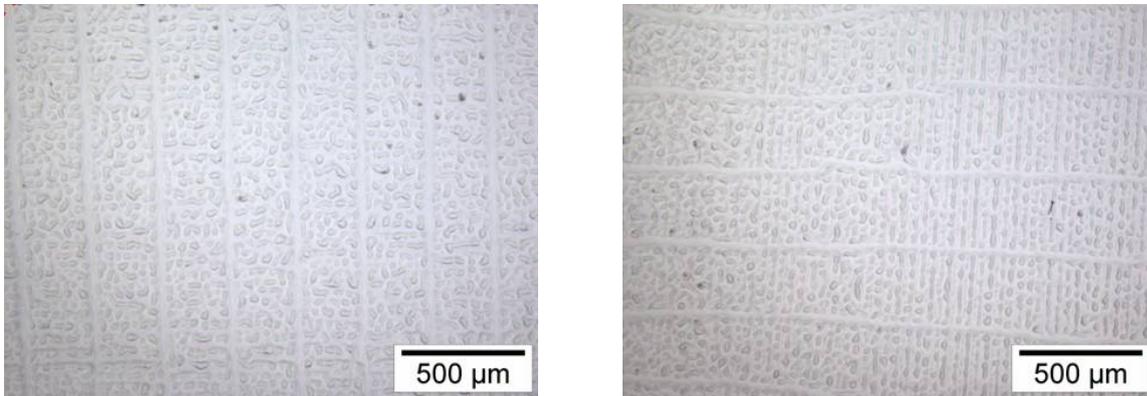


Abb. 4.77: Schichtausbildung zweier Al₂O₃-Schichten, die senkrecht zueinander gesintert wurden

Die Laserenergie bei der Sinterung der Proben betrug $2,9 \text{ W/mm}^2$ bei einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,6 \text{ mm/s}$. Um den Einfluss der Vorschubgeschwindigkeit auf die Ausbildung der Schichtstruktur zu untersuchen, wurde sie auf $0,3 \text{ mm/s}$ reduziert. Es zeigte sich, dass es nicht mehr zur Ausbildung einer Linienstruktur kommt. Es bilden sich eher tropfenartige Strukturen der Schicht aus, die fast vollständig miteinander verbunden sind. Die Schicht ist homogener und bedeckt das Substrat fast vollständig, wie in der Abbildung 4.78 zu erkennen ist. Die Vergrößerung der lichtmikroskopischen Aufnahme der Schicht zeigt die tropfenartige Struktur der Schicht.

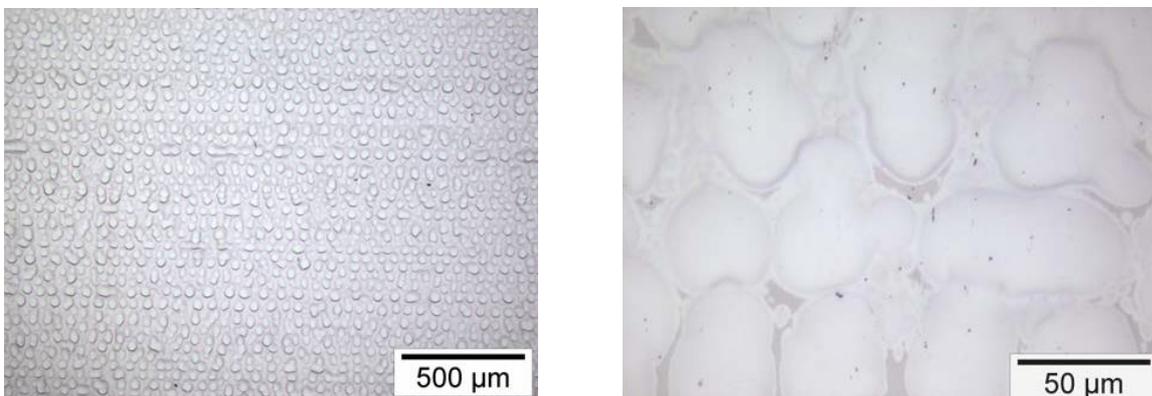


Abb. 4.78: Al₂O₃-Schichtstruktur nach der Lasersinterung mit $2,9 \text{ W/mm}^2$ und $0,3 \text{ mm/s}$ Vorschubgeschwindigkeit; rechts: Vergrößerung der Schichtstruktur

Aufgrund der sich lokal stark ändernden Schichtstruktur war eine Schichtdickenbestimmung der Al_2O_3 -Schichten mit dem mechanischen Profilometer nicht möglich. Deshalb wurden die Schichtdicken mit Hilfe eines Weißlichtinterferometers bestimmt. Durch die konstruktive und destruktive Überlagerung der Lichtwellen war eine genaue Oberflächenanalyse der Schichten möglich. In Abbildung 4.79 sind die Ergebnisse einer Al_2O_3 -Schicht dargestellt, die mit $2,9 \text{ W/mm}^2$ und einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,6 \text{ mm/s}$ gesintert wurde. Die beiden oberen Aufnahmen zeigen die zwei- bzw. dreidimensionale Darstellung der Schicht, wobei das Höhenprofil durch eine Farbkodierung wiedergegeben wird. Wie zu erkennen ist, zeigt die Farbkodierung auch negative Höhenwerte an. Dies liegt daran, dass das Gerät zur Erzeugung der Interferenzen oberhalb und unterhalb der voreingestellten Ebene misst. Das bedeutet, Konturen, die unterhalb dieser Ebene gemessen werden, erhalten negative Höhenwerte. Innerhalb der zweidimensionalen Darstellung lassen sich die Schichtprofile als Querschnitte durch die Schicht anzeigen. Anhand dieser Höhenprofile lassen sich die Schichtdicken bestimmen. Die Dicken wurden an drei unterschiedlichen Stellen der Schicht bestimmt und die Werte gemittelt. In diesem Fall beträgt die Schichtdicke ca. $1 \mu\text{m}$. Zum Verständnis der Darstellung ist nur ein Querschnitt wiedergegeben.

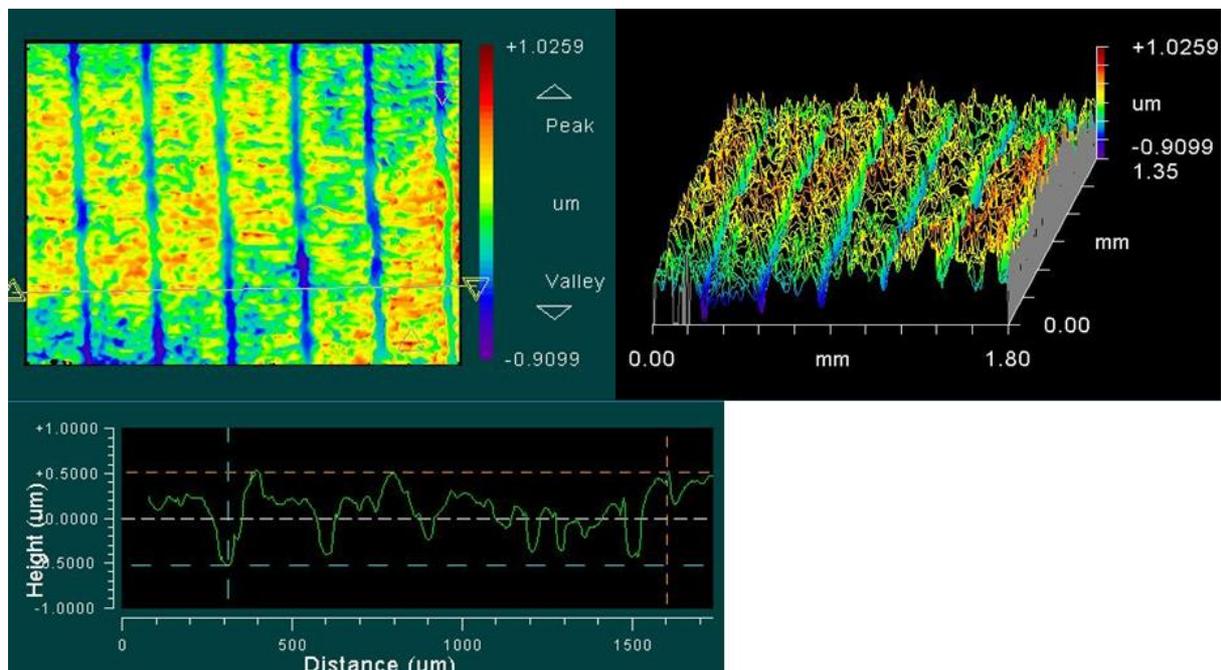


Abb. 4.79: Analysen des Weißlichtinterferometers einer Al_2O_3 -Schicht ($2,9 \text{ W/mm}^2$, $0,6 \text{ m/s}$); zweidimensionale Darstellung der Schichtstruktur (oben links), dreidimensional (oben rechts), Querschnitt durch die Schicht (unten)

In Abbildung 4.80 sind die entsprechenden Ergebnisse für eine Al_2O_3 -Schicht dargestellt, die mit $3,1 \text{ W/mm}^2$ gesintert wurde. Auch hier beträgt die Schichtdicke ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$.

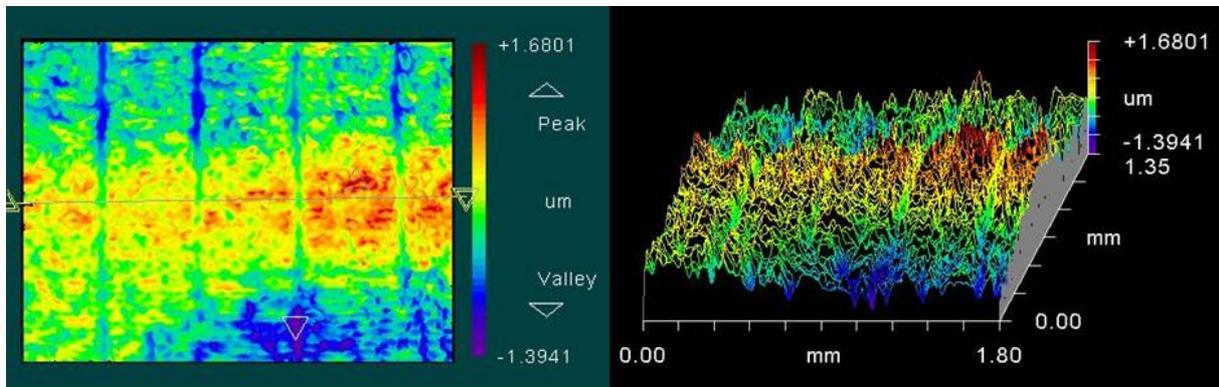


Abb. 4.80: Analysen des Weißlichtinterferometers einer Al_2O_3 -Schicht ($3,1 \text{ W/mm}^2$, $0,6 \text{ m/s}$); zweidimensionale Darstellung der Schichtstruktur (links), dreidimensional (rechts)

Auch die Schichten, die mit $2,9 \text{ W/mm}^2$ und einer Vorschubgeschwindigkeit von $0,3 \text{ m/s}$ statt $0,6 \text{ m/s}$ gesintert wurden, zeigen eine Schichtdicke von ca. $1 \text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 4.81).

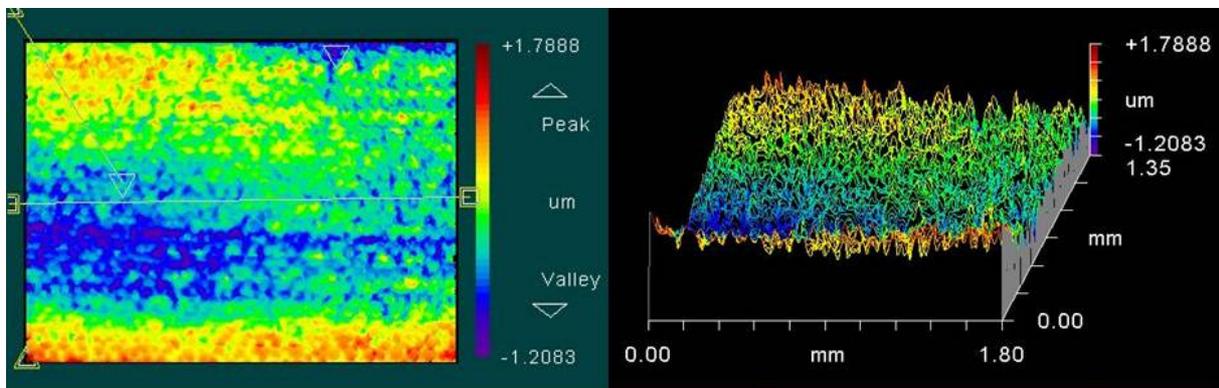


Abb. 4.81: Analysen des Weißlichtinterferometers einer Al_2O_3 -Schicht ($2,9 \text{ W/mm}^2$, $0,3 \text{ m/s}$); zweidimensionalen Darstellung der Schichtstruktur (links), dreidimensional (rechts)

Da die Al_2O_3 -Schichten keine vollständige Bedeckung der Substrate zeigten, wurde bei den Messungen mit dem Weißlichtinterferometer angenommen, dass die maximalen Höhenunterschiede innerhalb der Schicht die Schichtdicke widerspiegeln. Um die Phasenzusammensetzung der AluC-Schichten nach der Sinterung zu bestimmen, wurden XRD-Messungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Schichten nach der Sinterung in der α -Phase vorliegen. Die entsprechenden Peaks

konnten innerhalb des gemessenen Spektrums, wie in Abbildung 4.82 dargestellt, anhand der PDF-Datenbank (PDFNr.: 88-0826) identifiziert werden.

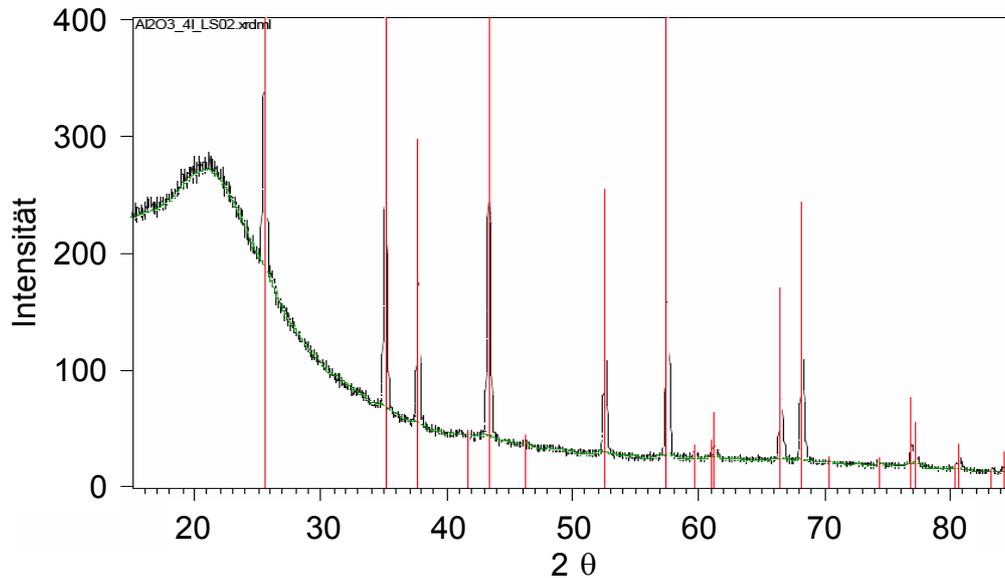


Abb. 4.82: XRD-Spektrum einer lasergesinterten Al_2O_3 -Schicht; die roten Linien zeigen die Peaklagen, die charakteristisch für die α -Phase sind

Im Vergleich dazu ist das XRD-Spektrum des Ausgangspulvers Aeroxid[®] AluC im Anlieferungszustand in Abbildung 4.83 dargestellt. Das Pulver besteht aus einer Kombination von γ - und δ -Phase.

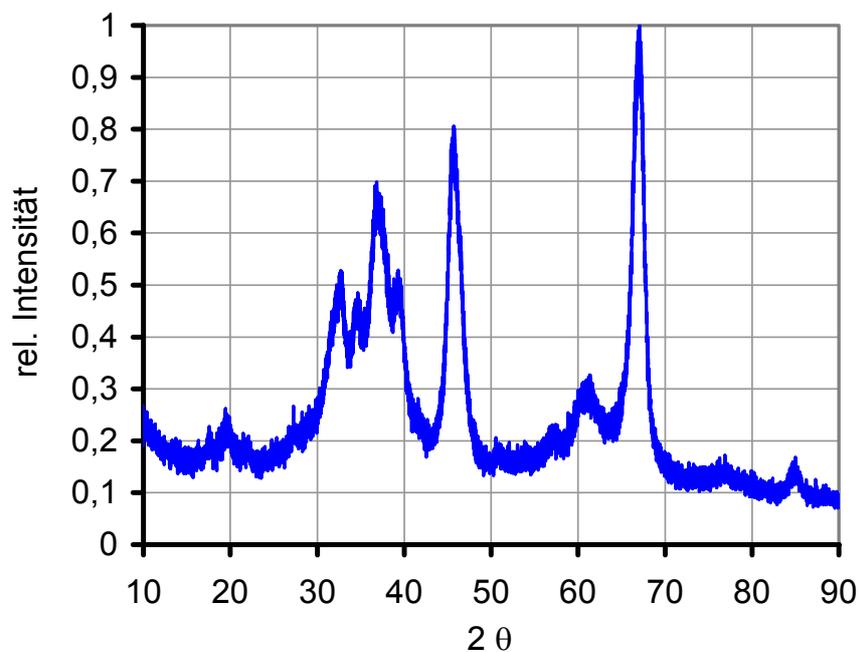


Abb. 4.83: XRD-Spektrum von Aeroxid[®] AluC von Degussa

4.8. Eigenschaften der lasergesinterten Schichten

Um die späteren Anwendungsmöglichkeiten beurteilen zu können, müssen die lasergesinterten Schichten hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert werden. Die Schichten sollen die Eigenschaften der Glassubstrate verbessern. Es wurden die mechanischen und chemischen Eigenschaften der Schichten untersucht.

4.8.1. Mechanische Eigenschaften

Mit Hilfe eines Scratchtestes wurde ermittelt, ob die gesinterten OX50-Schichten eine höhere Abriebfestigkeit besitzen als die Glassubstrate. Dazu wurde die Reibkraft gemessen, die notwendig ist, um eine Diamantspitze über die Probe zu führen. Die Diamantspitze wird dabei mit einer definierten Normalkraft auf die Oberfläche gedrückt und es wird die Kraft gemessen, die notwendig ist, um die Probe unter der Spitze mit einer definierten Geschwindigkeit hindurch zu bewegen. Es wurde mit einem „Nano-Scratch-Tester“ der Firma CSEM Instruments gearbeitet. Der Namenszusatz „Nano“ hat dabei im Rahmen des Verfahrens keine Bedeutung. Es wurden an jeder Probe 10 Messungen durchgeführt, d.h. es wurden 10 Kratzer nebeneinander auf der Probenoberfläche erzeugt. Der Abstand der Kratzer betrug 1 mm und es wurde bei jeder Messung die Normalkraft in 10 mN-Schritten von 10 mN auf 100 mN erhöht. Die Länge der Kratzer betrug jeweils 10 mm und die Geschwindigkeit, mit der die Probe unter der Diamantspitze bewegt wurde, 10 mm/min. Der Spitzenradius der Diamantnadel betrug 2 μm . Neben der Reibkraft des Gerätes wurde auch die Eindringtiefe der Nadel gemessen. Da aber der Kraftnullpunkt des Gerätes nicht definiert ist und somit die Kraft beim Kontakt der Nadel mit der Oberfläche vom Gerät nicht registriert wird, konnte die Eindringtiefe nicht genau bestimmt werden. Darüber hinaus wurde eine unbeschichtete Probe untersucht, deren Oberfläche laserbehandelt wurde. Dadurch sollte ermittelt werden, wie groß der Einfluss des Lasers auf die Glassubstrate ohne Schicht ist.

Da die Werte der gemessenen Reibkraft abhängig von der gegebenen Normalkraft sind, können die einzelnen Proben nur bei denselben Normalkräften verglichen werden. In Abbildung 4.84 ist der Reibkraftverlauf über der Scratchlänge (Länge des Kratzers), bei einer Normalkraft von 50 mN, aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass

die Werte der beschichteten und unbeschichteten Probe eng beieinander liegen. Die Werte der unbeschichteten laserbehandelten Probe liegen darunter.

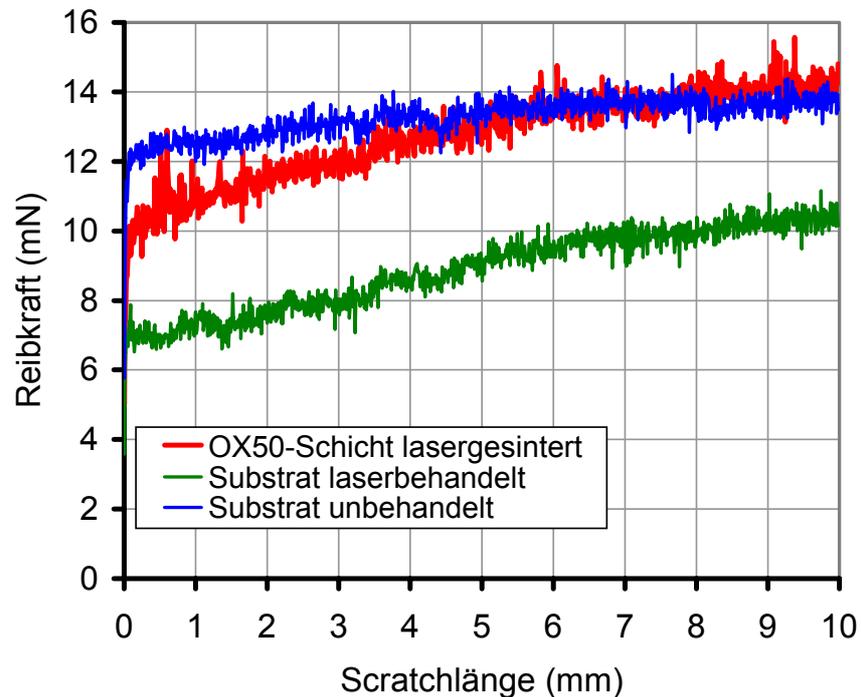


Abb. 4.84: Reibkraftverlauf einer OX50-Schicht, eines BSG-Glases und eines laserbehandelten BSG-Glases entlang eines Kratzers (Normalkraft 50 mN)

Da der Reibkraftverlauf keine schlüssige Aussage über den Unterschied der Abriebfestigkeiten lieferte, wurden die Proben von Hand geschliffen. Dadurch konnte qualitativ beurteilt werden, ob die Schichten eine höhere Reibfestigkeit, als die Substrate haben. Es wurde eine beschichtete Probe mit einem Schleifpapier (Körnung 240) behandelt. Da die Schicht nicht komplett die Probe bedeckt, konnte gleichzeitig unter denselben Bedingungen ein beschichteter und unbeschichteter Bereich geschliffen werden. Dadurch konnte direkt qualitativ beurteilt werden, ob die Reibfestigkeit der Schicht höher ist. In Abbildung 4.85 ist die Probe dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der unbeschichtete Bereich deutlichere Kratzspuren aufweist als der beschichtete. Damit ist die Reibfestigkeit der OX50-Schichten höher als die der Glassubstrate.

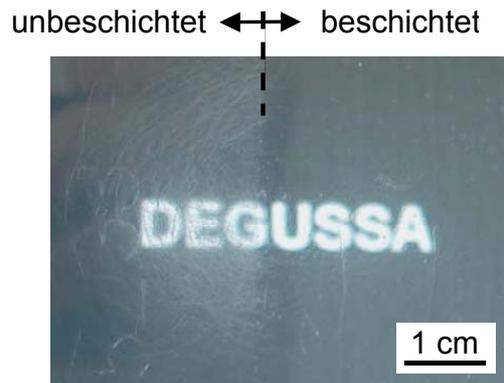


Abb. 4.85: Mit Schleifpapier (Körnung 240) behandelte Probe (rechte Seite mit OX50 beschichtet)

Um zu untersuchen, ob die Schichten einen Einfluss auf die Bruchfestigkeit der Glassubstrate haben, wurden Doppelring-Biegeversuche in Anlehnung an DIN 52 292 (aktuelle Bezeichnung: DIN EN 1288-5 (2000)) durchgeführt [70]. Dazu müssen mindestens 10 Proben mit auswertbaren Ergebnissen vorhanden sein, um eine statistische Auswertung nach der Weibullmethode durchführen zu können. Die Proben wurden, um möglichst dicke Schichten zu erhalten, alle mit einer 30 Gew.-%-igen OX50-Suspension beschichtet (Binderanteil 5 Gew.-% bezogen auf OX50-Menge). Die Schichtdicken lagen für jede Probe im Bereich von ca. 11 bis 4,7 μm . Da die Proben für die Versuche quadratisch sein müssen, wurden diese auf die Größe 60 x 60 mm geschnitten. Der obere Bereich der Substrate, der nicht beschichtet ist, wurde abgeschnitten. Die Ringdurchmesser während des Druckversuches betrugen 40 mm (unterer Ring) und 8 mm (oberer Ring). Die Probe lag während der Versuche mit der beschichteten Seite nach unten auf dem unteren Ring. In Abbildung 4.86 sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt. Die Festigkeiten der beschichteten Proben liegen mit einem Mittelwert von 193 MPa 28 % oberhalb derjenigen der unbeschichteten Substrate mit 139 MPa. Vergleicht man die maximalen Festigkeiten mit 230 MPa (beschichtet) und 167 MPa (unbeschichtet), ergibt sich ein Unterschied von ebenfalls ca. 28 %. Die Weibullauswertung zeigt, dass die Versagenswahrscheinlichkeit der unbeschichteten Substrate mit einer Steigung m_1 von 3,4 größer ist, als die Wahrscheinlichkeit der beschichteten Gläser mit einer Steigung m_2 von 8,5.

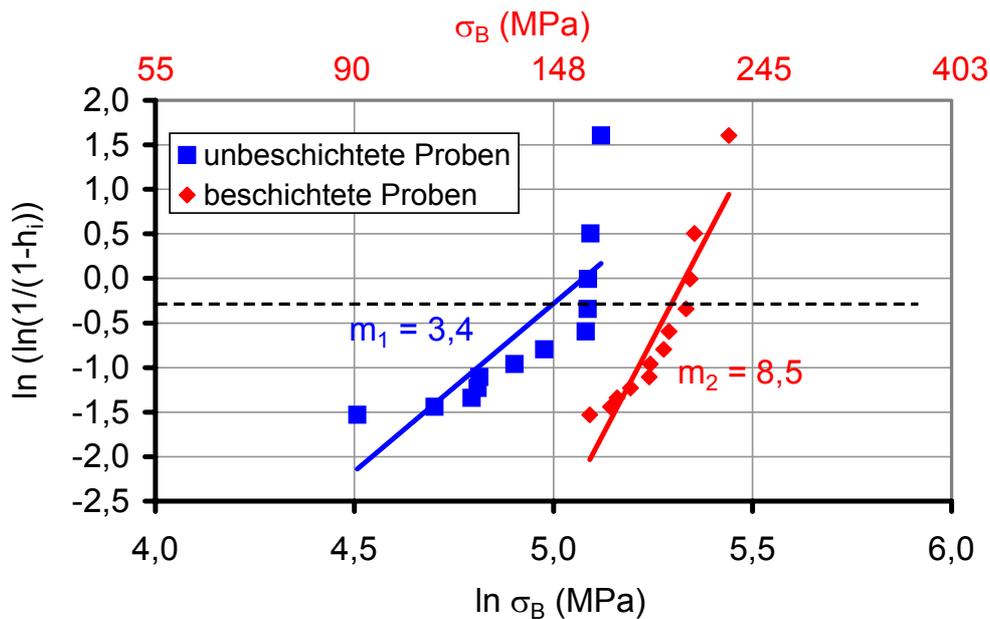


Abb. 4.86: Bruchfestigkeiten von beschichteten (OX50-Schicht) und unbeschichteten BSG-Gläsern, Versagenswahrscheinlichkeit nach der Weibullmethode ausgewertet

Allerdings konnten nur die Bruchfestigkeiten der Proben mit OX50-Beschichtung untersucht werden. Die Proben mit den AluC-Schichten wurden aufgrund ihrer inhomogenen Schichtstruktur nicht untersucht.

Um den Einfluss einer Laserbehandlung auf die Bruchfestigkeiten von unbeschichteten Glassubstraten zu untersuchen, wurden Proben mit unterschiedlichen Laserleistungen und Vorschubgeschwindigkeiten behandelt. Es wurden Leistungen von 2,1 und 0,83 W/mm² und Vorschubgeschwindigkeiten von 5 und 0,6 mm/s eingestellt. Wie in Abbildung 4.87 dargestellt, hat die unterschiedliche Laserbehandlung einen erheblichen Einfluss auf die Bruchfestigkeiten der Glassubstrate. Es zeigt sich, dass bei 2,1 W/mm² und 5 mm/s eine Verringerung der Bruchfestigkeiten gegenüber unbehandelten Glassubstraten (Abbildung 4.86) und eine Erhöhung der Versagenswahrscheinlichkeiten (Weibullparameter m) zu erkennen ist. Bei 0,83 W/mm² zeigt sich hingegen ein Anstieg der Bruchfestigkeiten, ebenso bei den Proben, die mit 2,1 W/mm² bei 0,6 mm/s behandelt wurden. Allerdings steigt die Versagenswahrscheinlichkeit bei der Laserbehandlung an. Der Weibullparameter liegt mit maximal 2,5 (0,83 W/mm², 0,6 mm/s) deutlich unter dem Wert von 8,5 bei den beschichteten Gläsern in Abbildung 4.86.

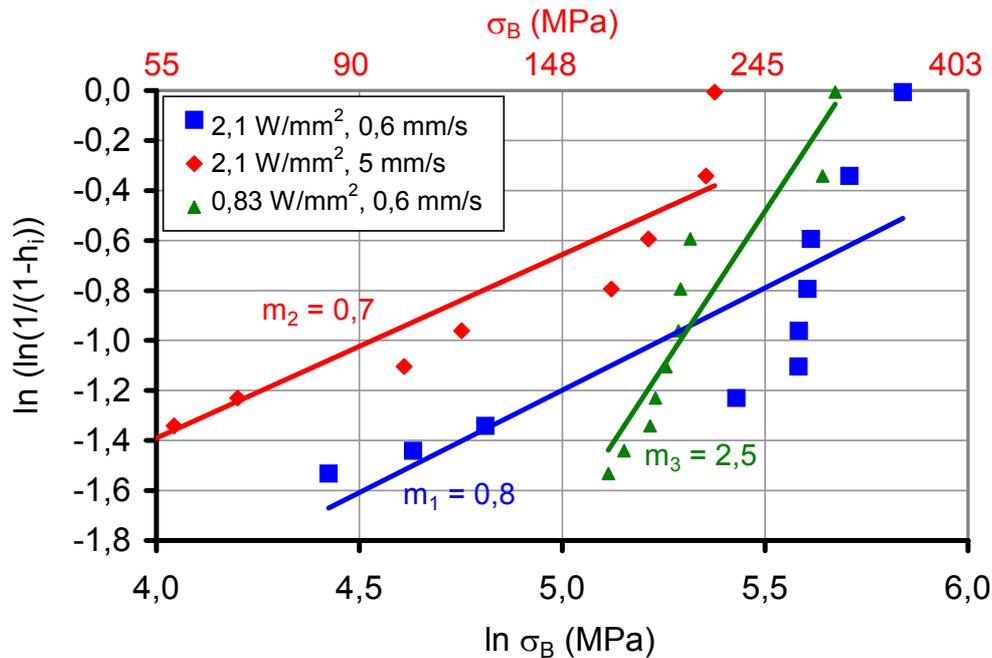


Abb. 4.87: Bruchfestigkeiten und Ausfallwahrscheinlichkeiten nach der Weibullmethode von laserbehandelten Borosilikatfloatgläsern

Neben der Bruchfestigkeit wurde als weitere mechanische Eigenschaft der Widerstand der Schichten gegenüber einem abrasivem Angriff im Vergleich zu unbeschichteten Glassubstraten untersucht. Dazu wurde ein Tribometer „PIN ON DISK“ der Firma CSEM verwendet. Bei diesem Verfahren wird eine Hartmetallkugel mit einer definierten Normalkraft auf die Oberfläche der Schicht gedrückt. Die Probe wird mit einer definierten Geschwindigkeit gedreht. Da die Kugel außerhalb der Drehachse auf die Oberfläche drückt, bildet sich eine kreisförmige Verschleißrinne. Nach einer festgelegten Zyklenzahl kann der Verschleiß der Schicht bestimmt werden. Dazu wird das Profil der Verschleißrinne mit Hilfe des Profilometers untersucht. Dabei werden die Breite und die Tiefe der Rinne vermessen. Da sich durch die Kugel ein parabelförmiger Querschnitt der Rinne ergibt, kann mit den Daten aus der Profilometermessung das Verschleißvolumen bestimmt werden. Mit Hilfe des Verschleißvolumens W_V , der Normalkraft F und dem Verschleißweg s kann der Verschleißkoeffizient K_s berechnet werden (Gl. 4.4). Der Verschleißweg wird berechnet aus dem Verschleißradius und der Zyklenzahl. Bei den Versuchen wurden folgende Parameter eingestellt: Normalkraft $F = 1 \text{ N}$, Zyklenzahl = 500, Drehgeschwindigkeit = 10 cm/s, Verschleißradius = 10 mm.

$$K_s = \frac{W_v}{F \cdot s} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

K_s : Verschleißkoeffizient

F: Normalkraft

W_v : Verschleißvolumen

s: Verschleißweg

Der Verschleißkoeffizient wurde von gereinigten BSG-Substraten (Spülmaschinenreinigung), AluC- und OX50-Schichten bestimmt. Je höher dabei der Verschleißkoeffizient ist, desto höher ist auch der Verschleiß der Oberfläche. In Abbildung 4.88 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Al_2O_3 -Schicht den größten Widerstand gegen einen abrasiven Angriff zeigt. Durch das Aufbringen einer OX50-Schicht kann ebenfalls der Oberflächenverschleiß von BSG-Gläsern vermindert werden. Darüber hinaus sind an den Kugeln, mit denen die Al_2O_3 -Schichten geprüft wurden deutliche Kratzspuren erkennbar. Dies zeigt die hohe Verschleißfestigkeit der Schichten.

Wenn man den Verschleißkoeffizienten des unbeschichteten Borosilikatglases mit einem Verschleiß von 100 % gleichsetzt, liegen der Verschleiß mit der OX50-Schicht nur noch bei ca. 81 % und der Verschleiß mit der AluC-Schicht bei ca. 27 %.

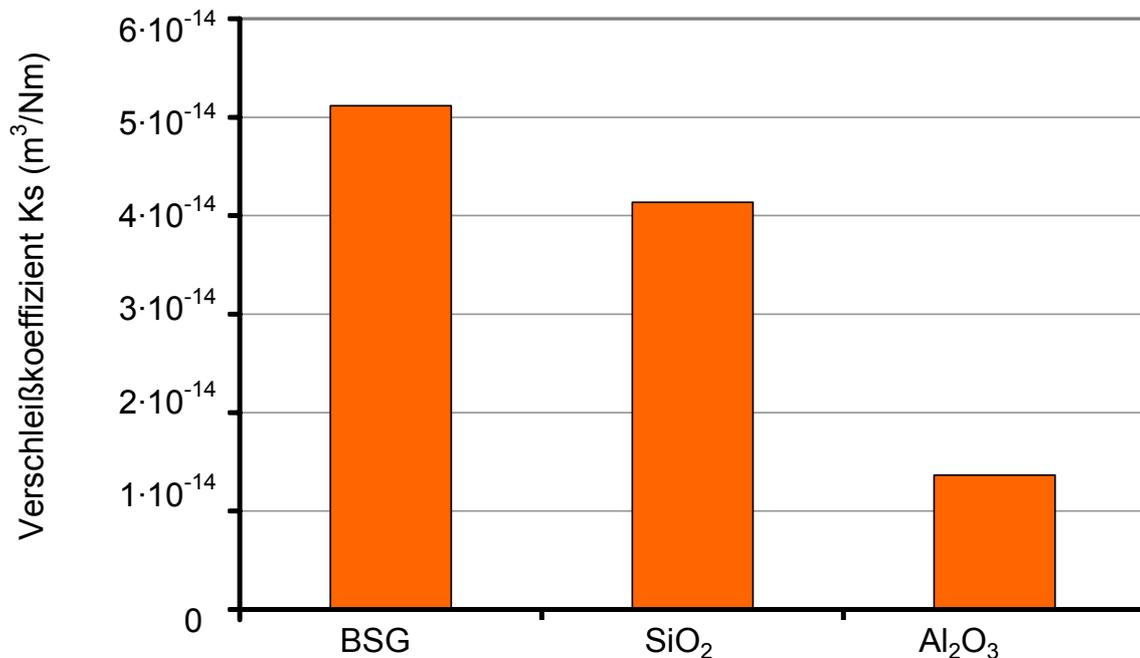


Abb. 4.88: Verschleißkoeffizienten von BSG (Borosilikatglas) und BSG mit AluC- bzw. OX50-Beschichtung (SiO_2)

4.8.2. Chemische Eigenschaften

Gläser, insbesondere Borosilikatgläser (BSG), weisen eine sehr hohe Beständigkeit gegenüber starken Säuren (außer Flusssäure) auf. Die Beständigkeit beträgt laut der Produktinformation für Boro33[®] von Schott für eine 5 Vol.-%ige HCL Lösung weniger als 0,01 mg/cm². Bei einer 5 %igen NaOH-Lauge (95 °C) beträgt der Abtrag ca. 1,1 mg/cm²; denselben Abtrag verursacht eine 10 %ige Flusssäurelösung (HF) bei Raumtemperatur. Da die Flusssäure diesen Abtrag bei Raumtemperatur erreicht, wurde wegen der einfacheren experimentellen Durchführbarkeit die chemische Beständigkeit der Schichten mit dieser Säure bestimmt. Es wurde eine Konzentration von 40 % gewählt. Die Dicke der OX50-Schicht, hergestellt aus einer Suspension mit 30 Gew.-% Füllgrad, lag im Bereich von ca. 5 bis 7 µm.

Die Versuche wurden so durchgeführt, dass ein Kunststoffring (Innendurchmesser 25 mm) mit Hilfe einer Halterung auf die Probenoberfläche gepresst wird, wodurch dieser dicht mit der Oberfläche abschließt. Anschließend wurden mit einer Spritze 2 ml HF-Säure in den Ring eingefüllt. Nach 20 min wurde der Säureangriff gestoppt. Nach dieser Behandlung war ein deutlicher Abtrag sowohl bei den beschichteten als auch bei den unbeschichteten Proben zu sehen. Die Ätztiefe wurde mit Hilfe des mechanischen Profilometers gemessen, um den Abtrag qualitativ zu beurteilen. In Abbildung 4.89 sind die geätzten Proben und die gemessenen Ätztiefen dargestellt. Die Ätztiefe der beschichteten Probe ist dabei mit 15 µm ca. 38 % geringer als bei der unbeschichteten Probe mit 24 µm.

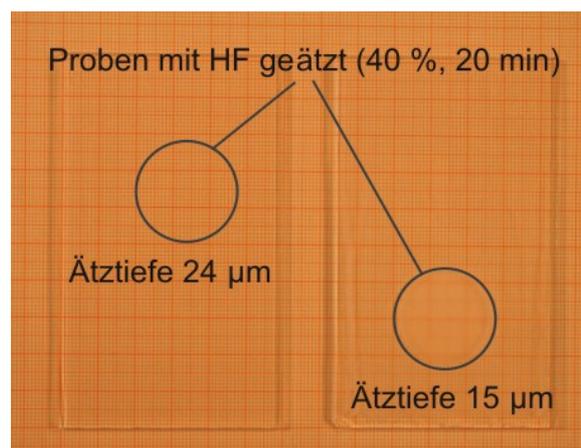


Abb. 4.89: HF-Ätzung an BSG-Proben mit OX50-Schicht (rechts) und unbeschichtet (links)

4.9. Atmosphärisches Plasmaspritzen

Neben dem Dip-Coating wurde untersucht, inwiefern sich Aerosile[®] und Aeroxide[®] von Degussa zum Einsatz beim thermischen Spritzen eignen. Dabei können Schichten aus den Nanopulvern hergestellt werden, ohne dabei den Umweg über die Suspensionsherstellung zu gehen. Da Nanopulver aufgrund ihrer starken Agglomerationsneigung nicht über eine konventionelle Pulverförderung gefördert werden können, müssen diese für das thermische Spritzen vorbereitet werden. Die Pulver wurden für die Versuche von Degussa als Granulate zur Verfügung gestellt, um dadurch eine konventionelle Pulverförderung mit einem Schneckenförderer zu ermöglichen. Als thermisches Spritzverfahren wurde das atmosphärische Plasmaspritzen ausgewählt. Mit diesem Verfahren können auch hochschmelzende Keramiken in Normalatmosphäre zu Schichten verarbeitet werden.

Als Ausgangsrohstoffe dienten ein Al₂O₃-Granulat VP AEROPERL[®] Alu 100/30 und ein SiO₂-Granulat VP AEROPERL[®] 50/25. Als Ausgangspulver für diese Granulate dienten AluC und OX50. Um die Partikelgrößen der Granulate zu bestimmen, wurden diese mit dem H-REM untersucht. Wie in Abbildung 4.90 dargestellt, liegen beide Granulate in einer relativ breiten Verteilung vor mit Einzelgranalien im Größenbereich von ca. 10 bis ca. 50 µm.

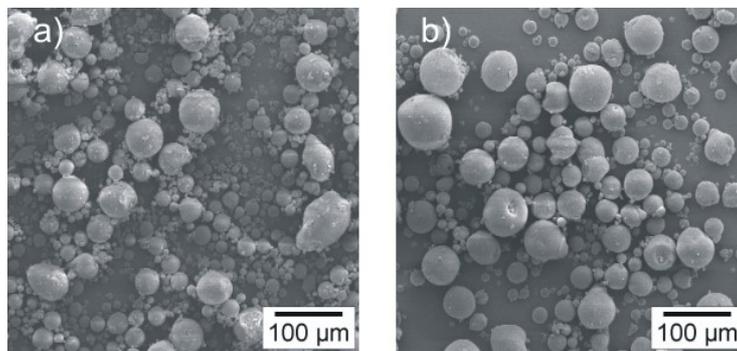


Abb. 4.90: H-REM-Aufnahmen der Granulate a) VP AEROPERL[®] Alu 100/30 und b) VP AEROPERL[®] 50/25

Als Substrate wurden für das Plasmaspritzen Edelstahlplättchen (2 x 2 cm) verwendet. Die Granulate wurden für erste Vorversuche direkt auf die Plättchen aufgespritzt. Aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten des Edelstahls und der Spritzwerkstoffe kommt es zum Abplatzen der Schicht. Die abgeplatzten Schichten konnten mit Hilfe des H-REM's untersucht werden. Durch diese Wahl des Substratwerkstoffes konnten ohne großen präparativen Aufwand die

Bruchflächen der Schichten untersucht werden. Bei den Voruntersuchungen zeigte sich, dass sich nur mit den Al_2O_3 -Granulaten Schichten herstellen lassen. Das SiO_2 -Granulat konnte nicht in ausreichender Weise aufgeschmolzen werden. In Abbildung 4.91 ist zu erkennen, dass beim Plasmaspritzen des Al_2O_3 -Granulates eine Schicht herstellbar ist, wohingegen Abbildung 4.92 zeigt, dass beim Plasmaspritzen des SiO_2 -Granulates die Primärpartikel nach dem Spritzen als nahezu unzusammenhängende Agglomerate vorliegen. Die Schichtdicke der Al_2O_3 -Schicht beträgt ca. 100 μm .

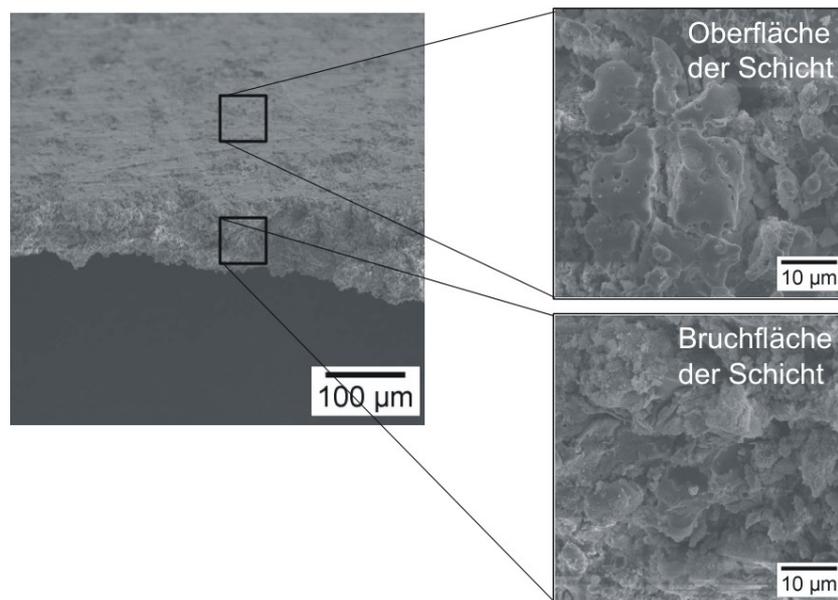


Abb. 4.91: H-REM-Aufnahme der plasmagespritzten Al_2O_3 -Schicht

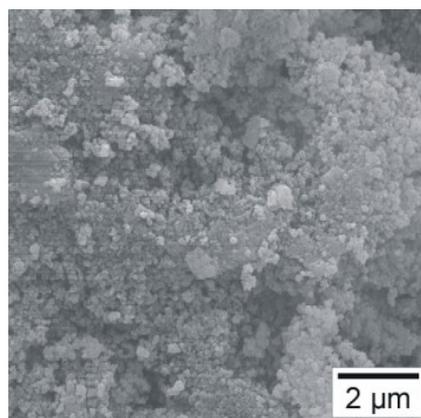


Abb. 4.92: H-REM-Aufnahme des SiO_2 -Granulates nach dem Plasmaspritzen

Für die Vorversuche wurden, die in Tabelle 4.6 dargestellten Plasmaspritzparameter verwendet. Als Primärgas wurde Stickstoff, als Sekundärgas Formiergas ($N_2 : H_2$, im Verhältnis 95 : 5) und zur Pulverförderung Argon verwendet.

Tabelle 4.6: Parameter, die für die Vorversuche beim Plasmaspritzen eingestellt wurden

Leistung (kW)	Primärgas (l/min)	Sekundärgas (l/min)	Abstand (Pistole-Substrat) (cm)	Pulverförderung (l/min)	Spritzdauer (min)
35	100	15	17	7 (Ar)	1

Für die weiteren Untersuchungen wurde mit Zwischenschichten gearbeitet, um die Ausdehnungskoeffizienten zwischen dem Substrat und der Schicht aneinander anzugleichen. Die Zwischenschichten wurden ebenfalls über das Plasmaspritzen auf die Plättchen aufgebracht. Als Zwischenschichten wurde zum einen Ni-Cr-Al und ein Mischpulver aus Ni-Cr-Al und einem kommerziellen Al_2O_3 -Plasmaspritzpulver (Cermet), Mischungsverhältnis 1 : 1, verwendet. Das Al_2O_3 -Pulver der Firma Valco wurde zum Ni-Cr-Al zugegeben, um den Ausdehnungskoeffizienten des Mischpulvers besser an den des VP AEROPERL[®] Alu 100/30 anzupassen. Um die Anhaftung der Schichten auf den Edelstahlplättchen zu verbessern, wurden die Plasmaspritzparameter optimiert. Der Abstand zwischen dem Substrat und der Pistole wurde verringert und die Spritzdauer wurde herabgesetzt. Da sich innerhalb weniger Sekunden eine dicke Zwischenschicht von einigen 100 μm spritzen lässt, konnte mit kürzeren Spritzdauern gearbeitet werden. Auch beim Spritzen der Al_2O_3 -Schichten aus dem VP AEROPERL[®] Alu 100/30 wurden diese kurzen Zeiten gewählt, um die thermische Belastung der Proben so gering wie möglich zu halten. In Tabelle 4.7 sind die optimierten Plasmaspritzparameter angegeben.

Tabelle 4.7: Optimierte Plasmaspritzparameter bei der Verwendung von Zwischenschichten

Leistung (kW)	Primärgas (l/min)	Sekundärgas (l/min)	Abstand (Pistole-Substrat) (cm)	Pulverförderung (l/min)	Spritzdauer (s)
35	100	15	13	7 (Ar)	ca. 10 - 30

Die Zusammensetzung des Ni-Cr-Al Mischpulvers der Firma Metatherm wurde mit Hilfe einer EDX-Analyse qualitativ bestimmt, um dadurch eine Aussage über den Ausdehnungskoeffizienten treffen zu können. Es konnte eine Zusammensetzung von 78 Gew.-% Ni, 20 Gew.-% Cr und 2 Gew.-% Al ermittelt werden. In Tabelle 4.8 sind die Ausdehnungskoeffizienten aller beim Plasmaspritzen verwendeten Materialien aufgeführt.

Tabelle 4.8: Thermische Ausdehnungskoeffizienten von Edelstahl, Ni-Cr-Al und Al_2O_3

Linearer Ausdehnungskoeffizient	Edelstahl	Ni-Cr-Al	Al_2O_3
$\alpha (10^{-6} \cdot \text{K}^{-1})$	16	16,4	8,5

Aus der Literatur ist bekannt, dass der Ausdehnungskoeffizient stark von der Temperatur des Materials abhängt. So zeigt sich für ein Ni-Cr-Al-Mischpulver nach [71] die in Abbildung 4.93 dargestellte Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten.

Das im Diagramm angegebene Mischpulver hat einen höheren Al-Anteil als das für die Untersuchungen verwendete Pulver, wobei sich ein geringerer Al-Anteil positiv auswirkt, weil dadurch der Gesamtausdehnungskoeffizient gegenüber den Literaturwerten niedriger liegt. Anhand des Diagramms wird deutlich, dass bei Substrattemperaturen zwischen 400 und 500 °C die Ausdehnung des Ni-Cr-Al geringer ist als bei Edelstahl, wodurch eine Anpassung der Ausdehnung im Bereich zwischen derjenigen des Edelstahls und der Al_2O_3 -Schicht erreicht werden kann. Außerdem hat die Oberfläche der Ni-Cr-Al-Schicht eine hohe Rauigkeit, die eine mechanische Verklammerung und damit eine Anhaftung der Al_2O_3 -Schicht begünstigt.

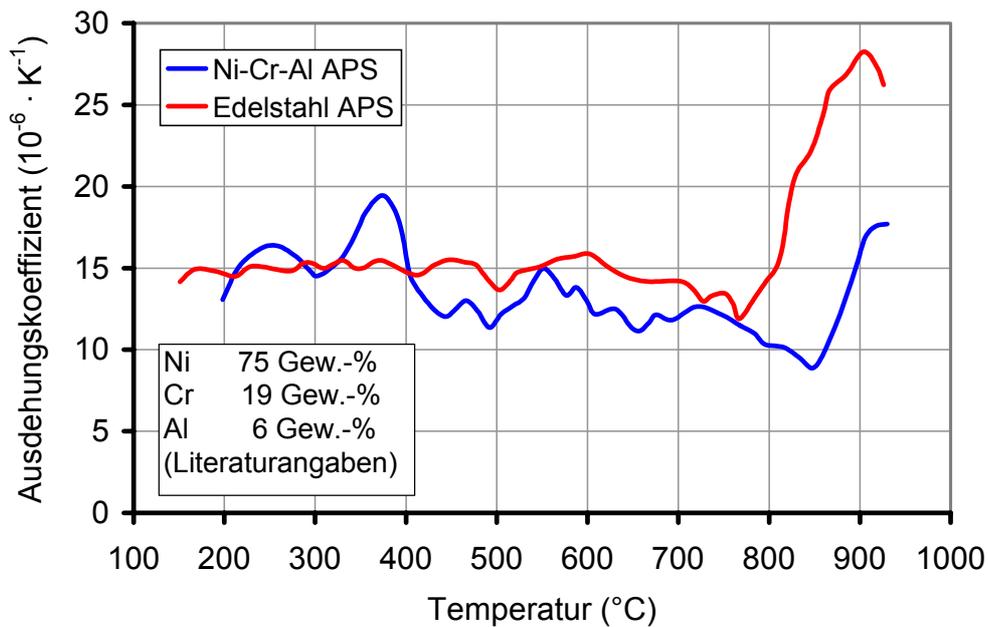


Abb. 4.93: Temperaturabhängigkeit des thermischen Ausdehnungskoeffizienten eines Ni-Cr-Al- Mischpulvers [71]

Nach dem Plasmaspritzen konnte kein Abplatzen der Al_2O_3 -Schicht, wie dies bei den Vorversuchen der Fall war, beobachtet werden, unabhängig davon, ob mit reinem Ni-Cr-Al oder mit dem Cermet als Zwischenschicht gearbeitet wurde.

Die bei den Vorversuchen abgeplatzten Schichten wurden für TEM-Untersuchungen verwendet, um die Partikelgrößen nach dem Plasmaspritzen zu bestimmen. Wie in Abbildung 4.94 dargestellt, konnten Partikelgrößen im Bereich von 20 bis 30 nm festgestellt werden. Die Primärpartikelgröße des VP AEROPERL[®] Alu 100/30 liegt bei ca. 13 nm.

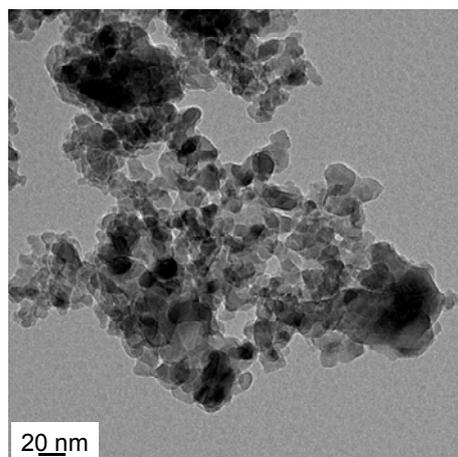


Abb. 4.94: TEM-Aufnahmen zur Bestimmung der Partikelgrößen innerhalb der Al_2O_3 -Schicht nach dem Plasmaspritzen

Die H-REM-Aufnahmen der Bruchflächen der Proben nach dem Plasmaspritzen in Abbildung 4.95 zeigen die gute Anhaftung auf der Cermet-Zwischenschicht. Es sind keine Abplatzungen entlang der Schicht erkennbar.

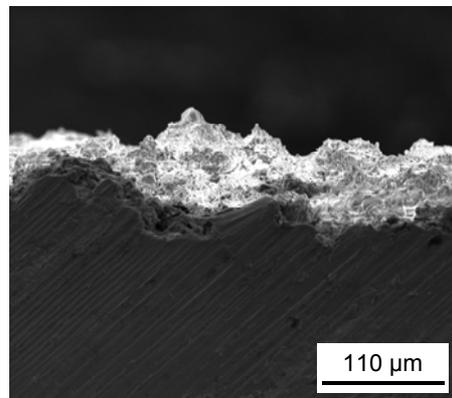


Abb. 4.95: H-REM-Aufnahme der Bruchfläche einer Al_2O_3 -Schicht, die auf eine Cermet-Schicht ($\text{Ni-Cr-Al} + \text{Al}_2\text{O}_3$, Mischungsverhältnis 1:1) plasmagespritzt wurde

Um die Phasenzusammensetzung der Al_2O_3 -Schicht zu bestimmen, wurden XRD-Messungen von dem Ausgangsgranulat und der Schicht nach dem Plasmaspritzen durchgeführt. Das Ausgangsgranulat zeigt dabei die gleiche Phasenzusammensetzung wie das Aerioxide[®] AluC, dargestellt in Abbildung 4.83 (Seite 103). Die Phasenanalyse der Schicht nach dem Plasmaspritzen zeigt, dass die Schicht zu einem überwiegenden Teil aus der α -Phase besteht. Die für diese Phase charakteristischen Peaks sind in Abbildung 4.96 durch Linien hervorgehoben.

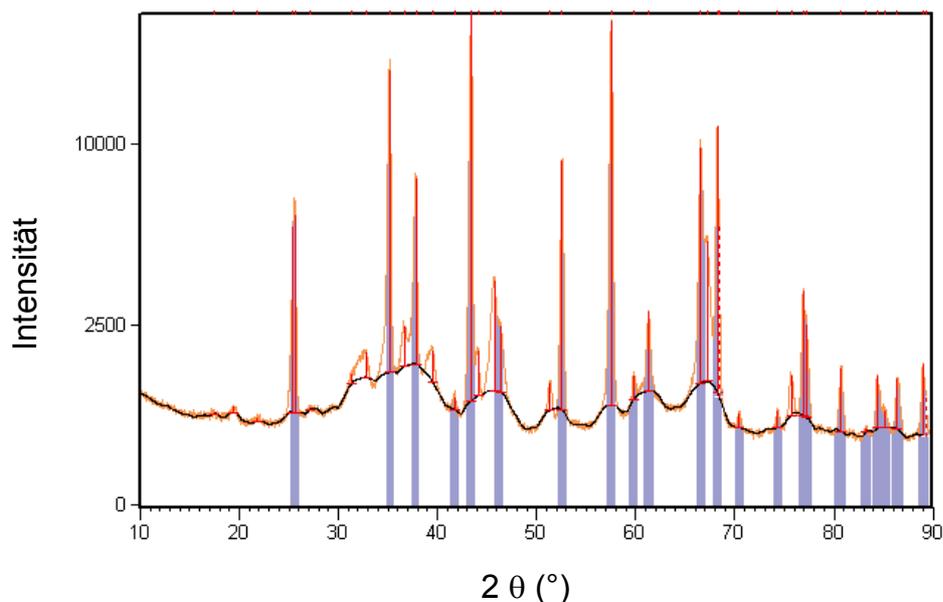


Abb. 4.96: XRD-Spektrum einer Al_2O_3 -Schicht nach dem Plasmaspritzen; die Peaks der α -Phase sind durch Linien hervorgehoben

4.10. Elektroschmelzsprühen

Der Elektrosprühprozess wurde mit Hilfe einer CCD Kamera eines Kontaktwinkelmessgerätes OCA20 der Firma dataphysics dokumentiert. Mit Hilfe der Kamera war es möglich den Prozess in-situ zu überwachen und als Film-Datei aufzuzeichnen. Durch die Auswertesoftware „SCA20“ war es außerdem möglich die Oberflächenspannung der Tropfen vor der Ausbildung eines Taylorkonus in Abhängigkeit von der angelegten Hochspannung zu bestimmen. Bei den Laserschmelzversuchen konnte der Prozess ebenfalls dokumentiert werden, allerdings musste dazu vor der Linse der Kamera ein Schweißschutzglas positioniert werden, um die Helligkeit der Schmelzen für die Kamera zu reduzieren. Die Hochspannung wurde mit Hilfe eines Hochspannungsgerätes PNC 40000-15ump der Firma Heinzinger erzeugt. Die maximale Spannung, die das Gerät erzeugen kann, liegt bei 40 kV bei einem maximalen Ausgangsstrom von 15 mA.

Die entstandenen Sprühprodukte wurden mit Hilfe eines H-REM's charakterisiert und deren Zusammensetzung mit Hilfe der EDX-Analyse bestimmt.

4.10.1. Laseranlage

Zur Durchführung der Laserschmelzversuche wurde derselbe CO₂-Laser der Firma Rofin Sinar mit einer Leistung von 10 W bis 700 W verwendet, der auch zur Lasersinterung herangezogen wurde. Die eingebrachte effektive Laserenergiedichte richtet sich nach dem eingestellten Strahldurchmesser D auf dem aufzuschmelzenden Material. Die Einstellung des Strahldurchmessers erfolgt mit Hilfe eine höhenverstellbaren prismatischen Umlenkspiegels. Die effektiv eingebrachte Laserenergiedichte I_{eff} berechnet sich aus dem Poweroutput P_{out} des Lasers und der bestrahlten Fläche A (Gl. 4.5) [10]:

$$I_{\text{eff}} = \frac{P_{\text{out}}}{A} = \frac{P_{\text{out}}}{\pi \cdot \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad \text{(Gl. 4.5)}$$

D wurde bei den Versuchen so gewählt, dass die komplette Breite der Stäbe, die bei den Versuchen aufgeschmolzen wurden, abgedeckt wurde. Dadurch wurde ein homogener Aufschmelzvorgang gewährleistet. Bei den Versuchen wurden die

Stabspitzen aufgeschmolzen, um möglichst frei hängende Schmelztropfen zu erzeugen. Das Verhalten dieser Tropfen im Hochspannungsfeld wurde untersucht. Wurde die bestrahlte Fläche kleiner gewählt, erfolgte kein vollständiges Aufschmelzen des Stabendes, weil sich ein Wärmegradient zwischen dem erhitzten und dem umliegenden Material ausbildet. Außerdem war in einigen Fällen, z.B. bei den Schmelzversuchen mit Gläsern, die eingebrachte Laserenergie bei minimalem Poweroutput des Lasers schon so hoch, dass es nicht zum Aufschmelzen, sondern zu einer Verdampfung des Materials kommt (Borosilikatglas: Strahldurchmesser 1 mm, Leistung 10 W). Da der Laser im TEM_{01^*} -Mode betrieben wird, ist die Energie nicht konstant über den Strahlquerschnitt, sondern es kommt zu einer Energieverteilung [10]. Dies spielt allerdings für die durchgeführten Versuche eine untergeordnete Rolle, weil lediglich die Gesamtenergie, die durch den Laser im Strahlquerschnitt eingebracht wird, entscheidend ist. Die Zuführung des Laserstrahls konnte, wie anhand des Schemas in Abbildung 4.97 zu erkennen ist, aufgrund des Laseraufbaus nur von oben erfolgen. Bei der Anordnung der Elektroden musste deshalb darauf geachtet werden, dass die Strahlzuführung nicht behindert wird. Der in der Abbildung 4.97 erkennbare Polygonscanner dient dazu den ankommenden Strahl durch Rotation an seinem Ende aufzuweiten. Diese Option war aber für die Versuche nicht notwendig, so dass der Scanner lediglich als Umlenkspiegel diente. Die verschiedenen Anordnungen werden im Folgenden beschrieben.

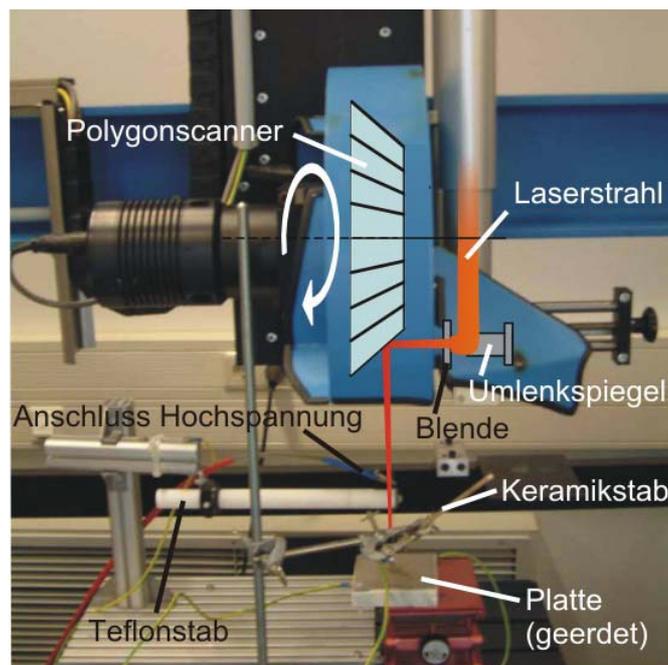


Abb. 4.97: Schema der Strahlführung des verwendeten CO_2 -Lasers

4.10.2. Elektrosprühen einer Polymerschmelze

Um das Verhalten einer nicht elektrisch leitfähigen Schmelze beim Elektrosprühen zu untersuchen, wurden Versuche mit einer Polyamid-Schmelze durchgeführt. Dieser Kunststoff, der auch als Schmelzklebstoff eingesetzt wird, schmilzt oberhalb von 100 °C. Die Viskosität von solchen Polymerschmelzen liegt bei einer Temperatur von 190 °C bei ca. 6000 mPa·s. Da die Schmelze eine wesentlich höhere Viskosität als bisher untersuchte Flüssigkeiten hat, wie z.B. bidestilliertes Wasser mit 1 mPa·s, stellt sich die Frage, wie die Viskosität das Elektrosprühverhalten beeinflusst.

Dazu wurde das Polymer in einem Metalltrichter mit Hilfe eines Lötkolbens erwärmt. Der Trichter wurde mit der Hochspannungsquelle kontaktiert und in einem definierten Abstand über der geerdeten Platte positioniert. Zur Veranschaulichung ist dieser Trichter in Abbildung 4.98 dargestellt. Als Gegenelektrode zum Trichter wurde eine Edelstahlplatte mit den Abmessungen 100 x 100 mm verwendet.

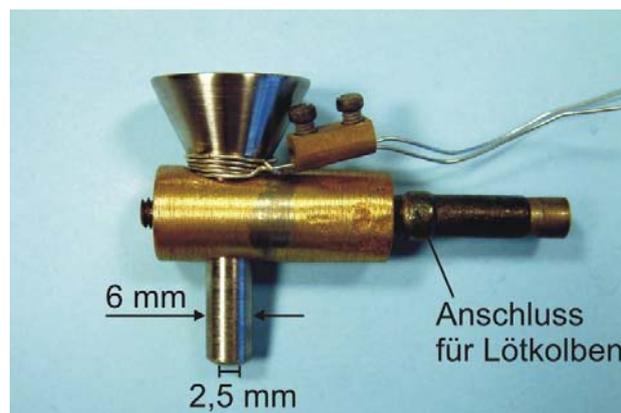


Abb. 4.98: Trichter, in dem das Polyamid mit Hilfe eines Lötkolbens aufgeschmolzen wurde. Die elektrische Kontaktierung erfolgte über den dargestellten Draht.

Bei den Versuchen wurde ein Abstand von 30 mm zwischen der Auslauföffnung des Trichters und der Platte eingestellt. Die Hochspannung wurde im Bereich von 1 bis 10 kV variiert. Desweiteren wurden auch Versuche mit 30 kV durchgeführt, um das Verhalten der Schmelze bei extrem hohen Spannungen zu untersuchen. Um hohe Feldstärken erzeugen zu können und dabei Durchschläge zu verhindern, wurde der Trichter negativ gepolt. In der Literatur wird fast ausschließlich mit positiver Polung gearbeitet, da sich gezeigt hat, dass so kleinere Tröpfchen erzeugbar sind. Allerdings muss bei Steigerung der Viskosität der Sprühmedien die Feldstärke erhöht werden, um die Sprühbarkeit zu gewährleisten. Deshalb wurde für die Versuche eine negative Polarisierung eingestellt, da dabei die Durchschlagsspannung in Luft höher liegt als

bei positiver Polarisierung. Eigene Messungen zeigten, dass bei einer Spitze-Platte-Anordnung und einem Elektrodenabstand von 30 mm die Durchschlagsspannung für eine positive Polarisierung in Luft bei Raumtemperatur ca. 27 kV beträgt, wohingegen bei negativer Polarisierung selbst bei einer Spannung von 40 kV, was dem Maximalwert der Spannungsquelle entspricht, keine Durchschläge erfolgten. Das Diagramm in Abbildung 4.99 zeigt das Ergebnis der Oberflächenspannungsmessung der Polymerschmelze in Abhängigkeit der angelegten Hochspannung bei einem Elektrodenabstand von 30 mm. Die Temperatur der Schmelze betrug 194 °C und wurde mit Hilfe eines Thermoelementes direkt an der Auslauföffnung des Trichters gemessen. Das Diagramm zeigt, dass sich bei einer Spannung oberhalb von 6 kV und unterhalb einer Oberflächenspannung von ca. 23 mN/m ein Taylorkonus ausbildet.

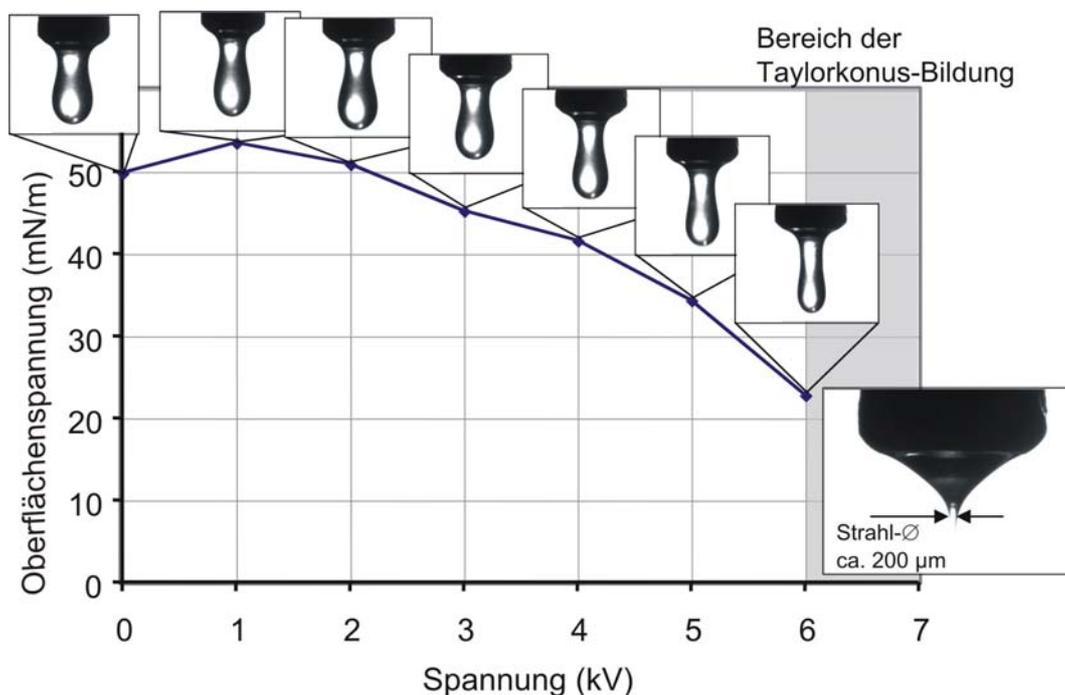


Abb. 4.99: Oberflächenspannungsverlauf einer Polyamidschmelze (194 °C) in Abhängigkeit der angelegten Hochspannung; die eingebundenen Bilder zeigen die Änderung der Tropfenform bis zur Bildung eines Taylorkonus

Nach der Theorie von Rayleigh lässt sich der Strahldurchmesser \varnothing_S , der sich am Ende des Taylorkonus ausbildet, in Beziehung setzen zu dem Durchmesser \varnothing_T der erzeugten Tröpfchen. Für einen elektrisch ungeladenen Flüssigkeitsstrahl geringer Viskosität ergibt sich ein Verhältnis $\varnothing_T/\varnothing_S$ von 1,89 [61]. Die erzeugten

Polymertröpfchen, die sich auf der geerdeten Platte abscheiden lassen, wurden mit Hilfe eines Lichtmikroskops untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Durchmesser dieser Tröpfchen im Bereich von 360 bis 390 μm lag. Setzt man den durchschnittlichen Durchmesser von 375 μm in Beziehung zum Strahldurchmesser von 200 μm (Abbildung 4.99), ergibt sich ein Wert von 1,88. Dieser Wert für eine hochviskose Flüssigkeit entspricht nahezu dem Wert einer Flüssigkeit niedriger Viskosität.

Bei der sukzessiven Erhöhung der Spannung zeigt sich ab einer Spannung von 30 kV, dass sich mehrere instabile Taylorkonen ausbilden (Abbildung 4.100).

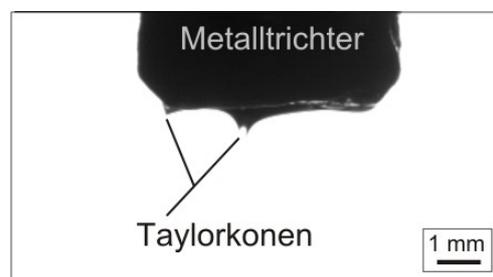


Abb. 4.100: Bildung mehrerer Taylorkonen einer Polymerschmelze (190 °C) bei einer Spannung von 30 kV

4.10.3. Elektrosprühen mit einer Ringelektrode

Eine Ringelektrode aus Wolframdraht (Drahtdicke 0,5 mm) wurde als Genelektrode zur Plattenelektrode eingesetzt. Der Innendurchmesser des Rings beträgt 10 mm. Durch diesen Ring wurde eine Glaskapillare geführt (Außendurchmesser 3 mm, Innendurchmesser 1,5 mm). Die Kapillare wurde über einen Neoprenschauch mit einer Spritzenpumpe (Dosiereinheit: Bioblock Scientific, Model A-99, Pumpe: Razel) verbunden. Je nach Größe der verwendeten Spritze können Förderraten von 0,254 ml/h (5 ml Spritze) bis 143 ml/h (50 ml Spritze) eingestellt werden. Der Abstand zwischen Ringelektrode und Platte betrug 25 mm und der Abstand zwischen der Kapillaren und der Platte 20 mm. Die Kapillare ragte somit 5 mm weit in den Ring. Dadurch wurde gewährleistet, dass sich die Kapillare innerhalb des E-Feldes befindet. In Abbildung 4.101 ist der Versuchsaufbau schematisch dargestellt. Die Ringelektrode wurde negativ polarisiert, weil sich bei dieser Polarisierung höhere Durchschlagsfeldstärken erreichen lassen.

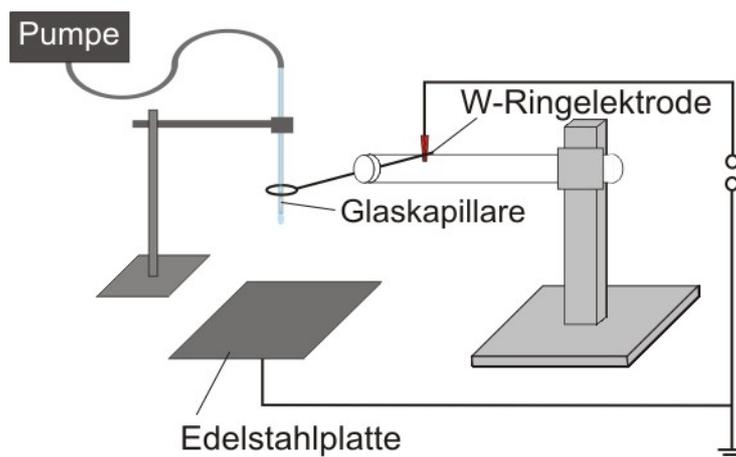


Abb. 4.101: Schema des Versuchsaufbaus zum Elektrosprühen von Flüssigkeiten mit Hilfe einer Ringelektrode

Es wurde mit Flüssigkeiten unterschiedlicher elektrischer Leitfähigkeiten gearbeitet (Tabelle 4.9). Da in die Berechnung der Oberflächenspannung die Dichte der Flüssigkeit mit eingeht, ist diese zusätzlich in Tabelle 4.9 aufgeführt. Die Spannung wurde von 2 bis 24 kV in 2 kV-Schritten erhöht und die Veränderungen bei der Tropfenbildung am Ende der Kapillare mit der Kamera dokumentiert und die Oberflächenspannung berechnet. Dabei wurde eine Förderrate von 1,4 ml/h eingestellt.

Tabelle 4.9: Verwendete Flüssigkeiten und Leitfähigkeiten beim Elektrosprühen mit Hilfe einer Ringelektrode

Flüssigkeit	Leitfähigkeit (mS/cm)	Dichte (g/cm ³)
H ₂ O _{bidestilliert}	2 · 10 ⁻³	1
NaCl _{aq} (1 mol/l)	84	1,06
NaCl _{aq} (2 mol/l)	146	1,12

In Abbildung 4.102 ist das Ergebnis der Oberflächenspannungsmessungen dargestellt. Die gemessenen Werte unterliegen einer gewissen, nicht näher spezifizierbaren Schwankung, weil die Tropfen ab einer Spannung von ca. 8 kV anfangen zu vibrieren. Dieses Phänomen ist auch als „Whipping“ bekannt. Deshalb wurden die Kurvenverläufe durch Polynomfunktionen angenähert. Dadurch wird die

allgemeine Abhängigkeit der Oberflächenspannung von den oben genannten Parametern ersichtlich. Mit zunehmender Spannung und zunehmender Leitfähigkeit nimmt die Oberflächenspannung ab. Bei einer Leitfähigkeit von 146 mS/cm (NaCl_{aq} , 2 mol/l) kommt es zu einer Taylorkonusbildung schon bei 18 kV und nicht erst bei 20 kV wie bei den anderen beiden Flüssigkeiten. Die eingeblendeten Bilder zeigen beispielhaft die Entwicklung der Tropfenform vom Ausgangszustand bei 0 kV (a)) bis hin zur Ausbildung eines Taylorkonus (c)). Bei der Verwendung einer Ringelektrode fällt auf, dass die Form des Taylorkonus nicht konkav wie bei der Verwendung von leitfähigen Kapillaren sondern konvex ist.

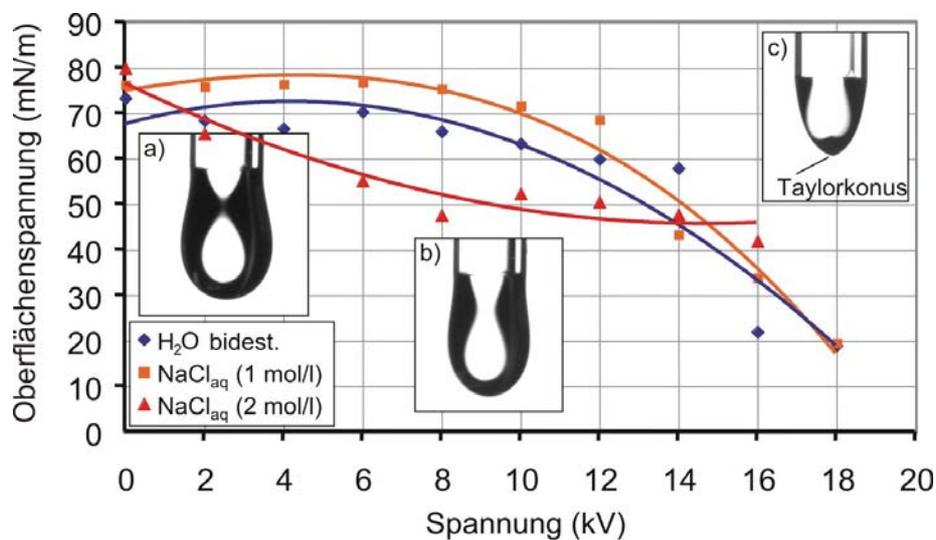


Abb. 4.102: Oberflächenspannung von Flüssigkeiten verschiedener elektrischer Leitfähigkeit in Abhängigkeit der angelegten Spannung (Elektrodenanordnung: Ringelektrode – Platte); a) Tropfenform bei 0 kV, b) Tropfenform bei 10 kV, c) Taylorkonus

Der Vergleich der Messergebnisse mit einer Edelstahlkapillare als Gegenelektrode zur Platte zeigt, dass dort die Bildung eines Taylorkonus bei sehr viel niedrigeren Spannungen von ca. 7 kV eintritt (Abbildung 4.103). Als Flüssigkeiten wurden hierbei neben bidestilliertem Wasser NaCl -Lösungen verwendet, allerdings nur bis zu einer Leitfähigkeit von 83 mS/cm (1 mol/l).

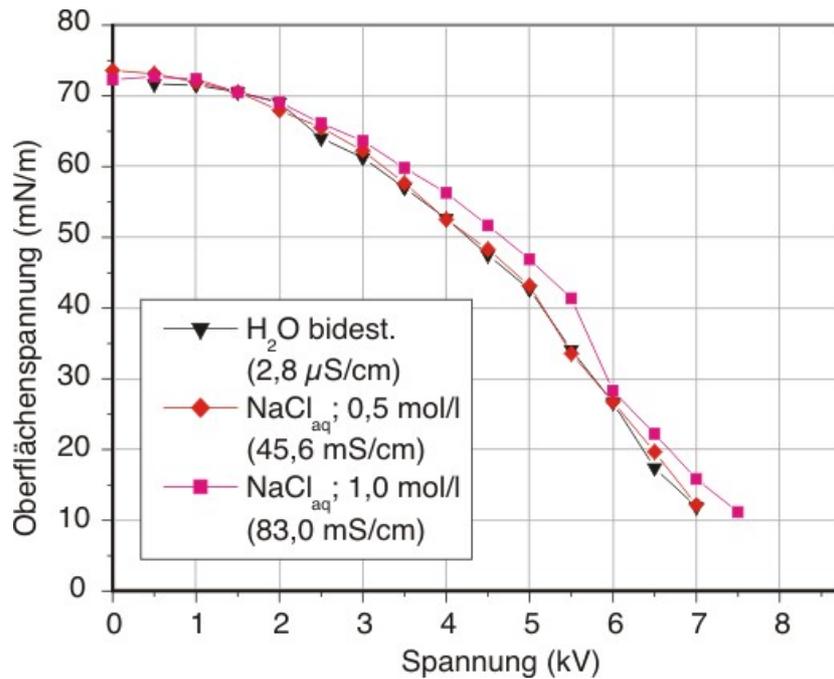


Abb. 4.103: Oberflächenspannung in Abhängigkeit der Spannung (Elektrodenanordnung: Edelstahlkapillare – Platte)

Um die Ausbildung der verschiedenen Tropfmodi charakterisieren zu können, wurde bei konstanter Förderrate der NaCl_{aq}-Lösung mit der höchsten Leitfähigkeit (2 mol/l, 146 mS/cm) sukzessive die Spannung erhöht. Diese Messungen wurden für Förderraten im Bereich von 1,4 ml/h bis 35,4 ml/h wiederholt. Dadurch ist es möglich die Tropfmodi in Abhängigkeit der Spannung und der Förderraten in einem Diagramm darzustellen (Abbildung 4.104). Der Mikrotropfmodus ist über den gesamten Förderratenbereich bis zu einer Spannung von 8 kV erkennbar. Ab 10 kV fangen die Tropfen unter dem Einfluss der Hochspannung an zu vibrieren. Bei einer Spannung von 18 kV bildet sich unabhängig von der Förderrate ein instabiler Taylorkonus. Das bedeutet, dass sich ein Taylorkonus bildet, der durch die Vibration der Tropfen am Kapillarenende ständig zusammenbricht und sich wieder neu aufbaut. Da die Länge der Tropfen vor allem bei der Bildung des Taylorkonus stark von der Förderrate abhängen, ist die Durchschlagsspannung ebenfalls von der Förderrate abhängig, da sich durch eine längere Tropfenform die Schlagweite zwischen Ringelektrode und Platte verkürzt. Da zur Bildung des Taylorkonus mindestens eine Spannung von 18 kV erforderlich ist, aber ab einer Förderrate von 28,3 ml/h die Durchschlagsspannung ebenfalls bei 18 kV liegt, ist es oberhalb dieser Förderrate nicht möglich einen Taylorkonus zu erzeugen.

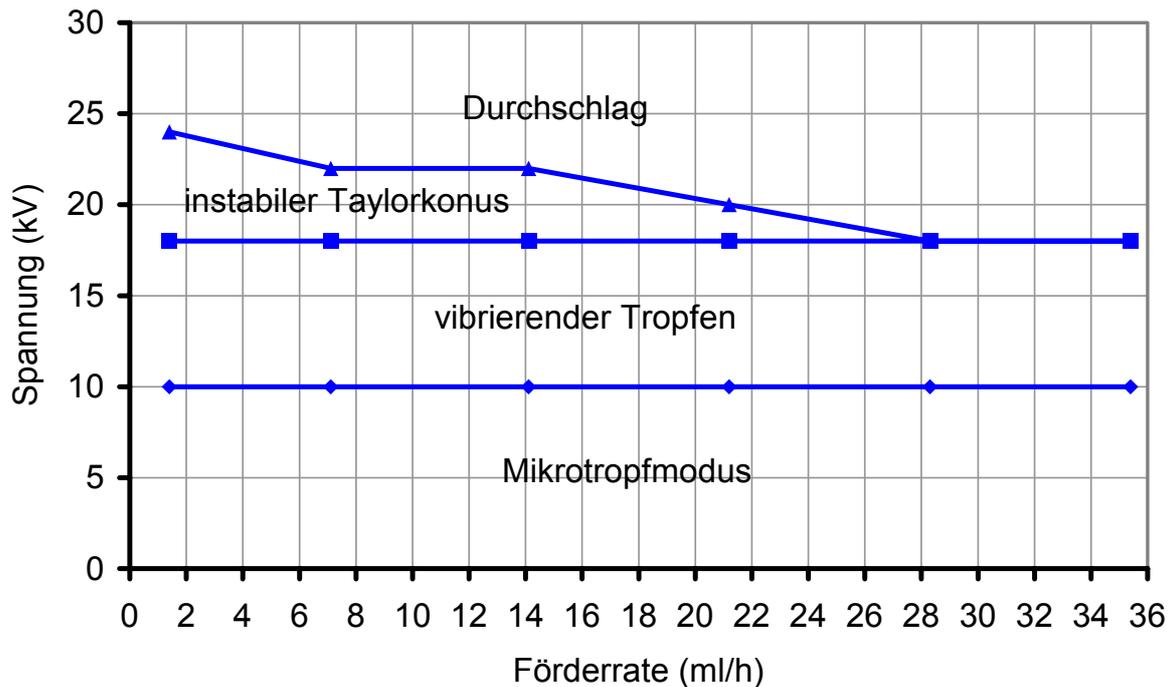


Abb. 4.104: Tropfmodi einer NaCl-Lösung (146 mS/cm) in Abhängigkeit der Förderrate und der angelegten Spannung (Aufbau mit Ringelektrode)

4.10.4. Elektrosprühen einer Metallschmelze

Da das Elektrosprühen von Metallschmelzen in der Literatur bekannt ist, wurde versucht mit Hilfe des CO₂-Lasers eine Metallschmelze zu erzeugen und diese in einem elektrischen Feld zu versprühen. Dadurch wird die Machbarkeit gezeigt eine Metallschmelze unter Normalbedingungen aufzuschmelzen und zu versprühen. Der Vorteil von Metallen als Ausgangsmaterial ist, dass dieses aufgrund der hohen Leitfähigkeit direkt als Elektrode verwendet werden können. Für die Versuche wurden Cu-Vierkantstäbe mit den Querschnittsmaßen 2 x 2 mm verwendet. Wie im Schema in Abbildung 4.105 zu erkennen ist, wurden Stäbe mit einer Länge von 100 mm als Gegenelektrode zur Plattenelektrode angeordnet. Die im Schema erkennbare Abschirmung verhindert, dass der Laserstrahl durch Reflektion an der Cu-Schmelze zurück in den Strahlengang reflektiert wird. Die Schmelztemperatur des Kupfers liegt bei ca. 1084 °C. Um das elektrische Feld in der Stabspitze zu konzentrieren, wurde der Stab in einem Winkel von 20° zur Platte hin geneigt. Dadurch hatte die Spitze des Stabes, die durch den Laser aufgeschmolzen wurde, die geringste Entfernung zur Platte. Da der Laserstrahl von oben auf den Stab trifft, konnte der Neigungswinkel des Stabes nicht größer eingestellt werden, weil

ansonsten der Schmelzbereich des Stabes nicht mehr in einer Fokusebene liegt. Außerdem wird durch die Neigung des Stabes die Tropfenbildung der Schmelze begünstigt. Bei einem waagrecht eingespannten Stab wurde in Vorversuchen festgestellt, dass der Schmelztropfen nicht frei am Stabende herabhängt, sondern den nicht aufgeschmolzenen Teil des Stabes benetzt.

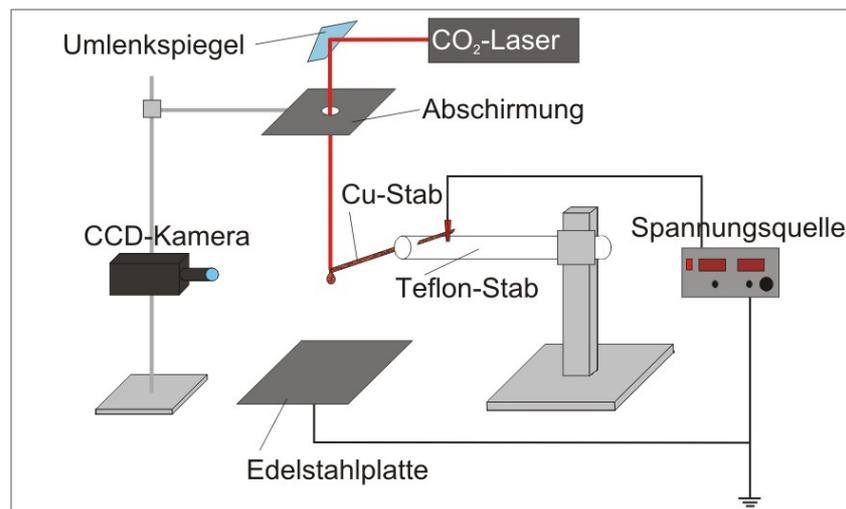


Abb. 4.105: Schema der Versuchsanordnung zum Aufschmelzen eines Kupferstabes mit einem CO₂-Laser

Der Strahldurchmesser wurde auf die Breite des Stabes eingestellt, d.h. es wurde mit defokussiertem Laser gearbeitet. Um den Aufschmelz- und Elektroprühvorgang beobachten zu können, wurden die Versuche mit Hilfe der CCD-Kamera des Kontaktwinkelmessgerätes überwacht. Da die Helligkeit des Stabes beim Aufschmelzen geringer war als die der Lampe der Beleuchtungsquelle der Kamera war kein Schutzfilter für die Kamera erforderlich.

Darüber hinaus wurde auch versucht einen Wolframdraht mit einer Drahtdicke von 0,5 mm aufzuschmelzen. Allerdings zeigt sich, dass durch die starke Oxidationsneigung des W-Drahts in Luft keine Schmelze erzeugt werden kann. Durch die starke Wechselwirkung mit der Laserstrahlung kommt es zur Bildung von Dämpfen. Dabei handelt es sich wahrscheinlich um Wolframoxidverbindungen, die durch den Laser von der Drahtspitze durch Ablation entfernt werden.

Bei den Schmelzversuchen mit dem Kupferstab wurde die Spitze des Stabes mit unterschiedlichen Laserenergiedichten von 30 bis 65 W bestrahlt. Der Strahldurchmesser wird auf die Stabbreite von 2 mm eingestellt. Damit ergeben sich

effektive Laserenergiedichten I_{eff} von 9,6 bis 20,7 W/mm². Der Stab wurde über eine Krokodilklemme mit der Hochspannungsquelle verbunden und die Spannung während des Aufschmelzvorgangs im Bereich von 15 bis 30 kV eingestellt. Der Kupferstab wurde negativ gepolt. Bei einer positiven Polung kam es bei Spannungen oberhalb von 20 kV (Elektrodenabstand 30 mm) zu Durchschlägen. Bis zu dieser Spannung erfolgte allerdings noch keine Taylorkonusbildung. Deshalb wurden die Versuche mit negativer Polung durchgeführt.

Der Abstand zwischen Stabspitze und geerdeter Platte wurde in 5 mm-Schritten von 15 bis 30 mm variiert. In Abbildung 4.106 ist die Bildung eines Taylorkonus in Abhängigkeit der angelegten Spannung und des Abstandes dargestellt. Die beiden Kurven grenzen die Gebiete ab, in denen sich ein Taylorkonus bildet bzw. wo mit Durchschlägen zu rechnen ist. Die Spannung ab der Durchschläge eintreten, wird durch die Erhitzung des Stabes negativ beeinflusst, weil dadurch die umgebende Luft leichter zu ionisieren ist. Allerdings waren bei einem Elektrodenabstand von 30 mm immer noch Spannungen bis 28 kV einstellbar, ohne dass es zu Durchschlägen kam.

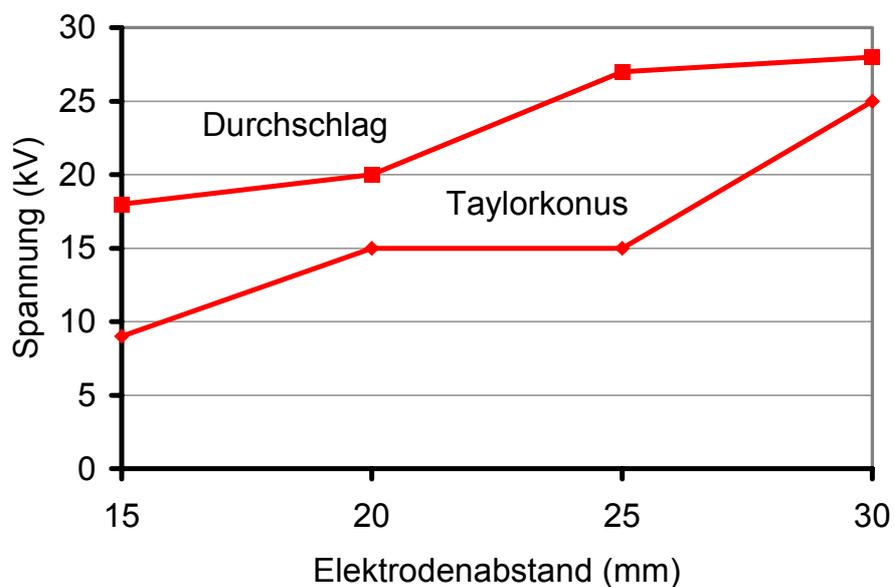


Abb. 4.106: Taylorkonusbildung bei einer Kupferschmelze in Abhängigkeit der Hochspannung und des Elektrodenabstandes

Ab einer Leistungsdichte von 20,7 W/mm² konnte das Stabende vollständig aufgeschmolzen und ein Schmelztropfen erzeugt werden. Dabei konnte der Tropfen in der Schmelzphase gehalten werden, ohne dass die Schmelze durch Benetzung den Stab entlang „kriecht“ und somit der Schmelzbereich aus dem Laserstrahl herauswandert. Auch war keine Verdampfung aus dem Schmelzbereich erkennbar.

Im Spannungsbereich der Taylorkonusbildung kam es zur Ausbildung mehrerer Taylorkonen aus der Oberfläche des Schmelztropfens heraus. In Abbildung 4.107 ist ein solcher Tropfen mit mehreren Taylorkonen dargestellt.

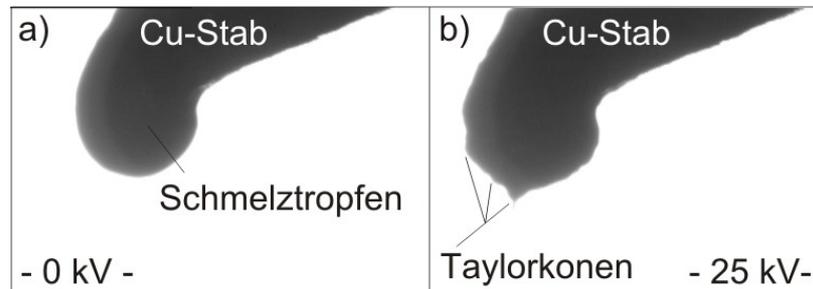


Abb. 4.107: a) Schmelztropfen am Ende eines Kupferstabes ohne Hochspannungsfeld, b) Ausbildung mehrerer Taylorkonen an einem Schmelztropfen bei einer Spannung von 25 kV

Auf der Platte war nach den Versuchen ein kupferfarbener Niederschlag zu erkennen. Dieser Niederschlag wurde mit Hilfe des H-REM's untersucht. Durch diese Untersuchung konnte ermittelt werden, in welchem Größenbereich die Teilchen liegen. Um ausschließlich den Niederschlag untersuchen zu können, wurden Kohlenstoffpads, die mit einem Klebstoff getränkt sind, auf die Platte geklebt. Beim Abziehen der Pads bleibt der Niederschlag auf den Pads haften. Dass es sich bei den Teilchen um Kupfer handelt, wurde durch eine EDX-Analyse bestätigt. In Abbildung 4.108 sind die elektrogesprühten Partikel dargestellt. In der linken Abbildung a) wurden für einige Partikel beispielhaft die Größen angegeben. Sie liegen im Bereich von ca. 200 nm bis ca. 2 μm . Die Darstellung mit höherer Vergrößerung b) zeigt vor allem runde Partikel. Dies lässt darauf schließen, dass es sich um erstarrte Schmelztropfen handelt. Daneben sind auch einige kantige Partikel zu erkennen. Dabei könnte es sich um unvollständig aufgeschmolzene Kupferteilchen handeln, die beim Elektrosprühen aus dem Stab herausgelöst werden.

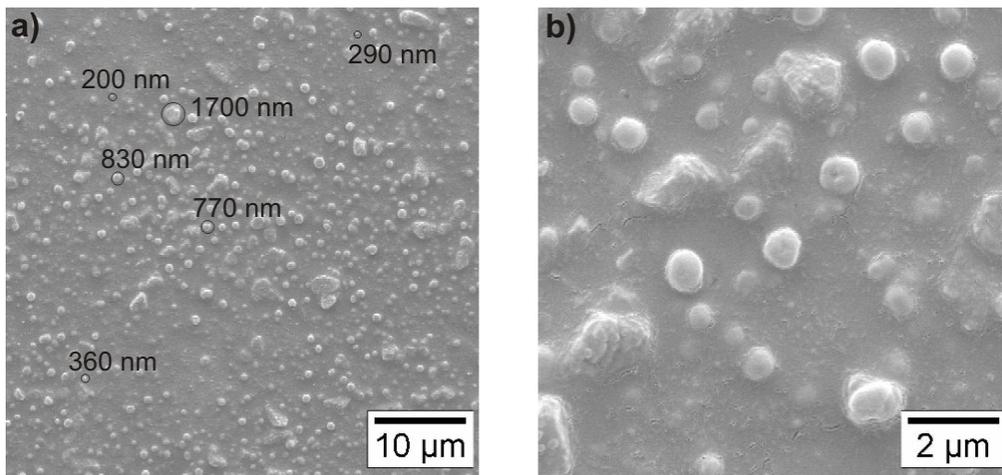


Abb. 4.108: H-REM-Aufnahmen von elektrogesprühten Kupferteilchen; a) Partikelgrößenbereich: ca. 200 nm bis ca. 2 µm; b) Partikel überwiegend als erstarrte Schmelztropfen

Um zu untersuchen, ob die Kupferpartikel beim Elektrosprühen in Luft oxidieren, wurde eine EDX-Analyse durchgeführt. In Tabelle 4.10 ist das Ergebnis der EDX-Analyse dargestellt. Es ist zu erkennen, dass neben Kupfer auch Phosphor und Chlor gefunden wurden. Der Grund hierfür ist, dass die Analyse nicht an einzelnen Partikeln, sondern über einen weiten Bereich des Kohlenstoffpads durchgeführt wurde. Dabei wurde neben den Kupferpartikeln auch das Material des Pads analysiert. Da der Klebstoff des Pads Chlor bzw. auch in geringen Mengen Phosphor enthält, werden diese beiden Elemente bei der Analyse ebenfalls detektiert. Da die Partikel die Oberfläche des Pads nicht vollständig bedecken, liegt der Anteil des Kupfers bei ca. 54 Atom-%. Da kein Sauerstoff festgestellt werden konnte, erfolgte keine feststellbare Oxidation der Partikel während des Elektroprühens.

Tabelle 4.10: EDX-Analyse, der aus der Kupferschmelze elektrogesprühten Partikel

Element	Atom-%
P	7,96
Cl	38,39
Cu	53,65

Bei den Elektroschmelzversuchen mit Kupfer zeigte sich keine Beeinflussung der Tropfenform in Abhängigkeit der Stärke des angelegten E-Feldes.

4.10.5. Elektrosprühen von Glasschmelzen

Es wurden Kalknatronglas (KNG), Kieselglas und Borosilikatglas (BSG) als Ausgangsmaterialien verwendet. In Tabelle 4.11 sind die Schmelztemperaturen der Gläser angegeben. Diese Temperaturen müssen für das Elektrosprühen mindestens erreicht werden.

Tabelle 4.11: Schmelztemperaturen und Viskositäten der Schmelzen für KNG, BSG und Kieselglas

Glas	Schmelztemperatur	Viskosität (dPa·s)
Kalknatronglas	ca. 1500 °C	ca. 10^2
Borosilikatglas	ca. 1650 °C	ca. $10^{1,8}$
Kieselglas	ca. 2250 °C	ca. 10^5

Es wurden verschiedene Versuchsanordnungen realisiert, um die Gläser mit Hilfe des Lasers aufzuschmelzen. Um die Gläser in das Hochspannungsfeld einbringen zu können, wurden zum einen Stäbe (Borosilikatglas, Kieselglas) durch eine Ringelektrode geführt oder es wurden Glaskapillaren (Borosilikatglas) verwendet, in denen ein Wolframdraht als Elektrode eingeführt wurde. In Abbildung 4.109 sind die Schemata der Versuchsanordnungen dargestellt.

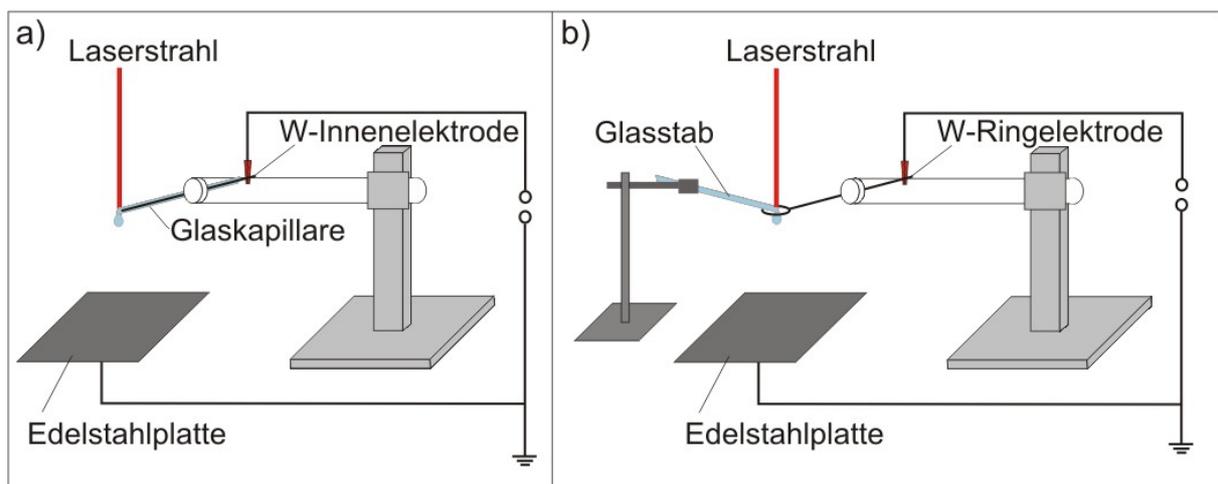


Abb. 4.109: Versuchsanordnung zum Elektrosprühen von Glasschmelzen; a) W-Innenelektrode, b) Ringelektrode

Die Stäbe bzw. Glaskapillaren wurden wie die Cu-Stäbe in einem Winkel von ca. 20° zur Platte geneigt eingespannt. Daneben wurden Versuche mit Kalknatronglaspulver

durchgeführt. Dieses wurde in einen Al_2O_3 -Tiegel eingefüllt, so dass der Boden mit einer Pulverschicht bedeckt war. In den Boden des Tiegels wurde vorher mit Hilfe des Lasers ein Loch mit ca. 3 mm Durchmesser eingebrannt. Das Kalknatronglaspulver wurde mit Hilfe einer Acetylen-Sauerstoffflamme aufgeschmolzen, so dass im Tiegel eine ca. 2 mm dicke Glasschicht entstand. Dieser Tiegel wurde über einer Ringelektrode positioniert. Mit Hilfe des Lasers sollte das Glas im Tiegel aufgeschmolzen werden und durch das Loch im Boden des Tiegels nach unten tropfen. Allerdings zeigte sich, dass die punktuell eingebrachte Laserenergie nicht ausreicht, um das Glas komplett aufzuschmelzen. Deshalb wurden die Versuche mit dem Tiegel nicht weiter fortgeführt.

Um die Laserenergiedichte zum Aufschmelzen der einzelnen Gläser zu ermitteln, wurden BSG- und Kieselglasstäbe mit steigender Laserleistung bestrahlt. Dabei zeigte sich, dass sowohl Kieselglas als auch BSG ab einer Leistungsdichte von ca. $6,4 \text{ W/mm}^2$ aufschmelzbar sind. Ab einer Leistungsdichte von ca. $9,6 \text{ W/mm}^2$ ist, neben der Bildung einer Schmelze, eine deutliche Entwicklung von Dämpfen zu erkennen. In diesem Leistungsbereich kommt es zur Verdampfung der Gläser. Wenn noch höhere Leistungsdichten eingestellt werden, wird das Material direkt verdampft, ohne dass es zur Ausbildung eines Schmelztropfens kommt. Bei den Versuchen zeigte sich, dass aufgrund der niedrigeren Viskosität bei vergleichbaren Temperaturen, an den BSG-Stäben leichter Schmelztropfen zu erzeugen waren als an den Kieselglasstäben. Deshalb wurden für die Elektroschmelzsprühversuche BSG-Stäbe bzw. -kapillare verwendet, weil zum Elektrosprühen eine möglichst geringe Viskosität Voraussetzung ist.

Bei den Versuchen mit Ringelektrode wurde, wie bei den Vorversuchen mit bidestilliertem Wasser, der Abstand zwischen Glasstab und Platte auf ca. 25 mm und der Abstand zwischen Wolframringelektrode und Platte auf 30 mm eingestellt. Die Hochspannung wurde bis in den Durchschlagsbereich von ca. 25 kV erhöht. Die Durchschlagsspannung von ca. 25 kV zeigt, dass die lokale Erhitzung des Glases die Durchschlagsspannung nicht herabsetzt. Im Vergleich dazu liegen die Durchschlagsspannungen der Vorversuche mit bidestilliertem Wasser bei niedrigen Förderraten bei ähnlichen Werten (24 kV, Förderrate: 1,4 ml/h). In Abbildung 4.110 ist ein Schmelztropfen dargestellt, der sich in einem Hochspannungsfeld von 25 kV befindet. Der Vergleich mit Schmelztropfen ohne Hochspannungsfeld zeigt keinerlei Veränderungen an der Tropfenform oder der Oberfläche des Tropfens. Wie die

Helligkeitsverteilung im Tropfen zeigt, ist die Temperaturverteilung im Tropfen nicht homogen, so dass die für das Elektrosprühen notwendigen niedrigen Viskositäten nicht erreicht werden können. Bei den eingestellten Leistungsdichten kann somit für BSG-Schmelzen kein Elektroprüheffekt beobachtet werden, wenn mit einer Ringelektrode gearbeitet wird.

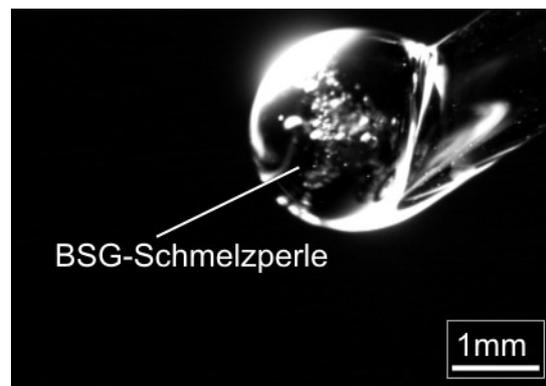


Abb. 4.110: BSG-Schmelztropfen der sich in einem Hochspannungsfeld von 25 kV befindet (Versuchsaufbau mit Ringelektrode)

Bei den Versuchen mit BSG-Kapillaren (Außendurchmesser 1,5 mm, Innendurchmesser 1 mm) wurde vor den Elektroprühversuchen die Spitze der Kapillare zu einer Schmelzperle verschmolzen. Dadurch ist ein definierter Ausgangszustand für die anschließenden Elektroprühversuche gegeben. Die W-Innenelektrode wurde bis auf ca. 3 mm an diese Schmelzperle herangeführt, um ein Einschmelzen der Elektrode während der Versuche zu verhindern. Der Abstand zwischen der Schmelzperle und der Platte betrug bei den Versuchen 30 mm. Bei dieser Versuchsanordnung waren Spannungen bis 35 kV einstellbar, ohne dass es zu Durchschlägen kam. In Abbildung 4.111 ist eine solche Schmelzperle in einem Hochspannungsfeld von 30 kV dargestellt. Wie in den Versuchen mit der Ringelektrode konnte keine Beeinflussung der Schmelze durch das umgebende E-Feld festgestellt werden. Anhand der Helligkeitsverteilung innerhalb der Schmelzperle ist auch zu erkennen, dass das Glas vom Laser nicht homogen aufgeschmolzen wird und damit das Glas nicht bis in den elektroprühbaren Bereich geringer Viskosität erhitzt wird. Darüber hinaus zeigt die Abbildung 4.111, dass bei zu hohen Leistungsdichten das Glas verdampft wird. Es ist deutlich die Verdampfung im linken oberen Bereich des Schmelztropfens zu erkennen.

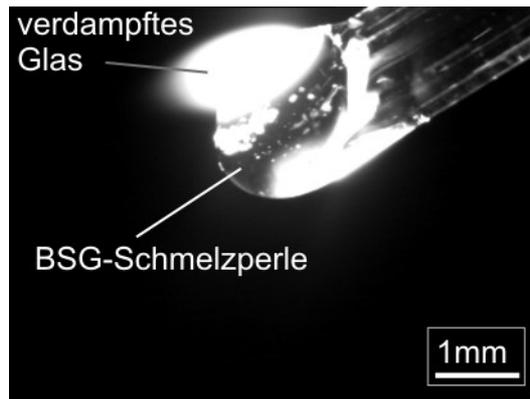


Abb. 4.111: BSG-Schmelze im Hochspannungsfeld von 35 kV (Versuchsaufbau: Glaskapillare mit W-Innenelektrode) mit teilweiser Verdampfung des Glases (linker oberer Bereich des Schmelztropfens)

Die Verdampfung des Glases bei angelegtem E-Feld führt zur Aufladung der verdampften Partikel, wodurch sich diese auf der Plattenelektroden bzw. Ringelektrode als weißer Niederschlag abscheiden. Dieser Niederschlag wurde unter dem H-REM untersucht und mit Hilfe einer EDX-Analyse die Zusammensetzung der Partikel bestimmt. In Abbildung 4.112 sind die Partikel dargestellt, die mit Hilfe des H-REM's untersucht wurden. Es ist zu erkennen, dass die Partikelgrößen im Bereich von ca. 80 bis ca. 130 nm liegen. Für einige Partikel ist beispielhaft die Größe angegeben.

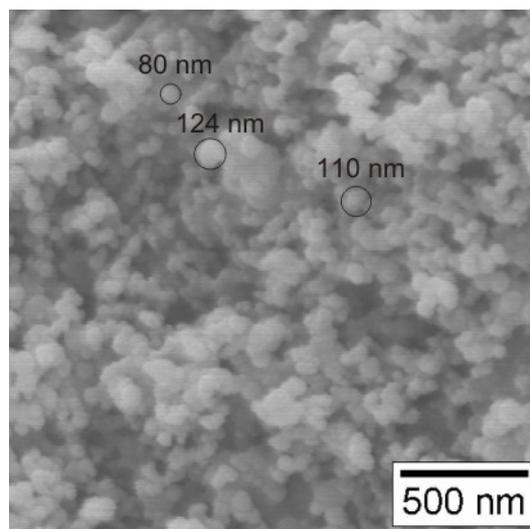


Abb. 4.112: BSG-Partikel, die sich nach der Verdampfung durch den Laser auf der Plattenelektrode niederschlagen

Die EDX-Analyse (Abbildung 4.113) zeigt, dass es keine Separierung der Partikel bzgl. ihrer Zusammensetzung auf den verschiedenen Elektroden gab. Die Anteile der

verschiedenen, für BSG typischen Elemente liegen für beide Elektroden in ähnlichen Bereichen. Es ist kein Zusammenhang erkennbar zwischen den Schwankungen der verschiedenen Elementanteile und der Polung der Elektrode.

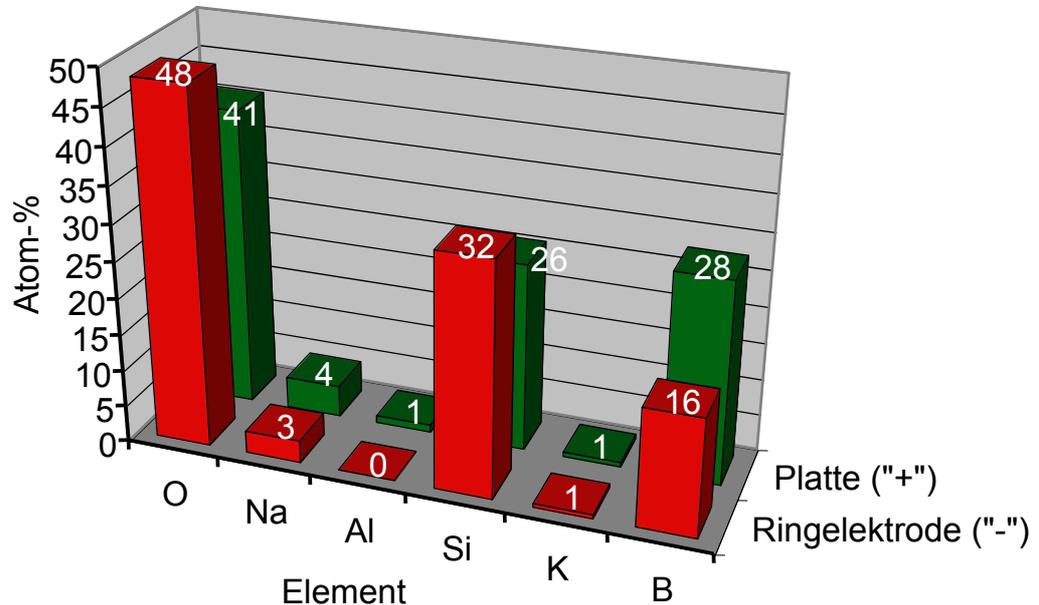


Abb. 4.113: EDX-Analyse der BSG-Partikel auf den Elektroden unterschiedlicher Polung

4.10.6. Elektrosprühen von Keramikschnmelzen

Für die Versuche wurden Stäbe aus Aluminiumoxid (Schmelztemperatur: 2050 °C) verschiedener Durchmesser benutzt. Es zeigte sich, dass für eine homogene Schmelzbildung an der Stabspitze möglichst dünne Stäbe notwendig sind. Deshalb wurde bis auf wenige Ausnahmen mit Keramikröhrchen mit einem Außendurchmesser von 1 mm (Innendurchmesser: 0,5 mm) gearbeitet. Ähnlich wie bei den Glasstäben wurde an Aluminiumoxidstäben (Außendurchmesser: 1 mm) ermittelt, welche Laserenergiedichte erforderlich ist, um die Stäbe aufzuschmelzen. Dazu wurde die Laserleistung stetig bis zur Bildung einer Schmelzperle erhöht. Der Strahldurchmesser wurde dabei auf die Breite des Stabes eingestellt. Die Laserenergiedichte zum Aufschmelzen eines Korundstabes beträgt ca. 64 W/mm². Ab einer Energiedichte von ca. 100 W/mm² konnte die Entwicklung von Dämpfen beobachtet werden. Trotzdem wurde bei den späteren Schmelzversuchen im E-Feld die Energiedichte bis auf 127 W/mm² gesteigert, um eine möglichst hohe Temperatur

auch in den unteren Bereichen der Schmelztropfen (Laser wirkt von oben auf die Keramik ein) zu erreichen. Die nachfolgenden Abbildungen der Stäbe zeigen eine homogene Helligkeitsverteilung über den gesamten Schmelzbereich, was im Gegensatz zu den Glasstäben auf eine homogene Erhitzung schließen lässt. Für die Versuche im Hochspannungsfeld wurden die Stäbe an einem Ende aufgeschmolzen. Dadurch entsteht eine Schmelzperle, die als Ausgangspunkt für die Versuche diente. Der Versuchsaufbau zum Elektroschmelzsprühen ist der gleiche wie er bei der Verwendung von Glasstäben beschrieben wurde. Es wurde mit einer W-Innenelektrode und mit einer Ringelektrode gearbeitet. Es wurde derselbe Abstand von 30 mm zwischen dem Stab und der Platte eingestellt. Die Spannung konnte bis auf 34 kV gesteigert werden, ohne dass es zu Durchschlägen zwischen dem Stab mit Innenelektrode und der Platte kam. Die Durchschlagsspannung bei der Verwendung der Ringelektrode lag bei ca. 25 kV. Allerdings zeigte sich, dass bis zu dieser Spannung keine Beeinflussung der Schmelze durch das Hochspannungsfeld zu erkennen ist. In Abbildung 4.114 ist der Aufschmelzvorgang innerhalb der Ringelektrode dargestellt.

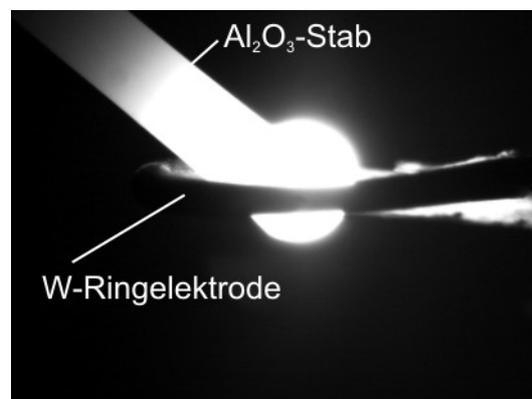


Abb. 4.114: Aufschmelzvorgang eines Al_2O_3 -Stabes innerhalb einer Ringelektrode

Bei den Versuchen mit der Innenelektrode zeigte sich eine deutliche Beeinflussung der Schmelze durch das angelegte Hochspannungsfeld ab einer Spannung von 25 kV. Wie in Abbildung 4.115 zu erkennen ist, entsteht beim Aufschmelzen der Schmelzperle (Ausgangszustand) ein Taylorkonus am unteren Ende des Schmelztropfens. Allerdings ist diese Struktur sehr instabil und verschwindet nach 20 ms wieder. Bei der Erhitzung der Stäbe ohne Hochspannungsfeld kann ein solcher Taylorkonus nicht beobachtet werden.

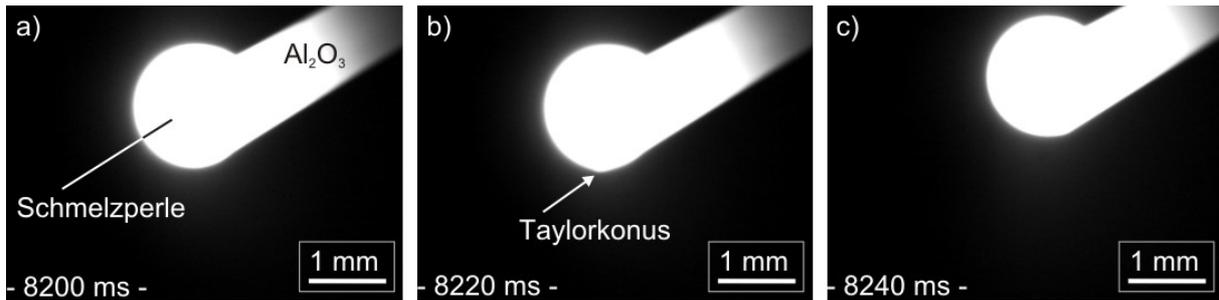


Abb. 4.115: Bildung eines instabilen Taylorkonus (b)) bei einer Al_2O_3 -Schmelze (25 kV , 100 W/mm^2); die Aufnahmen, die zeitlich davor (a)) bzw. danach (c)) liegen, zeigen keinen Taylorkonus.

Um die Veränderung der Tropfenform und die Bildung des Taylorkonus zu verdeutlichen, wurden die Bilder a) und b) der Abbildung 4.115 übereinander gelegt und eingefärbt. Das Ergebnis zeigt Abbildung 4.116; der Taylorkonus tritt deutlich aus der vorherigen Tropfenform hervor.

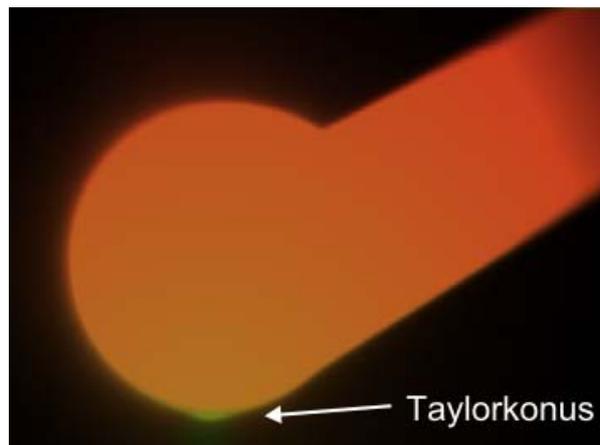


Abb. 4.116: Taylorkonus aus Abbildung 4.115 graphisch hervorgehoben

Nach den Elektrosprühversuchen sowohl bei Verwendung einer Ringelektrode als auch bei Verwendung der W-Innenelektrode konnte auf der Platte bzw. auf der Ringelektrode ein weißer Niederschlag festgestellt werden. Allerdings ist dieser Niederschlag auch zu erkennen, wenn bei hohen Laserenergiedichten die Keramik ablatiert wird. Da die Taylorkonusbildung erst bei Energiedichten von ca. 100 W/mm^2 zu beobachten war, ist der Niederschlag nicht allein auf Elektrosprüheffekte zurückzuführen. Außerdem dauerte die Bildung eines Taylorkonus nicht lange genug, um einen quantitativen Niederschlag nur durch Elektrosprühen zu erzeugen. Der Niederschlag wurde mit Hilfe des H-REM's untersucht und seine

Zusammensetzung durch eine EDX-Analyse ermittelt. In Abbildung 4.117 sind die Partikel zu erkennen, die sich bei der Verdampfung niederschlagen. Der Größenbereich dieser Partikel liegt zwischen ca. 80 und ca. 130 nm. Einige Partikelgrößen wurden zur Veranschaulichung in die Abbildung eingezeichnet.

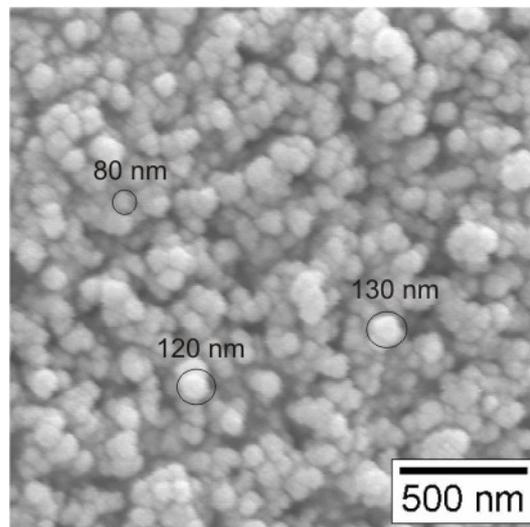


Abb. 4.117: Verdampfte Al_2O_3 -Partikel abgeschieden auf der Plattenelektrode

Die EDX-Analyse der Partikel auf der Ringelektrode und der Plattenelektrode (Abbildung 4.118) zeigen in der Elementverteilung je nach Polarisierung der Elektrode keine Unterschiede.

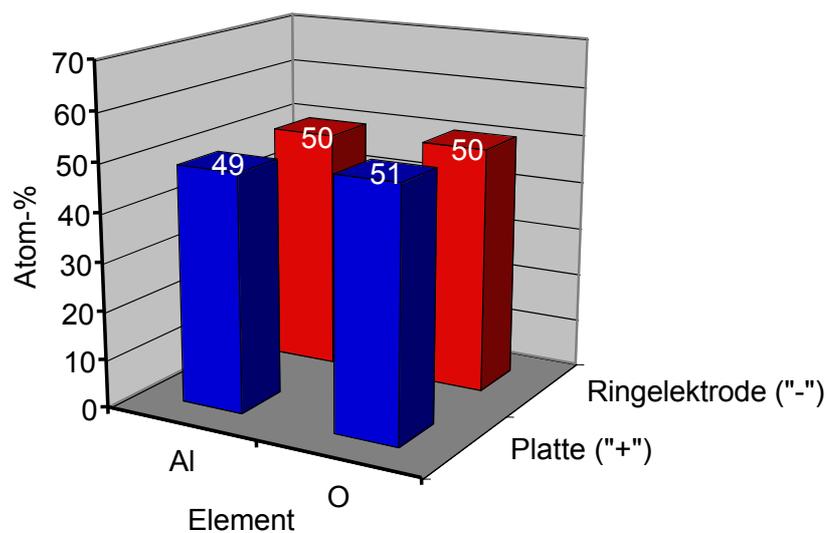


Abb. 4.118: EDX-Analyse der verdampften Al_2O_3 -Partikel

Desweiteren wurden Versuche durchgeführt, bei der die Keramik als Wärmequelle für BSG diene ohne selbst aufgeschmolzen zu werden. Dazu wurde an das Ende eines Al_2O_3 -Stabes (Durchmesser 2 mm) ein BSG-Tropfen mit Hilfe einer Knallgasflamme angeschmolzen. Eine andere Variante ist, in ein Al_2O_3 -Röhrchen (Außendurchmesser 6 mm, Innendurchmesser 3 mm) einen BSG-Stab (Durchmesser 2 mm) einzuführen und diesen durch Erhitzung des Keramikröhrchens aufzuschmelzen. Bei beiden Versuchsanordnungen soll das BSG durch Erhitzung der Keramik mit Hilfe des Lasers in die Schmelzphase überführt werden. Durch diese indirekte Erhitzung des Glases soll die Verdampfung verhindert und eine homogene Bildung einer Schmelze begünstigt werden. Im Fall des Glastropfens am Ende des Keramikstabes wird der Laser möglichst nahe an die Grenze zwischen Keramik und Glas herangeführt. Bei der Verwendung des Keramikröhrchens erhitzt der Laser die Keramik an einem Ende, so dass das eingeschmolzene Glas bei Erreichen der Schmelztemperatur aus dem Röhrchen herausfließen kann. Allerdings zeigte sich in beiden Fällen, dass die Erhitzung der Keramik nicht ausreicht, um das Glas ausreichend zu erhitzen. In Abbildung 4.119 ist die Versuchsanordnung mit dem Glastropfen am Ende des Keramikstabes dargestellt. An der Helligkeitsverteilung ist deutlich zu erkennen, dass ähnlich wie bei den Versuchen mit den Glasstäben das Glas nicht homogen erhitzt wird.

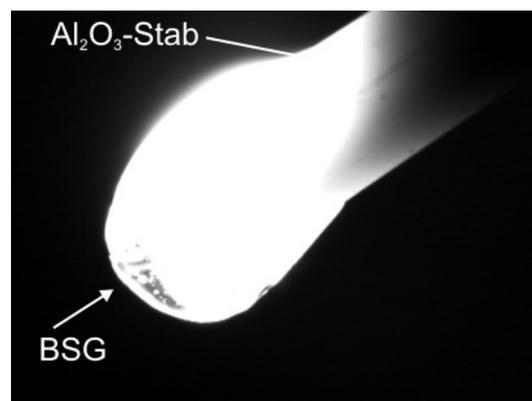


Abb. 4.119: Erhitzung eines Glastropfens durch Erhitzung eines Keramikstabes mit Hilfe des Lasers

5. Diskussion

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, dass Nanopulver zur Schichtherstellung sowohl über die Suspensionsroute als auch über Plasmaspritzen eingesetzt werden können. Darüber hinaus lassen sich über das Elektroschmelzsprühen insitu Nanopartikel herstellen und auf einer Metalloberfläche abscheiden.

Über die Suspensionsroute konnten Schichten auf Borosilikatfloatglasscheiben und Aluminiumblechen mit Hilfe des Dip-Coating-Verfahrens aufgebracht werden.

Durch Variation der Suspensionszusammensetzung und Optimierung der Beschichtungsverfahren konnten nur über Dip-Coating möglichst dicke Schichten mit niedrigen Oberflächenrauigkeiten reproduzierbar hergestellt werden. Die Kontaktwinkeluntersuchungen der Borosilikatfloatglasscheiben zeigten, dass die Benetzung für die Badseite am höchsten ist, wenn diese frisch gereinigt ist (Abbildung 4.15). Außerdem steigt die Benetzbarkeit durch Zunahme des pH-Wertes in der Suspension leicht an (Abbildung 4.16). Das bedeutet, dass die besten Ergebnisse auf der frisch gereinigten Badseite zu erwarten sind bei pH-Werten im basischen Bereich. Der Grund für die höhere Benetzbarkeit sind die unterschiedlichen Konzentrationen der Zinnionen. Mit Hilfe der LA ICP-MS (Abbildung 4.26) konnte qualitativ nachgewiesen werden, dass der Gehalt an Zinnionen in der Badseite höher ist als in der Feuerseite. Allerdings gibt das Messergebnis nur den integralen Wert der Gehalte aus den Probenpartikeln an, die durch den Laserbeschuss herausgelöst wurden, d.h. dass der Sn-Gehalt direkt an der Oberfläche der Badseite sehr viel höher ist als in einer Tiefe von einigen μm .

Durch spektroskopische Untersuchungen (Abbildung 4.23) konnte dieser Nachweis nicht erbracht werden. Auch die Messungen am Fluoreszenz-Spektrometer zeigten keine Unterschiede, obwohl die Fluoreszenz verursacht durch die Zinnionen bei Bestrahlung mit UV-Licht eingesetzt wird, um die beiden Seiten voneinander zu unterscheiden. Die Wellenlänge der UV-Lampe, mit der die Seiten unterschieden werden, beträgt 254 nm. Bei dieser Anregungswellenlänge wurde auch das Fluoreszenz-Spektrum aufgenommen, ohne dass Unterschiede zwischen Bad- und Feuerseite zu erkennen waren. Warum keinerlei Unterschied zu erkennen waren, konnte aber nicht geklärt werden. Aufgrund dieser Untersuchungen wurden ausschließlich die Schichten auf der Badseite untersucht.

Bei der Beschichtung der Borosilikatfloatglasscheiben zeigt sich auch eine Abhängigkeit der Benetzbarkeit und der Oberflächenspannung von den Suspensionseigenschaften. Die Benetzbarkeit nimmt bei den OX50-Suspensionen mit zunehmendem Bindergehalt ab, wobei diese Abnahme vor allem im Bereich bis 2 Gew.-% Methylcellulose besonders ausgeprägt ist (Abbildung 4.17). Andererseits nimmt die Oberflächenspannung mit zunehmendem Bindergehalt ab (Abbildung 4.18), auch wenn diese Abnahme von 60 auf 55 mN/m gering ausfällt. Diese Ergebnisse zeigen, dass Suspensionen mit einem geringen Bindergehalt die Substrate besser benetzen als mit hohen Bindergehalten. Allerdings zeigen die Dip-Coating-Versuche, dass zur Herstellung von rissfreien OX50-Schichten ein Füllgrad von 20 bzw. 30 Gew.-% mit einem Methylcellulosegehalt von mindestens 2 Gew.-% erforderlich ist. Zur Herstellung möglicher dicker Schichten muss der MC-Gehalt sogar auf 5 Gew.-% gesteigert werden. Das bedeutet, dass die reduzierte Benetzbarkeit durch die Binderzugabe zur Herstellung rissfreier Schichten in Kauf genommen werden muss. Allerdings zeigte sich bei den Dip-Coating-Versuchen keine negative Auswirkung der höheren Binderhalte auf die Ausbildung der Schicht. Die Abnahme der Benetzbarkeit ist somit zwar messbar, wirkt sich aber nur in geringem Maße auf die Schichtbildung aus. Dasselbe Verhalten bzgl. der Benetzbarkeit zeigen die AluC-Suspensionen, wobei sich hier die unterschiedlichen Füllgrade stärker auf die Kontaktwinkel und die Oberflächenspannungen auswirken als der Bindergehalt (Abbildung 4.20 und 4.21). So nimmt die Benetzbarkeit mit Verdopplung des Füllgrades von 10 auf 20 Gew.-% fast um die Hälfte ab, d.h. der Kontaktwinkel wird ungefähr verdoppelt. Das bedeutet, dass Suspensionen mit geringeren Füllgraden für die Beschichtung geeigneter erscheinen.

Wie in Kapitel 4.1. (Tabelle 4.1, Tabelle 4.2) beschrieben, wurden eine Reihe von monomodalen und bimodalen Pulvern und Suspensionen zur Schichtherstellung eingesetzt. Dabei wurde vor allem OX50 als Modellsystem untersucht. Die Viskosität dieser Suspensionen hängt stark vom Füllgrad und dem pH-Wert in der Suspension ab. So kann bei einem pH-Wert zwischen 6 und 8 ein Viskositätsmaximum beobachtet werden (Abbildung 4.2).

Es wurde versucht durch die Elektrophorese OX50-Schichten auf FTO-Substraten abzuscheiden. Da aber keine Abscheidung unterhalb der Zersetzungsspannung von Wasser möglich war, waren die Schichten durch die Gasblasenbildung an der

Substratelektrode porös. Aus diesem Grund wurde dieses Verfahren nicht weiter untersucht.

Beim Nasssprühen wurden ausschließlich wässrige OX50-Suspensionen versprüht. Dabei zeigte sich, dass Suspensionen mit einem Füllgrad von 30 Gew.-% nicht versprüht werden konnten. Aufgrund ihrer hohen Viskosität kam es zum Verstopfen der Sprühdüse. Außerdem zeigte sich, dass durch das Sprühen von Hand keine gleichmäßigen und reproduzierbaren Schichten erzeugt werden konnten. Deshalb ist in Abbildung 4.29 keine Abhängigkeit der Schichtdicke vom Sprühabstand oder von der Sprühdauer erkennbar. Die Schichtdicken waren mit maximal 70 µm höher als bei dip-gecoateten Schichten, aber die Oberflächen waren so rau, dass weder die Schichtdicke noch die Rauigkeit quantitativ gemessen werden konnten und deshalb unter dem REM untersucht wurden (Abbildung 4.30). Die hohe Rauigkeit lässt auch auf eine hohe Porosität innerhalb der Schicht schließen, so dass bei einer Sinterung die Schichten wahrscheinlich nicht dicker wären als gesinterte dip-gecoatete Schichten bzw. die Porosität nach der Sinterung noch zum überwiegenden Teil vorhanden wäre. Wegen der geringen Reproduzierbarkeit und der hohen Rauigkeit der Schichten wurde das Verfahren nicht weiter angewandt.

Die ersten Dip-Coating-Versuche wurden mit OX50-Suspensionen verschiedener Füllgrade (10, 20 und 30 Gew.-%) und verschiedener pH-Werte der Suspensionen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass die Schichten bei Füllgraden von 20 und 30 Gew.-% nach dem Trocknen rissig sind (Abbildung 4.32). Die Schichtdicken zeigten, wie dies anhand der Viskositätsdaten zu erwarten ist, einen Anstieg zwischen 10 und 20 Gew.-%. Die Dicken bei 20 und 30 Gew.-% Füllgrad sind fast gleich. Durch die Viskositätsmessung wäre aber zu erwarten, dass die Schichten mit 30 Gew.-% dicker sind. Die Schichtdicken zeigen ebenfalls keine Abhängigkeit vom pH-Wert (Abbildung 4.35). So sind die Dicken bei einem pH-Wert von 7, also dort wo das Viskositätsmaximum liegt, nicht höher als bei pH 4,7. Der Grund hierfür ist, dass kleine Substrate (50 x 40 mm) verwendet wurden und die Dicke über die gesamte Schicht gemittelt wurde. Die Substratgröße war dabei zu klein, so dass der Einfluss der Ränder durch Aufstauung der Suspension zu hoch war. Da diese Substrate in den Probenhaltern stehend getrocknet wurden, kam es zusätzlich zum Kontakt der Suspension mit dem Probenhalter und dadurch zu Aufstauungen. Diese Störfaktoren (Abbildung 4.34) verursachen unterschiedliche Schichtdicken der getrockneten Schichten, so dass die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen in Abhängigkeit des

Füllgrades und des pH-Wertes nicht den Erwartungen entsprechen. Deshalb wurden die Substrate auf 100 x 60 mm vergrößert. Durch die Messung an vier unterschiedlichen Stellen entlang des Substrates (Abbildung 4.36) konnte die maximale und minimale Schichtdicke innerhalb der Schicht angegeben werden. Durch die Verwendung bimodaler Mischungen von OX50 und A200 wurde versucht die Rissbildung zu minimieren. Allerdings konnten keine signifikanten Unterschiede zu reinen OX50-Suspensionen gefunden werden. Die Schichtdicken zeigen keine Abhängigkeit vom Feinanteil oder vom pH-Wert (Abbildung 4.37). Allerdings konnte durch die genauere Schichtdickenmessung die kritische Schichtdicke bestimmt werden, bis zu der die Schichten rissfrei sind. Durch die Erhöhung des Feinanteils wurde die kritische Schichtdicke herabgesetzt (Tabelle 4.4). Deshalb wurden keine weiteren Versuche mit bimodalen Mischungen von OX50 und A200 durchgeführt. Allerdings zeigte sich, dass bei einem A200-Anteil von 1 Gew.-% (99 Gew.-% OX50) die kritische Schichtdicke bei ca. 6 µm liegt. Diese kritische Schichtdicke konnte auch bei reinen OX50-Schichten gefunden werden.

Durch die Zugabe von Bindern wurde versucht die Schichtdicken zu erhöhen. Außerdem sollte durch die Binderzugabe die Rissneigung vor allem von Schichten aus Suspensionen mit 30 Gew.-% Füllgrad minimiert werden. Es wurden zwei verschiedene Binder angewandt. Dabei zeigte sich, dass durch Polyvinylalkohol (kurz-, langkettig) die kritische Schichtdicke nicht wesentlich erhöht werden kann (Abbildung 4.41 und 4.42). Bei der Verwendung der langkettigen Methylcellulose hafteten die Schichten nicht auf dem Substrat. Nur mit der kurzkettigen Methylcellulose konnte schon durch Zugabe von kleinen Mengen die kritische Schichtdicke in diesen Vorversuchen erhöht werden (Abbildung 4.43). Wegen der Steigerung der kritischen Schichtdicke durch Zugabe der kurzkettigen Methylcellulose wurde dieser Binder für weitere Untersuchungen ausgewählt. In Abbildung 4.4 ist dargestellt, wie die Viskosität mit dem Bindergehalt ansteigt. Dieser Viskositätsanstieg, aufgrund der sterischen Stabilisierung und der Verschlaufung der Bindermoleküle untereinander, ist die Ursache für die Zunahme der Schichtdicke. Durch diese Wirkung des Binders verbleibt beim Herausziehen der Substrate mehr Suspension auf der Glasoberfläche. Neben den Schichtdicken wurden auch die Rauigkeiten der Schichten mit Binder gemessen (Abbildung 4.45). Da aber die Suspensionen nicht im Vakuumschrank nachbehandelt wurden, waren die Rauigkeitswerte durch den hohen Restblasenanteil in den Suspensionen und den

späteren Schichten nicht exakt ermittelbar. Allerdings konnte nachgewiesen werden, dass durch die Zugabe von Binder die Rauigkeit zunimmt.

Um die Charakterisierung der Schichten zu verbessern und die Abhängigkeit der Schichtausbildung von der Viskosität der Suspension bestimmen zu können, wurde die Genauigkeit der Schichtdickenbestimmung gesteigert. Durch die Messung der Schichtdicke in Abständen von jeweils 1 cm (Abbildung 4.47) können die Schichtdicken der einzelnen Proben besser miteinander verglichen werden. Durch diese Methode der Schichtdickenmessung konnte nachgewiesen werden, dass die Schichtdicke durch die Zugabe von Binder sowohl von der Bindermenge als auch von der Ziehgeschwindigkeit abhängig ist (Abbildung 4.48). Diese Abhängigkeit zeigt, wie oben schon erwähnt, den Zusammenhang zu den Viskositätsmessungen (Abbildung 4.4). Im Vergleich dazu zeigen die Schichten ohne Binder in Abbildung 4.48 keine Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit, obwohl der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten mit 2 und 40 mm/s groß ist. Grund für den Dickenverlauf der Schichten ohne Binder entlang des Substrates ist wahrscheinlich, dass durch die niedrigeren Viskositäten die Suspension schneller nach dem Beschichten ablaufen. Dadurch verbleibt weniger Suspension nach dem Dip-Coating auf den Substraten und die Schichten werden dünner. Bei den Suspensionen höherer Viskosität läuft die Suspension bis zur vollständigen Trocknung langsamer ab.

Durch die Gleichung 4.3 lassen sich die Scherraten der Viskositätsmessung und die Ziehgeschwindigkeiten beim Dip-Coating in Beziehung setzen (Tabelle 4.5). Es handelt sich bei diesem Vergleich allerdings um eine Näherung, weil dabei vernachlässigt wird, dass die Pulverpartikel in beiden Systemen unterschiedlichen Bewegungsprozessen unterworfen sind. So befindet sich die Suspension beim Dip-Coating vor dem Beschichten in Ruhe, wohingegen bei der Viskositätsmessung die Suspension ständig bewegt wird.

Durch die Gleichung kann der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und der Viskosität berechnet werden. Allerdings muss diese Berechnung für jeden Messpunkt entlang der Schicht erfolgen, da sich bei der Beschichtung ein Dickengradient ausbildet (Abbildung 4.49). Es kann keine allgemeine Formel für die gesamte Schicht gefunden werden wie sie von Landau und Levich angegeben wird. Diese gehen bei ihren Berechnungen von einer konstanten Schichtdicke entlang des Substrates aus. Wie die Formeln und die entsprechenden berechneten Kurven in den

Abbildungen 4.50 und 4.51 zeigen, kann für jeden Messpunkt die potentielle Abhängigkeit der Schichtdicke von der Viskosität durch eine Kurve angenähert werden. Die Formeln für die einzelnen Kurven bei einer konstanten Ziehgeschwindigkeit unterscheiden sich dabei im Vorfaktor a . Da dieser Vorfaktor die Lage der Kurve, d.h. die Schichtdicken beeinflusst, hängt dieser Faktor auch von der Ziehgeschwindigkeit ab. Die Exponenten der Näherungsformeln liegen mit Werten von 0,46 bis 0,5 eng beieinander. Das bedeutet, dass sie weitgehend unabhängig von der Ziehgeschwindigkeit sind. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die OX50-Suspensionen mit Binder ähnlich verhalten wie dies aus der Theorie bekannt ist.

Von den OX50-Schichten mit Binderanteilen wurden die Rauigkeiten bestimmt (Abbildung 4.52). Da die Suspensionen im Vakuumschrank nachbehandelt wurden, ist der Restblasenanteil minimal und die Rauigkeiten können exakter bestimmt werden. Es zeigt sich, dass mit zunehmendem Binderanteil die Schichten rauer werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bindermoleküle auf den Feststoffpartikeln eine Schicht bilden, die eine höhere Rauigkeit aufweist als Partikel ohne Binder. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass der Binder die Größe der Agglomerate beeinflusst. Wenn die Größe der Agglomerate ansteigt, steigt auch die Rauigkeit an.

Neben den OX50-Suspensionen wurden Suspensionen mit VP SG 50 als Pulver untersucht. Für diese Suspensionen zeigt sich ebenfalls ein Viskositätsanstieg durch Zugabe von Methylcellulose. Obwohl wässrige Suspensionen mit diesem Pulver gegenüber OX50-Suspensionen stark scherverdünnend sind, liegen die Viskositäten in Abhängigkeit vom Bindergehalt über denjenigen der OX50-Suspensionen. Der Grund hierfür ist wahrscheinlich, dass bei einem pH-Wert der Suspensionen von ca. 9 das Viskositätsmaximum durchlaufen wurde und aufgrund dessen die scherverdünnende Wirkung aufgehoben wurde. Allerdings liegen die Dicken der Schichten, die mit Zusatz von Binder hergestellt wurden (kurzkettige Methylcellulose), unterhalb derjenigen aus OX50-Suspensionen. Dies gilt für die Ziehgeschwindigkeiten von 2 mm/s (Abbildung 4.53), 10 mm/s (Abbildung 4.54) und 40 mm/s (Abbildung 4.55). Der Grund hierfür ist nicht bekannt. Allerdings zeigen die Rauigkeitsuntersuchungen dieser Schichten im Vergleich zu OX50-Schichten, dass die Rauigkeiten höher sind bei gleichem Binderanteil (Abbildung 4.56). Das lässt vermuten, dass die VP SG 50-Schichten größere Agglomerate enthalten, als die OX50-Schichten.

Durch die Zugabe von Binder wurde versucht rissfreie OX50-Schichten aus Suspensionen herzustellen mit einem Füllgrad von 30 Gew.-%. Dies wurde erreicht durch die Zugabe von 5 Gew.-% Methylcellulose (bezogen auf den OX50-Anteil). Durch die Erhöhung des Füllgrades um 10 Gew.-% konnte die Schichtdicke nahezu verdoppelt werden (Abbildung 4.57). Die Erhöhung der Schichtdicke ist dabei eine Folge des Viskositätsanstieges (Abbildung 4.5). Allerdings zeigen die Rauheitswerte, dass die Schichten durch Steigerung des Füllgrades rauer werden (Abbildung 4.58).

Allerdings beeinflussen die unterschiedlichen Füllgrade und Bindergehalte der OX50- und AluC-Suspensionen neben der Benetzbarkeit vor allem die Viskosität. Wobei die Änderung in der Viskosität sich direkt in einer Änderung der Schichtdicke auswirkt. Die Änderung der Viskosität hat einen stärkeren Einfluss auf die Schichtbildung als die Änderung des Benetzungsverhaltens der Suspensionen. Abbildung 4.6 zeigt für OX50-Suspensionen, dass die Viskosität kontinuierlich mit Zugabe des Binders steigt; dadurch kann die Schichtdicke (Abbildung 4.48) in gleichem Maße gesteigert werden. Ein ähnliches Verhalten kann bei den AluC-Suspensionen beobachtet werden. Auch hier nimmt durch Zugabe der Bindermenge die Viskosität zu. Durch die Zugabe des Binders kann also nicht nur die Trockenrissbildung, sondern auch die Schichtdicke beeinflusst werden. Zur Herstellung rissfreier AluC-Schichten ist eine Bindermenge von 10 Gew.-% bei einem Füllgrad in der Suspension von 10 Gew.-% erforderlich. Bei höheren Füllgraden bzw. geringeren Bindergehalten sind keine rissfreien Schichten herstellbar (Abbildung 4.60, Abbildung 4.61). Der höhere Bindergehalt im Vergleich zu den OX50-Suspensionen erklärt sich durch die unterschiedlichen BET-Oberflächen des OX50- und AluC-Pulvers. Um die gleiche Belegung an Bindermolekülen auf den AluC-Partikeln wie auf den OX50-Partikeln (BET OX50: ca. 50 m²) zu bekommen (BET AluC: ca. 100 m²), ist die doppelte Bindermenge erforderlich.

Neben dem Binder beeinflusst der Füllgrad der Pulver in den Suspensionen die Viskosität (Abbildung 4.7 für OX50, Abbildung 4.10 für AluC). Hierbei spielt die Partikelgröße der Ausgangspulver eine große Rolle, da die Viskosität einer Suspension bei konstantem Füllgrad, aber mit kleiner werdenden Partikeln zunimmt. Dies zeigt ein Vergleich der Messungen von OX50- und AluC-Suspensionen mit 20 Gew.-% Füllgrad in Abbildung 4.6 und Abbildung 4.10. Die Auswirkungen

unterschiedlicher Viskositäten aufgrund unterschiedlicher Füllgrade auf die Schichtdicke sind vergleichbar mit denjenigen bei Erhöhung des Bindergehaltes. Wie Abbildung 4.57 zeigt, lassen sich mit OX50-Suspensionen mit 20 Gew.-% Füllgrad geringere Dicken der grünen Schichten erreichen (maximale Dicke: 11 μm) als mit Suspensionen mit 30 Gew.-% Füllgrad (maximale Dicke: 22 μm). Diese Erhöhung lässt sich direkt aus den voneinander abweichenden Viskositäten in Abbildung 4.7 herleiten. Ähnliche Abhängigkeiten der Viskositäten bei unterschiedlichen Füllgraden sind für AluC-Suspensionen in Abbildung 4.11 dargestellt.

Einen weiteren Einfluss auf die Viskosität hat die Dispergiermethode. Am Beispiel von OX50-Suspensionen in Abbildung 4.9 ist erkennbar, dass sich je nach Dispergierung im Dispermat oder mit Ultraschall verschiedene Viskositäten einstellen. Wobei dieser Unterschied bei einer Scherrate von 100 s^{-1} ca. 12 % beträgt. Nach der US-Behandlung sind die Viskositäten geringer, wodurch die Schichtdicke nach dem Dip-Coating auch abnimmt. Dies ist zu Erreichung möglichst hoher Schichtdicken von Nachteil; allerdings kann durch die US-Behandlung die Blasenbildung in der Schicht vermindert werden. Die Blasen sind bei der späteren Trocknung Ausgangspunkte von Rissen und müssen deshalb bei der Herstellung so weit wie möglich vermindert werden.

Beim Dip-Coating der AluC-Suspensionen konnte unabhängig vom verwendeten Substrat festgestellt werden, dass die Schichten oberhalb einer Dicke von 8 μm rissig sind (Abbildung 4.60), auch wenn mit Bindergehalten von 10 Gew.-% gearbeitet wurde (AluC-Füllgrad in der Suspension 15 Gew.-%). Die Schichtdicke wurde hierbei nur durch Variation der Herausziehgeschwindigkeit zwischen 1 und 40 mm/s eingestellt. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde versucht Schichten mit Dicken unterhalb von 8 μm herzustellen. Dies konnte durch die Reduzierung des Füllgrades auf 10 Gew.-% (Bindergehalt 10 Gew.-%) erreicht werden. In Abbildung 4.61 sind die Schichtdicken dargestellt, die dadurch erreicht wurden. Es konnten maximale Schichtdicken von 5 μm erzielt werden. In diesem Diagramm beträgt die maximale Dicke der OX50-Schicht ca. 16 μm . Dieser Wert, der über dem vorher erwähnten von 11 μm liegt, kommt dadurch zustande, dass die Viskosität dieser Suspension aufgrund des geringeren pH-Wertes von ca. 6 statt ca. 9 höher ist.

Ein anderer Aspekt der OX50-Schichten ist die Rauigkeit. Wie in Abbildung 4.62 dargestellt, spiegelt sich in der getrockneten Schicht die Rauigkeit der Substrate wieder. Wobei die Aluminiumbleche (Abbildung 4.13) höhere Rauigkeiten aufweisen

als die Glassubstrate (mittlere Rauigkeit ca. 7 nm). Die Schichten auf den Aluminiumsubstraten haben höhere Rauigkeiten (mittlere Rauigkeit ca. 200 nm), als die Schichten auf den Glassubstraten (mittlere Rauigkeit der Al₂O₃-Schicht: ca. 8 nm). Grund hierfür ist, dass sich die Schicht der Kontur der Substrate anpasst. Das bedeutet, dass zum Erreichen geringer Schichtrauigkeiten auch Substrate geringer Rauigkeiten verwendet werden müssen. Da die Rauigkeiten der OX50- und AluC-Schichten auf Aluminium eng beieinander liegen, kann auch nicht davon ausgegangen werden, dass sich dieser Effekt bei dicken Schichten abschwächt. Die OX50-Schichten sind mehr als dreimal so dick wie die AluC-Schichten, was sich allerdings auf die Rauigkeit nicht signifikant auswirkt. Einen weiteren Einfluss auf die Rauigkeit hat der Füllgrad der Suspensionen. Wie Abbildung 4.58 zeigt, nimmt die Rauigkeit der grünen Schichten durch Erhöhung des Füllgrades in der Suspension zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Agglomerate in Suspensionen mit höheren Füllgrad größer sind.

Durch die Trocknung in einem E-Feld wurde versucht, die Rissbildung bei OX50-Schichten ohne Binder zu minimieren. Während der Trocknung war deutlich der Einfluss des E-Feldes zu erkennen. Allerdings wurde die Rissbildung nicht minimiert, sondern im Einflussbereich des E-Feldes verstärkt (Abbildung 4.65). Der Grund hierfür ist, dass die Schicht im E-Feld erwärmt und dadurch die Trocknung beschleunigt wird. Außerdem kommt es durch die Rissbildung zu Aufladungserscheinungen, wodurch Teile der Schicht verstärkt abgelöst werden.

Die grünen Schichten müssen nach der Trocknung gesintert werden. Es wurde zunächst untersucht, ob die Methylcellulose bei der Sinterung komplett ausgebrannt wird. Die DTA/TG-Messungen (Abbildung 4.1) zeigen, dass bei einer Temperatur von ca. 600 °C annähernd 90 % der Masse der Methylcellulose verbrannt sind. Das bedeutet, dass im Fall der Schichten mit einer Dicke von maximal 22 µm der Binder bei der Sinterung der OX50-Schicht (ca. 1250 °C) vollständig verbrennt.

Bei der Lasersinterung zeigte sich, dass nur die Schichten, die auf den Glassubstraten aufgebracht wurden, eine ausreichende Haftung nach der Laserbehandlung zeigten. Die OX50-Schichten auf den Alublechen lösen sich nach der Sinterung als komplette transparente Schicht von den Substraten ab. Außerdem

zeigte sich, dass die SiO₂-Schichten eine völlig andere Schichtmorphologie nach der Sinterung aufweisen als die AluC-Schichten.

Die Untersuchungen im H-REM zeigen, dass zur Sinterung der OX50-Schichten Laserleistungen von 5,5 W/mm² bei einer Vorschubgeschwindigkeit von 5 mm/s notwendig sind (Abbildung 4.70). Bei einer Reduzierung der Geschwindigkeit auf 0,6 mm/s kann die Leistung ebenfalls auf 2,3 W/mm² reduziert werden (Abbildung 4.74). Durch die Reduzierung der Vorschubgeschwindigkeit wird die Einwirkzeit des Lasers in der Schicht erhöht, wodurch die Sinterung lokal länger ablaufen kann. Deshalb genügt in diesem Fall auch eine geringere Laserleistung. Außerdem konnte während der Versuche beobachtet werden, dass die Rissbildung im Substrat durch thermisch induzierte Spannungen durch die Erhöhung der Vorschubgeschwindigkeit begünstigt wird. Dies wird damit erklärt, dass die Spannungen lokal durch Wärmeleitung in den Bereichen außerhalb der Einflusszone des Lasers abgebaut werden. Wenn den Wärmeleitungsprozessen zum Abbau der Spannungen allerdings aufgrund der zu hohen Vorschubgeschwindigkeit nicht genügend Zeit zur Verfügung steht, kann es zur Rissbildung in den Proben kommen. Wie die Dickenmessungen an OX50-Proben nach der Sinterung zeigen (Abbildung 4.70, 4.71, 4.72), liegt der Schrumpf der Schichten im Bereich von ca. 50 bis ca. 65 %. Wobei die Schichten aus OX50-Suspensionen mit 20 Gew.-% Füllgrad eine maximale Dicke von ca. 4 µm nach der Sinterung und eine homogene glatte Oberfläche aufweisen. Wohingegen bei der Verwendung von 30 Gew.-% die Schichten lokal bei der Sinterung aufreißen, wie in Abbildung 4.73 dargestellt ist. Grund für diese Effekte könnten Restblasen in der Suspension sein, die bei der Verdichtung der Schicht zu Lücken innerhalb der Schicht führen.

Bei der Sinterung der AluC-Schichten auf Borosilikatfloatglas zeigte sich, dass keine homogenen Schichten entstehen. Die Schichten zeigen nach der Sinterung eine Linienstruktur, wobei zwischen diesen Linien das Substrat frei liegt. Die Linien selbst bestehen, wie Abbildung 4.75 und Abbildung 4.78 zeigen, aus einzelnen Al₂O₃-Inseln. Diese Inselbildung ist darauf zurückzuführen, dass die Schicht eine geringere Gründichte hat als die OX50-Schichten. Dadurch kommt es zu einem stärkeren Sinterschrumpf innerhalb der Schicht; die Schicht reißt lokal auf und es bilden sich Inseln. Die Ausbildung der Linien hängt mit der Art der Laserbehandlung zusammen. Wie in Abbildung 4.77 zu erkennen ist, verlaufen die Linien senkrecht zur Scanrichtung des Lasers und damit in Richtung des Vorschubes der Proben. Bei der

Sinterung kommt es durch die Laserbehandlung zu einem periodischen Aufreißen der Schicht und durch den Vorschub der Proben werden diese lokalen Störstellen bei der Sinterung vorangetrieben. Dadurch entsteht diese regelmäßige Linienstruktur. Der Abstand der Linien ist dabei nahezu linear abhängig von der eingebrachten Laserenergie (Abbildung 4.76). Durch eine Reduzierung der Vorschubgeschwindigkeit auf 0,3 mm/s bei einer Laserleistung von 2,9 W/mm² kann dieses periodische Aufreißen der Schicht verhindert werden. Dabei entsteht eine tropfenförmige Struktur und keine voneinander separierten Inseln (Abbildung 4.78). Es kommt nicht mehr zu einem Aufreißen der Schicht.

Die Schichtdicke der Al₂O₃-Schichten konnte aufgrund der Strukturbildung nicht mit dem Profilometer bestimmt werden, weil die gemessene Schichtdicke im Bereich der Rauigkeit der Schichten oder sogar darunter liegt. Deshalb wurde die Schichtdicke mit Hilfe des Weißlichtinterferometers bestimmt (Abbildung 4.79, 4.80, 4.81). Dabei wurde angenommen, dass die maximalen Höhenunterschiede innerhalb der Schicht der realen Schichtdicke entsprechen. Dabei wurde vernachlässigt, dass beim Aufreißen der Schicht während der Sinterung das darunter liegende Substrat durch den Laser beeinflusst wird. Bestandteile der Glasoberfläche können durch den Laser verdampft oder aufgeschmolzen werden. Es wird aber angenommen, dass diese Beeinflussung durch die kurze lokale Einwirkzeit des Lasers gering ist. Die Ergebnisse des Weißlichtinterferometers zeigen, dass die Schichtdicken alle im Bereich von ca. 1 µm liegen. Dies zeigt, dass die unterschiedlichen Strukturen, die sich bei der Sinterung ergeben, keinen wesentlichen Einfluss auf die Schichtdicke, angenommen als maximaler Höhenunterschied, haben.

Mit Hilfe von XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass die Al₂O₃-Schichten nach der Sinterung in der α-Phase vorliegen (Abbildung 4.82). Dies wirkt sich günstig auf die mechanischen Eigenschaften aus, weil diese Phase die höchste Härte besitzt.

Die gesinterten Schichten wurden hinsichtlich ihrer mechanischen und chemischen Eigenschaften charakterisiert. Die Messung der Reibkraft entlang der Schicht im Vergleich zu Substraten ohne Schicht zeigt in beiden Fällen ähnliche Werte (Abbildung 4.84). Dass die Werte der beschichteten und unbeschichteten Probe so eng beieinander liegen, kann bedeuten, dass die Reibkoeffizienten ähnlich sind. Allerdings wäre zu erwarten, dass die gesinterten OX50-Schichten eine höhere Reibfestigkeit besitzen. Wahrscheinlicher ist die Annahme, dass die Eindringtiefe bei

der unbeschichteten Probe höher ist als bei der OX50-Schicht. Da aber durch die höhere Eindringtiefe die Spitze eine größere Fläche beim „scratching“ durch die Probe bewegt werden muss, ist die Kraft ähnlich hoch wie bei einer Schicht mit geringerer Eindringtiefe, aber höherer Reibfestigkeit der Schicht. Mit dem Scratch-Test kann folglich keine genaue Aussage über die Reibfestigkeiten getroffen werden. Die geringen Werte der laserbehandelten unbeschichteten Probe haben ihre Ursache wahrscheinlich darin, dass durch den Laser Bestandteile der Oberfläche verdampft werden, wodurch dieses beschädigt wird (Bildung von Risskeimen). Dadurch sinkt die Reibfestigkeit in den oberflächennahen Bereichen. Die Behandlung einer Probe mit Schleifpapier zeigt qualitativ, dass die Schicht eine höhere Reibfestigkeit hat als das unbeschichtete Substrat (Abbildung 4.85). Das bedeutet durch eine OX50-Beschichtung kann die Reibfestigkeit von Borosilikatgläsern gesteigert werden.

Um die Änderung der Bruchfestigkeiten der Glassubstrate durch die Beschichtung zu charakterisieren, wurden Doppelring-Biegebruchversuche durchgeführt (Abbildung 4.86). Die Ergebnisse zeigen, dass sich durch die Beschichtung die mittlere Festigkeit der Glasscheiben um ca. 28 % steigern lassen; auch die Steigung des Weibullwertes konnte durch die SiO₂-Schichten gesteigert werden. Da die Glasoberfläche immer Mikrorisse aus dem Herstellungsprozess aufweist, wird die Festigkeit durch solche Störstellen minimiert, da diese als Rissauslöser wirken können. Durch die Schicht werden diese Störstellen überdeckt und können nicht mehr als Rissauslöser dienen. Ein weiterer Punkt ist, dass durch die Verdichtung der Schicht bei der Sinterung Druckspannungen in der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat eingebracht werden. Werden diese Spannungen bei der thermischen Nachbehandlung im Kammerofen nicht vollständig abgebaut, wirken sie der Durchbiegung beim Bruchversuch entgegen und erhöhen so die Festigkeit. Andererseits zeigt die Laserbehandlung der unbeschichteten Substrate, dargestellt in Abbildung 4.87, dass die Festigkeit von Borosilikatfloatglas auch ohne eine Beschichtung beeinflusst werden kann. Bei einer Leistung von 2,1 W/mm² und 5 mm/s Vorschubgeschwindigkeit kommt es zu einer Herabsetzung der Festigkeit und Absenkung der Steigung des Weibullparameters, da Schädigungen in das Glassubstrat eingebracht werden. Diese Schädigungen können Risse in der Oberfläche sein oder thermisch induzierte Spannungen, die sich aufgrund der hohen Vorschubgeschwindigkeit durch die geringe Wärmeleitung nicht schnell genug

innerhalb des Substrates abbauen können. Bei einer Reduzierung der Vorschubgeschwindigkeit auf 0,6 mm/s bei gleicher Leistung liegen die Festigkeitswerte höher bei annähernd gleichem Weibullparameter. Das bedeutet, dass die Glasoberfläche weniger geschädigt wird. Bei einer zusätzlichen Herabsetzung der Laserleistung auf $0,83 \text{ W/mm}^2$ (0,6 mm/s Vorschubgeschwindigkeit) kann sogar eine Festigkeitssteigerung gegenüber den unbeschichteten Substraten, die nicht laserbehandelt wurden, festgestellt werden. Der Grund hierfür ist, dass bei geringen Leistungen Oberflächenfehler zugeschmolzen werden bzw. der Kerbradius von vorhandenen Mikrorissen vergrößert wird, wodurch die Rissneigung bei einer aufgetragenen Last geringer wird. Außerdem können sich Spannungen durch die längere lokale Einwirkzeit des Lasers besser im Substrat verteilen und dadurch Spannungsspitzen in der Oberfläche abbauen. Die Steigerung der Festigkeit übertrifft sogar in geringem Maße die Festigkeitssteigerung durch die Beschichtung; allerdings ist der Weibullparameter mit 2,5 geringer als bei den beschichteten Substraten mit 8,5, womit die Versagenswahrscheinlichkeit bei den beschichteten Proben geringer ist. Als weitere mechanische Eigenschaft wurde der Widerstand der SiO_2 - und auch der Al_2O_3 -Schichten gegenüber einem abrasivem Angriff im Vergleich zu unbeschichteten Substraten gemessen (Abbildung 4.88). Dabei zeigte sich, dass der Verschleißkoeffizient und damit der Abrieb der Gläser durch die Schichten reduziert werden kann. Wobei sich besonders durch die Al_2O_3 -Schichten der Abrieb reduzieren lässt. Die Verschleißminderung wird dadurch begründet, dass das SiO_2 und vor allem das Al_2O_3 härter sind als das Borosilikatglas.

Neben den mechanischen Eigenschaften wurde auch die chemische Beständigkeit der SiO_2 -Schicht gegenüber dem Borosilikatglas gemessen (Abbildung 4.89). Dabei zeigte sich, dass die Schichten eine höhere Resistenz gegenüber dem Angriff einer HF-Säure haben. Durch den Anteil der Netzwerkandler (Na, K) im Borosilikatglas-Substrat, der in den reinen SiO_2 -Schichten nicht vorhanden ist, wird eine Auflockerung des Glasnetzwerkes bewirkt, wodurch der Säureangriff gegenüber reinem SiO_2 verstärkt wird. Dabei reagiert die HF-Säure mit dem SiO_2 und dem B_2O_3 im Glas.

Die Ätztiefe betrug bei den beschichteten Proben ca. 15 μm . Dies zeigt, dass die Schicht durch die Flusssäure komplett weggeätzt wurde. Allerdings beträgt die Ätztiefe bei den unbeschichteten Gläsern bei gleicher Ätzeit ca. 24 μm . Es zeigt sich

also, dass durch eine Beschichtung mit OX50 die chemische Beständigkeit von Borosilikatgläsern gesteigert werden kann.

Beim atmosphärischen Plasmaspritzen der AEROPERL-Granulate zeigte sich, dass diese Granulate aus Nanopulvern mit konventionellen Pulverförderern gefördert werden können. Das bedeutet, dass es durch die Sprühgranulierung der Nanopulver nicht mehr zu einem Verstopfen des Fördermechanismus aufgrund der starken Agglomerationsneigung der Nanopulver kommt. Allerdings konnten mit dem SiO₂-Granulat VP AEROPERL® 50/25 keine Schichten über das Plasmaspritzen hergestellt werden. Das Granulat kann nicht in ausreichender Weise aufgeschmolzen werden, da die Erwärmung der Pulver beim Plasmaspritzen auch über die Absorption der Strahlungsenergie stattfindet und SiO₂ diese Strahlung nicht ausreichend absorbiert. Nach dem Plasmaspritzen lag das Ausgangsgranulat immer noch zum größten Teil als unzusammenhängende Einzelpartikel vor (Abbildung 4.92). Das Al₂O₃-Granulat ließ sich hingegen in der Plasmaflamme aufschmelzen und somit ließen sich Schichten aus dem VP AEROPERL® Alu 100/30 herstellen. Die Schichten zeigten nach dem Plasmaspritzen noch eine relativ hohe Porosität wie in Abbildung 4.91 dargestellt. Allerdings sind keine Einzelpartikel mehr erkennbar, die in der Größenordnung der Einzelgranalien vor dem Plasmaspritzen liegen. Diese liegen bei den Al₂O₃-Granulaten im Bereich von ca. 10 bis ca. 50 µm. Um das Abplatzen der Aluminiumoxidschicht auf den Edelstahlsubstraten zu verhindern, wurde mit Ni-Cr-Al und einem Cermet aus Ni-Cr-Al und Al₂O₃ als Zwischenschichten gearbeitet. Der Vorteil der Zwischenschichten, die vor der eigentlichen Schicht auf das Substrat aufgespritzt werden, liegt darin, dass diese Schichten eine hohe Rauigkeit aufweisen und einen Ausdehnungskoeffizient besitzen, der unterhalb demjenigen des Substrates liegt. Mit der Einschränkung, dass dies für Ni-Cr-Al nur im Temperaturbereich zwischen 400 und 500 °C gilt, wie dies Abbildung 4.93 zeigt. Durch die Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten werden die thermischen Spannungen, die beim Aufspritzen der Schichten in den Grenzflächen zwischen Untergrund und Schicht entstehen, reduziert. Andererseits sorgt die Rauigkeit der Zwischenschicht nach dem Plasmaspritzen für eine mechanische Verklammerung der Schicht, da die aufgeschmolzenen Partikel auch in Hinterschneidungen eingebracht werden und nachfolgende Partikel an bereits erstarrten Partikeln gut anhaften. Bei den Schichten, bei denen mit einer Zwischenschicht gearbeitet wurde,

konnte aufgrund dieser Effekte kein Abplatzen der Al_2O_3 -Schicht festgestellt werden (Abbildung 4.95).

Die Untersuchungen der Al_2O_3 -Schichten nach dem Plasmaspritzen mit dem TEM (Abbildung 4.94) zeigen, dass die Partikelgrößen im Bereich von ca. 20 bis ca. 30 nm liegen. Durch die hohen Temperaturen beim Plasmaspritzen kommt es zu einem Kornwachstum, wobei die mittlere Größe der Ausgangspartikel vor dem Plasmaspritzen bei ca. 13 nm liegt.

Die XRD-Analyse der Al_2O_3 -Schicht zeigt, dass die Schicht nach dem Plasmaspritzen überwiegend in der α -Phase vorliegt (Abbildung 4.96). Das bedeutet, dass die Partikel während dem Plasmaspritzen auf über 1000 °C erhitzt werden. Damit ist es möglich Korundschichten über das Plasmaspritzverfahren aufzubringen, wobei sich die Größe der Partikel im Nanometermaßstab günstig auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt.

Die dargestellten Ergebnisse des Elektroschmelzsprühens zeigen, dass dieses Verfahren bei Metallen und Keramiken in Normalatmosphäre anwendbar ist. Als Vorversuche wurde eine Polymerschmelze elektroggesprüht und ein Versuchsaufbau mit einer Ringelektrode realisiert. Diese Versuche zeigen, dass Schmelzen mit Viskositäten von bis zu 6000 mPa·s sprühbar sind. Außerdem zeigte sich, dass das Verhältnis des Durchmessers \varnothing_T der erzeugten Partikel zum Durchmesser \varnothing_S des Strahls der Polymerschmelze mit einem Wert von ca. 1,88 dem Literaturwert von 1,89 für elektrisch ungeladene Flüssigkeiten geringer Viskosität entspricht. Das bedeutet, dass in diesem Fall die Viskosität eine untergeordnete Rolle spielt. Wahrscheinlich ist allein die Leitfähigkeit der Flüssigkeit entscheidend, weil dadurch der Leitungsmechanismus beim Elektrosprühen und damit die Taylorkonusbildung beeinflusst werden. Dies steht im Widerspruch zu der zitierten Literatur, die für das Verhältnis als einen entscheidenden Faktor die Viskosität angibt. Die Spannung ab der sich ein Taylorkonus bildet liegt mit ca. 6 kV in dem Bereich, wo bidestilliertes Wasser elektroggesprüht werden kann (Abbildung 4.99). Außerdem zeigt die Polymerschmelze bei hohen Spannungen von ca. 30 kV eine Ausbildung von mehreren Taylorkonen, wie dies auch bei Flüssigkeiten der Fall ist (Abbildung 4.100). Als weitere Voruntersuchung zeigte das Elektrosprühen mit Hilfe einer Ringelektrode, dass das zu sprühende Material nicht leitfähig sein muss und auch nicht in direktem Kontakt mit einem leitfähigen Material stehen muss (Abbildung 4.102). Dies ist

wichtig, wenn mit Schmelzen gearbeitet werden soll, für die es unter Normalatmosphäre kein geeignetes Tiegelmateriale gibt, wie z. B. bei Al_2O_3 . Sonst ist ein aufwendiger Versuchsaufbau erforderlich. Die Untersuchungen mit bidestilliertem Wasser zeigen, dass zum Elektrosprühen mit Hilfe einer Ringelektrode höhere Spannungen erforderlich sind. Für bidestilliertes Wasser beträgt die Spannung mit ca. 18 kV mehr als das Doppelte im Vergleich zu einer flüssigkeitsführenden Edelstahlkapillare (ca. 7 kV). Außerdem kann nur die Bildung eines instabilen Taylorkonus beobachtet werden. Es ist nicht möglich, durch Optimierung der Förderrate bzw. der Spannung einen stabilen Konus zu erzeugen (Abbildung 4.104). Bei den Elektroschmelzsprühversuchen müssen also mit einer Ringelektrode höhere Spannungen zum Elektrosprühen angelegt werden.

Um zu zeigen, dass eine mit Hilfe eines Lasers erzeugte Schmelze unter Normalatmosphäre elektrosprützt werden kann, wurden Versuche mit Kupferstäben durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen (Abbildungen 4.106 und 4.107), dass eine Taylorkonusbildung ab einer Spannung von 9 kV (Elektrodenabstand 15 mm) möglich ist. Der Taylorkonus kann dabei über eine längere Zeit von einigen Sekunden stabil gehalten werden. Die EDX-Analyse (Tabelle 4.10) zeigt, dass sich Kupferteilchen aus der Schmelzphase heraus auf der Plattenelektrode abscheiden lassen. Damit ist das Elektroschmelzsprühen von Metallschmelzen mit den gegebenen Versuchsbedingungen möglich. Im nächsten Schritt wurde untersucht, ob dies auch bei Glas- und Keramikschnmelzen möglich ist. Problem dabei ist, dass der Leitungsmechanismus nicht mit dem der Metalle vergleichbar ist, und dass die Schmelztemperaturen sehr viel höher liegen als die der meisten Metalle. Im Fall der Gläser zeigte sich, dass ein Elektroschmelzsprühen nicht möglich ist unabhängig davon ob mit einer Ringelektrode und einem Glasstab oder mit einer W-Innenelektrode in einer Glaskapillare gearbeitet wurde. Grund hierfür ist, dass das Glas nicht homogen erhitzt werden kann. Die Abbildungen 4.110 und 4.111 zeigen, dass die Helligkeitsverteilung während der Laserbestrahlung nicht homogen ist. Das bedeutet, dass die Temperaturverteilung inhomogen ist. Da die Laserabsorption in den oberen Bereichen der Schmelztropfen geschieht, werden die unteren nur durch Wärmeleitung erwärmt. Die Wärmeleitung im Glas liegt bei ca. $2 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$). Damit ist die Wärmeleitung in Glas nicht ausreichend, um einen Schmelztropfen mit ca. 2 – 3 mm Durchmesser zu erhitzen. Allerdings konnten durch Laserablation (ab ca. $9,6 \text{ W/mm}^2$) sphärische BSG-Partikel erzeugt werden, die sich bei Anlegen eines

E-Feldes auf den Elektroden niederschlagen (Abbildung 4.112). Dabei findet keine Trennung der Partikel durch die verschiedene Polung der Elektroden statt, wie anhand der EDX-Analyse zu erkennen ist (Abbildung 4.113). Es erfolgt also keine elementspezifische Auftrennung der Partikel. Die Partikel liegen im Größenbereich von ca. 80 bis ca. 130 nm.

Die Versuche mit den Al_2O_3 -Keramiken zeigen, dass aufgrund der höheren Wärmeleitfähigkeit von ca. $30 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) eine homogene Erwärmung der Schmelztropfen möglich ist. Die homogene Temperaturverteilung wird anhand der Helligkeitsverteilungen innerhalb der Tropfen deutlich (Abbildungen 4.114 und 4.115). Für das Elektroschmelzsprühen bei dieser Versuchsanordnung ist die Wärmeleitung also von entscheidender Bedeutung. Die Versuche mit den Keramikröhrchen und der W-Innenelektrode zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, aus einer Keramikschemelze heraus einen Taylorkonus zu erzeugen (Abbildung 4.115 und 4.116). Die Konusbildung konnte ab einer Spannung von 25 kV (Elektrodenabstand 30 mm) und einer Laserenergiedichte von ca. 100 W/mm^2 beobachtet werden. Die Versuche mit der Ringelektrode führten zu keinem zufrieden stellenden Ergebnis. Bei dieser Versuchsanordnung liegt die zum Elektrosprühen notwendige Feldstärke oberhalb der Durchbruchspannung.

Auch bei den Versuchen mit Al_2O_3 kam es bei genügend hohen Energiedichten ab ca. 100 W/mm^2 zur Laserablation der Keramik. Wie die H-REM-Aufnahme zeigt, entstehen auch hier sphärische Partikel im Größenbereich von ca. 80 bis ca. 130 nm. Ein Problem bei der Durchführung der Experimente stellt die Position der Stäbe bzw. Röhrchen im Laserstrahl dar. Da diese während des Versuches nicht nachgeführt werden konnten und die Einfallrichtung des Laserstrahls auch nicht verändert werden kann, bewegen sich die Materialien vom Strahl weg. Ursache hierfür ist, dass zum einen Material verdampft wird oder dass die Schmelze unaufgeschmolzenes Material der Stäbe bzw. Röhrchen benetzt.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Anhand der vorgestellten Ergebnisse konnte dargelegt werden, dass es mit Hilfe nanoskaliger Pulver über die nasschemische Route mit Hilfe des Dip-Coating als Verfahren möglich ist Schichten herzustellen. Als Ausgangspunkt dienten Nanopulver der Firma Degussa. Es wurde gezeigt, dass die Schichtherstellung sowohl über die klassische Suspensionsroute als auch über thermische Spritzverfahren möglich ist. Durch die Wahl dieser Verfahren wird deutlich, dass Nanopulver die Basis für ein breites Anwendungsspektrum in der Schichtherstellung bieten. Wobei die günstigen Eigenschaften der Nanopulver wie Absenkung der Sintertemperatur oder Erhöhung mechanischer Eigenschaften wie Abrasionsbeständigkeit und Härte auch für Beschichtungen genutzt werden können.

Durch die Wahl der Ausgangsmaterialien SiO_2 und Al_2O_3 konnten sowohl glasige als auch keramische Schichten auf Borosilikatfloatglasscheiben aufgebracht werden.

Es wurde untersucht, wie sich die einzelnen Suspensionseigenschaften auf die Beschichtung hinsichtlich ihrer Dicke und Morphologie auswirken. Durch den Zusatz von wasserlöslichen Bindern konnte die Schichtdicke gesteigert werden. Damit war es möglich über das verfahrenstechnisch einfache Verfahren des Dip-Coatings Schichten herzustellen, die deutlich dicker sind als die bisher bekannten Schichten, die über nasschemische Verfahren aufgebracht werden. Hierbei sind vor allem Sol-Gel-Schichten gemeint, deren maximale Dicke bei einmaliger Beschichtung auf ca. 2 μm begrenzt ist. Mit Hilfe der wässrigen Suspensionen konnten im Rahmen dieses Projektes allerdings Schichtdicken von maximal 11 μm erreicht werden. Die Schichten waren hierbei homogen, transparent und rissfrei. Außerdem konnte durch die Lasersinterung eine vollständige Sinterung der SiO_2 - und Al_2O_3 -Schichten erreicht werden. Im Gegensatz dazu werden Sol-Gel-Schichten normalerweise bei ca. 500 °C wärmebehandelt, wodurch nicht gewährleistet ist, dass diese Schichten auch oberhalb dieser Temperatur eingesetzt werden können. Es wurde zudem untersucht, wie sich die einzelnen Lasersinterparameter auf die Schichtausbildung vor allem bei den Al_2O_3 -Schichten auswirken.

Die Schichten zeigen nach der Sinterung einen hohen Widerstand gegenüber einem abrasivem Angriff im Vergleich zu den unbeschichteten Gläsern. Darüber hinaus erhöhen die SiO_2 -Schichten die chemische Beständigkeit der Borosilikatgläser. Dies macht solche Schichten z. B. für den chemischen Apparatebau interessant. Eine weitere Anwendung solcher Schichten könnte dort sein, wo sowohl eine optische

Transparenz als auch gleichzeitige Verschleißbeständigkeit gefordert wird. Z. B. im Bereich der Automobil- oder Architekturverglasung.

Mit Hilfe des Plasmaspritzverfahrens konnte gezeigt werden, dass sich granuliertes Nanopulver zur Herstellung von Al_2O_3 -Schichten eignen. Die Partikelgrößen innerhalb der Schicht sind nanoskaliert, so dass auch bei diesen Schichten die positiven Eigenschaften von Nanopartikeln genutzt werden können. Es konnte gezeigt werden, dass sich beim Plasmaspritzen die stabile α -Phase ausbildet, welche die höchste Festigkeit und Härte beim Aluminiumoxid besitzt.

Ein Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen könnte die Optimierung dieser Schichten sein. So könnte bei den dip-gecoateten Proben untersucht werden, inwiefern sich die Trockenrissbildung weiter minimieren lässt, um noch dickere Schichten zu erzielen. Dies könnte z. B. durch Anlegen von elektrischen Feldern gelingen, bei denen bekannt ist, dass sie die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten herabsetzen können. In diesem Zusammenhang könnte untersucht werden, ob es möglich ist die Ausbildung der Dickengradienten zu verhindern. Man könnte den Gradienten beispielsweise entgegenwirken, indem man einen Gradienten bei der Herausziehggeschwindigkeit realisiert. Neben diesen Verfahrensvarianten wäre eine Erweiterung der Schicht- und Substratmaterialien sinnvoll, um weitere Anwendungsgebiete zu erschließen.

Beim Plasmaspritzen müsste der Schwerpunkt darin liegen handhabbare Proben herzustellen, mit denen es möglich ist die mechanischen Eigenschaften der Schichten zu charakterisieren. Dabei bieten sich als Methoden z. B. das Stirnabzugverfahren zur Ermittlung der Kohäsion und Adhäsion innerhalb der Proben oder das Luftabschreckverfahren an zur Ermittlung der Temperaturwechselbeständigkeit.

Beim Elektroschmelzspritzen konnte durch Optimierung der Elektrodenordnung erstmalig gezeigt werden, dass es möglich ist, mit Hilfe eines CO_2 -Lasers einen Taylorkonus aus einer Al_2O_3 -Schmelze zu erzeugen. Damit ist der Nachweis erbracht, dass aus einer nichtmetallischen Schmelze unter Luft elektrospritzt werden kann. Dabei zeigte sich, dass die homogene Erwärmung von entscheidender Bedeutung ist. So konnte bei Gläsern aufgrund der geringeren Wärmeleitung als bei Keramiken keine Elektrosprüheffekte beobachtet werden. Allerdings konnte aufgrund der Laserablation der Keramiken bei den für das Elektrospritzen notwendigen hohen Laserenergiedichten nicht die alleinige Abscheidung von Partikeln durch das

Elektrosprühen untersucht werden. Es wird erwartet, dass dies durch eine weitere Optimierung des Versuchsaufbaus, u. a. durch eine geregelte Nachführung des Materials beim Aufschmelzen, gelingt. Es wird davon ausgegangen, dass sich bei quantitativer Abscheidung von Partikeln ein Zusammenhang zwischen Partikelgröße und -verteilung mit der eingebrachten Laserenergie und der angelegten Hochspannung herstellen lässt. Es konnte gezeigt werden, welche Parameter (z.B. Laserenergiedichte, Elektrodenanordnung, Wärmeleitung) das Elektroschmelzsprühen von Keramiken beeinflussen.

Darüber hinaus konnte auch das Elektroschmelzsprühen von Metallen am Beispiel des Kupfers gezeigt werden. Dies war bisher nur durch aufwendige Versuchsaufbauten möglich. Da die Taylorkonenbildung über einen Zeitraum von mehreren Sekunden möglich war, konnte eine quantitative Abscheidung von Kupferpartikeln ermöglicht werden. Dabei wurden sphärische Partikel mit Größen bis in den Bereich von 200 nm erzeugt. Auch diese Ergebnisse zeigen ein großes Potential für weitere Untersuchungen. Der direkte Vergleich mit konventionellen Elektroschmelzsprühverfahren von Metallen wird zeigen, wo die Grenzen und Möglichkeiten dieses neuen Verfahrens liegen.

Im Vergleich mit anderen Pulver- oder Schichtherstellungsverfahren wie z. B. CVD oder PVD stellt das Elektroschmelzsprühen mit Hilfe eines Lasers ein Verfahren dar, das ohne aufwendige Apparaturen wie z. B. Vakuumkammern auskommt. Damit ist dieses Verfahren in der Durchführung billiger und auch interessant für spätere industrielle Anwendungen.

Darüber hinaus dienen als Ausgangsmaterialien preisgünstige Rohstoffe, wie Keramik- oder Metallstäbe. Im Gegensatz dazu ist beim CVD-Verfahren eine aufwendige Herstellung von Precursoren erforderlich.

Im Bezug auf thermische Spritzverfahren wie dem Plasmaspritzen, mit dem ebenfalls feinkristalline Schichten herstellbar sind, zeigt das Elektroschmelzsprühen ebenfalls Vorteile. Der Geräteaufwand ist geringer, weil auch zur Herstellung feinkristalliner Strukturen über das Plasmaspritzen Vakuumkammern erforderlich sind. Außerdem ist der Energieaufwand beim Plasmaspritzen deutlich höher als beim Elektroschmelzsprühen. Dies bedeutet einen finanziellen Vorteil gegenüber dem Plasmaspritzen. Beim Plasmaspritzen besteht auch nach wie vor das Problem der Herstellung nanoskaliger Strukturen bzw. Förderung nanoskaliger Pulver. Mit dem Elektroschmelzsprühen können in situ nanoskalige Schichten erzeugt werden. Dies

wurde im Fall der Kupferstäbe als Ausgangsmaterial bereits bestätigt. In diesem Fall wird davon ausgegangen, dass bei längeren Prozesszeiten und optimierten Parametern nanoskalige Schichten abgeschieden werden können. Darüber hinaus könnte durch die Kombination des Elektroschmelzsprühens und des Plasmaspritzen das Problem der Förderung nanoskaliger Pulver umgangen werden. Das Elektrosprühen könnte dabei zur Pulverförderung beim Plasmaspritzen verwendet werden.

7. Literatur

- [1] D. S. Rickerby, *Advanced Surface Coatings: a Handbook of Surface Engineering*. (A. Matthews), Glasgow: Blackie & Son Limited. 384 pages.
- [2] D. J. Tylor and B. D. Fabes, *Laser processing of sol-gel coatings*. J. Non-Cryst. Solids 147 & 148 (1992) 457-462.
- [3] N. Arfsten, B. Lintner, H. Heming, O. Anderson and C. R. Ottermann, *Laser densification of sol-gel derived TiO₂-thin films*. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 271 (1992) 7.
- [4] J. Baber and F. Raether, *Laser densification of sol-gel derivated ceramic thin films*. European Conference on Laser Treatment of Materials, (1998), Hannover. 105-110.
- [5] N. K. Tolochko, M. K. Arshinov and A. V. Ragulya, *Laser Sintering of SiO₂ Powder Compacts*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics 43 (2004) 10-16.
- [6] J. Baber and F. Raether, *Production of oxide ceramic coatings on glass by laser sintering*. Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol. 73 (2000)
- [7] J. Baber and F. Raether, *Herstellung nanoskaliger oxidkeramischer Beschichtungen auf Glas durch Lasersintern*. 73. Glastechnische Tagung, (1999), Halle: Deutsche Glastechn. Ges. 131-134.
- [8] Q. Zheng, T. Wang, X. Toa, J. Gu, D. Xu, Z. Li, F. Zheng and X. Li, *Character and structure of oxide ceramics synthesis using a high power CO₂ Laser*. SPIE 2888 (1996) 60-65.
- [9] D. Ganz, G. Gasparro, J. Otto, A. Reich, N. J. Arfsten and M. A. Aegerter, *Fast CO₂ laser firing of sol-gel SnO₂:Sb coatings*. J. Mater. Sci. Lett. 16 (1997) 1233-1235.
- [10] D. Ganz, *Herstellung transparenter, leitfähiger antimon-dotierter Zinnoxid-Schichten nach dem Sol-Gel-Prozess mittels CO₂-Laserstrahlung*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1998).
- [11] E. Cappelli, S. Orlando, D. Sciti, M. Montozzi and L. Pandolfi, *Ceramic surface modification induced by pulsed laser treatment*. Appl. Surf. Sci. 154-155 (2000) 682-688.
- [12] L. Bradley, L. Li and F. H. Stott, *Characteristics of the microstructures of alumina-based refractory materials treated with CO₂ and diode lasers*. Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999) 233-239.
- [13] Y. Yuanzheng, Z. Youlan, L. Zhengyi and C. Yuzhi, *Laser remelting of plasma sprayed Al₂O₃ ceramic coatings and subsequent wear resistance*. Mater. Sci. Eng. A291 (2000) 168-172.

- [14] C. Buerhop and R. Weißmann, *Enamelling of glass by CO₂ laser treatment*. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.* 68 (1995) 147-152.
- [15] I. Hundhammer, A. Lenhart and D. Pontasch, *Stress measurement in transparent materials using scattered laser light*. *Glass Sci. Technol.* 75 (2002) 236-242.
- [16] C. L. Shepard, B. D. Cannon and M. A. Khaleel, *Measurement of internal stress in glass articles*. *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 353-359.
- [17] S. Janes, *Flamm- und Plasmaspritzen*. *Keram. Z.* 38 (1985) 1-10.
- [18] F. Bock, *Plasmbrenner mit nichtübertragenem Lichtbogen für Forschung und Industrie*. *Maschinenmarkt* 72 (1966) 13-16.
- [19] F.-W. Bach and T. Duda, *Moderne Beschichtungsverfahren*. (2000), Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. 266.
- [20] J. Grünewald, *Untersuchungen zum Heißverschleißverhalten plasmagespritzter Schichten auf metallischem Grundmaterial*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1994).
- [21] J. Soudier, *Herstellung von metallischen und keramischen Korrosion- und Verschleißschutzschichten durch Plasmaspritzen*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1999).
- [22] R. A. Haefer, *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*. Vol. 1. (1987), Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 334.
- [23] C. J. Brinker, A. J. Hurd, P. Schunk, G. C. Frye and C. S. Ashley, *Review of sol-gel thin film formation*. *J. Non-Cryst. Solids* 147 & 148 (1992) 424-437.
- [24] S. F. Kistler and P. M. Schweizer, *Liquid Film Coating*. 1st ed. (1997), London: Chapman & Hall. 783.
- [25] M. Guglielmi and S. Zenezini, *The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping*. *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990) 303-309.
- [26] I. Strawbridge and P. F. James, *Thin silica films prepared by dip coating*. *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986) 366-372.
- [27] H. Dislich and E. Hussmann, *Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: procedures, chemical process and products*. *Thin Solid Films* 77 (1981) 129-139.
- [28] H. Q. Nguyen, W. Fürbeth and M. Schütze, *Nano-enamel: a new way to produce glass-like protective coatings for metals*. *Materials and Corrosion* 53 (2002) 772-782.
- [29] T. Yodo, Y. Kitayama, K. Miyaki, H. Yona and Y. Harada, *Influences of In₂O₃ crystal grains formed by annealing on characteristics of hexagonal InN crystalline films grown on Si(111) substrates*. *Jpn. J. Appl. Phys.* 43 (2004) 139-141.

- [30] L. Landau and B. Levich, *Draggging of a liquid by a moving plate*. Acta physicochim. U.R.S.S. 17 (1942) 42-54.
- [31] R. Clasen, A. Licht, M. Hornfeck, M. Oswald, K. Deller, H. Mangold and G. Schneider, *Near net-shape SiO₂-TiO₂-glass compacts with reduced thermal expansion*. 26th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials and Structures, ed. H.-T. Lin and M. Singh. Vol. 23. (2002), Cocoa Beach, Florida, USA: The American Ceramic Society. 61-65.
- [32] M. Oswald, H. Mangold, K. Deller, R. Clasen and M. Hornfeck, *Schichten erhalten aus einer wässrigen Dispersion enthaltend flammenhydrolytisch hergestelltes Silicium-Titan-Mischoxidpulver*, EP 1 321 444 A1, Offenlegungsschrift, Degussa AG, 2003
- [33] H. Satha, J. Phalippou and T. Woignier, *New applications of sol-gel in inorganic materials and coatings*. The 3rd international conference on coatings on glass, ed. H. A. Meinema, C. I. M. A. Spee and M. A. Aegerter. (2000), Maastricht, Niederlande: Organizing Committee of the 3rd ICCG. 407-414.
- [34] C. McDonagh, F. Sheridan, T. Butler and B. D. MacCraith, *Characterisation of sol-gel-derived silica films*. J. Non-Cryst. Solids 194 (1996) 72-77.
- [35] C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-gel Science*.
The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. (1990), New York, London, Tokyo: Academic Press, Inc. 908.
- [36] H. Dislich and E. Hussmann, *Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: procedures, chemical processes and products*. Thin Solid Films 77 (1981) 129-139.
- [37] H. G. Floch and P. F. Belleville, *A scratch-resistant single-layer antireflective coating*. J. Sol-Gel Sci. Technol. 1 (1994) 293-304.
- [38] S. P. Mukherjee, *Deposition of transparent noncrystalline metal oxide coatings by the sol-gel process*, in: *Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites*, L. L. Hench and D. R. Ulrich, Editor. (1984), John Wiley & Sons: p. 178-188.
- [39] O. Malochkin, W. S. Seo and K. Koumoto, *Thermoelectric properties of (ZnO)₅In₂O₃ single crystal grown by a flux method*. Jpn. J. Appl. Phys. 43 (2004) 194-96.
- [40] L. E. Scriven, *Physics and applications of dip coating and spin coating*. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 121 (1988) 717-729.
- [41] S. Rosenbaum, *Herstellung von Aerosolen, Glaspulvern und Glasschichten mit neuartigen, auf dem Elektrosprühverfahren beruhenden Verfahren*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken (1998).
- [42] G. M. H. Meesters, P. H. W. Vercoulen, J. C. M. Marijnissen and B. Scarlett, *Generation of micron-sized droplets from the Taylor cone*. J. Aerosol Sci. 23 (1992) 37-49.

- [43] D. Michelson, *Electrostatic Atomization*. (1990), Bristol-New York: Adam Hilger. 150.
- [44] G. Taylor, *Disintegratin of water drops in an electric field*. Proc. R. Soc. A280 (1964) 383-397.
- [45] A. J. Kelly, *Electrostatic-spray theory*. J. Appl. Phys. 49 (1978) 2621-2629.
- [46] D. P. H. Smith, *The Electrohydrodynamic Atomization of Liquids*. Transactions on Industry Applications IA-22 (1986) 527-535.
- [47] A. Kirschvink-Kobayashi and J. L. Kirschvink, *Electrostatic enhancement of industrial drying process*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 25 (1986) 1027-1030.
- [48] F. C. Lai and D. S. Wong, *EHD-Enhanced drying with needle electrode*. Drying Technol. 21 (2003) 1291-1306.
- [49] F. C. Lai and R. K. Sharma, *EHD-enhanced drying with multiple needle electrode*. J. Electrostatics 63 (2005) 223-237.
- [50] A. Wolny, *Intensification of the evaporation process by electric field*. Chem. Eng. Sci. 47 (1992) 551-554.
- [51] T. R. Bajgai and F. Hashinaga, *Drying of spinach with a high electric field*. Drying Technol. 19 (2001) 2331-2341.
- [52] T. R. Bajgai and F. Hashinaga, *High electric field drying of japanese radish*. Drying Technol. 19 (2001) 2291-2302.
- [53] K. Hata, F. Kakayama, Y. Saito and A. Ohshita, *Stabilization Mechanism of Liquid-Lithium Cones during Field Electron Emission*. Jpn. J. Appl. Phys. 35 (1996) 1706-1709.
- [54] V. E. Ptitsin and S. I. Shevchenko, *On the mechanism of the LMIS emission*. Surf. Sci. 266 (1992) 191-196.
- [55] V. R. Estrela-L'opis, Z. R. Ul'berg and S. A. Koniashvili, *Mechanism of electrophoretic deposition of aqueous dispersions in a pulsed field*. Coll. J. USSR (Engl.Transl.) 44 (1982) 74-79.
- [56] H. C. Hamaker, *The Influence of Particle Size on the Physical Behaviour of Colloidal Systems*. Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 186-192.
- [57] S. Lei, S. Zhao, S. Chen, Z. Ai and S. Wang, *Effect of square wave pulse on the deposition structure of gold nanoparticles*. J. Serb. Chem. Soc. 64 (1999) 259-263.
- [58] A. A. Chekhovskii, V. V. Furman, V. I. Podsoosnyyi and L. M. Apininskaya, *Features of the electrophoretic deposition of devitrified glass under conditions of increased hydrostatic pressure*. Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 27 (1988) 634-336.

- [59] T. Nguyen and E. Djurado, *Deposition and characterization of nanocrystalline tetragonal zirconia films using electrostatic spray deposition*. Solid State Ionics 138 (2001) 191-197.
- [60] M. Giersig and P. Mulvaney, *Formation of Ordered Two-Dimensional Gold Colloid Lattices by Electrophoretic Deposition*. J. Phys. Chem. 97 (1993) 6334-6336.
- [61] A. Hernández, R. López, J. I. Calvo and P. Prádanos, *A network microcapillary model for electrokinetic phenomena through microporous membranes*. Colloids Surf. A 145 (1998) 11-24.
- [62] S. Liu and Z. Ha, *Prediction of random packing limit for multimodal particle mixtures*. Powder Technol. 126 (2002) 283-296.
- [63] M. Kodama and H. Honda, *Electrophoretic deposition of ultrafine pitch particles*. Carbon 34 (1996) 1148-1150.
- [64] C. S. Grant, *Electrokinetic separation of ultrafine materials*. Sep. Purif. Methods 22 (1993) 55-91.
- [65] V. M. Gun'ko, V. I. Zarko, R. Leboda and E. Chibowski, *Aqueous suspension of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential*. Adv. Colloid Interface Sci. 91 (2001) 1-112.
- [66] A. K. Krivtsov, V. E. Myasoedov, E. B. Kharitonov, E. M. Aleksandrov and G. P. Kozlovskaya, *Electrophoretic deposition of ceramic slips under a pulse-periodic current*. Glass and Ceramics 53 (1996) 140-142.
- [67] R. Clasen, *High-purity glasses and ceramics prepared by sintering compacts of nanosized particles: advantages and perspectives*. Key Engineering Materials 206-213 (2002) 235-238.
- [68] A. N. Lazarev, O. G. Us'yarov, I. S. Lavrov and I. F. Efremov, *Gelation during electrophoretic deposition from suspensions*. Coll. J. USSR (Engl. Transl.) 30 (1968) 37-41.
- [69] S. N. Jayasinghe and M. J. Edirisinghe, *Effect of viscosity on the size of relics produced by electrostatic atomization*. J. Aerosol Sci. 33 (2002) 1379-1388.
- [70] DIN 52 292, *Bestimmung der Biegefestigkeit. Doppelring-Biegeversuch an plattenförmigen Proben mit kleinen Prüfflächen* (1984)
- [71] J. Ilasky and C. C. Berndt, *Thermal expansion and cermet coatings*. Surf. Coat. Techn. 102 (1998) 19-24.