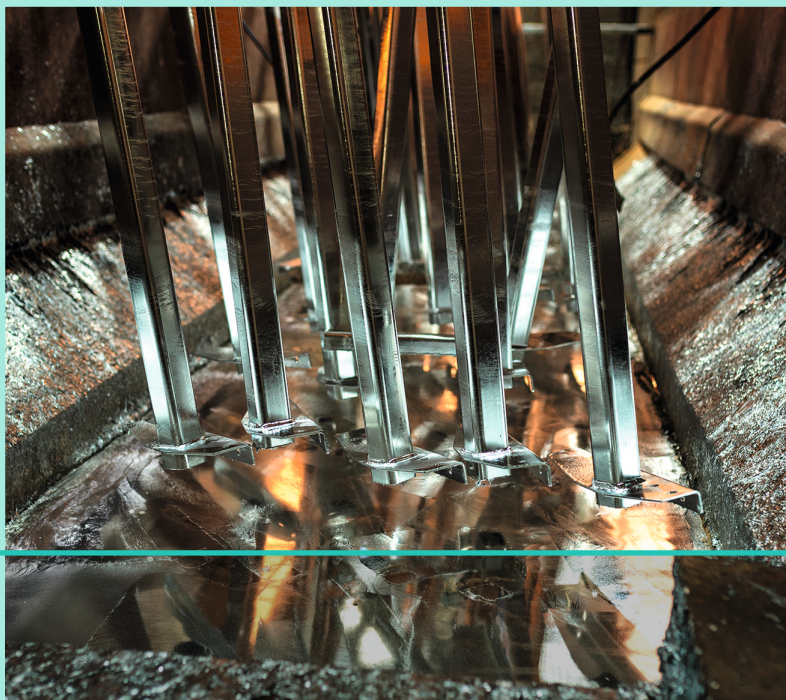


Hansgeorg Hofmann  
Jürgen Spindler

# Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik



4., aktualisierte Auflage

HANSER

Hofmann / Spindler

## Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik



### **Bleiben Sie auf dem Laufenden!**

Hanser Newsletter informieren Sie regelmäßig über neue Bücher und Termine aus den verschiedenen Bereichen der Technik. Profitieren Sie auch von Gewinnspielen und exklusiven Leseproben. Gleich anmelden unter

**[www.hanser-fachbuch.de/newsletter](http://www.hanser-fachbuch.de/newsletter)**



Hansgeorg Hofmann

Jürgen Spindler

# Verfahren in der Beschichtungs- und Oberflächentechnik

4., aktualisierte Auflage

HANSER

## Autoren:

Prof. (em.) Dr. rer. nat. Hansgeorg Hofmann  
Hochschule Mittweida, Fakultät Ingenieurwissenschaften  
Email: hofmann1@htwm.de  
[www.hs-mittweida.de/bandotec](http://www.hs-mittweida.de/bandotec)

Prof. (em.) Dr.-Ing. habil. Jürgen Spindler  
Hochschule Mittweida, Fakultät Ingenieurwissenschaften  
Email: spindler@htwm.de



Alle in diesem Buch enthaltenen Informationen wurden nach bestem Wissen zusammengestellt und mit Sorgfalt geprüft und getestet. Dennoch sind Fehler nicht ganz auszuschließen. Aus diesem Grund sind die im vorliegenden Buch enthaltenen Informationen mit keiner Verpflichtung oder Garantie irgendeiner Art verbunden. Autor(en, Herausgeber) und Verlag übernehmen infolgedessen keine Verantwortung und werden keine daraus folgende oder sonstige Haftung übernehmen, die auf irgendeine Weise aus der Benutzung dieser Informationen – oder Teilen davon – entsteht.

Ebenso wenig übernehmen Autor(en, Herausgeber) und Verlag die Gewähr dafür, dass die beschriebenen Verfahren usw. frei von Schutzrechten Dritter sind. Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek:

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt.

Alle Rechte, auch die der Übersetzung, des Nachdruckes und der Vervielfältigung des Buches, oder Teilen daraus, vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form (Fotokopie, Mikrofilm oder ein anderes Verfahren) – auch nicht für Zwecke der Unterrichtsgestaltung – reproduziert oder unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

© 2020 Carl Hanser Verlag München

Internet: [www.hanser-fachbuch.de](http://www.hanser-fachbuch.de)

Lektorat: Dipl.-Ing. Natalia Silakova-Herzberg

Herstellung: Anne Kurth

Titelmotiv: © shutterstock.com/Bogdan Vija

Covergestaltung: Max Kostopoulos

Coverkonzept: Marc Müller-Bremer, [www.rebranding.de](http://www.rebranding.de), München

Satz: Kösel Media GmbH, Krugzell

Druck und Bindung: Friedrich Pustet GmbH & Co. KG, Regensburg

Printed in Germany

Print-ISBN 978-3-446-46455-1

E-Book-ISBN 978-3-446-46498-8

# Vorwort

Eine wesentliche Voraussetzung dafür, ein Lehrbuch zu einem derart umfangreichen Gebiet, das Kenntnisse der Physik, Chemie und Werkstofftechnik vereinigt, vorzulegen, ist die langjährige Erfahrung in der Ausbildung von Studenten auf den Gebieten der Oberflächen- und Werkstofftechnik.

Die praktischen Zielstellungen der Oberflächentechnik sind äußerst vielfältig – angefangen vom Korrosionsschutz über die Erhöhung der Verschleißfestigkeit einer Oberfläche. Unter dem Begriff Oberflächentechnik verstehen die Autoren aber nicht nur auftragende Techniken wie Schichtabscheidung, sondern darüber hinaus abtragende und umwandelnde Verfahren. Will man ihre Vielfalt nicht nur aneinanderreihend beschreiben, sondern ihre technologischen Gemeinsamkeiten und Unterschiede sowie die Ursachen der Schichteigenschaften verstehen, muss man auf den Kenntnissen zum spezifischen physikalischen und chemischen Verhalten der verschiedenen Substratoberflächen aufbauen und darauf zurückgreifen können. Die Autoren betrachten deshalb die Charakterisierung der Oberflächen einzelner Werkstoffgruppen als Ausgangspunkt für das Verständnis der behandelten Kapitel, wie

*Aufbau und Eigenschaften oberflächennaher Werkstoffbereiche, Vor-, Zwischen- und Nachbehandlung, Schichtabscheidung, Verfahren zur Herstellung von Konversionsschichten, strukturierte Oberflächen, Prüfmethoden für Schichten und Oberflächen und Aspekte des Umweltschutzes und der Arbeitssicherheit.*

Es ist nicht ausreichend, unter dem Begriff der Oberflächentechnik lediglich Vorbehandlung, Beschichten und Schichtumwandlung zu verstehen. Erst durch die Einbeziehung der Strukturierungsverfahren wird der heute erreichte Stand der Oberflächentechnik erfassbar. Die Autoren sehen in der Aufnahme eines solchen Kapitels einen bedeutenden Faktor zur Vermittlung eines Gesamtüberblicks der Oberflächentechnik. Ebenso trifft das auf die Kapitel der Prüfung von Schichteigenschaften und des Umweltschutzes und der Arbeitssicherheit zu.

Das Buch verfolgt keinesfalls das Ziel, die zu den genannten Verfahren eingesetzten Anlagen, Prozessplanung, Geräte usw. detailliert zu beschreiben. Technologische Angaben werden nur in dem für das Verfahrensverständnis notwendigen Umfang gebracht. Umso größeren Wert haben die Autoren auf die bildhafte Veranschaulichung der Veränderung von Werkstückoberflächen gelegt.

Die Abbildungen im Lehrbuch und auch die Visualisierung durch die Bildfolgen sowie zusätzliche Übungsaufgaben als Multiple-Choice-Tests mit Lösungen auf [www.hs-mittweida.de/bandotec](http://www.hs-mittweida.de/bandotec) sollen unser Grundanliegen *Darstellung des Zusammenhangs zwischen grundsätzlichen chemischen und physikalischen Stoffeigenschaften und den erzielbaren Änderungen von Oberflächeneigenschaften* unterstützen.

Es ist unser Ziel, nicht sämtliche Verfahren zur Beschichtung in der Oberflächentechnik hinsichtlich aller Aspekte der Verfahrensdurchführung und der erzielbaren Resultate umfassend in diesem Buch abzuhandeln. Gerade deshalb halten wir unser Buch für die Ausbildung in den Studiengängen Elektrochemie, der Physikalischen Chemie, der Werkstoffwissenschaft, Kunststofftechnik, Schweißtechnik, Leiterplattentechnik u. a. m. für besonders geeignet.

Ein Vorwort ist auch geeignet, all denen herzlich zu danken, die in den zahlreich dem Verlag zugesandten Rezensionen ihre Meinungen, Kritiken und Anregungen mitgeteilt haben. Sehr viele Einschätzungen heben die gute Eignung des Buches als begleitende Literatur für das Studium der Beschichtungs- und Oberflächentechnik bei der Ausbildung von Ingenieuren hervor. Auch die in Vorbereitung der vierten Auflage erhaltenen Hinweise fanden Berücksichtigung. Uns ist aber auch bestätigt worden, dass das Anliegen dieses Buches eben nicht darin bestehen kann, ein Grundlagenlehrbuch vorzulegen, dafür gibt es genügend Spezialliteratur.

Um die Aneignung des Stoffes zur erleichtern, sind am Ende eines jeden Kapitels Schwerpunkte und Literaturangaben zusammengefasst. In der hier vorliegenden Auflage haben die Autoren die Verfahren, insbesondere das Kapitel „Strukturierte Oberflächen“, notwendig durch die in den letzten Jahren erfolgten rasanten Neuentwicklungen, aktualisiert und durch neue bildliche Darstellungen ergänzt.

Es ist uns nach wie vor ein Anliegen, Herrn Andreas Eysert für die metallografischen Aufnahmen und Herrn Enrico Gehrke für die REM-Bilder zu danken.

Die Autoren bedanken sich auch beim Hanser Verlag, namentlich Natalia Silakova-Herzberg und Christina Kubiak und ihren Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern für die gute Zusammenarbeit.

Mittweida, im Frühjahr 2020

*Hansgeorg Hofmann  
Jürgen Spindler*

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Vorwort</b> .....	<b>5</b>
<b>1</b>	<b>Einführung</b> .....	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Aufbau und Eigenschaften oberflächennaher Werkstoffbereiche</b> .....	<b>15</b>
	2.1 Metallische Werkstoffe .....	16
	2.2 Nichtmetallisch anorganische Werkstoffe .....	20
	2.3 Nichtmetallisch organische Werkstoffe .....	23
	2.4 Vorgänge an Grenzschichten .....	26
<b>3</b>	<b>Vor-, Zwischen- und Nachbehandlung</b> .....	<b>30</b>
	3.1 Reinigen und Entfetten .....	35
	3.2 Verändern der Topographie .....	39
	3.2.1 Mechanische Verfahren .....	39
	3.2.1.1 Schleifen, Bürsten und Polieren .....	40
	3.2.1.2 Oberflächenbehandlung durch Strahlmittel .....	45
	3.2.2 Chemisch-physikalische Verfahren .....	46
	3.2.2.1 Beizen .....	46
	3.2.2.2 Elektropolieren .....	50
	3.2.2.3 Substrattypische Oberflächenvorbehandlung .....	52
	3.3 Spülen .....	54
<b>4</b>	<b>Abscheidung von Metallschichten</b> .....	<b>59</b>
	4.1 Beschichten durch ECD .....	63
	4.1.1 Einleitung .....	63
	4.1.2 Grundlagen der ECD-Technik mit Außenstrom .....	65
	4.1.3 Grundlagen der außenstromlosen Metallabscheidung .....	94
	4.2 Abscheidung aus der Gasphase .....	107
	4.3 Schmelztauschichten .....	114
	4.3.1 Feuerverzinken .....	114
	4.3.2 Feuerverzinnen .....	122
	4.3.3 Feualuminieren .....	123
	4.4 Metallspritzen .....	124
	4.4.1 Flamspritzen .....	126



4.4.2	Lichtbogenspritzen .....	127
4.4.3	Plasmaspritzen .....	127
4.4.4	Auftragschweißen und Auftragslöten .....	129
4.5	Plattieren .....	129
4.5.1	Walzplattieren .....	130
4.5.2	Sprengplattieren .....	130
4.6	Chemisch-thermische Verfahren .....	132
4.6.1	Aluminieren .....	132
4.6.2	Inchromieren .....	132
4.6.3	Sherardisieren .....	133
4.7	Zink-Lamellenabscheidung .....	133
<b>5</b>	<b>Abscheidung nichtmetallischer Schichten .....</b>	<b>138</b>
5.1	Nichtmetallische organische Schichten .....	138
5.1.1	Bindemittel für Lacke .....	139
5.1.1.1	Polykondensate .....	139
5.1.1.2	Polyaddukte .....	146
5.1.1.3	Polymerisate und Copolymerisate .....	148
5.1.2	Weitere Lackkomponenten .....	150
5.1.2.1	Lösungsmittel .....	150
5.1.2.2	Additive .....	157
5.1.2.3	Pigmente .....	158
5.1.3	Vorgang der Filmbildung .....	161
5.1.4	Verfahren zur Herstellung organischer Beschichtungen .....	165
5.1.4.1	Nasslackieren .....	165
5.1.4.2	Pulverlackieren .....	172
5.1.5	Entlacken .....	175
5.2	Nichtmetallische anorganische Schichten .....	176
5.2.1	Emaillieren .....	176
5.2.2	Abscheidung nichtmetallischer anorganischer Schichten aus der Gasphase .....	181
<b>6</b>	<b>Verfahren zur Herstellung von Konversionsschichten .....</b>	<b>187</b>
6.1	Phosphatieren .....	188
6.2	Chromatieren .....	193
6.3	Brünieren .....	194
6.4	Metallfärben .....	196
6.5	Elektrolytische Oxidation von Aluminium .....	197
6.5.1	Schichtbildung .....	199
6.5.2	Eloxier-Verfahren .....	202
6.5.3	Färben von Eloxalschichten .....	205

<b>7</b>	<b>Strukturierte Oberflächen</b>	<b>210</b>
7.1	Verfahrensprinzipien	210
7.2	Strukturübertragung	212
7.2.1	Fotovorlage	212
7.2.2	Fotolithografie	214
7.2.3	Siebdruck	220
7.2.4	Ätzverfahren	222
7.3	Anwendung von Strukturierungstechniken	227
7.3.1	Struktur- und Formteilätzen	227
7.3.2	Drucken von Pasten	230
7.3.3	LIGA-Verfahren	231
7.3.4	Leiterplattentechnik	234
<b>8</b>	<b>Prüfmethoden für Schichten und Oberflächen</b>	<b>241</b>
8.1	Chemische Zusammensetzung	242
8.1.1	Elektronen-Strahl-Mikroanalyse (ESMA)	242
8.1.2	Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)	243
8.1.3	UV- und IR-Spektroskopie	244
8.1.4	Kolorimetrie	247
8.2	Korrosionsverhalten	247
8.2.1	Kondenswasserklimaprüfung	247
8.2.2	Salzsprühnebeltest	247
8.2.3	Bewitterungsversuche	248
8.3	Schichtdicke	248
8.3.1	Mikroskopisches Verfahren	249
8.3.2	Coulometrisches Verfahren	250
8.3.3	Elektromagnetische Messung	251
8.3.4	Beta-Rückstreuverfahren	252
8.3.5	Röntgenfluoreszenz-Analyse (RFA)	252
8.3.6	Interferenzmessverfahren	253
8.3.7	Quarzmonitorverfahren	254
8.4	Haftung	254
8.4.1	Gitterschnittprüfung	255
8.4.2	Tiefungsprüfung nach ERICHSEN	256
8.4.3	Biegeversuch	256
8.4.4	Stirnabzugverfahren	256
8.4.5	Schälverfahren (Peel-Test)	257
8.5	Porendichte	258
8.5.1	Ferroxyltest	259
8.5.2	Test mit Diacetyldioxim (Dimethylglyoxim)	259
8.6	Morphologie und Topologie	260
8.7	Optisches Erscheinungsbild von Schichten	261
8.8	Benetzbarkeit	263

---

<b>9</b>	<b>Aspekte des Umweltschutzes und der Arbeitssicherheit . . . . .</b>	<b>266</b>
9.1	Regenerierung und Entsorgung von Reinigungs- und Entfettungslösungen . . . . .	266
9.1.1	Organische Lösungsmittel . . . . .	266
9.1.2	Verminderung, Regenerierung und Entsorgung alkalisch wässriger Reinigungslösungen . . . . .	268
9.1.3	Verminderung, Regenerierung und Entsorgung von wässrigen Reinigungslösungen, die Dispergiermittel enthalten . . . . .	269
9.1.4	Regenerierung und Entsorgung von wässrigen Beiz- und Neutralisierlösungen . . . . .	270
9.1.5	Regenerierung von Spülwässern . . . . .	270
9.1.5.1	Ionenaustauschkreislaufverfahren . . . . .	271
9.1.5.2	Kreislaufverfahren mit Verdampfung . . . . .	271
9.1.5.3	Umkehrosmose im Kreislaufverfahren . . . . .	272
9.1.5.4	Kaskadenspülverfahren . . . . .	272
9.1.6	Metallrückgewinnung aus wässrigen Lösungen . . . . .	273
9.2	Entgiftung von Abwässern . . . . .	273
9.2.1	Cyanidentgiftung . . . . .	273
9.2.2	Chromatentgiftung . . . . .	274
9.3	Organische Beschichtung und Umweltschutz . . . . .	274
9.4	Arbeitssicherheit . . . . .	275
<b>■</b>	<b>Übergreifende Literatur . . . . .</b>	<b>279</b>
<b>■</b>	<b>Bildnachweis . . . . .</b>	<b>280</b>
<b>■</b>	<b>Sachwortverzeichnis . . . . .</b>	<b>281</b>

# 1

## Einführung

Jeder Gegenstand steht über seine Oberfläche in Wechselwirkung mit der Umgebung. Vor-dergründig betrachten wir dabei die Oberfläche von Werkstücken. Sie kann sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein. Hauptsächlich handelt es sich um Metall, Kunststoff, Keramik oder Glas. Als Konsequenz daraus folgt:

*Eine Oberfläche befindet sich immer in Wechselwirkung mit der Umgebung, verbunden mit einer Veränderung ihrer Eigenschaften. Durch eine gezielte Oberflächenveränderung lässt sich ein neues Oberflächenverhalten schaffen.*

Oberflächentechnik beinhaltet sowohl den Schichtauftrag auf eine geeignete Substratoberfläche als auch die gezielte Veränderung der vorhandenen Oberfläche.

Durch sie wird die Werkstückoberfläche so modifiziert, dass sich insbesondere definierte mechanische, optische, elektrische und chemische Eigenschaften ergeben, die das Grundmaterial ohne diese Behandlung nicht aufweisen würde.

Bei der Einteilung der Fertigungsverfahren nach DIN 8580:2003-09 sind Urformen (1), Umformen (2), Trennen (3), Fügen (4), Beschichten (5) und Stoffeigenschaftändern (6) Hauptgruppen. Von den 6 Hauptgruppen berühren unser Anliegen im Wesentlichen die Hauptgruppen 3, 5 und 6, den Schwerpunkt aber bildet die Hauptgruppe 5 „Beschichten“.

Reinigen, Entfetten, Beizen und Ätzen sind eingeordnet in die Hauptgruppe 3 „Trennen“ und muss damit in einem Lehrbuch der Oberflächentechnik Berücksichtigung finden. Ausgangspunkt für die garantierbare Qualität einer durch ein Verfahren der Oberflächentechnik erreichten Erzeugnisoberfläche ist die Schaffung eines definierten Oberflächenzustandes.

*Stoffeigenschaftändern* bedeutet in der Oberflächenrandzone durch Umlagern, Aussondern oder Einbringen von Stoffteilchen Stoffeigenschaften verändern. Beim Stoffeigenschaftändern wird das Substrat in der Hauptsache durch mechanische und thermische Einwirkung in seiner Struktur bzw. dem Gefüge verändert, durch thermo-chemische Einwirkung bzw. durch Materialaufnahme von außen (Diffusion) in der Zusammensetzung. Die Hauptgruppe 6 bleibt Lehrbüchern zur Eigenschaftsänderung metallischer Werkstoffe vorbehalten.

Die Hauptgruppe 5 „Beschichten“ beinhaltet das Merkmal den „Zusammenhalt (zwischen Substrat und Schicht) vermehren“. Bei der Beschichtung wird das Material, das die gewünschten Eigenschaften aufweist, zusätzlich als Schicht auf den Grundkörper aufgebracht. Es entstehen Verbunde, wobei das Volumen des Werkstückes den Festigkeits- und Zähigkeitsanforderungen (mechanisches Verhalten) genügt, während die aufgetragenen Schichten darüber hinausgehende spezifische Anforderungen erfüllen müssen, wie Korrosions- und Verschleißverhalten, elektrische Leitfähigkeit, Reflexionsvermögen und dekorative Wirkung. Eine ausreichende Haftung der Schicht auf dem Grundkörper ist deshalb die Voraussetzung

für die Funktion dieser Verbunde, auch beim Auftreten mechanischer Spannungen, z. B. hervorgerufen durch unterschiedliche thermische Ausdehnung.

Verfahren zur Herstellung funktioneller und dekorativer Oberflächen sind Schlüsseltechnologien im modernen Maschinen- und Anlagenbau, im Fahrzeugbau, der Medizintechnik, der Raumfahrt sowie in der Elektrotechnik/Elektronik. Sie finden ihren Einsatz aber traditionell auch in der Schmuck- und Bekleidungsbranche sowie bei der Herstellung von Möbeln, Gebrauchsgegenständen und Verpackungsmaterialien. Durch Veredeln der Oberfläche werden viele Produkte erst einsetzbar oder konkurrenzfähig. Die Attraktivitätserhöhung eines Erzeugnisses und das damit verbundene wirtschaftliche Ergebnis übersteigen die durch die Oberflächentechnik verursachten Aufwendungen – Oberflächentechnik ist in jedem Falle ein Gewinn. Man kann diese Aussage durch das folgende Beispiel verdeutlichen:

Um einem Kontakt die Gebrauchswerteigenschaften von Gold zu verleihen, muss er nicht aus massivem Gold bestehen, es genügt eine Vergoldung in geringer Schichtdicke.

Für das Beschichten von Oberflächen kann man verschiedene Ordnungsprinzipien wählen. Nach DIN EN 8580 sind die Verfahren nach den physikalisch-chemischen Vorgängen im schichtbildenden Werkstoff beim Beschichten gegliedert in Gruppen:

Gruppencharakteristik	Verfahrensbeispiele (Untergruppe)
5.1 flüssiger, 5.2 plastischer oder 5.3 breiiger Zustand	Tauchen, Spritzen, Streichen, Drucken
5.4 körniger, pulveriger Zustand	Wirbelsintern, Pulverspritzen, thermisches Spritzen
5.6 Schweißen, 5.7 Löten	Auftragschweißen, Auftragslöten
5.8 gas- oder dampfförmiger Zustand	PVD (Vakuumbdampfen und -bestäuben), CVD
5.9 ionisierter Zustand	Galvanisieren, außenstromlose Verfahren, Eloxieren, KTL

Die Gruppe 5.5 entfällt in der Norm, da Beschichten aus dem spanförmigen Zustand nicht vorkommt.

Um Schichtbildung und damit verbundene Schichteigenschaften verstehen zu können, muss man den Werkstoff, aus dem die Schicht besteht, charakterisieren. Gleiche Bedeutung besitzt der Substratwerkstoff, weil aus der Art der Bindungen und der Anordnung der Bausteine in oberflächennahen Bereichen das typische Verhalten von Oberflächen resultiert und sich damit der Schichtbildungsmechanismus ergibt. Für die metallischen, nichtmetallisch organischen und nichtmetallisch anorganischen Schichten sind deshalb die Wechselwirkungen zwischen Schicht und Substratoberfläche herauszuarbeiten.

Zur Herstellung funktioneller Schichten kommen chemische und physikalische Abscheidungsverfahren zur Anwendung, ebenso wie Verfahren und Methoden zur Oberflächenumwandlung mit folgenden Zielen:

- Korrosionsschutz,

- Verschleißverhalten,
- Leitfähigkeitsverhalten, elektrisch und thermisch,
- optisches Verhalten,
- Dekoration und Ästhetik,
- Benetzbarkeit,
- biochemische Aktivität,
- spezielle Topografie.

Zunehmend gewinnen Bestrebungen an Bedeutung, die eine Senkung des Energieaufwandes, des Materialeinsatzes und der Personalkosten bewirken. Die Beachtung aller drei Komponenten bei der Verfahrensauswahl bewirkt einen systemischen Ansatz. Das führt u. a. dazu, die teilweise umweltbelastenden sowie material- und energieintensiven Technologien durch neue Verfahren zu ersetzen bzw. etablierte den genannten Forderungen entsprechend anzupassen.

Bei Abscheidungsverfahren mit wässrigen Elektrolyten steht die Verminderung der Spülwassermenge im Vordergrund; neue Elektrolytrezepturen führen zu niedrigeren Arbeitstemperaturen. Die Absenkung der Arbeitstemperaturen in thermischen Verfahrensschritten, wie z. B. Einbrennen, ist eine weitere Möglichkeit zur Energieeinsparung. In der Beschichtungs- und Oberflächentechnik kommen in unterschiedlichem Umfang umwelt- und gesundheitsschädigende Stoffe zum Einsatz. Es gilt, diese zu minimieren bzw. sie völlig zu vermeiden.

Die Wettbewerbsfähigkeit angewandeter Verfahren hängt mit ab von den Möglichkeiten Prozessabfälle, Spülwasser und Inhaltsstoffe aus ausgearbeiteten Elektrolyte in den Prozess zurückzuführen, Wertstoffe zurückzugewinnen sowie deren Entgiftung.

Für die Herstellung von Gerätesystemen der Informationstechnik, der Mechatronik und der Mikrosystemtechnik sind strukturierte Schichtareale notwendig. Deshalb ist es sinnvoll, Verfahren zur Strukturierung von Schichten zu behandeln. Zur Strukturierung eignen sich zwei prinzipielle Wege; gezieltes Abtragen von Material aus einer geschlossenen Schicht (*Subtraktivtechnik*) oder strukturiertes Abscheiden des Schichtwerkstoffes (*Additivtechnik*).

Mit dem geeigneten „Werkzeug“ lässt sich das Schichtmaterial in vorherbestimmten Bereichen abtragen. Die Ausdehnung der Bereiche korrespondiert wesentlich mit dem gewählten „Werkzeug“. Durch mechanische Verfahren sind Strukturbreiten im Bereich von 50 µm realisierbar. Mittels Laserabtrag erreicht man geringere Strukturbreiten bis etwa 15 µm. Erfolgt das Abtragen durch Ätzmittel, würde der Schichtwerkstoff „flächig“ abgetragen. Eine Struktur lässt sich auf diese Weise durch Anwendung einer strukturierten Maske erzielen. Mithilfe der Fotolithografie und Elektronenstrahlolithografie können derartige Masken, je nach angewandter Strahlung, bis in den Nanometerbereich strukturiert werden. Strukturen beim Auftragen des Schichtwerkstoffes lassen sich mit Maskentechnik bzw. Drucktechnik herstellen. Die laseraktivierte Schichtabscheidung stellt ein weiteres Additivverfahren dar.

Durch ständige Überwachung der Betriebsparameter im Verlaufe der Schichtherstellung wird die Reproduzierbarkeit der Schichteigenschaften gewährleistet. Dazu steht eine Vielzahl

von analytischen und den Prozess steuernden Methoden und Geräten zur Verfügung. Rechnergestützt wird gleichzeitig eine hohe Anzahl von Parametern erfasst, verarbeitet und zur Prozesssteuerung verwendet. Eine Behandlung dieses Komplexes würde weit über das Anliegen dieses Buches hinausgehen.

Um die Einhaltung der vorgegebenen Schichteigenschaften (Zielgrößen) nachzuweisen und die Reproduzierbarkeit der ausgewählten Technologie überprüfen zu können, kommt den Methoden zur Charakterisierung der Schicht ebenfalls große Bedeutung zu. Sie sind deshalb unverzichtbarer Bestandteil eines Lehrbuches der Oberflächentechnik. Mit an vorderster Stelle, hinsichtlich ihrer Bedeutung für die Schichtqualität stehen Haftung, Schichtdicke und Perfektion der Schicht.

Als fachübergreifende Disziplin umfasst die Oberflächentechnik die Vorbehandlung, die Verfahren zur Schichtherstellung, die Fertigungskontrolle und die Werkstoffprüfung sowie den Umweltschutz und das Recycling.

### **Zusammenfassung**

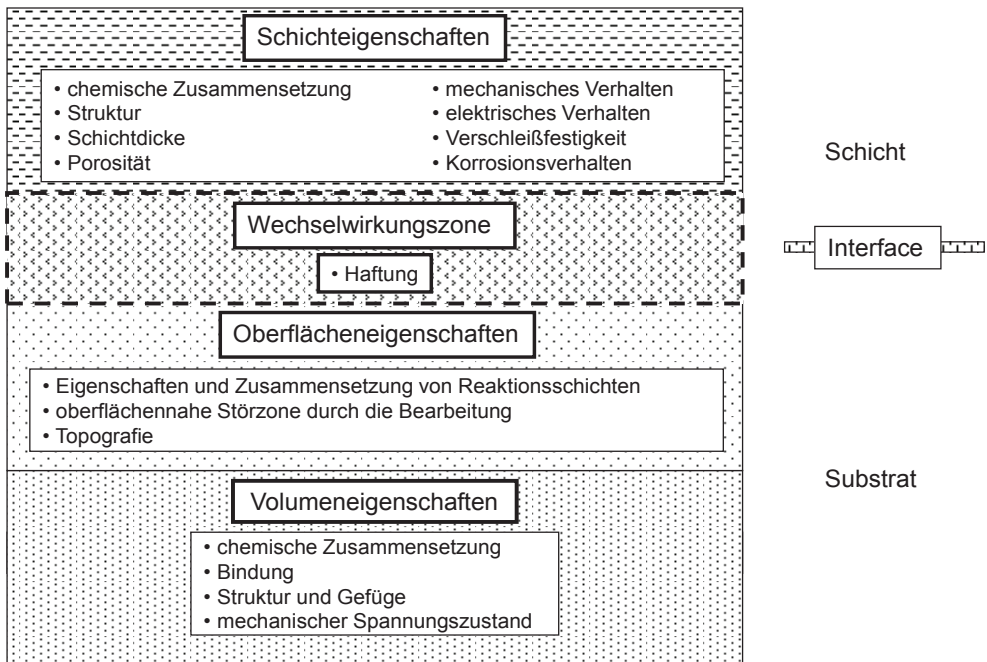
#### Aufgaben und Ziele der Beschichtungs- und Oberflächentechnik

- Oberflächentechnik beinhaltet sowohl Schichtauftrag als auch gezielte Veränderung der vorhandenen Oberfläche.
- Von sechs Hauptgruppen der Fertigungsverfahren nach DIN 8580:2003-09 tangieren die Oberflächentechnik insbesondere das Trennen, das Beschichten und das Stoffeigenschaftändern.
- Bei der Beschichtung entstehen Verbunde aus dem Werkstück (Grundkörper) und einer Schicht, wobei der Grundkörper hauptsächlich mechanische und die Beschichtungen zusätzliche Anforderungen erfüllen.
- Ein systemischer Ansatz bei der Verfahrensauswahl führt zur Substitution umweltbelastender sowie material- und energieintensiver Technologien.
- Viele Anwendungen von beschichteten Bauteilen bedingen die Erzeugung strukturierter Schichtareale.
- Zum Nachweis der Schichteigenschaften und der Reproduzierbarkeit der angewandten Technologie kommen zahlreiche Untersuchungsmethoden zum Einsatz.

# 2

## Aufbau und Eigenschaften oberflächennaher Werkstoffbereiche

In vielen Lehrbüchern der Oberflächentechnik stehen die Verfahren der Schichtbildung und die Methoden zur Bestimmung von Schichteigenschaften im Vordergrund. Um aber Zusammenhänge zwischen Technologie und Eigenschaften erfassen zu können, sind genauere Kenntnisse zu den Eigenschaften der Substratwerkstoffe und ihrer oberflächennahen Bereiche erforderlich. Den gesamten Komplex Substrat - Oberfläche - Schicht soll Bild 2.1 veranschaulichen.



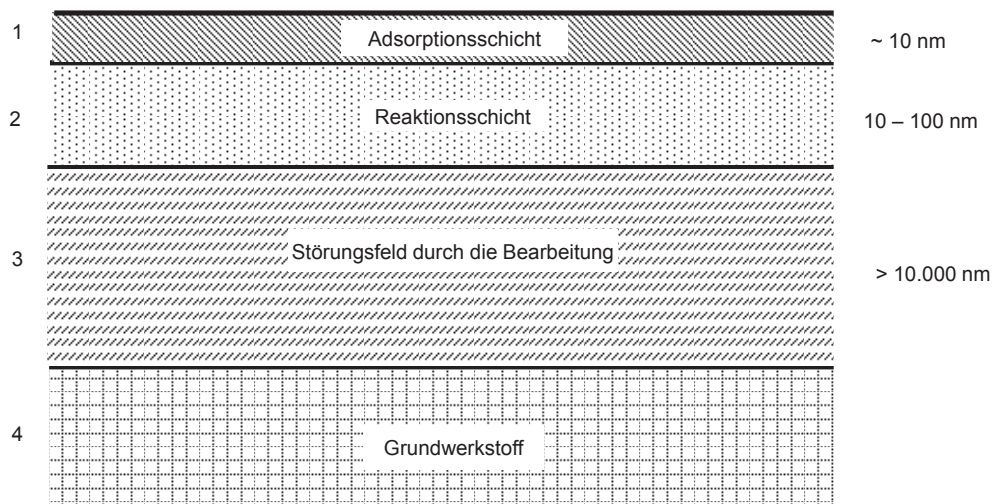
**Bild 2.1:** Strukturschema der äußeren Bereiche eines beschichteten Substrates

Dieses Schema umfasst die physikalischen und chemischen Verhältnisse einer Werkstückoberfläche nach erfolgter oberflächentechnischer Bearbeitung. Im Bild 2.2 ist der Zustand des Werkstückes vor der Vorbehandlung skizziert. Unter Substrat soll der Werkstoffzustand unterhalb von Fremd- und Deckschichten verstanden werden (Grundwerkstoff). Die Bereiche 1, 2 und 3 lassen sich zum Begriff **Randzone** zusammenfassen.

Als Substratwerkstoffe sollen die Werkstoffgruppen Metalle, Kunststoffe, Keramiken und Gläser näher charakterisiert werden. Ihre Eigenschaften resultieren immer aus dem Bin-



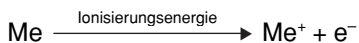
dungszustand zwischen den elementaren Bausteinen (Atome, Ionen, Moleküle) sowie ihrer räumlichen Anordnung und Verteilung; zu beachten ist dabei, dass die unmittelbar die Oberfläche bildenden Bausteine nichtabgesättigte Bindungszustände besitzen. Als Folge davon findet zur Absättigung dieser Bindung die Wechselwirkung mit der Umgebung statt. Für die oben genannten Substratwerkstoffe erfolgt im Weiteren eine modellhafte Darstellung der Bindungsarten und resultierenden Ordnungszustände im festen Zustand.



**Bild 2.2:** Oberflächennahe Bereiche eines Substrates  
 1  $\text{H}_2\text{O}$ , organische Substanzen,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  u. a.  
 2 Oxide, Sulfide, Carbonate u. a.  
 3 mechanische und thermische Bearbeitung  
 4 Substrat

## ■ 2.1 Metallische Werkstoffe

Im Vergleich zu den Edelgasen und Nichtmetallen besitzen die Metalle eine geringere Ionisierungsenergie. Zur Ionisierung eines Metallatoms muss ein Elektron unter Energiezufuhr die Hülle verlassen.



Diese Elektronen gehören keiner Elektronenhülle eines benachbarten Atoms mehr an und sind somit keinem speziellen Atom zuordenbar. Die Metallbindung beruht auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den Metallkationen, oft auch in diesem Zusammenhang als positive Atomrümpfe bezeichnet, und im Festkörperverband beweglichen Elektronen (Leitungselektronen). Mit einer Bindungsenergie von ca.  $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  zählt die Metallbindung zu den schwächeren Hauptvalenzen. In Analogie zur Gastheorie nennt man die sogenannten „frei“ beweglichen Elektronen auch Elektronengas. Die wellenmechanische Theorie der Metallbindung geht bei der Bildung des kristallinen Festkörpers von der Aufweitung diskreter Energieniveaus des Einzelatoms zu Energiebändern aus. Dabei bildet

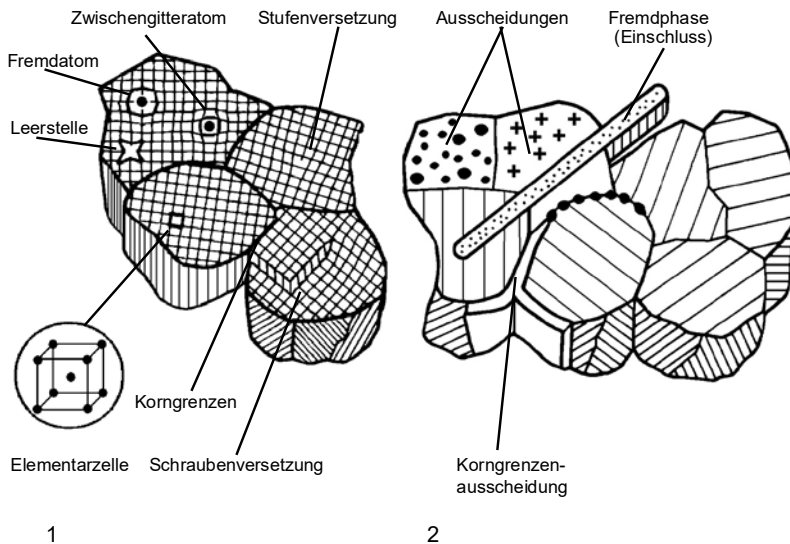
sich das sog. Leitungsband, in dem unter Aufnahme von Energie diese Leitungselektronen verschiebbar werden. Bei der Metallbindung handelt es sich um eine ungerichtete Bindung. In einem Volumenelement des metallischen Festkörpers lässt sich deshalb eine maximale Packungsdichte erreichen. Es bilden sich die bekannten Gitterstrukturen, wie kubisch flächenzentriert, kubisch raumzentriert und hexagonal. Außerdem ergibt sich hieraus die relativ leichte Austauschbarkeit der Metallkationen gegen andere mit ähnlichem Atomvolumen und gleicher Valenzelektronenzahl.

Mit diesem Modell der Metallbindung lassen sich die für die Oberflächentechnik bedeutsamen Eigenschaften der Metalle ableiten. Das Elektronengas ist hauptsächlich verantwortlich für die hervorragende Leitfähigkeit der meisten Metalle für Strom und Wärme sowie ihren metallischen Glanz. Die hohe Packungsdichte und Austauschbarkeit der Atomrümpfe im Metallgitter wird zum strukturbestimmenden Faktor und erklärt die Möglichkeit der Legierungsbildung und die Duktilität (Verformbarkeit).

Hinsichtlich ihrer Struktur sind Metalle kristalline Werkstoffe, deren Bausteine dreidimensional, sich periodisch wiederholend, in Form einer Fernordnung vorliegen. Das entspricht der Vorstellung von einem Idealgitter. Das Realgitter weicht von diesem Modell ab und besitzt Gitterfehler (Defekte), wie:

- Punktdefekte (Leerstelle, Zwischengitteratom, Fremdatom),
- Liniendefekte (Versetzungen),
- Flächendefekte (Korngrenzen, Phasengrenze u. a.) wie im Bild 2.3 (1) veranschaulicht.

Neben den Gitterfehlern in atomaren Bereichen entstehen in Metallen technischer Reinheit zusätzlich makroskopische Defekte (Volumendefekte), wie Einschlüsse, Ausscheidungen u. a. (siehe Bild 2.3 (2))

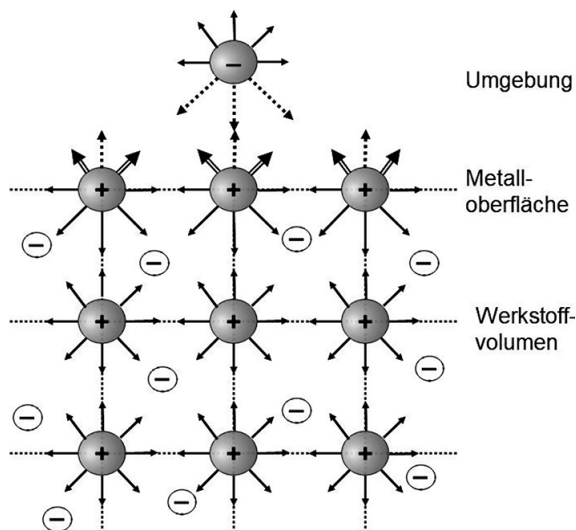


**Bild 2.3:** Strukturdefekte in Metallen (nach SCHREIBER)

- 1: Gitterfehler in einem reinen Metall
- 2: Gefüge in einem Metall technischer Reinheit

Jede Abweichung vom idealen Metallgitter verursacht eine Abweichung vom Gleichgewichtsabstand und führt damit zur Ausbildung eines Spannungszustandes im atomaren Bereich. Das wirkt sich insbesondere auf das mechanische Verhalten der Metalle und in bedeutendem Maße auf die elektrische Leitfähigkeit aus. Gitterfehler beeinflussen auch das Korrosionsverhalten. Die in der Praxis eingesetzten Metalle sind in den allermeisten Fällen polykristallin. Sie bilden einen Verband vieler kleiner Kristalle, die man als Kristallite oder Körner bezeichnet. Die Bildung der Kristallite beginnt an einem Keim, sodass z. B. in einer Schmelze gleichzeitig viele Kristallite wachsen. Mit Abschluss der Kristallisation stoßen also einzelne zufällig orientierte Kristallbereiche gegeneinander. Es entstehen Grenzbereiche (Korngrenze) mit vom Korninneren abweichender Anordnung. Jeder Kristallit ist in sich anisotrop, d. h. die Eigenschaften sind richtungsabhängig. Ein polykristallines Material mit einer Vielzahl unterschiedlich orientierter Kristallite verhält sich quasiisotrop. In den Korngrenzen finden wir eine Anhäufung von Gitterfehlern, wie Punkt- und Liniendefekte. Die Korngrenze, ein Gebiet mit gestörter interatomarer Ordnung, stellt einen Bereich mit erhöhtem Energieinhalt dar. Sie unterscheidet sich deshalb in den chemischen und physikalischen Eigenschaften vom Korninneren. Korngrenzen führen zur Erhöhung des elektrischen Widerstandes, zur Behinderung von Verformungsvorgängen, zu erhöhter chemischer Reaktionsfähigkeit und zur Ausbildung von Diffusionswegen.

Während die Bindungen zwischen den Atomrümpfen im Inneren des Metallgitters abgesättigt sind, trifft das für die Oberfläche und auch den oberflächennahen Bereich nicht zu. Sie verfügen nach außen hin über noch bindungsfähige Elektronenzustände (freie Oberflächenenergie) und bewirken die Ausbildung von Bindungen mit zur Verfügung stehenden Atomen, Ionen oder Molekülen an der Grenzfläche zwischen Metalloberfläche und Umgebung (siehe Bild 2.4).



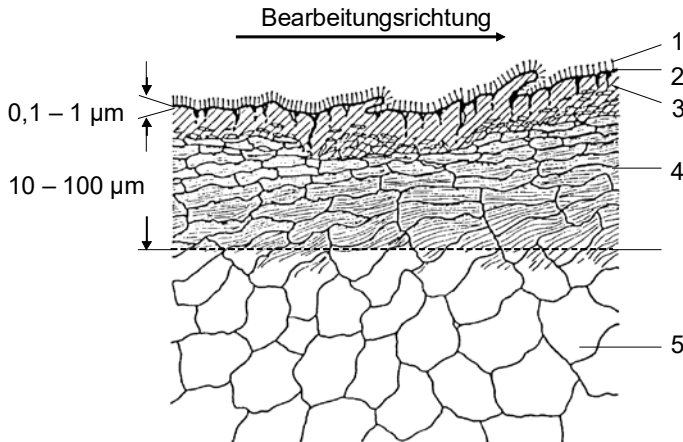
**Bild 2.4:** Wechselwirkung der freien Metalloberfläche mit anderen Medien

Für die Beurteilung von Bindungszuständen ergibt sich die Notwendigkeit, in Haupt- und Nebenvalenz zu differenzieren. Hauptvalenzen sind die Ionen-, Atom- und Metallbindung. Zu den Nebenvalenzen zählen schwache elektrostatische Wechselwirkungen, z. B. zwischen Dipolen und sehr schwache elektrostatische Wechselwirkungen durch LONDON- oder Dispersionskräfte. Nebenvalente Bindungskräfte werden auch zwischenmolekulare Bindungen genannt.

Ein besonderes Merkmal der Metalloberfläche besteht in der Anwesenheit frei verschiebbarer Elektronen im Leitungsband. Nähert sich eine elektrische Ladung der Metalloberfläche auf den Abstand  $a$ , so verteilen sich die Elektronen innerhalb eines oberflächennahen Bereiches neu. Ihre ursprünglich homogene Verteilung wird gestört und es kommt zur Ausbildung eines COULOMB-Feldes. Das Metall wirkt wie eine entgegengesetzte Ladung im Abstand  $a$  von der Oberfläche. Diese Vorstellung von jener Spiegel- oder Bildladung führt für den Fall der Annäherung einer negativen Ladung zur Anziehung durch die sog. Bildkraft.

Insgesamt kommt es also an Metalloberflächen durch COULOMB-Kräfte der Atomrümpfe und der Bildladung zur elektrostatischen Wechselwirkung mit geladenen Teilchen, die sich der Oberfläche annähern.

Jede Bearbeitung des Metalls führt zu nachhaltigen Änderungen von Struktur und Gefüge. Eine bildliche Darstellung der realen Werkstückoberfläche nach erfolgter Bearbeitung zeigt Bild 2.5. Bei einigen Fertigungsverfahren (Walzen, Schmieden) werden Kristallite erzeugt, die bevorzugt in Bearbeitungsrichtung orientiert sind, es entsteht die Textur. Orientierte Strukturen entstehen ebenfalls z. B. beim Gießen.



**Bild 2.5:** Beispiel der bearbeiteten Werkstückoberfläche eines Metalls  
 1 Fett- oder Ölfilm 2 Adsorptions- und Reaktionsschicht (1 + 2 bilden die äußere Grenzschicht) 3 Übergangszone 4 innere Grenzschicht 5 ungestörtes Metallgefüge

Als Folgen einer Bearbeitung sind neben der Formgebung weiterhin zu berücksichtigen:

- Änderung des elektrochemischen Potentials,
- Verfestigung,

- anisotropes Verhalten der Metalle mit Textur,
- Änderung des Oberflächenprofils.

Das elektrochemische Potenzial verändert sich zu negativeren Werten und damit wird die Oberfläche korrosionsanfälliger. So muss man von einem hochlegierten Chromnickelstahl mit hoher Korrosionsbeständigkeit die Verformungsrandzone entfernen, um die ursprüngliche Korrosionsfestigkeit wiederherzustellen, z. B. durch elektrochemisches Polieren.

In der Folge der Verfestigung bilden sich in der Oberflächenzone mechanische Spannungen aus, die bei einer Beschichtung zur ungenügenden Haftung zwischen Oberfläche und Schicht führen können. Um dem vorzubeugen, baut man durch geeignete Wärmebehandlungsverfahren, wie Spannungsarmglühen und Rekristallisieren, derartige Spannungen ab.

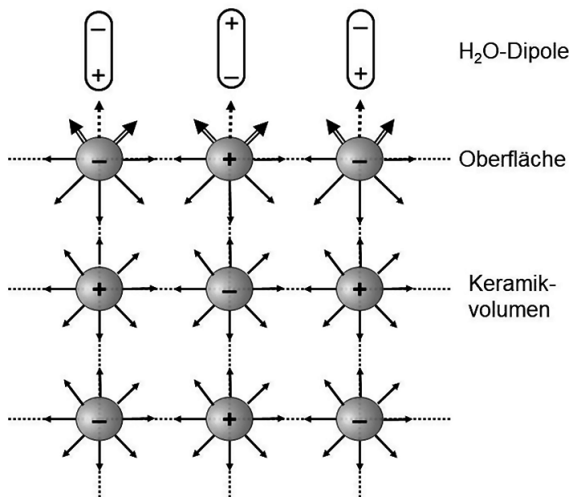
Anisotropie in der Oberflächenschicht bewirkt bei Ätzprozessen eine unterschiedliche Angriffsgeschwindigkeit und damit eine unterschiedlich große Ätzrate.

Bei der Bearbeitung von Oberflächen durch Verformen entsteht durch abrasiven und/oder adhäsiven Verschleiß die Profiländerung. Die damit verbundene Vergrößerung der geometrischen hin zur wahren Oberfläche kann zur Erhöhung der Haftung von Beschichtungen auf solchen Oberflächen genutzt werden. Ein weiterer Beitrag kann sich durch die mechanische Verankerung ergeben.

## ■ 2.2 Nichtmetallisch anorganische Werkstoffe

Im engeren Sinne handelt es sich hier um keramische Werkstoffe und Gläser. In beiden Werkstoffgruppen findet man sowohl Ionen- als auch Atombindungen (= Kovalenz) vor. Keramiken sind vom Bindungstyp her ionisch, aber auch durch polarisierte Kovalenzen gekennzeichnet. Der dominierende Bindungstyp in Oxidkeramiken, z. B. in  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und  $\text{ZrO}_2$ -Keramik, ist die Ionenbindung. Die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner entscheidet über die Ausbildung einer Ionenbindung oder einer polarisierten Kovalenz. Als Richtwert gilt eine Differenz im Bereich um 1,7. Liegt die Elektronegativitätsdifferenz der Bindungspartner unter 1,7, bilden sich im Gitter keine Ionen mehr, es entstehen polarisierte Atombindungen, wie z. B. in Carbiden ( $\text{SiC}$ ,  $\text{WC}$ ) und Nitriden ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{TiN}$ ).

Ionenbindungen entstehen durch Abgabe und Aufnahme von Elektronen zwischen den sich bindenden Teilchen, es entstehen dadurch Kat- bzw. Anionen, deren Ionenladungen zwischen eins und drei liegen können. Um jedes einzelne Ion bildet sich im Idealfall ein kugelsymmetrisches elektrostatisches Feld. Infolge der Coulombschen Anziehung zwischen vielen entgegengesetzt geladenen Ionen entsteht das Ionengitter. So beschränkt sich also die Bindung eines einzelnen Kations nicht auf ein bestimmtes einzelnes Anion, sondern sie besteht gleichmäßig mit allen benachbarten Anionen und umgekehrt. Die Ionenbindung stellt demzufolge eine ungerichtete Bindung dar. An der Oberfläche werden die elektrostatischen Ladungen infolge des Fehlens der Partnerionen nur teilweise abgesättigt. Eine solche Oberfläche zeigt immer das Bestreben, mit geladenen Teilchen aus der Umgebung zu wechselwirken. Demgemäß können sich z. B. Wasserdipole nebenvalent an die Oberfläche einer solchen Keramik binden, was hydrophile Verhalten entspricht (siehe Bild 2.6).

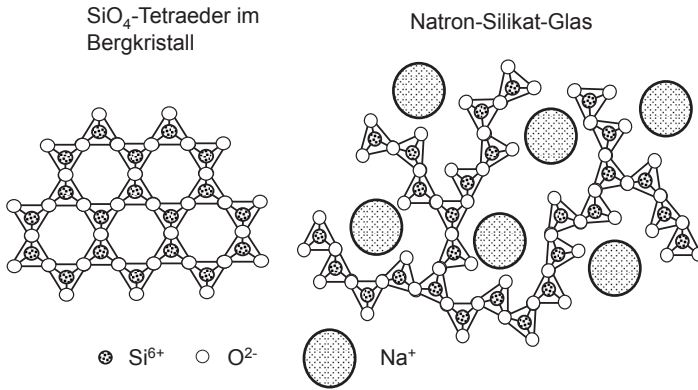


**Bild 2.6:** Wechselwirkung einer ionischen Keramikoberfläche mit Wasser (Als Ladungsverhältnis für diesen Modellfall gilt Kation : Anion = 1 : 1)

Werden die Elektronen nur anteilig abgegeben und aufgenommen, entsteht eine polarisierte Atombindung und im Ergebnis ein polarisiertes Atomgitter. Die bindenden Orbitale überlappen sich im Sinne der Atombindung, aber infolge der vorhandenen Elektronegativitätsunterschiede ist diese polarisiert. Auf der Oberfläche einer derartigen Keramik wirken darum schwächere elektrostatische Kräfte im Vergleich zum Ionengitter.

Aufgrund des Fehlens „frei“ beweglicher Elektronen im Gitter sind Keramiken elektrisch nichtleitend und infolge der relativ hohen Bindungsenergie sind die Gitterbausteine in den Ionengittern bzw. polarisierten Atomgittern schwer gegeneinander verschiebbar. Keramiken sind hart, spröde und wenig duktil sowie thermisch hoch belastbar. Da keramische Werkstoffe prinzipiell durch Sinterprozesse aus pulverförmigen Ausgangsstoffen hergestellt werden, sind sie porös. Neben der Vergrößerung der wahren Oberfläche bedeutet Porigkeit den Einschluss von Flüssigkeiten und Gasen. Wird eine solche Oberfläche ohne entsprechende Maßnahmen beschichtet, kann das beim Erwärmen zum Abheben der Schicht führen. Andererseits kann die Porosität unter der Voraussetzung einer „sauberen“ Oberfläche zur mechanischen Verankerung beitragen und damit die Haftung erhöhen.

Gläser enthalten als bestimmende Bausteine (Nahordnung) SiO<sub>4</sub>-Tetraeder und Alkali- und Erdalkalioxide. Die SiO<sub>4</sub>-Tetraeder bilden miteinander ein Netzwerk, das durch den Einbau der Alkali- und Erdalkali-Kationen gestört wird (Netzwerkzähler). Im Gegensatz dazu kann sich im Quarzkristall ein ungestörtes Raumnetz von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern ausbilden. Diese Zusammenhänge soll das Bild 2.7 veranschaulichen.

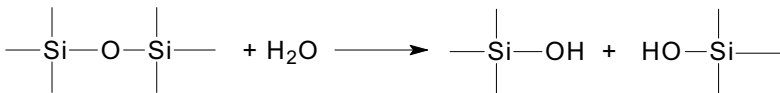


**Bild 2.7:** Einbau von Alkali-Ionen in das SiO-Netzwerk

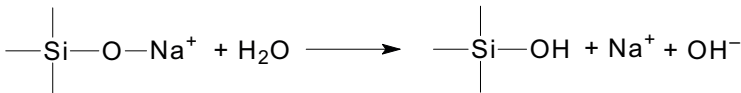
In Gläsern existiert damit im atomaren Bereich ein Nahordnungszustand, aber keine weitreichende Fernordnung, die die Voraussetzung für den kristallinen Zustand ist. Gläser sind deshalb amorphe Stoffe. Ihr thermisches, mechanisches und elektrisches Verhalten resultiert aus der Ionenbindung und der amorphen Struktur. Sie besitzen, bedingt durch den nichtkristallinen Zustand, eine geringe Oberflächenrauigkeit. Da beim Abkühlen einer Glasschmelze sich nur die Viskosität erhöht, also keine Ordnungszustände im Sinne des Kristalls gebildet werden, bleibt die Oberfläche glatt, wie die einer Schmelze. Der Faktor der mechanischen Verankerung zur Erhöhung der Haftung entfällt damit bei Glas. Vor einer Beschichtung erfolgt deshalb oft eine chemische oder mechanische Aufrauung.

Obwohl viele Arten von Gläsern eine hohe Widerstandsfähigkeit gegenüber Chemikalien aufweisen, sind sie nicht als inert anzusehen. Es existieren verschiedene Mechanismen, die eine Schädigung der Glasoberfläche hervorrufen. Insbesondere sind das Reaktionen mit H<sub>2</sub>O, Säuren, Laugen, Salzlösungen und reaktionsfähigen Gasen.

Oberhalb von 100 °C erfolgt ein hydrolytischer Angriff auf die Glasoberfläche. Mit dem das Netzwerk bildenden SiO<sub>2</sub> kommt es zur Reaktion unter Bildung von Silanolgruppen mit Wasser. Durch diese Reaktion wird das SiO-Netzwerk zerstört.



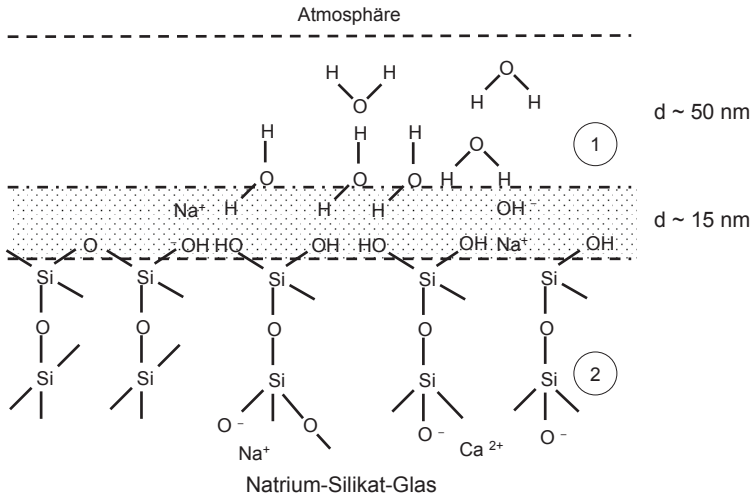
Außerdem führt es oberflächlich zu einem Austausch leichtlöslicher Kationen gegen H<sup>+</sup>-Ionen aus der wässrigen Phase. Die Alkaliionen (Netzwerk wandler) aus der Glasoberfläche gehen in Lösung, wobei sich wieder Silanolgruppen bilden.



Durch diese OH-Gruppen am Silizium und die chemisch gebundenen Na<sup>+</sup>-Ionen entsteht an der Glasoberfläche die sog. permanente Wasserhaut. Sie ist ihrerseits bestrebt, mehrere Schichten von Wassermolekülen, die temporäre Wasserhaut, adsorptiv anzulagern. Diese



Schichten sind durch zwischenmolekulare Kräfte an die permanente Wasserhaut gebunden und sie stehen mit dem Wasserdampfdruck der Atmosphäre im Gleichgewicht (siehe Bild 2.8).



**Bild 2.8:** Schematische Darstellung einer adsorbierten Wasserschicht auf Glas

1 adsorbiertes Wasser (temporäre Wasserhaut) 2 Gelschicht (permanente Wasserhaut)

Durch Erhitzen auf 450 bis 500 °C kann man die temporäre Wasserhaut von der Glasoberfläche entfernen. Bei allen Verfahren der Beschichtung aus der Gasphase, wie PVD und CVD, verfährt man deshalb so. Genauer betrachtet scheidet sich das Metall nicht auf dem Glasnetzwerk, sondern auf der permanenten Wasserhaut der Glasoberfläche ab.

Für die Abscheidung von Metallschichten auf Glas durch Aufdampfen im Vakuum eignen sich vor allem solche Metalle mit kleiner Elektronegativitätszahl, wie z. B. Cr, Fe, Ni und Co. Sie geben im Vergleich zu den Edelmetallen, wie Gold, Platin u. a., ihre Valenzelektronen relativ leicht ab. Zwischen Metallschicht und Glas können sich über die Silanolgruppen, insbesondere bei den unedleren Metallen, stabile Sauerstoffbrücken ausbilden. Eine ausreichende Haftung von Edelmetallschichten auf Gläsern erreicht man deshalb durch Zwischenschichten aus z. B. Chrom. Die Zunahme der Haftung von solchen Metallschichten wie Al und Mg über die Zeit weist auf Diffusionsprozesse zwischen Glas und Metall hin.

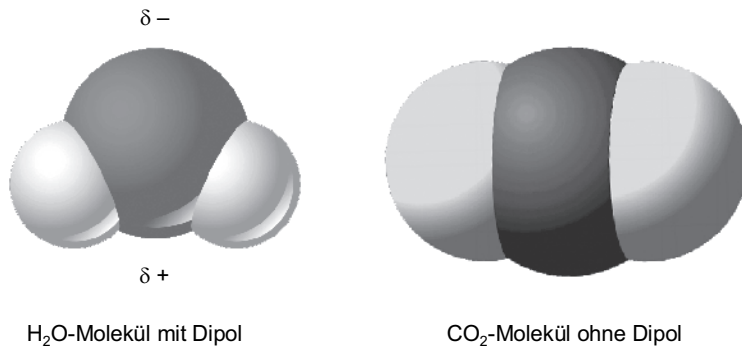
Soll das hydrophile Verhalten einer Glasoberfläche unterbunden werden, erzeugt man eine Silikon-Schicht. Dabei wird ein Dampf aus Dimethyldichlorsilan unter HCl-Abspaltung mit der Glasoberfläche zur Reaktion gebracht. Es entsteht eine polymere Schicht, deren nach außen gerichtete  $\text{CH}_3$ -Gruppe wasserabweisend ist.

## ■ 2.3 Nichtmetallisch organische Werkstoffe

Im Vergleich zu den Metall-, Keramik- und auch Glasoberflächen ist die Oberfläche nichtmetallisch organischer Werkstoffe durch das Vorliegen abgesättigter Bindungszustände gekennzeichnet. Unter dem nichtmetallisch organischen Werkstoff soll im Weiteren Kunststoff verstanden werden.



Kunststoffe bestehen hauptsächlich aus C- und H-Atomen, in einigen Fällen enthalten sie N-, O- und S-Atome sowie Halogene. Binden sich C-Atome miteinander, z. B. zu einer Kohlenstoffkette, bilden sich Atombindungen aus; unpaarige oder nur halbbesetzte Orbitale überlappen. Solche Bindungen besitzen eine Bindungsenergie in der Größenordnung von bis zu  $800 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Bindet sich das C-Atom mit H-Atomen, entsteht eine polarisierte Atombindung, da der Kohlenstoff mit der Elektronegativitätszahl von 2,5 die Elektronen stärker anzieht als der Wasserstoff mit 2,1. Wäre das C-Atom aber z. B. mit einem O-Atom verbunden, beträgt die Differenz der Elektronegativitäten 1 und diese Bindung wäre stärker polarisiert. Bei unsymmetrischer Ladungsverteilung in einem kleinen Molekül entsteht ein Dipol, in einem makromolekularen Kunststoff eine polare Gruppe. Zur Veranschaulichung des Begriffs Dipolmolekül soll das Wassermolekül dienen. Aufgrund der gewinkelten Bindung zwischen O- und H-Atomen fallen deren Ladungsschwerpunkte nicht zusammen und somit entsteht der Dipol (siehe Bild 2.9). Bei einer linearen Anordnung der durch eine polarisierte Kovalenz gebundenen Atome fallen die Ladungsschwerpunkte zusammen und es kann sich somit kein Dipol bilden, wie im Beispiel des  $\text{CO}_2$ -Moleküls im Bild 2.9.

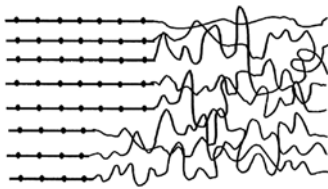
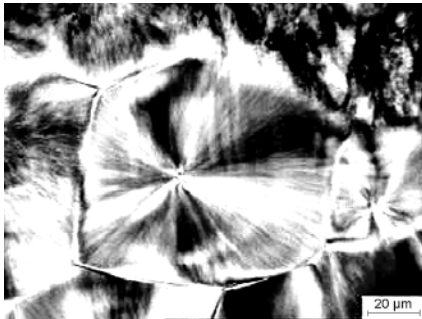


**Bild 2.9:** Polarisierte Atombindungen

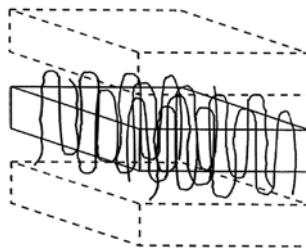
Wenn in einem Kunststoff, der aus Makromolekülen besteht, an C-Atome elektroneivere Atome, wie N-, O-, S- und Halogene gebunden sind, und die Ladungsverteilung unsymmetrisch erfolgt, entsteht im Makromolekül an dieser Stelle eine polare Gruppe. Solche Kunststoffe weisen darum eine polare Oberfläche auf. Im Vergleich zur Oberfläche von Keramik und Glas sind die nichtabgesättigten elektrostatischen Kräfte wesentlich schwächer und weniger gleichmäßig verteilt. Besteht der Kunststoff nur aus C- und H-Atomen ist dessen Oberfläche nahezu unpolar. Ein unpolarer Kunststoff wird demnach immer nur eine schwächere Wechselwirkung zu anderen Stoffen, wie Wasser, Metallen und anderen haben. Soll zwischen einem solchen Kunststoff und einer Beschichtung eine praktisch verwertbare Haftung bestehen, kann man das entweder durch mechanische Verankerung (Druckknopfeffekt) oder durch Schaffung polarer Gruppen als Folge einer sekundären Oberflächenbehandlung erreichen.

In Kunststoffen liegt kein Kristallgitter wie in den Werkstoffen Metall und Keramik vor. Makromoleküle können sich aufgrund ihrer Größe nicht auf Gitterpunkten zueinander ordnen. Bei thermoplastischen Kunststoffen bilden die fadenförmig vorliegenden Makromoleküle im festen Zustand oft ein ungeordnetes Knäuel. Die schwachen zwischenmolekularen Bindungskräfte erlauben die Löslichkeit solcher Kunststoffe und ihr Erweichen unter

Wärmeeinwirkung, evtl. bis zum Schmelzen. Ihre Anwendung als Substrat für Beschichtungen bei erhöhten Temperaturen bleibt deshalb begrenzt. Ebenso schränkt ihre Angreifbarkeit durch Lösungsmittel und Quellbarkeit die Anwendung einiger Beschichtungsverfahren ein. Eine Reihe thermoplastischer Kunststoffe bildet kristalline Bereiche, die sich durch eine dichte parallele Anordnung von Abschnitten der Fadenmoleküle auszeichnen. Mögliche Formen dieser parallelen Anordnungen bestehen in der sog. Fransen-Micelle oder als Sphärolith (siehe Bild 2.10).



Fransen-Micelle



Sphärolith

**Bild 2.10:** Teilkristallinität in Thermoplasten, oben: Sphärolith im polarisierten Licht (lichtmikroskopische Aufnahme), unten: Modellstrukturen

Durch die erhöhte zwischenmolekulare Wechselwirkung im teilkristallinen Bereich bilden sich Gebiete, die sich in ihren Eigenschaften gegenüber den amorphen unterscheiden. Im Ergebnis davon entsteht eine heterogene Oberfläche.

In duroplastischen Kunststoffen (Duromere) liegt ein vollständig vernetztes Makromolekül vor. Den Zusammenhalt zwischen den Segmenten der Makromoleküle bewirken kovalente Bindungen. Dadurch ist ein Erweichen solcher Kunststoffe und ein Auflösen dieses Netzwerkes nur unter Zerstörung dieser Bindungen möglich. Die thermische Belastung bei einer Beschichtung kann im Allgemeinen also höher liegen als bei einem Thermoplast. Außerdem sind diese Kunststoffe unlöslich.

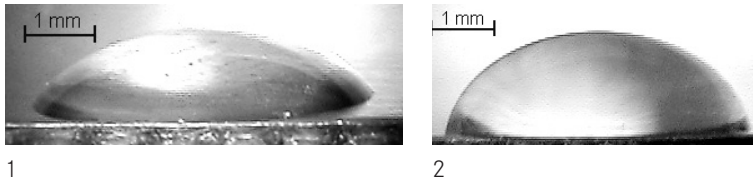
Reine Kunststoffe werden in der Praxis eher selten eingesetzt. Oft enthalten sie Füllstoffe und Faserverstärkungen oder bestehen aus einem Gemisch mehrerer Kunststoffe (Polyblend). Das hat entscheidenden Einfluss auf deren Beschichtbarkeit und die resultierenden Schichteigenschaften.

## ■ 2.4 Vorgänge an Grenzschichten

Für die Ausbildung der Schichten auf dem festen Substrat können die Schichtwerkstoffe im Ausgangszustand sowohl im festen als auch im flüssigen oder gasförmigen Zustand vorliegen. Bei Berücksichtigung dieser Betrachtungsweise führen die bindungsfähigen Oberflächen zu solchen Grenzflächeneffekten, wie:

- *Adhäsion* → Wechselwirkung fest – fest,
- *Benetzung* → Wechselwirkung fest – flüssig und
- *Adsorption* → Wechselwirkung fest – gasförmig, als spezieller Fall der Adsorption.

Ist der Schichtbildungsprozess mit der Ausbildung einer festen Schicht abgeschlossen, wirken zwischen Substrat und Schicht ausschließlich Adhäsionskräfte. Damit es zur gleichmäßigen Schichtbildung kommen kann, muss der Beschichtungsstoff auf der gesamten Substratoberfläche verfügbar sein. Bei der Kombination fest – flüssig kann die Flüssigkeit die Oberfläche in unterschiedlichem Ausmaß benetzen (siehe Bild 2.11).

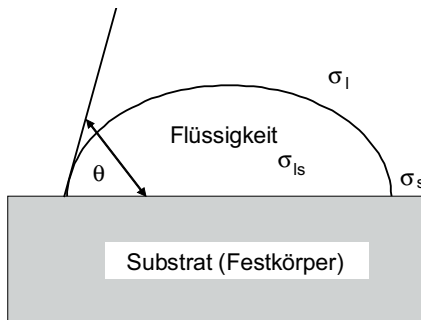


**Bild 2.11:** Benetzungsverhalten einer Flüssigkeit auf verschiedenen Substratoberflächen

1 gute Benetzung ( $H_2O$  auf entfetteter Metalloberfläche)

2 schlechte Benetzung ( $H_2O$  auf nichtentfetteter Metalloberfläche)

Das Ausmaß der Benetzung wird mit Angabe des Benetzungswinkels  $\theta$  den die Oberfläche des Flüssigkeitstropfens mit dem Substrat im Kontaktpunkt bildet, quantitativ beschrieben (siehe Bild 2.12).



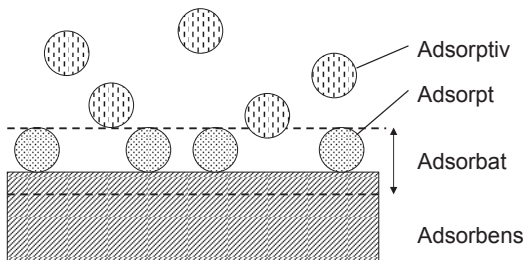
**Bild 2.12:** Charakterisierung der Benetzung  
 $\sigma_l$  Oberflächenenergie der Flüssigkeit,  
 $\sigma_s$  Oberflächenenergie des Substrates,  
 $\sigma_{ls}$  Energie der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Substrat,  $\theta$  Randwinkel

Für den Randwinkel  $\theta$  kann man drei allgemeine Fälle formulieren:

1.  $\theta$  gegen  $0^\circ$  bzw.  $180^\circ$  → vollständige Benetzung (Spreitung)
2.  $90^\circ > \theta > 0^\circ$  → gute Benetzung
3.  $\theta > 90^\circ$  → schlechte Benetzung

Welcher dieser drei Fälle für den Randwinkel  $\theta$  eintritt, ist davon abhängig, wie groß die Wechselwirkungskräfte  $\sigma_{ls}$  zwischen der Substratoberfläche und dem Flüssigkeitstropfen sind, im Vergleich zu den Wechselwirkungskräften in der Flüssigkeit  $\sigma_l$  und denen im Festkörper  $\sigma_s$ . Die spezifische Oberflächenenergie  $\sigma$  wird auch als Oberflächenspannung  $\gamma$  bezeichnet. Beide Ausdrücke sind bei Flüssigkeiten gleichberechtigt. Eine gute Benetzung entsteht also dann, wenn die nichtabgesättigten Bindungen an der Substratoberfläche in der Lage sind, den Flüssigkeitstropfen zu spreiten, entgegen den Anziehungskräften im Flüssigkeitsvolumen und umgekehrt.

Für die PVD- und CVD-Verfahren hat der Vorgang der Adsorption entscheidenden Einfluss. Adsorption bedeutet in diesem Falle den einseitigen Stoffübergang aus der Gasphase auf die Festkörperoberfläche. Bei Adsorptionsvorgängen heißt die stoffaufnehmende Phase Adsorbens, im technischen Bereich Adsorptionsmittel, die stoffabgebende Phase Adsorptiv. Der Anteil der stoffabgebenden Phase, welcher vom Adsorbens aufgenommen wird, ist das Adsorpt. Adsorpt und Adsorbens bilden das Adsorbat (siehe Bild 2.13).



**Bild 2.13:** Grundbegriffe des Vorganges der Adsorption

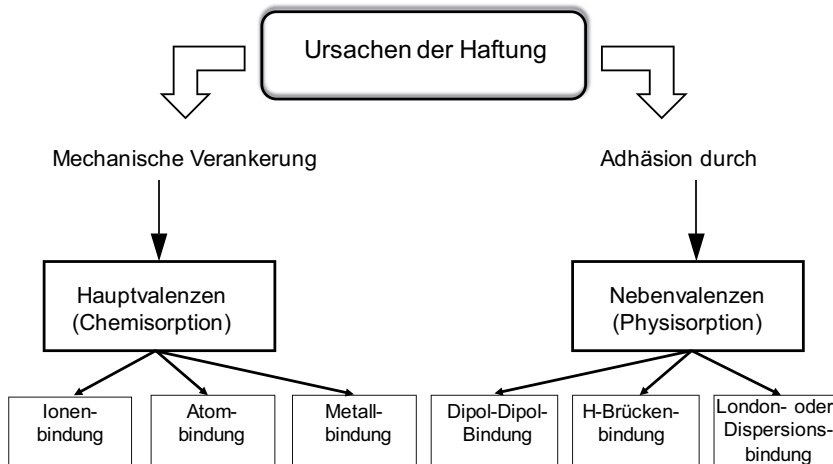
Erfolgt die Aufnahme des Adsorpts nur durch die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte, liegt die Wechselwirkungsenergie im Bereich von  $50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Man bezeichnet diese Art der Wechselwirkung als physikalische Adsorption oder **Physisorption**. Aufgrund der relativ geringen Bindungsenergie handelt es sich hierbei um einen reversiblen Vorgang. Der der Adsorption entgegengerichtete Vorgang ist die Ablösung des Adsorpts und wird als Desorption bezeichnet. In Abhängigkeit von der Temperatur und Konzentration bzw. Partialdruck stellt sich also ein Gleichgewicht von Adsorption und Desorption ein. Adsorpt und Adsorbens sind chemisch nicht verändert.

Unter chemischer Adsorption oder **Chemisorption** versteht man die Bindung vom Adsorpt an das Adsorbens durch Hauptvalenzen. Dementsprechend liegen die Werte der Wechselwirkungsenergie bei ca.  $500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  und damit ist eine Desorption ohne stoffliche Veränderung nicht möglich, der Vorgang ist irreversibel.

Für die Beurteilung einer Adsorption spielt neben der Lage des Adsorptionsgleichgewichtes die Geschwindigkeit der Adsorption (Kinetik) eine wesentliche Rolle. Der Adsorptivtransport setzt sich aus einer Reihe von Einzelschritten zusammen, deren erster in der Filmbildung

auf der Oberfläche des Adsorbens besteht. Den zweiten bildet die Diffusion in das Innere des Adsorbens, bevorzugt entlang der Korngrenzen oder evtl. vorhandener Hohlräume.

Alle beschriebenen Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht interessieren uns hauptsächlich in Bezug auf die Haftung. Deshalb sollen im Bild 2.14 alle wesentlichen Faktoren zusammengefasst werden, die einen Beitrag zur Haftung leisten.



**Bild 2.14:** Haftungsmechanismen

### Zusammenfassung

#### Substratoberfläche und Schichtabscheidung

- Die Auswahl der Verfahren zur Schichtabscheidung und die Schichteigenschaften sind abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Substratwerkstoffes und seiner oberflächennahen Bereiche.
- Die Beschichtung metallischer Substrate wird bestimmt durch
  - den Kristallcharakter und die Vielzahl von Gitterfehlern,
  - heterogene Gefüge (mehrere Phasen),
  - die Metallbindung und dem Vorliegen verschiebbarer Elektronen (Elektronengas) und
  - Eigenschaftsänderungen infolge mechanischer und thermischer Bearbeitung.
- Die Beschichtung nichtmetallisch anorganischer Substrate (z. B. Glas und Keramik) wird bestimmt durch
  - Ionen- bzw. polarisierte Atombindung und damit Isolierverhalten,
  - die Porigkeit keramischer Substrate mit der Möglichkeit zum Einschluss von Flüssigkeiten und Gasen und
  - dem Vorliegen einer permanenten und temporären Wasserhaut auf Gläsern.