

Untersuchungen zur Veredelung nichtmetallisch-anorganischer Oberflächen mittels CO₂-Lasertechnologie

**Dissertation
zur Erlangung des Grades
des Doktors der Ingenieurwissenschaften
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III
Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften
der Universität der Saarlandes**

von

Christoph Rivinius

Saarbrücken

2009

Abstract

The aim of this work was the improvement of non-metallic inorganic surfaces via CO₂-laser technology. Due to high absorption in the range of the emitted radiation, the surfaces could reach temperatures above their vaporization point. This allowed the structuring of borosilicate float glass and green bodies made of silica glass. The sintering of the structured green bodies led to transparent glass compounds with structure sizes below the ones of the float glass samples.

The reduction of the laser output power allowed the remelting of the surface of plasma sprayed ceramic samples. Therefore a possible modification and improvement of the hardness and the gas permeability was analyzed.

Further investigations showed the feasibility of fabricating transparent, scratch resistant coatings on float glass by laser treatment of alumina powder coatings, applied via dip-coating. Furthermore, the application of ceramic decors by means of laser sintering of applied decals was investigated.

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche zur Veredelung nichtmetallisch-anorganischer Oberflächen mittels CO₂-Lasertechnologie durchgeführt. Aufgrund der hohen Absorption im Bereich der emittierten Wellenlänge konnten die zu bearbeitenden Materialien auf Temperaturen oberhalb ihres Verdampfungspunktes erhitzt werden. Dadurch war es möglich geometrisch anspruchsvolle Strukturen in die Oberfläche von Flachglas und Kieselglasgrünkörper einzubringen. Durch ein Sintern der bearbeiteten Grünkörper konnten transparente Vollglaskörper ohne Restporosität hergestellt werden, welche die strukturierten Flachglasproben in ihrer Strukturgröße noch unterboten. Eine Reduzierung der Laserleistung ermöglicht hingegen ein oberflächennahes Aufschmelzen von plasmagespritzten Keramiksubstraten. Hier wurde untersucht, inwieweit die Laserbehandlung die Härte und Gasdurchlässigkeit der Plasmakeramik verbessern kann. Weiterführende Versuche haben gezeigt, dass die Lasertechnologie die Herstellung transparenter, kratzfester Schutzschichten aus mittels Dip-Coating aufgetragenen Al₂O₃-Pulverschichten auf Flachglas ermöglicht. Abschließend wurde die Verwendbarkeit des CO₂-Lasers zur Fixierung von Dekoren auf Gläsern oder Keramiken untersucht, die zuvor mittels Schiebebildchen aufgebracht wurden.

Danksagung

Meinen Dank möchte ich an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. Clasen für die Bereitstellung des interessanten Themas und die fachkundige Betreuung aussprechen. Besonders möchte ich mich für die Möglichkeit bedanken, an nationalen und internationalen Tagungen teilnehmen und die erzielten Ergebnisse einem fachkundigen Publikum vorstellen zu können.

Herrn Prof. Dr. Jürgen G. Heinrich danke ich für die Übernahme des Koreferates.

Den Mitarbeitern des Lehrstuhls für Pulvertechnologie von Glas und Keramik, insbesondere Herrn Dr.-Ing. Guido Falk, Herrn Dr. Rodrigo Mayén, Frau Dipl.-Ing. Michaela Müller und Herrn Dipl.-Ing. Alexander Nold möchte ich für die gute Zusammenarbeit und die interessanten Diskussionen während meiner Zeit am Lehrstuhl danken.

Natürlich möchte ich mich auch bei allen HiWis/Studienarbeitern/Diplomanden bedanken, die diese Arbeit mit ihren experimentellen Arbeiten unterstützt haben. Dies sind unter anderem Herr Dipl.-Ing. Martin Casper, Frau Cand.-Ing. Daniela Petri, Herr Dipl.-Ing. Christian Weber und Frau Cand.-Ing. Myriam Wendel.

Herrn Dr.-Ing. Dirk Jung und Herrn Dr.-Ing. Johannes Zeiner danke ich für die Durchsicht der Arbeit und die vielen konstruktiven Diskussionen und Anregungen.

Weiterer Dank geht an Herrn Dr.-Ing. Tiberius Vilics und die Firma LWK-PlasmaCeramic GmbH für die gute Zusammenarbeit im Rahmen der Untersuchungen zur Laserkonsolidierung.

Für seine Kompetenz im Bezug auf neue und alte Rechtschreibung und die zahllosen Korrekturen möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Harald Fücksle bedanken.

Und nicht zuletzt danke ich meiner Familie, meinen Freunden und insbesondere meiner Freundin Myriam für ihre Unterstützung während des Studiums und der Promotion.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Stand der Technik	3
2.1	Grundlagen der Lasertechnologie	3
2.1.1	Funktionsprinzip	3
2.1.2	Charakteristika eines Laserstrahls	6
2.1.3	Der CO ₂ -Laser	8
2.2	Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie	10
2.2.1	Metalle und Leiter	10
2.2.2	Isolatoren und Halbleiter	11
2.2.3	Gläser im Speziellen	11
2.3	Der Laser als Wärmequelle	12
2.3.1	Laserablation	12
2.3.2	Laserkonsolidierung	14
2.3.3	Lasersintern	21
2.4	Grundlagen der Kolloidik	28
2.4.1	Kolloidale Partikel in wässrigen Suspensionen	28
2.4.2	SiO ₂ -Partikel in wässrigen Suspensionen	29
2.4.3	Al ₂ O ₃ -Partikel in wässrigen Suspensionen	30
2.4.4	Elektrophoretische Abscheidung (EPD)	31
2.5	Dip-Coating	32
2.6	Thermisches Spritzen	34
2.7	Keramische Dekore	38
3	Experimentelle Durchführung	39
3.1	Ausgangsmaterialien	39
3.1.1	Pulver	39
3.1.2	Glassubstrate	40
3.1.3	Plasmagespritzte Substrate	40
3.2	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	40

3.3	Herstellung der Suspensionen	41
3.3.1	SiO ₂ -Suspensionen	41
3.3.2	Al ₂ O ₃ -Suspensionen	42
3.3.3	Farbsuspensionen	42
3.4	Charakterisierung der Suspensionen	42
3.5	Aufbringen der Grünsichten und -dekore	43
3.5.1	Dip-Coating	43
3.5.2	Schiebebilder	45
3.6	Charakterisierung der Grünsichten und -dekore	45
3.7	Herstellung der Grünkörper	46
3.8	Sintern der Grünkörper	47
3.9	Laserbearbeitung	47
3.10	Charakterisierung der laserbehandelten Oberflächen	53
3.11	Konventionelles Sintern	54
4	Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	56
4.1	Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	56
4.1.1	Pulver	56
4.1.2	Plasmagespritzte Substrate	57
4.1.3	Diskussion	61
4.2	Laserablation	62
4.2.1	Charakterisierung der Grünkörper	62
4.2.2	Laserablation an Grünkörpern	65
4.2.3	Laserablation an Flachglas	71
4.2.4	Diskussion	78
4.3	Laserkonsolidierung	82
4.3.1	Charakterisierung der laserkonsolidierten Schichten	82
4.3.2	Gaspermeabilitätsmessungen	92
4.3.3	Charakterisierung der konventionell gesinterten Proben	93
4.3.4	Härtemessung	95
4.3.5	Diskussion	95
4.4	Lasersintern	101
4.4.1	Modellsystem SiO ₂	101
4.4.1.1	Charakterisierung der SiO ₂ -Suspensionen	101
4.4.1.2	Charakterisierung der SiO ₂ -Grünsichten	103
4.4.1.3	Charakterisierung der laserbehandelten Schichten	104
4.4.1.4	Diskussion	106

4.4.2	Herstellung kratzfester Schichten aus Al_2O_3	107
4.4.2.1	Charakterisierung der Al_2O_3 -Suspensionen	107
4.4.2.2	Charakterisierung der Al_2O_3 -Grünschichten	110
4.4.2.3	Charakterisierung der laserbehandelten Schichten . . .	118
4.4.2.4	Diskussion	130
4.5	Applikation keramischer Dekore mittels Lasertechnologie	135
4.5.1	Aufsintern von Abziehbildern	135
4.5.2	Aufsintern von Farbpulvern	137
4.5.3	Kombination von Laserablation und Lasersintern	140
4.5.4	Diskussion	142
5	Zusammenfassung	145
6	Literaturverzeichnis	149

1 Einleitung

Mit Hilfe der Lasertechnologie ist es möglich, Wärmeenergie gezielt in die Oberfläche von Werkstoffen einzubringen. Aufgrund der guten Absorption von Infrarotstrahlung durch nichtmetallisch-anorganische Materialien eignet sich besonders der CO₂-Laser für deren Bearbeitung. In diesem Kontext erscheint der Laser unter Berücksichtigung der hohen Fertigungsgeschwindigkeiten, die mit seiner Hilfe erreicht werden können, als ideales Werkzeug für die Bearbeitung von Gläsern und Keramiken. Je nach Wahl der Ausgangsleistung und des Durchmessers des Laserstrahls bietet sich die Möglichkeit die Werkstoffoberseite nur leicht zu erwärmen, bis zum Schmelzpunkt des Materials zu erhitzen oder gar Material durch Verdampfung zu entfernen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher verschiedene Möglichkeiten der Laserbearbeitung näher untersucht.

In der subtraktiven Formgebung ermöglicht der Laser einen vollständig berührungslosen Materialabtrag. Inwieweit die Leistungsdichte des Laserstrahls und die Geschwindigkeit, mit welcher der Strahl über die Oberfläche des zu bearbeitenden Werkstücks geführt wird, die Einbringung von Strukturen beeinflusst, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht. Die Untersuchungen sollten sich aber nicht nur auf die Bearbeitung von Flachglas beschränken, sondern auch die Möglichkeit der Strukturierung von Grünkörpern aus Kieselglas mit einbeziehen.

Bei einer verringerten Leistungsdichte kommt es nicht mehr zu einer Materialverdampfung, sondern lediglich zu einem Aufschmelzen der Materialoberfläche unter Lasereinwirkung. Dieser Umstand sollte ausgenutzt werden, um plasmagespritzte Keramiken oberflächennah zu verdichten. Dadurch wurde sowohl eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften als auch eine Verbesserung der Gasdichtigkeit erwartet. Die Untersuchungen hierzu wurden mit Unterstützung der LWK-PlasmaCeramic GmbH durchgeführt.

Ein weiteres interessantes Einsatzgebiet der Lasertechnologie ist die Herstellung von Schichtsystemen. Unter Ausnutzung der selektiven Wärmeeinbringung können zum Beispiel hochschmelzende Werkstoffe mit niedriger schmelzenden Substratmaterialien verbunden werden. Daher wurden im Rahmen dieser Arbeit außerdem neue Möglich-

keiten zur Herstellung transparenter, kratzfester Beschichtungen für Glas untersucht. Solche Schichten erweitern den Anwendungsbereich von Glas erheblich. Bislang werden sie weitgehend über den Sol-Gel-Prozess hergestellt. Hierbei ist die Dicke der Schichten, die in einem Prozessschritt hergestellt werden können, auf ca. 500 nm limitiert. Abgesehen davon erfordert der Sol-Gel-Prozess den Einsatz von organischen Lösungsmitteln, was sowohl aus gesundheitlichen, als auch aus ökologischen Gründen vermieden werden soll. Ein weiterer kritischer Aspekt ist die komplexe Prozessführung, die notwendig ist, um Rissbildungen in den Schichten zu verhindern. Ferner führt die abschließende Wärmebehandlung bei Temperaturen unterhalb von 500 °C dazu, dass Reste der organischen Bestandteile in den Schichten verbleiben und einen Einsatz bei höheren Temperaturen unmöglich machen.

Ein Ziel dieser Arbeit war es daher, mit Hilfe des Lasersinterns keramische Pulverschichten, die mittels Dip-Coating aus wässrigen Suspensionen auf Floatglas aufgebracht werden, zu verdichten. Dazu mussten zunächst die entsprechenden Suspensionen für den Dip-Coating-Prozess optimiert und anschließend die optimalen Parameter für den Lasersinterprozess bestimmt werden.

Abschließend wurde die Verwendbarkeit des CO₂-Lasers zur Aufbringung von Dekoren auf Gläser oder Keramiken untersucht werden. Derzeit werden solche Dekore weitestgehend mit Hilfe von Abziehbildern hergestellt. Diese im Sieb- oder Tintenstrahldruck hergestellten Abziehbilder werden auf die zu dekorierenden Oberflächen übertragen und in gasgefeuerten Öfen bei Temperaturen von typischerweise 800 bis 1200 °C mit dem Trägermaterial verbunden. Gerade in einer Zeit, in der die effiziente Nutzung von Energie immer wichtiger wird, stellt die Lasertechnologie eine günstige Alternative zum Ofenbrand dar. Mit ihrer Hilfe sollte es möglich sein, Dekore durch gezielte Lasebestrahlung aufzubringen, was ein vollständiges Erhitzen der zu dekorierenden Teile überflüssig machen würde. Daher wurden auch die Möglichkeiten zur energieeffizienten Aufbringung von Dekoren mit Hilfe eines CO₂-Lasers im Rahmen dieser Arbeit untersucht.

2 Stand der Technik

Im folgenden Kapitel werden sowohl das Funktionsprinzip des Lasers als auch die Grundlagen der Laseroptik erklärt. Außerdem wird die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie erläutert. Darüber hinaus werden die derzeit verfügbaren Lasertypen vorgestellt und deren industrielle Einsatzmöglichkeiten erörtert, im speziellen der Aufbau und das Wirkprinzip des CO₂-Lasers.

Des Weiteren wird der aktuelle Stand der Technik für die Anwendungsfelder der Laserablation, der Laserkonsolidierung und des Lasersinterns aufgeführt.

Außerdem soll ein kurzer Einblick in die Grundlagen der Kolloidik gegeben werden. Abschließend werden die Funktionsprinzipien des Dip-Coating, des thermischen Spritzens sowie die Möglichkeiten zur Aufbringung keramischer Dekore erklärt.

2.1 Grundlagen der Lasertechnologie

2.1.1 Funktionsprinzip

Die Bezeichnung LASER ist die Abkürzung für „**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation“. Das der Lasertechnologie zu Grunde liegende Prinzip der stimulierten Emission wurde 1917 erstmals von Albert Einstein beschrieben und soll im Folgenden zumindest in der vereinfachten Form nach [1] dargestellt werden.

Die theoretische Grundlage zur stimulierten Emission bilden quantenmechanische Systeme (wie z.B. Atome, Ionen oder Moleküle), welche sich im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Temperatur T befinden. Der Einfachheit halber sollen im Folgenden nur so genannte Zweiniveau-Systeme betrachtet werden, welche nur zwei Energieniveaus besitzen. Der Zustand des niedrigeren Energieniveaus E_1 wird als Grundzustand bezeichnet, der Zustand des oberen Energieniveaus $E_2 > E_1$ wird als angeregter Zustand bezeichnet.

Befindet sich ein Teil der Atome, Ionen oder Moleküle im angeregten Zustand mit der Energie E_2 , so kehren diese unabhängig vom vorhandenen Strahlungsfeld nach einer Verweildauer τ in den Grundzustand zurück. Gemäß der Planck'schen Beziehung

$$E_2 - E_1 = h \cdot \nu \quad (2.1)$$

wird ein Photon mit der Frequenz ν spontan emittiert (Abbildung 2.1).

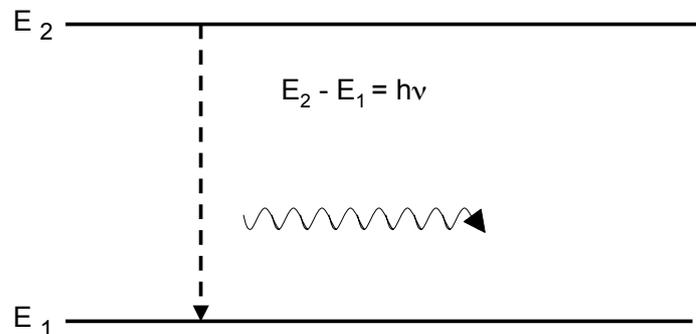


Abbildung 2.1: Spontane Emission

Ein Atom, Ion oder Molekül, welches sich im Grundzustand E_1 befindet, kann unter Einwirkung eines Strahlungsfeldes durch Absorption eines Photons der Energie $h \cdot \nu = E_2 - E_1$ in den angeregten Zustand überführt werden. Dieser Prozess wird als induzierte Absorption bezeichnet (Abbildung 2.2).

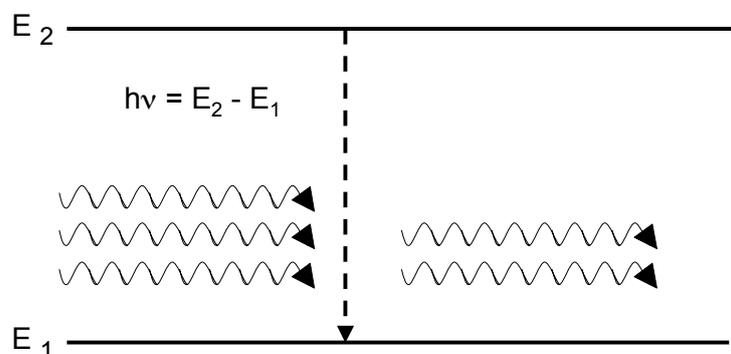


Abbildung 2.2: Induzierte Absorption

Befindet sich ein Atom, Ion oder Molekül im angeregten Energiezustand E_2 und erfährt die Einwirkung eines Strahlungsfeldes, so steht außer der spontanen Emission eine weitere Möglichkeit der Zustandsänderung zur Verfügung, die stimulierte Emission. Hierbei ändert das Atom, Ion oder Molekül unter Abgabe eines Photons $h \cdot \nu = E_2 - E_1$ seinen Zustand von E_2 zu E_1 (Abbildung 2.3).

Gelingt es mehrere Atome in einen angeregten Zustand zu überführen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein Photon emittiert wird, größer als die Wahrscheinlichkeit,

dass ein Photon absorbiert wird. Dadurch übersteigt die induzierte Emission die spontane Emission. Den Vorgang, Atome in den angeregten Zustand zu bringen, nennt man Pumpen, die erforderliche Energie nennt man Pumpenergie. Das Pumpen kann durch Stoßanregung der Atome, Ionen oder Moleküle in Gasen oder Plasmen geschehen, durch Anregung mittels externer elektromagnetische Strahlung (optisches Pumpen), durch Stromdurchgang oder durch chemische Reaktionen.

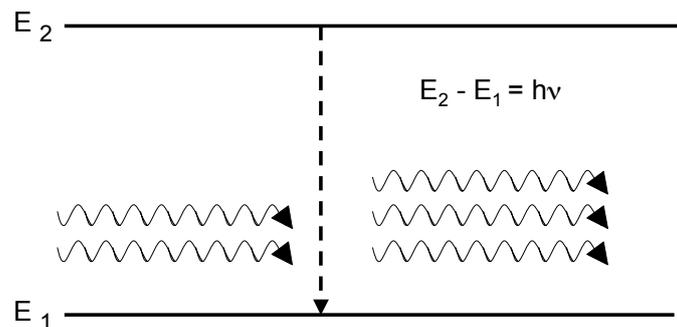


Abbildung 2.3: Stimulierte Emission

Die technische Umsetzung dieses Pumpprinzips erfolgt mit Hilfe eines Resonators. Dieser besteht aus zwei Spiegeln, zwischen denen das Licht in einem laseraktiven Medium hin- und herläuft und dabei verstärkt wird, während von außen die notwendige Pumpenergie zugeführt wird. Mindestens einer der Spiegel ist teildurchlässig, so dass der Laserstrahl ausgekoppelt werden kann (Abbildung 2.4).

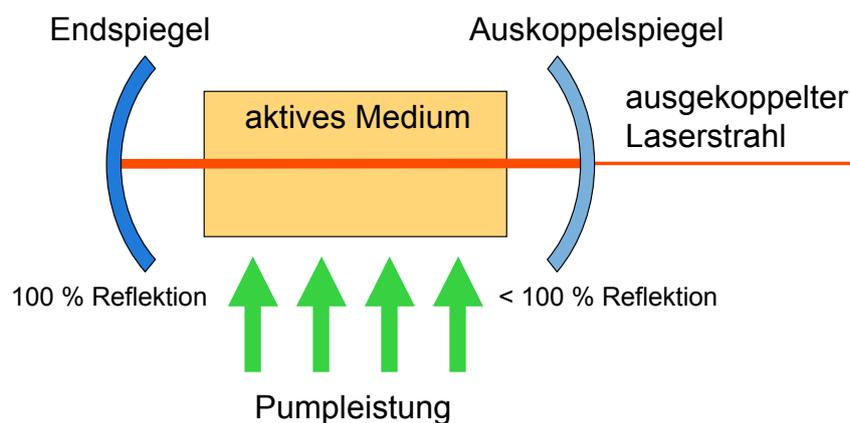


Abbildung 2.4: Schematischer Aufbau eines Resonators

Um möglichst hohe Ausgangsleistungen zu erzielen, werden Laser nicht nur kontinuierlich (englisch: continuous wave (cw)), sondern auch gepulst betrieben. Im gepulsten Betrieb wird die erzeugte Laserstrahlung nur in zeitlich begrenzten Pulsen emittiert.

Der Mittelwert der Ausgangsleistung bleibt dadurch zwar konstant, die Energie der einzelnen Pulse liegt aber weit darüber. Durch eine Reduzierung der Pulsdauer lässt sich die maximale Pulsleistung steigern. Je nach zeitlicher Länge der Pulse spricht man von Kurz- oder Ultrakurzpulsen. Pulszeiten in der Größenordnung von Nanosekunden werden derzeit in kommerziell erhältlichen Lasern eingesetzt. Pulszeiten im Bereich von Piko- oder Femtosekunden können mit Hochleistungslasern erreicht werden. Die Realisierung der Pulsung geschah anfangs noch über mechanische Schalter, heute wird sie entweder mit elektrooptischen oder magnetooptischen Schaltern unter der Ausnutzung nichtlinearer optischer Effekte realisiert [1].

2.1.2 Charakteristika eines Laserstrahls

Laserstrahlung zeichnet sich im Vergleich zu elektromagnetischer Strahlung thermischer Quellen durch ihre hohe räumliche Kohärenz aus. Diese erlaubt es, die Laserstrahlung auf sehr kleine Radien zu fokussieren, die lediglich durch Beugungseffekte begrenzt werden [1]. Der bei der Wellenlänge λ minimal mögliche Radius r_{min} ergibt nach [2] sich zu

$$r_{min} = \frac{1}{4 \cdot \pi} \cdot \frac{\lambda \cdot f}{R_L} \quad (2.2)$$

wenn R_L den Radius des Laserstrahls vor der Fokussierung und f die Brennweite der Optik darstellt.

Laserlicht kann als eine monochromatische, linear polarisierte, plane Welle, die sich in Richtung der so genannten optischen Achse ausbreitet, mathematisch beschrieben werden. Ein homogenes, nicht absorbierendes Ausbreitungsmedium vorausgesetzt, ergibt sich das elektrische Feld dieser Welle zu

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(2\pi z/\lambda - \omega t)} \quad (2.3)$$

mit z als Koordinate in Ausbreitungsrichtung, der Kreisfrequenz ω und der Wellenlänge λ [3]. Die letzten beiden Größen sind durch die Phasengeschwindigkeit c/n_1 miteinander verknüpft:

$$\lambda = \frac{2\pi}{\omega} \cdot \frac{c}{n_1} \quad (2.4)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit darstellt und n_1 den Brechungsindex des Ausbreitungsmediums.

Der Energiefluss der Welle bezogen auf die Einheitsfläche definiert die Leistungsdichte oder auch Intensität

$$I = n_1 \epsilon_0 c \vec{E}_0^2. \quad (2.5)$$

Ausgehend von einer homogenen Intensitätsverteilung im Resonator, wird diese bei der Ausbreitung des Strahls von einem Resonatorspiegel zum anderen durch Beugungseffekte verändert. Nach vielen Umläufen stellt sich eine Intensitätsverteilung im Strahl ein, die sich von Umlauf zu Umlauf reproduziert. Die sich ausbildenden Intensitätsverteilungen entsprechen den Eigenlösungen des optischen Resonators und werden als transversal elektromagnetische Moden oder TEM-Moden bezeichnet. Welcher der Moden sich ausbildet, ist direkt abhängig von den Resonatorspiegeldurchmessern, deren Abstand und der Wellenlänge des Laserlichts [1, 4, 5].

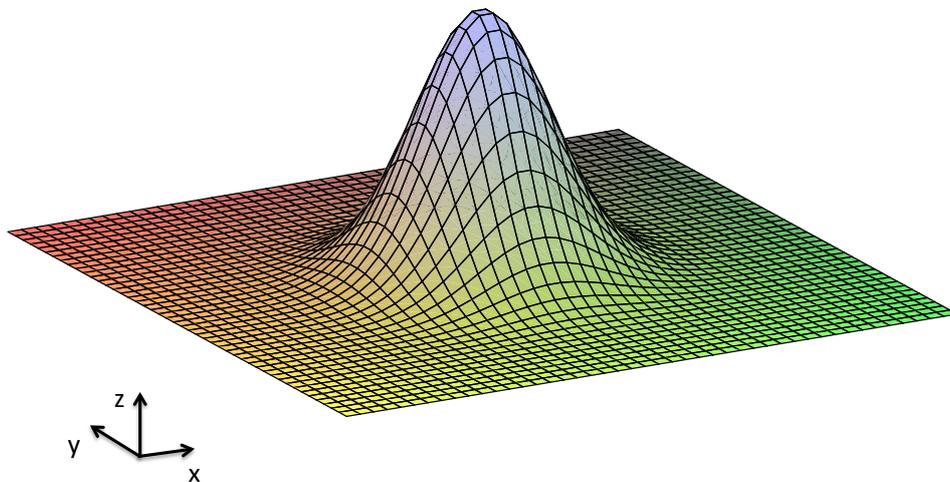


Abbildung 2.5: Intensitätsverteilung über den Strahlquerschnitt im Grundmode TEM_{00}

Der wohl am häufigsten verwendete Mode ist der Grundmode TEM_{00} . Er zeichnet sich durch eine gaußförmige Verteilung der Intensität über den Strahlquerschnitt aus (Gaußscher Strahl), die in Abbildung 2.5 dargestellt ist und sich mathematisch wie folgt beschreiben lässt [6]:

$$I(r) = I_0 \exp\left(-\frac{r^2}{R_L^2}\right) \quad (2.6)$$

mit R_L als Strahlradius und I_0 als Intensität entlang der z-Achse ($r=0$). Da die so beschriebene Verteilungsfunktion keinen Nulldurchgang in x- und y-Richtung besitzt, wird der Strahldurchmesser R_L allgemein als der Abstand von der z-Achse definiert, bei dem das Intensitätsmaximum I_0 auf einen Wert von I_0/e^2 abgefallen ist [3, 5, 6].

Die Gesamtleistung des Laserstrahls ergibt sich unter diesen Annahmen zu

$$P = 2\pi \int_0^\infty r I(r) dr = \pi R_L^2 I_0. \quad (2.7)$$

Um in der praktischen Anwendung des Lasers als Wärmequelle eine Vergleichbarkeit der verwendeten Laserparameter gewährleisten zu können, bezieht man sich im Allgemeinen aber auf die Leistungsdichte, da sie die Gesamtleistung P des Laserstrahls und den verwendeten Strahldurchmesser ϕ zu einem Parameter zusammenfasst. Geht man nun in erster Näherung davon aus, dass die Laserenergie homogen über den Strahldurchmesser verteilt ist, dann ergibt sich die Leistungsdichte ρ zu

$$\rho = \frac{P}{A} = \frac{P}{\pi R_L^2} = \frac{4P}{\pi \phi^2} \quad (2.8)$$

wobei A die Querschnittsfläche des Laserstrahls ist. Die exakte Bestimmung des Strahlprofils und damit auch des Strahldurchmessers gestaltet sich in der Praxis als nicht trivial. Der Messaufwand und/oder die Kosten für die entsprechenden Diagnosegeräte sind entsprechend hoch. In [4, 6, 7] sind einige solcher Verfahren detailliert beschrieben, weshalb im Folgenden nicht näher darauf eingegangen werden soll.

2.1.3 Der CO₂-Laser

Neben den Neodym-YAG-Lasern zählt dieser Lasertyp zu den am häufigsten eingesetzten Lasern, da er einen vergleichsweise hohen Wirkungsgrad besitzt und zudem einer der leistungsstärksten Lasertypen überhaupt ist. Er gehört zur Gruppe der Molekülgaslaser. Als laseraktives Medium kommt hier ein Gasgemisch, bestehend aus CO₂, N₂ und He zum Einsatz. Oftmals werden noch kleine Mengen H₂ und O₂ hinzugegeben. Durch diese Zugabe werden während der Entladung entstehende Dissoziationsprodukte reduziert [1].

Die Anregung des laseraktiven Mediums, also der CO₂-Moleküle, erfolgt bei diesem Lasertyp hauptsächlich indirekt, über die Anregung der N₂-Moleküle (so genannte Stöße zweiter Art). Für das durch Zusammenstöße angeregte CO₂-Molekül sind drei Schwingungszustände, denkbar: Die symmetrische Streckschwingung, die Knickschwingung sowie die asymmetrische Streckschwingung, wie sie Abbildung 2.6 schematisch zeigt.

Dabei stellt der oberste Fall das Molekül in Ruhe dar, gefolgt von den oben genannten Schwingungsarten.

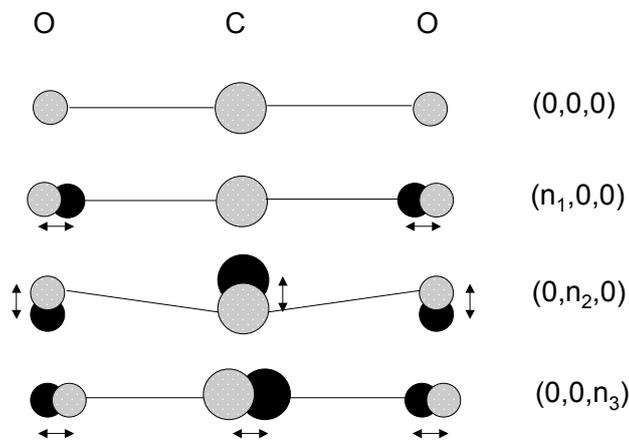


Abbildung 2.6: Schwingungen des CO₂-Moleküls (nach [1])

In erster Näherung sind diese Normalschwingungen voneinander unabhängig. Daher kann der Schwingungszustand des CO₂-Moleküls durch ein Zahlentripel (n_1, n_2, n_3) definiert werden, wobei n_i ($i = 1, 2, 3$) der Anzahl der Quanten der entsprechenden Schwingungsfrequenz entspricht.

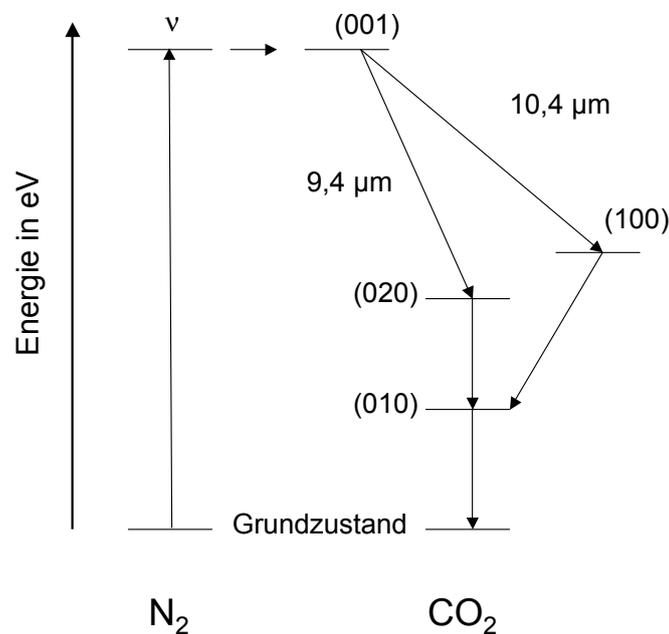


Abbildung 2.7: Vibrationsniveaus des CO₂- und des N₂-Moleküls mit Laserübergängen (vereinfacht, nach [1])

In Abbildung 2.7 sind die Vibrationsniveaus des CO₂- und des N₂-Moleküls als Energieschema dargestellt. Im linken Teil sind die Energiezustände für das N₂-Molekül, im

rechten für das CO₂-Molekül zu erkennen. Das N₂-Molekül kann durch einen direkten Elektronenstoß in den angeregten Zustand überführt werden. Dieser besitzt nur eine minimale Energiedifferenz zum angeregten Zustand (001) des CO₂-Moleküls. Durch einen Stoß zweiter Art wird dann die Energie auf das CO₂-Molekül transferiert.

Für den Zustand (001) gibt es nun zwei mögliche Laserübergänge, einen zum (100)-Zustand mit der Emission eines Lichtquantens mit der Wellenlänge 10,4 μm und einen zum (020)-Zustand mit 9,4 μm als Emission. Diese nun erreichbaren Energieniveaus müssen vor einer erneuten Anhebung in den angeregten Zustand entleert werden. Aus diesem Grund ist dem Gasgemisch Helium zugegeben worden. Mit dessen Hilfe können die Zwischenniveaus (100) und (020) vollständig entleert werden, ohne dass das obere (001)-Niveau wesentlich beeinflusst wird.

Aufgrund einer Aufspaltung der beteiligten Vibrationsniveaus in Rotationszustände erhält man nicht nur die beiden Wellenlängen als Emission, sondern ein ganzes Emissionsspektrum. Da oft nur ein sehr schmales Emissionsspektrum erwünscht ist, so wie bei dem in der vorliegenden Arbeit benutzten Lasersystem, haben praktisch alle CO₂-Laser noch ein wellenlängenselektives Element im Resonator integriert. Dies wird am einfachsten in Form eines Beugungsgitters realisiert.

2.2 Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie

Im Folgenden sollen die Wechselwirkungen, im speziellen die Absorptionsmechanismen, zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie näher erläutert werden. Dabei unterscheiden sich die Absorptionsmechanismen von metallischen Werkstoffen und Nichtmetallen aufgrund der unterschiedlichen atomaren Bindungszustände.

2.2.1 Metalle und Leiter

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung wird bei Festkörpern fast ausschließlich durch die Wechselwirkungen der Strahlungsquanten mit den äußeren Elektronen der Atome bestimmt. Bei Metallen sind diese quasi frei beweglich und können daher mit dem Modell des "freien Elektronengases" beschrieben werden.

Ein wichtiger Parameter, um die Wechselwirkungen der elektromagnetischen Strahlung mit metallischen Werkstoffen zu beschreiben, ist die Plasmafrequenz ω_p [3]:

$$\omega_p = \frac{e}{2\pi} \sqrt{\frac{n_e}{m^* \epsilon_0}} \quad (2.9)$$

wobei e die elektrische Ladung und m^* die effektive Masse der Elektronen sind. Die Elektronenanzahldichte wird mit n_e beschrieben, ϵ_0 ist die Dielektrizitätskonstante im Vakuum.

Elektromagnetische Strahlung, deren Frequenz unterhalb der Plasmafrequenz liegt, wird aufgrund der kollektiven Plasmaeigenschaften des freien Elektronengases stark reflektiert. Dies bewirkt eine Art Skin-Effekt, der die Eindringtiefe der Lichtwelle drastisch reduziert [8, 9]. Diese beträgt bei den meisten Metallen daher nur 10 bis 100 nm, entspricht also lediglich dem Bruchteil einer Wellenlänge [2]. Erst bei einer Überschreitung der Plasmafrequenz steigt der Absorptionskoeffizient der Materialien stark an.

Da die Frequenz des CO₂-Lasers aber weit unterhalb der Plasmakante liegt, müssen bei der Laserbearbeitung metallischer Werkstoffe unter Verwendung dieses Lasertyps entweder reflektionsmindernde Maßnahmen getroffen werden [2, 9] oder Laser mit entsprechend starken Ausgangsleistungen eingesetzt werden [8].

2.2.2 Isolatoren und Halbleiter

Halbleiter und Isolatoren haben im Gegensatz zu metallischen Werkstoffen nur eine sehr geringe Anzahl an freien Elektronen im Leitungsband. Hier werden die im Valenzband gebundenen Elektronen durch die einfallende elektromagnetische Strahlung zum Schwingen angeregt, wodurch sich eine Änderung der Ausbreitungsrichtung der Wellen ergibt, also eine Brechung [2]. Die eigentlichen Absorptionsmechanismen beruhen auf quantenmechanischen Effekten, auf die an dieser Stelle aber nicht näher eingegangen werden soll [3].

2.2.3 Gläser im Speziellen

Bei reinem Kieselglas sind zur Anregung der Valenzelektronen sehr hohe Photonenenergien notwendig. Daher findet im Bereich von Wellenlängen zwischen 200 nm und 2000 nm praktisch keine Absorption statt. Diese erfolgt nur im kurzwelligen Ultraviolett und im fernen Infrarot.

Für die Bearbeitung von Gläsern mit einem CO₂-Laser, dessen emittierte Wellenlänge bei 10,6 μm liegt, interessiert nur der Infrarotbereich. Hier erfolgt die Absorption hauptsächlich durch die Anregung der drei Fundamentalschwingungen der Si-O-Si-Gruppen und ihrer Oberschwingungen. Diese liegen bei ungefähr 9 μm (1098 cm^{-1}), 12 μm (804 cm^{-1}) und 20 μm (486 cm^{-1}) [9].

Durch den Einbau von Netzwerkwandlern im Kalknatronglas oder im Borosilikatglas kommt es zu einer Verbreiterung dieser Absorptionsbanden, was die Absorption in diesem Wellenlängenbereich noch weiter erhöht.

2.3 Der Laser als Wärmequelle

Aufgrund der oben beschriebenen Absorptionsmechanismen ist es möglich, mit einem Laser gezielt Energie in die Oberfläche eines Werkstücks einzubringen, die dann in Wärme umgewandelt wird. Je nach Laserleistung und Bestrahlungsdauer wird das Material oberflächennah erhitzt, aufgeschmolzen oder sogar verdampft.

Schon kurz nach der Realisierung des ersten Gold-Rubin-Lasers im Jahre 1960 durch T. H. Maiman wurden erste Überlegungen angestellt, den Laser nicht nur als Quelle für monochromatische, parallele und hochkohärente Strahlung anzusehen, sondern ihn auch zur präzisen Einbringung von Wärme zu nutzen. So untersuchte Y. Arata bereits 1969 die Eigenschaften des CO₂-Lasers als Wärmequelle [10].

Mittlerweile hat sich die Lasertechnologie in der industriellen Fertigung etabliert. Das galt zunächst hauptsächlich in der Metallverarbeitung. Aber auch im Bereich der Bearbeitung von anorganisch nichtmetallischen Materialien wird der Laser immer häufiger eingesetzt. Die wichtigsten Prozesse diesbezüglich sind das Trennen (Laserschneiden) oder das Fügen zweier Werkstücke (Laserschweißen). Der Laser eignet sich aber auch hervorragend zur Einbringung von Strukturen in die Werkstückoberfläche durch Materialabtrag über Verdampfungsprozesse (Laserablation), zum Umschmelzen oder Verdichten von vorverdichtetem Material (Laserkonsolidierung) und zur Verdichtung von Pulverschichten oder -körpern (Lasersintern). Die zuletzt genannten drei Verfahren sollen im Folgenden näher erörtert werden.

2.3.1 Laserablation

Wenn die Intensität des Laserstrahls aufgrund einer starken Fokussierung oder einer entsprechenden Laserausgangsleistung sehr hoch ist, kann eine signifikante Menge an Material an der Werkstückoberfläche verdampft (abladiert) werden. Dieser Vorgang ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt.

Die durch die Materialverdampfung entstehende Plasmawolke führt dazu, dass der einfallende Laserstrahl gestreut und zumindest teilweise absorbiert wird.

Der durch die Expansion des verdampften Materials entstehende Rückstoßdruck kann dazu führen, dass schmelzflüssiges Material in seitliche Richtung ausgeworfen wird. Die Form der nach dem Ablationsprozess zurückbleibenden Kavitäten ist von mehreren Faktoren abhängig. Neben der Fokussierung und der Führung des Laserstrahls über das Material haben auch die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit des Materials

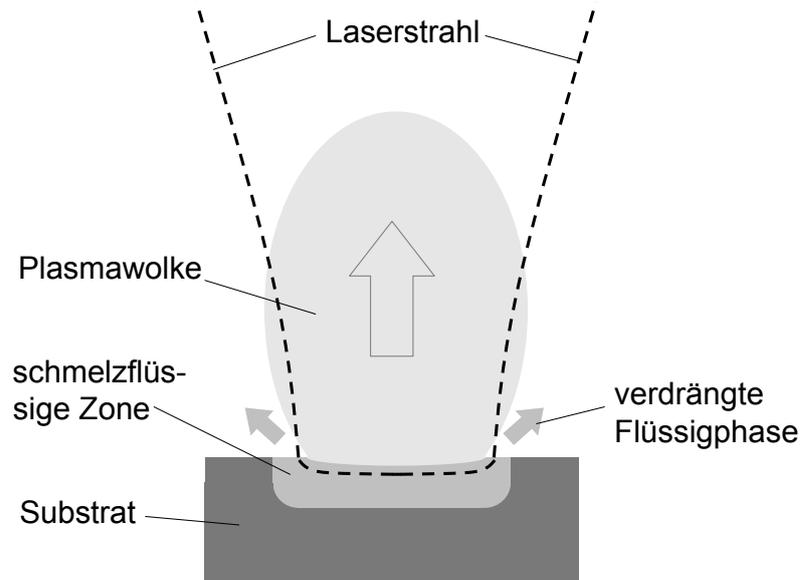


Abbildung 2.8: Entstehung einer Plasmawolke bei der Laserablation (schematisch nach [11])

und die umgebende Atmosphäre einen Einfluss. In Abbildung 2.9 sind einige mögliche Querschnitte schematisch dargestellt, die sich ergeben, wenn der Laserstrahl während des Ablationsprozesses senkrecht zur Bildebene bewegt wird [11].

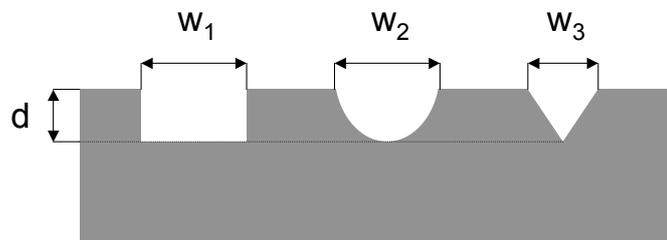


Abbildung 2.9: Mögliche Querschnitte von Laserkavitäten nach dem Ablationsprozess (schematisch nach [11])

Mit Hilfe von hochenergetischen, gepulsten Lasern mit Pulsdauern im Nano- oder Femtosekundenbereich können durch Laserablation Mikrostrukturen in Kieselglas eingebracht werden [12–17]. Aber auch ein Einsatz von konventionellen, im Nanosekundenbereich gepulsten Lasern erlaubt die Laserstrukturierung von Kieselglas [18–22]. Des Weiteren können auch UV-Laser zur hochpräzisen Beschriftung von Glassubstraten verwendet werden [23, 24].

Wenngleich sich mit diesen Methoden hochqualitative Ergebnisse bei der Strukturierung von Gläsern erzielen lassen, die Anschaffung von UV-Lasersystemen oder von Lasersystemen mit Pulsen im Nano- bis hin zum Femtosekundenbereich ist, wenn solche Systeme überhaupt kommerziell erhältlich sind, äußerst kostenintensiv.

Für die industrielle Fertigung wesentlich interessanter sind die inzwischen relativ kostengünstig erhältlichen CO₂-Laser. Da die Laserstrukturierung mit CO₂-Lasersystemen aber hauptsächlich auf photothermischen Prozessen beruht, ergibt sich bei der Bearbeitung von Gläsern mit hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten häufig eine Beeinträchtigung der Oberflächenqualität durch Rissbildung [25, 26].

Bei Gläsern mit reduziertem Wärmeausdehnungskoeffizienten wie Borosilikat- oder Kieselglas lässt sich bei Einhaltung bestimmter Verfahrensparameter hingegen eine rissfreie Einbringung von Strukturen in die Glasoberfläche umsetzen [25, 27].

Ebenfalls sehr gute Ergebnisse liefert die Texturierung von Glasoberflächen mit Hilfe von CO₂-Lasern. Durch das Einbringen diskreter Laserpulse lassen sich regelmäßige Strukturen in der Größenordnung von 20 bis 50 nm erzeugen [28–31].

Konkrete Anwendungsfelder für den Einsatz der lasergestützten Mikrostrukturierung von Glasbauteilen sind neben der Kennzeichnung oder Dekoration durch Lasergravur unter anderem die Mikrostrukturierung von Teilen für den biomedizinischen Sektor [32] und die Herstellung von Mikrofluidik-Chips aus Kieselglas, die bislang nur durch Heißprägen oder Spritzgießen aus Polymeren hergestellt werden konnten [33].

Aufgrund des guten Einkopplungsverhaltens der IR-Strahlung in SiO₂ bietet sich der CO₂-Laser auch zur Strukturierung von Silikatkeramik an. So lassen sich zum Beispiel die Oberflächen von Fliesen durch Laserablation veredeln [34]. Auch das Nachempfinden von Ätzdekoren ist auf diese Art und Weise möglich [35].

Das Trennen bzw. Schneiden von Glas- oder Keramikbauteilen durch Laserablation ist prinzipiell auch möglich, energetisch betrachtet aber unwirtschaftlich. Etabliert hat sich hier der aus der Metallbearbeitung bekannte Prozess [36]: An der Schnittkante wird das Material mit Hilfe des Lasers lediglich aufgeschmolzen, aber nicht verdampft, und im schmelzflüssigen Zustand mit Hilfe von Druckluft ausgeblasen [37].

2.3.2 Laserkonsolidierung

Die Lasertechnologie bietet nicht nur die Möglichkeit, Material durch das selektive Einbringen von Wärme zu verdampfen. Unter der Verwendung reduzierter Ausgangsleistungen oder entsprechend großer Strahldurchmesser ist es auch möglich, die Eigenschaften von Oberflächen durch Auf- oder Umschmelzen von Material gezielt zu verbessern.

Bei der Laserkonsolidierung wird Material mit einer gewissen Restporosität, wie es zum Beispiel beim Plasmaspritzen erzeugt wird, unter Einwirkung eines Lasers ober-

flächlich umgeschmolzen, was zu einer Materialverdichtung und somit zu einer Verbesserung einiger Eigenschaften führt.

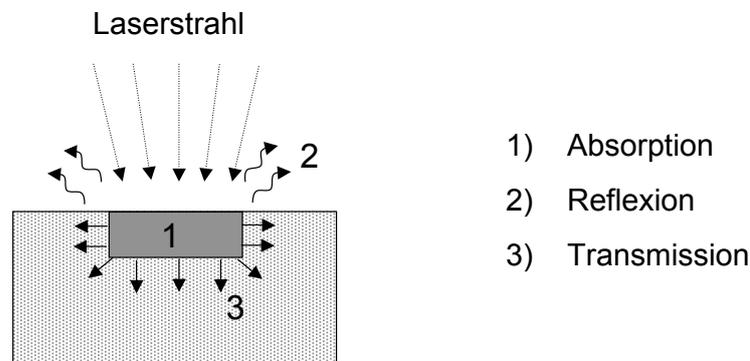


Abbildung 2.10: Allgemeines Wechselwirkungsprinzip Laserstrahl-Materie

Das allgemeine Wechselwirkungsprinzip zwischen Laserstrahl und Materie ist in Abbildung 2.10 dargestellt. Trifft ein Laserstrahl auf die Oberfläche eines teilporösen keramischen Materials, wird die Energieeinkopplung in das Material durch die Rauheit der Oberfläche beeinflusst. Im Fall von Oberflächen mit Strukturen, deren Rauigkeitstiefen größer als die Wellenlänge des verwendeten Laserlichtes sind, kommt es innerhalb der Strukturen zu Mehrfachreflexionen und folglich zu einer Erhöhung der Absorption.

Die herstellungsbedingte Oberflächenporosität von thermischen gespritzten Schichten macht die Wechselwirkung mit der hochenergetischen Laserstrahlung zu einer komplexen Angelegenheit. Abbildung 2.11 verdeutlicht die Wechselwirkung schematisch.

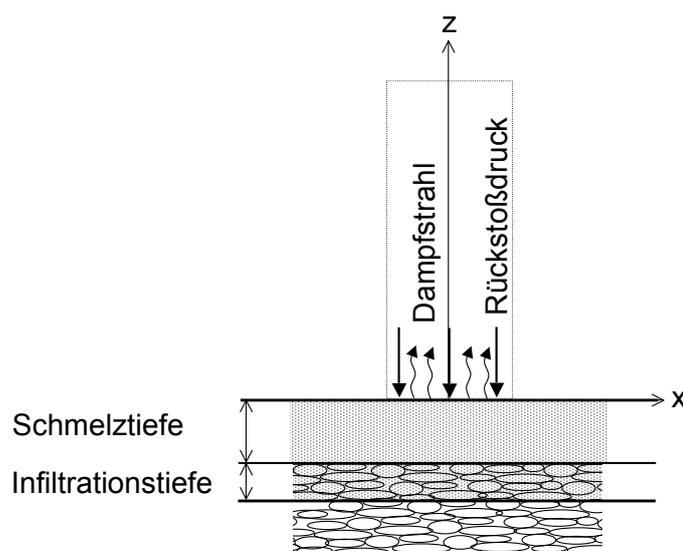


Abbildung 2.11: Schematische Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und porösem Material (nach [38])

Die einfallende Laserstrahlung wird infolge der hohen Oberflächenporosität an den Porenwänden mehrfach reflektiert. Diese Mehrfachreflexion führt, wie bereits erwähnt, zu einer erhöhten Absorption der Laserenergie. Die primären Effekte der Wechselwirkung sind die durch die absorbierte Energie verursachte Erwärmung und das damit verbundene Aufschmelzen der Oberfläche. An der Probenoberfläche findet zusätzlich ein Abdampfen des schmelzflüssigen Materials statt [38–40]. Der durch Emission von Atomen und Molekülen entstehende Dampfstrahl verursacht einen Rückstoßdruck, der die hydrodynamische Schmelzbewegung beeinflusst. Durch diesen Druck wird die Schmelze in die tiefer gelegenen offenen Poren des Substrates infiltriert.

Die gesamte Schmelztiefe setzt sich infolgedessen aus der tatsächlichen Aufschmelztiefe und der Tiefe der infiltrierten Schmelze zusammen [38]. Mit zunehmender Laserenergiedichte steigt diese Gesamtschmelztiefe an, bis ein maximaler Wert erreicht wird [41]. Bei einer weiteren Erhöhung der Energiedichte findet kein Ansteigen der Schmelztiefe mehr statt. In der Literatur sind zwei unterschiedliche Erklärungen für dieses Phänomen aufgeführt. Harimkar et al. vertreten die Auffassung, dass bei einer hohen Energiedichte hohe Temperaturen im Substrat erzeugt werden. Mit steigender Temperatur steigt die thermische Leitfähigkeit im Material an. Das hat zur Folge, dass die erzeugte Wärme schneller abgeführt werden kann und somit die Schmelztiefe geringer wird. Die Schmelztiefe wird in diesem Fall von der Infiltration der Schmelze in das Substrat begrenzt [41].

Dahotre et al. führen den Effekt darauf zurück, dass bei zu hohen Laserenergiedichten eine Oberflächenverdampfung des Materials einsetzt. Diese Verdampfung ist betragsmäßig so groß, dass der Abstand zwischen fest-flüssig und flüssig-gasförmig Grenzfläche konstant bleibt; die Grenzflächen bewegen sich in gleichbleibendem Abstand ins Material hinein [39].

Mikrostruktur laserkonsolidierter Schichten

Das Ergebnis der Laserbehandlung eines lamellaren, porösen Plasmaspritzsubstrates ist eine dichte, porenfreie Oberflächenschicht mit vereinzelt vertikalen Rissen. Die mittels Laser umgeschmolzenen Oberflächenbereiche besitzen im Querschnitt eine typische säulenartige Struktur [42].

Die exakte Morphologie der sich ausbildenden Strukturen ist abhängig von den jeweiligen Laserparametern. Eine hohe Laserenergiedichte und somit eine hohe Wärmestromdichte während des Schmelzens führt zu einer zweizonigen Struktur (Abbildung 2.13), wohingegen sich bei niedriger Laserenergiedichte lediglich eine Zone ausbilden kann (Abbildung 2.12).

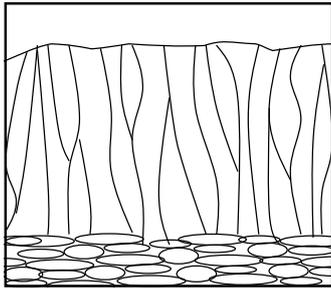


Abbildung 2.12: einzonige Mikrostruktur

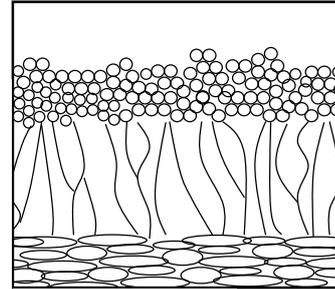


Abbildung 2.13: zweizonige Mikrostruktur

In einer zweizonigen Struktur existiert über einer stängeligen Struktur eine Zone mit gleichachsigen Körnern. Grund für diese Zweizonenstruktur sind zwei vorhandene Erstarrungsfronten; eine ausgehend von der Grenzfläche Substrat-Schmelze und eine ausgehend von der Grenzfläche Luft-Schmelze. Erst das Aufeinandertreffen dieser beiden Erstarrungsfronten führt zu einer vollständigen Erstarrung.

Bei geringerer Laserleistung und geringer Schmelztiefe existiert nur eine Erstarrungsfront. Der durch Wärmeleitung bedingte Wärmeverlust verläuft so zügig, dass der Oberflächenerstarrung keine Zeit zur Ausbildung bleibt.

In der Aufsicht zeigt die laserumgeschmolzene Region eine dendritische Struktur, wobei die Dendrite sich stark in ihrer Orientierung unterscheiden. Dies kann von der simultanen Bildung der Kristallkeime mit regelloser Orientierung an der fest-flüssig Grenzfläche abgeleitet werden. Die beim Wachstum aufeinandertreffenden Dendriten bilden eine komplexe Mikrostruktur aus. Außerdem führt der interdendritische Schmelzfluss während der schnellen Erstarrung zu einer mechanischen Deformation und somit zu einer Verbiegung der Dendritenarme. Eine nähere Betrachtung zeigt gleichzeitig, dass die schnelle Erstarrung während der Laserflächenbehandlung zu einer Schrumpfmikroporosität führt, die primär aus der Erstarrung des zuletzt flüssigen Materials in interdendritischen Regionen resultiert [43].

Eigenschaften laserkonsolidierter Schichten

Durch die Einstellung optimaler Lasereigenschaften ist eine Minimierung der Oberflächenrauigkeit und somit eine Verbesserung der tribologischen Eigenschaften möglich. In Lichtstreuexperimenten bestimmen Krishnan et al. die Rauigkeiten von laserbehandelten Al_2O_3 -Schichten in Abhängigkeit von den jeweiligen Laserleistungen und zeigen, dass eine optimale Laserleistung existiert, bei der eine minimale Rauigkeit erreicht werden kann [44].

Des Weiteren berichten Krishnan et al. von einer Härtesteigerung durch Laserbehand-

lung plasmagespritzter Al_2O_3 -Substrate von 1159 HV auf 2327 HV. Die Unabhängigkeit der Mikrohärtigkeit von der eingesetzten Laserenergiedichte bestätigt, dass lediglich die Phasenumwandlung die Härtesteigerung verursacht [44].

Eine Steigerung des Verschleißwiderstandes der mittels Laser umgeschmolzenen Substrate um eine Größenordnung im Vergleich zur plasmagespritzten Oberfläche ist möglich. Wang et al. verweisen auf eine zwischenlamellare Rissbildung, -koagulation und -ausbreitung in plasmagespritzten Al_2O_3 -13 Gew.-% TiO_2 -Schichten während der Verschleißwiderstandsprüfung. Laserbehandelte Schichten sind im Gegensatz dazu bei gleichen Belastungen rissfrei, was auf eine verbesserte Bindungsstärke rückschließen lässt. Lediglich bei sehr hohen Belastungen wird Rissbildung in der Zwischenschicht von aufgeschmolzener und unbehandelter Zone sichtbar [42].

Außerdem führt eine Laserbehandlung zu einer signifikanten Steigerung des Korrosionswiderstandes [42, 45]. Sowohl unbehandelte als auch laserbehandelte Proben wurden salzhaltigen Lösungen (95 Gew.-% Na_2SO_4 , 5 Gew.-% NaCl) ausgesetzt und mittels EDX-Analyse die Segregation von Schwefel quantitativ bestimmt. In den unbehandelten plasmagespritzten Schichten wurde ein starker Anstieg der Schwefelkonzentration registriert, in laserbehandelten Proben ist der Anstieg dagegen äußerst gering. Das Eindringen des Schwefels wird durch Laserbehandlung der Plasmaspritzschichten erschwert und somit eine geringere Korrosionsanfälligkeit erreicht [42].

Zusätzlich weisen laserbehandelte Schichten nach Bradley et al. eine gute Temperaturwechselbeständigkeit auf. Auch nach mehreren Abschreckversuchen von 950 °C auf Raumtemperatur ist kein Abplatzen der Al_2O_3 -Schichten festzustellen [46]. Petitbon et al. berichten ebenfalls von einer verbesserten Temperaturwechselbeständigkeit von plasmagespritzten ZrO_2 -Schichten nach der Laserbehandlung, deuten jedoch auch darauf hin, dass die Beständigkeit abhängig von der jeweiligen Schichtdicke ist. Ab einer Schichtdicke von 1,5 mm wird die Temperaturwechselbeständigkeit geringer und die Schicht sukzessive abgetragen [47, 48].

Harimkar et al. bestimmten in [43] die Bruchzähigkeiten von laserbehandelten Al_2O_3 -Keramiken mittels der Formel:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \quad (2.10)$$

Wobei E das Elastizitätsmodul, H die Vickershärte, P die anliegende Kraft und c die diagonale Risslänge darstellt. Die Bruchzähigkeit wird von vielen Parametern, wie bei-

spielsweise der Schichtdicke, den Eigenspannungen in der Schicht, der Erstarrungsmikrostruktur und der Schichtporosität, beeinflusst. Die Tendenz, dass die Bruchzähigkeit mit zunehmender Laserenergiedichte steigt und die Porosität abnimmt, lässt sich auch ohne genauere Betrachtung dieser Einflüsse feststellen. Eine poröse Struktur bietet im Gegensatz zu laserverdichteten Schichten einen großen Freiraum zur Rissausbreitung, was die geringere Bruchzähigkeit der unbehandelten Proben erklärt. Eine hohe Laserleistung führt außerdem zu Änderungen in der Korngröße, d.h. zu einer Vergrößerung der Mikrostruktur. Diese größeren Körner bieten einen größeren Widerstand sowohl gegen Rissbildung als auch -ausbreitung, was in einer besseren Bruchzähigkeit resultiert. Bei geringen Laserenergiedichten werden sowohl trans- als auch intergranulare Rissausbreitung beobachtet, bei hohen Laserenergiedichten treten aufgrund der größeren Struktur hauptsächlich intergranulare Risse auf [43].

Die Entstehung von Oberflächenrissen während des Lasersinterprozesses können nach Wang et al. in zwei verschiedene Ursachen besitzen [49]. Entweder entstehen die Risse aufgrund von strukturellen Spannungen durch Phasenumwandlungen im Substrat, die durch die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten unterschiedlicher Phasen bedingt sind, oder die Risse werden durch thermisch induzierte Spannungen während der Laserbehandlung bedingt.

Die durch Phasenumwandlungen erzeugten Spannungen können durch Erhöhung der Scangeschwindigkeit reduziert werden. Im Gegensatz dazu führen kleinere Scangeschwindigkeiten zu geringen thermischen Spannungen, da dadurch sowohl der Temperaturgradient als auch die Abkühlrate reduziert werden können. Die Einstellung eines Kompromisses im Bezug auf die Scangeschwindigkeit und die erzeugten Spannungen ist notwendig, wobei beachtet werden muss, dass strukturell bedingte Spannungen die thermisch bedingten Spannungen übertreffen [49].

M. Jasim et al. definieren eine kritischen Temperaturdifferenz ΔT_c [50]:

$$\Delta T_c = \sigma_f \left(\frac{1 - \nu}{E \cdot \alpha} \right) \quad (2.11)$$

Hierbei sind σ_f die Bruchspannung, ν die Poisson Zahl, E das Elastizitätsmodul und α der thermische Ausdehnungskoeffizient.

Diese kritische Temperaturdifferenz muss bei einer schnellen Abkühlung auftreten, um genügend hohe thermische Spannungen zur Mikrorissbildung zu erzeugen. Um eine Rissbildung bei der Lasersinterung zu vermeiden, muss demnach darauf geachtet werden, dass die Differenz zwischen der tiefsten Temperatur für plastisches Fließen und

der Prozesstemperatur unterhalb dieses kritischen Wertes liegt. Die Temperatur, ab der plastisches Fließen stattfindet, liegt näherungsweise bei 60 % des Schmelzpunktes.

In Abbildung 2.14 ist der Verlauf der Wärmeleitfähigkeiten von Al_2O_3 , Mullit und Spinell in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

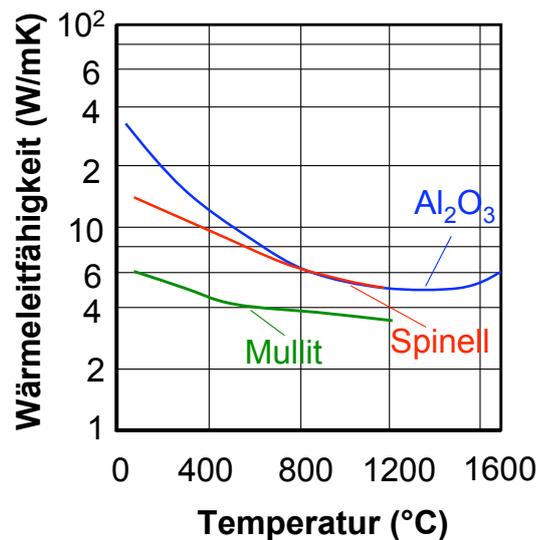


Abbildung 2.14: Wärmeleitfähigkeit von Al_2O_3 , Mullit und Spinell [51]

Nach einem stetigen Abfall der Wärmeleitfähigkeit mit steigender Temperatur kommt es ab Temperaturen von 1200 °C zu einem Anstieg der Leitfähigkeit. In diesem Temperaturbereich befinden sich die Materialtemperaturen während des Lasersinterprozesses, weswegen diese Verläufe für spätere Interpretationen von Bedeutung sind.

D. Hoffmann berichtet desweiteren über den Zusammenhang zwischen Umschmelztiefen und Substratdicken [52]. In Abbildung 2.15 ist der Zusammenhang schematisch dargestellt. Aus der Abbildung geht hervor, dass dünnere Substrate eine höhere Umschmelztiefe aufweisen. Grund dafür ist, dass Wärme in dünnen Substraten über Wärmeleitung eher auf die Grenzfläche Substrat/Luft trifft. Aufgrund des ungünstigen Wärmeleitverhaltens von Luft wird der gleichmäßige Weitertransport der Wärme behindert. Außerdem führt der Wärmeübergangskoeffizient zwischen Substrat und Luft zu einer stärkeren Reflexion in dünnen Substraten.

Beide Einflüsse führen zu einem Wärmestau am Übergang Substrat/Luft mit der Folge, dass in dünneren Substraten ein geringerer Temperaturgradient auftritt als in dickeren. In dünneren Substraten existiert somit ein größeres Schichtvolumen mit einem Temperaturfeld, das die Schmelztemperatur überschreitet. Dies führt zu höheren Umschmelztiefen [52].

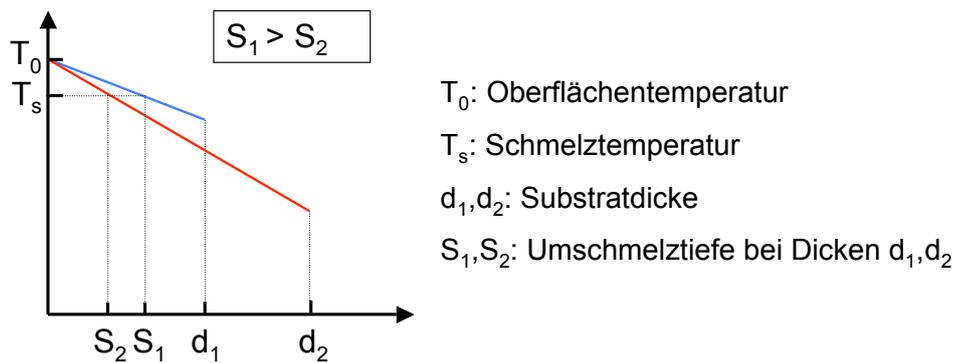
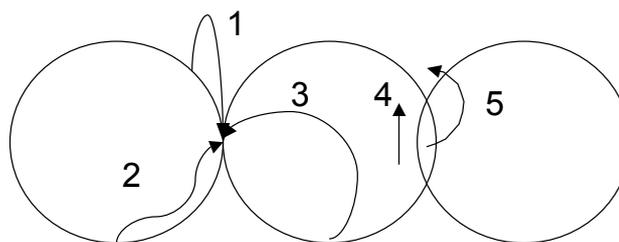


Abbildung 2.15: Einfluss der Substratdicke bei Laserbehandlungsversuchen

In der Literatur wird allgemein nur von einer Verdichtung der Plasmaspritzschicht durch Laserbehandlung berichtet [44]. Aussagen über eine Steigerung der Gasdichtigkeit werden jedoch nicht getroffen. Dies lässt Grund zur Annahme, dass bislang keine Gasdichtigkeitsmessungen laserkonsolidierter Plasmaspritzschichten durchgeführt wurden.

2.3.3 Lasersintern

Das so genannte Lasersintern hat mit dem konventionellen Sintern von Pulverkörpern nur wenig gemein. Lediglich die Herstellung des Verbundes durch Temperatureinwirkung verbindet die beiden Verfahren. Das Sintern im Ofen stellt einen Prozess dar, der auf Umordnung von Material aufgrund von Diffusionsprozessen beruht. Die Mechanismen, die hierfür eine Rolle spielen, sind in Abbildung 2.16 schematisch dargestellt.



- | | |
|-----------------------------|-------------------------|
| 1: Verdampfung-Kondensation | 2: Oberflächendiffusion |
| 3: Volumendiffusion | 4: Volumendiffusion |
| 5: Grenzflächendiffusion | |

Abbildung 2.16: Diffusionsprozesse beim konventionellen Sintern nach [53]

Hierbei kann der Materialtransport zwischen den einzelnen Partikeln mit dem Auftreten eines Volumenschrumpfs einhergehen, muss aber nicht zwangsläufig. Ohne Schrumpf finden Verdampfung und Kondensation statt (1), Oberflächendiffusion (2) und die von

der Oberfläche ausgehende Volumendiffusion (4). Die Prozesse mit Schrumpf sind die von den Korngrenzen ausgehende Volumendiffusion (3) und die Grenzflächendiffusion entlang der Korngrenze (5) [53]. Unabhängig vom Mechanismus sind alle Umordnungsprozesse in hohem Maße von Zeit und Temperatur abhängig.

Wird der Temperaturanstieg im Material, der durch die Absorption der Laserstrahlung entsteht, so gesteuert, dass die Schmelztemperatur des laserbehandelten Materials nicht überschritten wird, dann ist es möglich, dass bei langen Einwirkzeiten des Lasers ausschließlich das Festphasensintern für die Materialverdichtung verantwortlich gemacht werden kann [54]. Eine solche Materialbehandlung stellt aber eher die Ausnahme dar.

Der eigentliche Vorteil des Lasersinterns ist die Möglichkeit in sehr kurzen Zeiten Material zu verdichten. Dazu bedarf es aber eines vollständigen oder zumindest teilweisen Aufschmelzens der Ausgangspulvers. So können die einzelnen Teilchen aneinander abgleiten wodurch eine Beseitigung oder zumindest Reduzierung der Porosität erreicht wird [55, 56].

Lasersintern beim Rapid Prototyping

Industrielle Anwendung findet das Lasersintern bereits beim Rapid-Prototyping (RP). Unter dem Begriff Rapid-Prototyping sind verschiedene Fertigungsverfahren zusammengefasst, mit deren Hilfe Teile von komplexer Geometrie ohne hohe Werkzeugkosten als Prototyp oder auch in Kleinserien hergestellt werden können. Ursprünglich wurden mit diesem Verfahren zunächst Bauteile aus Polymerwerkstoffen gefertigt. Mittlerweile sind aber auch RP-Verfahren für metallische Werkstoffe entwickelt worden; entsprechende Verfahren für keramische Werkstoffe sind aktuell Gegenstand der Forschung.

Prinzipiell lassen sich die Rapid-Prototyping-Verfahren in drei Kategorien einteilen, in additive, subtraktive und formative Verfahren. Bei letzteren bleibt die Gesamtmasse erhalten, die Endform der Werkstücke wird lediglich durch Umformprozesse erzielt. Bei den subtraktiven Verfahren lassen sich durch Materialabtrag auch komplizierte Geometrien herstellen. Das Lasersintern findet seinen Einsatz hingegen als additives Verfahren beim selektiven Lasersintern (selective laser sintering, SLS).

Grundlage für die Fertigung eines Bauteils mittels SLS ist ein CAD-Modell. Mit Hilfe der entsprechenden Software wird dieses CAD-Modell in sehr viele einzelne Lagen zerlegt. Das Funktionsprinzip des SLS ist in Abbildung 2.17 skizziert.

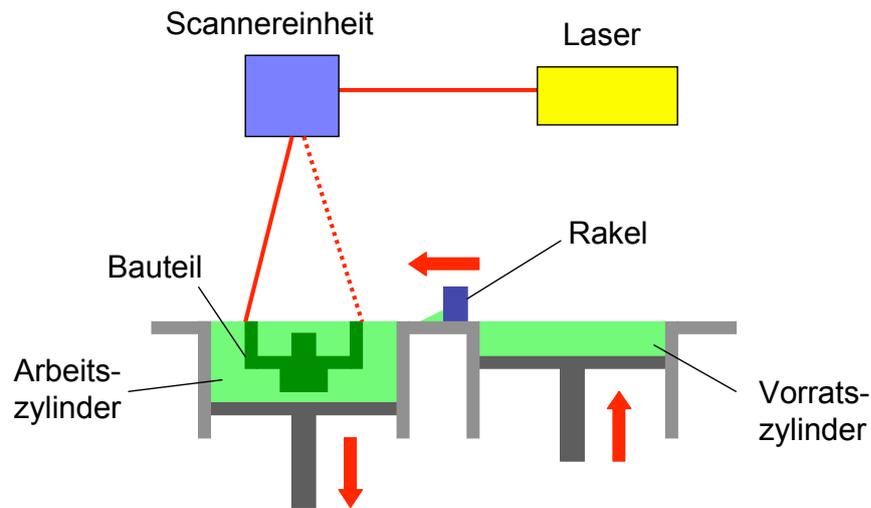


Abbildung 2.17: Funktionsprinzip des selektiven Lasersinterns (SLS)

Aus einem Vorratszylinder wird mit Hilfe einer Rakel das auf mehrere hundert Grad Celsius vorgewärmte Ausgangspulver zu einer gleichmäßigen Schicht im Arbeitszylinder verstrichen. Die zu verdichtenden Bereiche der ersten Lage werden mit Hilfe einer Scannereinheit von der Laserstrahlung selektiv erhitzt. Dadurch kommt es zum Aufschmelzen des die Pulverteilchen umgebenden Binders oder zu einem Auf- oder Anschmelzen der Teilchen selber. Im nächsten Schritt wird der Inhalt des Fertigungszylinders um die Dicke einer Lage nach unten verfahren und aus dem Vorratsbehälter erneut Pulver mit Hilfe der Rakel verstrichen. Dann werden die über das CAD-Modell vorgegebenen Bereiche der nächsten Pulverebene mit dem Laserstrahl bestrahlt. So entsteht Lage für Lage das Bauteil, welches am Ende des Fertigungsprozesses aus dem zurückbleibenden Pulverbett entnommen werden kann.

Entscheidend für die Oberflächengüte beim SLS ist die Dicke der einzelnen Pulverlagen. Gerade bei gewölbten Flächen entstehen durch die schichtweise Fertigung treppenförmige Artefakte. Um die Dicke der einzelnen Lagen so gering wie möglich zu halten, muss der Aufbereitung der Ausgangspulver eine entsprechende Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Der Einsatz des selektiven Lasersinterns für die Fertigung von keramischen Bauteilen wurde zunächst unter Verwendung von Polymerbindern durchgeführt. Die zu verdichtenden Keramikpartikel mussten vor dem Lasersintern in einem Granulierprozess von diesem Binder umgeben werden. Unter Einwirkung der Laserstrahlung kam es zu einem Verschmelzen der Polymerhüllen. Dem eigentlichen SLS-Prozess musste daher noch eine Entbinderung des so entstandenen Grünkörpers nachgeschaltet werden, gefolgt von einem finalen Sinterprozess [57].

Eine Möglichkeit zumindest den Arbeitsschritt der Entbinderung zu umgehen, bietet sich beim selektiven Lasersintern von Aluminiumoxid. Anstelle eines organischen Binders fungiert hier metallisches Aluminium als Binder. Unter Einwirkung des Lasers wird lediglich das Aluminium aufgeschmolzen und benetzt dabei das Aluminiumoxidpulver so, dass dieses vollständig von flüssigem Metall umgeben wird. In dieser Schmelzphase kommt es zum Abgleiten der Partikel, somit zur Verdichtung und zur Verringerung der Porosität. Der dem SLS gewöhnlich nachgeschaltete Sinterschritt kann entfallen, der Formkörper muss lediglich in oxidierender Atmosphäre vollständig durchoxidiert werden [58].

Durch die Verwendung von Binder gleich welcher Art wird allerdings die Schichtdicke der einzelnen Lagen beeinflusst. Ausgehend von Keramikpartikeln mit einem Durchmesser von 5 μm entstehen Agglomerate aus Keramik- und Binderteilchen mit einem Durchmesser von bis zu 100 μm [57]. Dadurch ist die Dicke der einzelnen Schichten auf mindestens 175 μm limitiert. Durch eine verbesserte Pulveraufbereitung und damit eine Reduzierung der Granulatgröße gelingt eine Verringerung der Schichtdicke auf 50 bis 60 μm , wodurch die Oberflächengüte deutlich erhöht wird [59, 60].

Alternativ dazu ist es möglich, auf den Einsatz von Bindern vollständig zu verzichten. In diesem Fall erfolgt ein direktes Auf- oder Anschmelzen der keramischen Partikel, weshalb das so abgewandelte RP-Verfahren als direktes Lasersintern (englisch: direct laser sintering, DLS) bezeichnet wird. Aufgrund der geringeren Schmelztemperatur von Metallen wurde das DLS zunächst vorzugsweise für die Fertigung metallischer Prototypen eingesetzt. Die hierbei gesammelten Erfahrungen und die Erkenntnisse aus Untersuchungen zum Sinterverhalten von keramischen Materialien wie Aluminiumoxid oder Porzellanen unter Laserstrahleinwirkung führten letztendlich zur Entwicklung entsprechender Verfahren auch für keramische Materialien [61, 62].

Da beim DLS auf den Einsatz von Bindern verzichtet werden kann, ist auch die Erzeugung dünnerer Pulverschichten und daher wesentlich besserer Oberflächenqualitäten möglich. Dazu muss aber der Umweg über eine entsprechend aufbereitete Suspensionen gemacht werden. Nur so können gleichmäßige Schichtdicken in der Größenordnung von 15 μm gewährt werden [63]. Diese abgewandelte Form des DLS wird auch als „layer-wise slurry deposition“ (LSD) bezeichnet [64].

Die Hauptprobleme beim direkten Lasersintern von Keramiken ist die fehlende Plastizität des Materials. Dadurch können die hohen thermischen Eigenspannungen, die sich aufgrund der enormen Temperaturgradienten bilden, nicht vollständig abbauen und es kommt zur Ausbildung von Rissen [65]. Eine Möglichkeit dem entgegenzuwir-

ken ist ein nur teilweises Aufschmelzen des Pulvers. Dadurch wird zwar ein finaler Sinterschritt notwendig, um die Restporosität zu beseitigen, bei diesem werden aber die Eigenspannungen im Material entsprechend abgebaut [63, 64].

Ein anderer Ansatz wird in [66] verfolgt. Hier erfolgt beim Rapid-Prototyping eine Beschränkung auf die Fertigung von Gießformen aus Vollkeramik zur Herstellung metallischer Bauteile. Daher ist die Eigenfestigkeit der lasergesinterten keramischen Teile nur von zweitrangiger Bedeutung.

Lasersintern dünnwandiger Bauteile

Der aufwändige apparative Aufbau des SLS zur Herstellung von Formkörpern ist notwendig, da aufgrund der Absorption der Laserstrahlung an der Oberfläche nur diese erhitzt werden kann. Solch ein Aufbau kann vereinfacht werden, wenn die Dicke der zu bearbeitenden Bauteile von vornherein begrenzt ist. Erste Untersuchungen zum Verdichten dünner Vanadiumoxid-Plättchen für den Einsatz in Temperatursensoren wurden bereits 1981 durchgeführt [67]. Mittlerweile gelingt es mit Hilfe leistungsstarker CO₂-Laser auch ohne großen apparativen Aufwand optisch transparente Keramiken [68] oder mikrooptische Bauteile [69] herzustellen.

Das Lasersintern bietet des Weiteren die Möglichkeit einer Materialverdichtung von nur schwer handhabbaren Materialien wie zum Beispiel hochschmelzenden Materialien, für deren Formgebung gewöhnlich spezielle Tiegel verwendet werden müssen. So gelang Heinrich et al. die Herstellung von hochreinen Kieselglástiegeln für die Halbleiterindustrie. Dazu werden zunächst Grünkörper mittels Druckguss aus amorphem Kieselglaspulver mit Wandstärken von 10 mm hergestellt und anschließend mit Hilfe eines CO₂-Lasers dicht gesintert [70–72].

Durch das Umgehen des Schmelzprozesses wird hierbei eine Verunreinigung des Kieselglases durch die Gießform aus Graphit vermieden.

Lasersintern von Schichten

Aufgrund der Möglichkeit mit dem Laser gezielt Wärme in die Materialoberfläche einzubringen eignet sich das Lasersintern auch hervorragend zum Aufsintern von Beschichtungen. So lassen sich sowohl metallische Beschichtungen auf keramische Trägermaterialien aufbringen als auch metallische Schichten auf keramische Substrate, wobei letzteres den technisch einfacheren Fall darstellt.

So kann beispielsweise durch direktes Lasersintern Ferritpulver auf Blei-Zirkon-Titanat aufgesintert werden. Aufgrund der dazu notwendigen Temperaturen tritt allerdings

eine Schädigung des Substratmaterials auf, welche in einer verringerten Festigkeit resultiert [73].

Anspruchsvoller ist das Verdichten keramischer Pulver auf metallischen Trägermaterialien. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Temperatur an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat die Schmelztemperatur des Trägermetalls nicht übersteigt. Kann eine so genaue Prozessführung gewährleistet werden, dann gelingt beispielsweise das Aufsintern einer keramischen Schutzschicht aus mit Yttrium stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ) und Aluminiumoxid auf hochwarmfesten Stählen. Um die Gesamtmenge der eingebrachten Energie so gering wie möglich zu halten, muss allerdings dem Lasersinterprozess ein Ansintern der YSZ/Aluminiumoxid-Pulverschicht vorausgehen [74]. Durch die Verwendung von hochsinteraktiven Pulvern ist es möglich, diesen Ansinterschritt zu umgehen. So können elektrophoretisch abgeschiedene Aluminiumoxid-Pulverschichten auf Chrom- bzw. Chrom-Nickel-Stählen aufgesintert werden, allerdings unter Schutzgasatmosphäre [75]. Des Weiteren wird von einem Aufsintern einer YSZ-Pulverschicht auf eine TiAl6V4-Titanlegierung berichtet [76].

Laserbehandlung von Sol-Gel-Schichten

Ein weiteres Einsatzgebiet der Lasertechnologie bei der Schichtherstellung bietet sich im Bereich der thermischen Nachbehandlung von Sol-Gel-Schichten an.

Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses lassen sich Verschleißschutzschichten auf Gläser oder Metalle aufbringen [77, 78]. Auch die Herstellung von Mehrschichtsystemen ist möglich [79]. Dabei können Schichtdicken im Bereich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern hergestellt werden. Dickere Schichten können nur erreicht werden, indem den Solen beispielsweise keramische Füllstoffe zugesetzt werden [80, 81].

Problematisch beim Sol-Gel-Prozesses ist die komplizierte und zeitaufwendige Herstellung der Sole und die Trocknung der Schichten. So können die Vorbereitungszeiten der Sole je nach Gelierungsdauer von einer bis hin zu 100 Stunden betragen [82, 83]. Um eine Rissbildung zu vermeiden, müssen die Schichten in einer genau definierten Atmosphäre (Temperatur und relative Luftfeuchtigkeit) sehr langsam getrocknet werden [84]. Die Trocknungszeit kann ebenfalls bis zu 100 h betragen. Nach dem Trocknen wird die aufgebrachte Schicht einer Temperaturbehandlung bei ca. 500 °C unterzogen [85]. Allerdings reicht diese Temperatur nicht aus, um den organischen Anteil in der Schicht vollständig zu pyrolysieren. Daher sind so hergestellte Schichten für den Einsatz bei höheren Temperaturen nur bedingt geeignet. Abhilfe bietet hier wieder das Lasersintern [86]. Mit seiner Hilfe ist es möglich Sol-Gel-Schichten aus TiO_2 [87], SnO_2 [88], Al_2O_3 [89, 90] oder ZrO_2 [91] herzustellen.

Durch die Beschichtungen von Gläsern werden sowohl deren optische als auch de-

ren mechanische Eigenschaften verändert. Aufgrund ihrer Porosität bieten Sol-Gel-Schichten gegen korrosiven Angriff oder hohen Verschleiß nur einen unzureichenden Schutz.

Weitere Kratzschuttschichten auf Gläsern

Kratzfeste transparente Schutzschichten können aber nicht nur mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses hergestellt werden. So lässt sich bei Kalk-Natron-Gläsern die Kratzbeständigkeit durch Aufbringen einer Schutzschicht aus SiO_2 -Nanopartikeln erhöhen. Diese werden aus organischen Suspensionen über einen Dip-Coating-Prozess appliziert. Nach dem Trocknen werden bei $400\text{ }^\circ\text{C}$ die organischen Bestandteile der Schichten zersetzt, sodass nur die transparente Schutzschicht zurückbleibt [92].

Sehr dünne Schichten lassen sich mit Hilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (englisch: physical vapor deposition, PVD) aufbringen. Aufgrund der relativ geringen Abscheiderate ist die so erreichbare Schichtdicke auf Werte zwischen 200 nm und $1\text{ }\mu\text{m}$ limitiert [93]. Abhängig von der Wahl der Targets und der gewählten Prozessatmosphäre lassen sich zum Beispiel $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ oder $\text{AlN}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschichten auf Gläser aufbringen [94]. Durch den Einsatz von Graphit-Targets können hochkratzfeste Beschichtungen aus diamantähnlichem Kohlenstoff, einer metastabilen Kohlenstoffmodifikation (englisch: diamond like carbon, DLC), hergestellt werden. Der Einsatz des Magnetron-Sputterns erlaubt das Aufbringen dieser DLC-Schichten bei Prozesstemperaturen unter $60\text{ }^\circ\text{C}$ sowohl auf Gläser als auch auf Kunststoffe [95, 96]. Der Hauptnachteil dieser Verfahren ist die Notwendigkeit einer definierten Arbeitsatmosphäre und die damit einhergehende Evakuierung der Prozesskammer vor dem Beschichtungsprozess. Die neuesten Entwicklungen versuchen diesen Nachteil zu umgehen, indem durch hochpräzise Prozessführung auch unter Normalatmosphäre beschichtet wird. Da diese aber stets oxidierenden Charakter hat, ist die Auswahl an herstellbaren Schichten beschränkt. Ein großflächiges Auftragen von SiO_2 -Schutzschichten ist aber bereits möglich [97].

Alternativ dazu besteht noch die Möglichkeit dicke, kratzfeste Schichten durch das Aufbringen von Saphirplättchen herzustellen. Letztere müssen jedoch aufwändig aus einem Einkristall gefertigt und anschließend durch Anschmelzen der oberen Glasschicht mit dem Glassubstrat verbunden werden. Mit diesem von der Firma Kyocera Corp. (Japan) patentierten Verfahren lassen sich Schichten von $50 - 1000\text{ }\mu\text{m}$ Dicke herstellen, die in ihren mechanischen und abrasiven Eigenschaften den PVD- und den Sol-Gel-Schichten deutlich überlegen sind. Durch den hohen Aufwand und die damit verbundenen hohen Kosten erscheint dieses Verfahren für großtechnische Anwendungen jedoch ungeeignet.

2.4 Grundlagen der Kolloidik

Eine wichtige Voraussetzung für den erfolgreichen Einsatz des Lasersinterprozesses ist eine hohe Homogenität der zu bearbeitenden Pulverbeschichtungen oder Grünkörper. In der vorliegenden Arbeit wurden diese unter Verwendung von wässrigen Suspensionen hergestellt. Die Grundlagen der Kolloidik, deren Kenntnisse zur Herstellung ausreichend stabiler Suspensionen verstanden sein müssen, werden im Folgenden erläutert.

2.4.1 Kolloidale Partikel in wässrigen Suspensionen

Zwischen den Teilchen in einer Suspension (Kolloide) und dem Dispersionsmedium, in der vorliegenden Arbeit ausschließlich bidestilliertem Wasser, herrschen attraktive und repulsive Kräfte. Überwiegen hierbei die repulsiven Kräfte, so lässt sich eine Suspension herstellen, die stabil gegen Agglomeration ist. Diese ist die Voraussetzung für eine reproduzierbare Herstellung und Verwendung der Suspension für einen Beschichtungsprozess [98].

Die Stabilisierung der Kolloidteilchen im Dispersionsmedium kann auf drei unterschiedliche Arten erfolgen. Bei der elektrostatischen Stabilisierung werden an den Teilchenoberflächen elektrische Ladungen angelagert. Die elektrostatischen Kräfte, die bei der Abstoßung gleichnamiger Ladungen entstehen, verhindern eine Annäherung der einzelnen Partikel und damit eine Koagulation. Eine weitere Möglichkeit ist die sterische Stabilisierung. Sie wird erreicht, indem auf der Oberfläche der Partikel langkettige Polymere angelagert werden, die verhindern, dass die einzelnen Teilchen sich bis auf einen kritischen Abstand nähern. Die dritte Möglichkeit zur Stabilisierung ist eine Kombination aus den beiden zuvor beschriebenen Verfahren, die elektrosterische Stabilisierung [99].

In der vorliegenden Arbeit wurde nur die elektrostatische Stabilisierung angewandt, da hier die Verunreinigung durch die eingebrachten Polymere vermieden werden kann. Sie soll daher im Folgenden etwas näher betrachtet werden.

Wie bereits beschrieben, beruht die elektrostatische Stabilisierung auf elektrostatischen Kräften. Diese werden durch die Assoziation und Dissoziation von Hydroxylgruppen an der Oberfläche der Partikel in einem polaren Medium verursacht. Um eine Ladungsneutralität zu erzeugen, lagern sich an der Oberfläche die entsprechenden Gegenionen an. Eine solche Ladungsverteilung an der Grenzfläche Partikel/Dispergiermedium wird gemeinhin auch als elektrische Doppelschicht bezeichnet. Die Potentialunterschiede zwischen der starren Schicht an der Oberfläche und der benachbarten diffusen Schicht werden durch verschiedene Modelle beschrieben (Helmholtz, Gouy-

Chapman, Stern) [100, 101]. Die Potentialdifferenz zwischen den Schichten wird als ζ -Potential bezeichnet.

Das genaue Kräfteverhältnis zwischen den Teilchen in einer Suspension und die daraus resultierenden Wechselwirkungen werden in der DLVO-Theorie (Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek) diskutiert [102, 103], auf deren Details im Folgenden aber nicht weiter eingegangen werden soll. Eine ausführliche Beschreibung der angesprochenen Phänomene findet man in [104]. In der Abbildung 2.18 ist schematisch das mit steigendem Abstand zur Partikeloberfläche abfallende Potential in der Doppelschicht dargestellt.

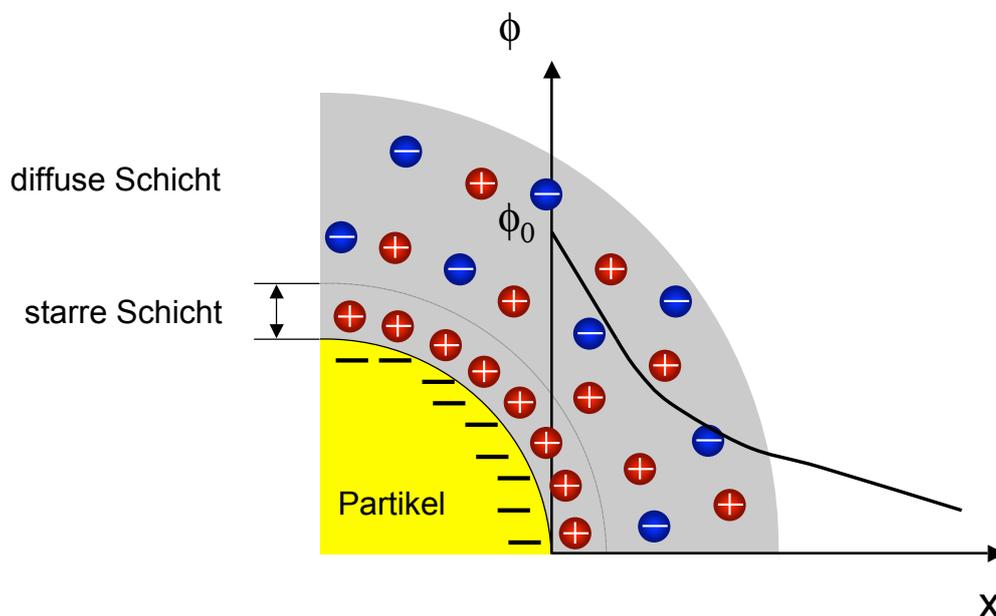


Abbildung 2.18: Potentialverlauf von der Partikeloberfläche zum umgebenden Medium

2.4.2 SiO₂-Partikel in wässrigen Suspensionen

In Abbildung 2.19 ist der ζ -Potential-Verlauf einer wässrigen SiO₂-Suspension dargestellt. Der Nulldurchgang der ζ -Potential-Kurve wird als isoelektrischer Punkt bezeichnet [105]. Für das verwendete Pulver (OX50 von Evonik-Degussa) liegt er bei einem pH-Wert von ungefähr 2. Die elektrostatische Stabilisierung der Suspension erfolgt über eine Veränderung des pH-Wertes durch Zugabe einer Säure oder Lauge. Der resultierende pH-Wert sollte möglichst so eingestellt werden, dass das entsprechende ζ -Potential einen betragsmäßig hohen Wert erreicht. Nur so kann eine Stabilisierung auch für einen längeren Zeitpunkt erzielt werden.

Da durch eine Veränderung der attraktiven und repulsiven Kräfte zwischen den ein-

zelenen Partikeln auch die Viskosität der Suspensionen beeinflusst wird [106], sollte außerdem versucht werden, die Stabilisierung in einem Bereich der ζ -Potential-Kurve durchzuführen, bei der diese ein Plateau aufweist. Nur so kann sichergestellt werden, dass geringe Verschiebungen im Bereich des pH-Wertes die Viskosität der Suspensionen nicht beeinflussen. SiO₂-Suspensionen sollten daher vorzugsweise bei einem pH-Wert größer 7 stabilisiert werden.

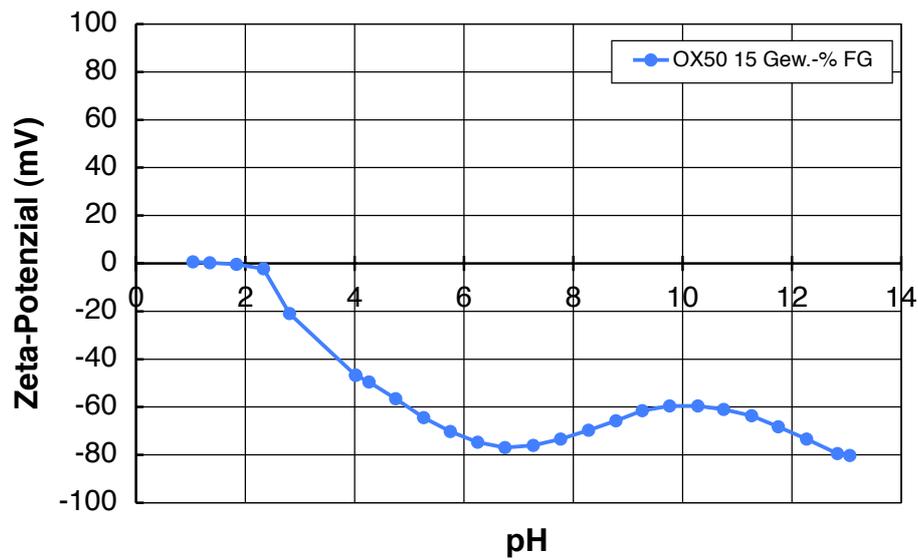
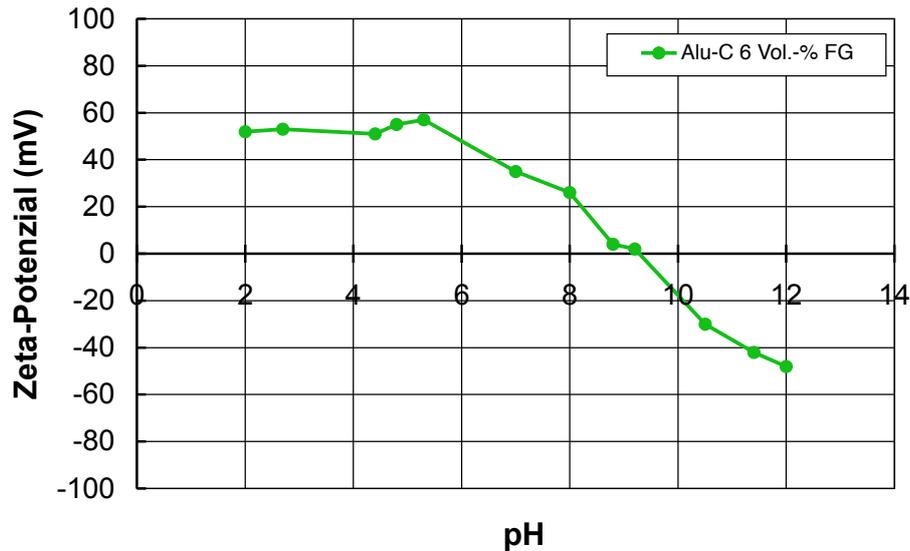


Abbildung 2.19: ζ -Potential-Verlauf einer OX50 Suspension nach [107]

Eine Verringerung der Viskosität kann aber durchaus von Interesse sein, wenn zum Beispiel der Füllgrad einer Suspension erhöht werden soll. Durch Zugabe von Dispergierhilfsmitteln kann die Doppelschicht derart beeinflusst werden, dass mehrwertige Kationen an der Partikeloberfläche durch einwertige ersetzt werden. Dies führt zu einer Verstärkung der Doppelschicht [108–110]. Der Einfluss des pH-Wertes auf die Suspensionsstruktur und das rheologische Verhalten wurde in [111] anschaulich unter Zuhilfenahme der Kryo-REM-Technik dargestellt.

2.4.3 Al₂O₃-Partikel in wässrigen Suspensionen

Abbildung 2.20 zeigt den Verlauf einer ζ -Potential-Kurve einer Al₂O₃-Suspension (Alu-C von Evonik-Degussa). Der isoelektrische Punkt liegt bei einem pH-Wert von ungefähr 9. Die optimale Stabilisierung erfolgt hier im pH-Bereich zwischen 2 und 5. Dadurch wird ein betragsmäßig hohes ζ -Potential erreicht, das außerdem ein Plateau in seinem Verlauf aufweist.

Abbildung 2.20: ζ -Potential-Verlauf einer Alu-C Suspension nach [112]

2.4.4 Elektrophoretische Abscheidung (EPD)

Die elektrophoretische Abscheidung (EPD) ist ein Formgebungsverfahren, bei dem aus einer kolloidalen Suspension heraus ein Formkörper gebildet wird. Aufgrund der Oberflächenladung, welche die dispergierten, anorganische Teilchen ausbilden, bewirkt das Anlegen eines elektrischen Feldes, dass sich die Teilchen zur jeweils entgegengesetzt geladenen Elektrode bewegen und dort einen Formkörper bilden.

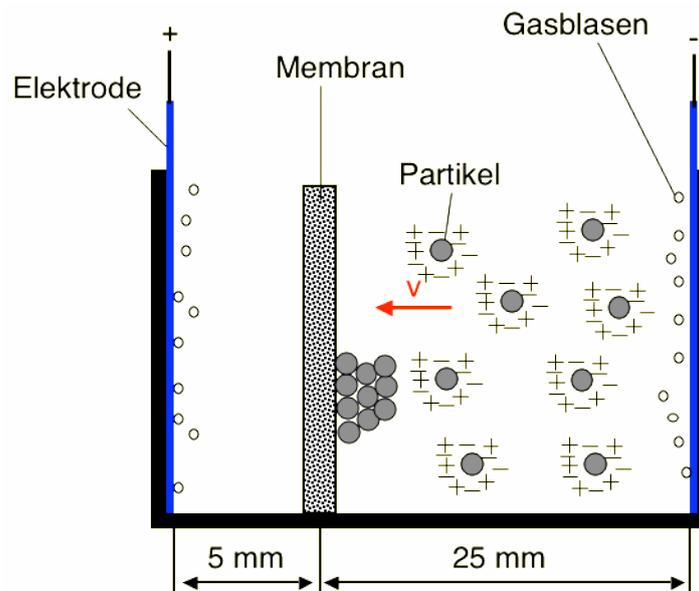


Abbildung 2.21: Schematische Darstellung einer EPD-Zelle [107]

Die Hauptvorteile der EPD gegenüber den konventionellen Verfahren wie Trockenpressen oder Schlickerguss sind die hohe Homogenität der Grünkörper und die hohe Ab-

scheiderate auch beim Einsatz kolloidaler Partikel. Des Weiteren ist die Abscheidengeschwindigkeit bei der EPD unabhängig vom Teilchendurchmesser, was den Einsatz von Pulvermischungen ermöglicht.

Bei der Membran-EPD wird der Formkörper nicht direkt auf eine Elektrode, sondern auf eine zwischen den Elektroden angebrachte, ionendurchlässige Membran abgeschieden. Dadurch wird die Problematik der Gasblasenbildung an den Elektroden bei der Abscheidung aus wässrigen Systemen umgangen.

Der Aufbau einer EPD-Zelle für die Membran-EPD ist in Abbildung 2.21 schematisch dargestellt. Die Grundlagen der EPD sind in [104, 113] sehr ausführlich dargestellt, weshalb in der vorliegenden Arbeit nicht näher darauf eingegangen werden soll. Eine Zusammenfassung dieser Grundlagen wird in [107] gegeben.

2.5 Dip-Coating

Soll aus kolloidalen Suspensionen kein Formkörper, sondern lediglich eine Beschichtung hergestellt werden, bietet sich als Applikationsverfahren das Tauchbeschichten (Dip-Coating) an. Mit dessen Hilfe lassen sich auf recht einfache Art und Weise homogene, großflächige Beschichtungen, zum Beispiel auf Flachsubstrate aufbringen. Trotz des einfachen apparativen Aufbaus ist es nicht trivial, die aus bestimmten Beschichtungsparametern resultierenden Schichtdicken vorherzusagen. Die theoretischen Grundlagen hierfür sollen in diesem Kapitel dargelegt werden.

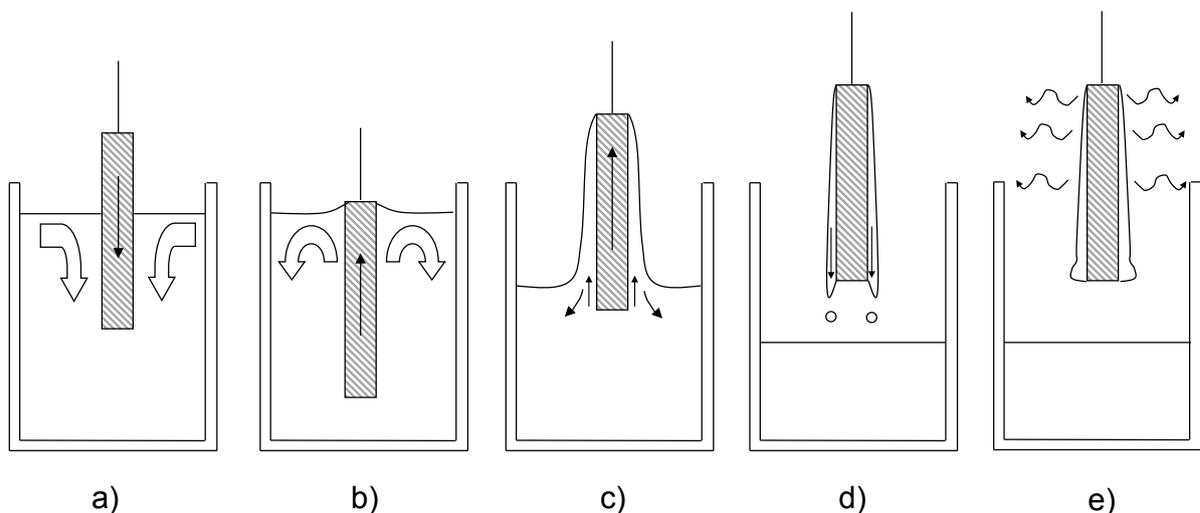


Abbildung 2.22: Dip-Coating (schematisch): a) Eintauchen, b) Verweilen, c) Herausziehen, d) Ablaufen, e) Trocknen

Wie in Abbildung 2.22 dargestellt, kann das Dip-Coating prinzipiell in 5 Teilschritte gegliedert werden [114]. Nach dem Eintauchen des zu beschichtenden Werkstückes

in das Beschichtungsmedium wird nach einer Verweilzeit die Probe wieder aus dem Gefäß gezogen. Das kurze Innehalten im Gefäß soll die durch das Eintauchen entstehende Turbulenzen verringern. Schon während des Herausziehens läuft ein Teil der Suspension von der Probe zurück in den Behälter. Auch noch während des Trocknungsprozesses fließt Suspension nach unten, bildet einen Tropfen und/oder fällt in das Gefäß zurück. Dabei entsteht durch das ständige Wirken der Gravitation auf die Schicht der in 2.23 dargestellt schematische Dickenverlauf der getrockneten Schicht.

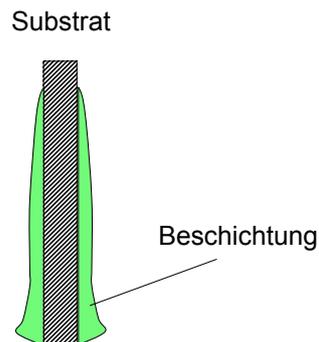


Abbildung 2.23: Schichtdickenverlauf (schematisch)

Landau und Levich haben die sich ausbildende Schichtdicke während eines kontinuierlichen Prozesses zur Beschichtung nach der folgenden Formel beschrieben:

$$h = 0,94 \cdot \frac{(\eta \cdot v_0)^{2/3}}{(\rho \cdot g)^{1/2} \cdot \gamma_{LV}^{1/6}} \quad (2.12)$$

Dabei sind v_0 die Ziehgeschwindigkeit, g die Gravitationskonstante, η die Viskosität, ρ die Dichte und γ die Oberflächenspannung der Suspension. Somit kann die Schichtdicke aus Eigenschaften der Suspension vorhersagt werden. Diese Formel gilt jedoch nur für einen kontinuierlichen Prozess, d.h. wenn das Substrat unendlich lang wäre [115]. Das ist der Grund warum, diese Formel in dem hier betrachteten Fall keine Anwendung findet. Wird des Weiteren eine Nicht-Newtonische Flüssigkeit (hier: Suspension) für die Beschichtung genutzt, verkompliziert sich der Fall abermals. Bei einer Nicht-Newtonischen Flüssigkeit ist die Viskosität nicht unabhängig von der Scherrate. Dabei kann die Viskosität mit steigender Scherrate ansteigen oder abfallen.

Für den Fall des nicht kontinuierlichen Prozesses haben Jian Cai et al. eine zutreffendere Formel entwickelt:

$$h = c_1 \cdot \sqrt{\frac{\eta \cdot v}{\rho \cdot g}} \quad (2.13)$$

η stellt die Viskosität, v die Geschwindigkeit, ρ die Dichte und g die Gravitationskonstante dar, c_1 ist lediglich eine Proportionalitätskonstante [116].

Hier wurde auch beschrieben, dass es in Abhängigkeit der Nicht-Newtonischen Eigenschaften zu Ungleichmäßigkeiten in der Schicht kommen kann, wie Marmorierung oder Ausbildung des typischen Dickenverlaufs, wie er in Abbildung 2.23 dargestellt ist. Ebenfalls einen Einfluss auf die Schichtdicke und auch Qualität hat die Art der Strömung beim Herausziehen des Substrates, welche hier durch den Abstand von der Gefäßwand bis zur Substratoberfläche untersucht wurde.

Neben den oben angegebenen Parametern hat beim Dip-Coating natürlich auch die Oberflächenbeschaffenheit des zu beschichtenden Substrats einen großen Einfluss auf die Qualität der sich ausbildenden Schichten. Um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, ist eine stets gleiche Substratvorbehandlung notwendig. Des Weiteren muss gewährleistet sein, dass die Oberflächen staubfrei und ohne Rückständen von Ölen oder Fetten sind. Neben diesen relativ gut zu überwachenden Parametern haben aber immer auch Umwelteinflüsse wie Umgebungstemperatur oder Luftfeuchtigkeit einen Einfluss auf das Ergebnis von Tauchbeschichtungen [117, 118].

2.6 Thermisches Spritzen

Ein Verfahren, das sowohl für die Herstellung von keramischen Beschichtungen als auch für die Fertigung von Vollmaterial verwendet werden kann, ist das thermische Spritzen. Darunter versteht man nach DIN EN 657 „ein Verfahren, bei dem Spritzzusätze inner- oder außerhalb von Spritzgeräten an-, auf- oder abgeschmolzen und

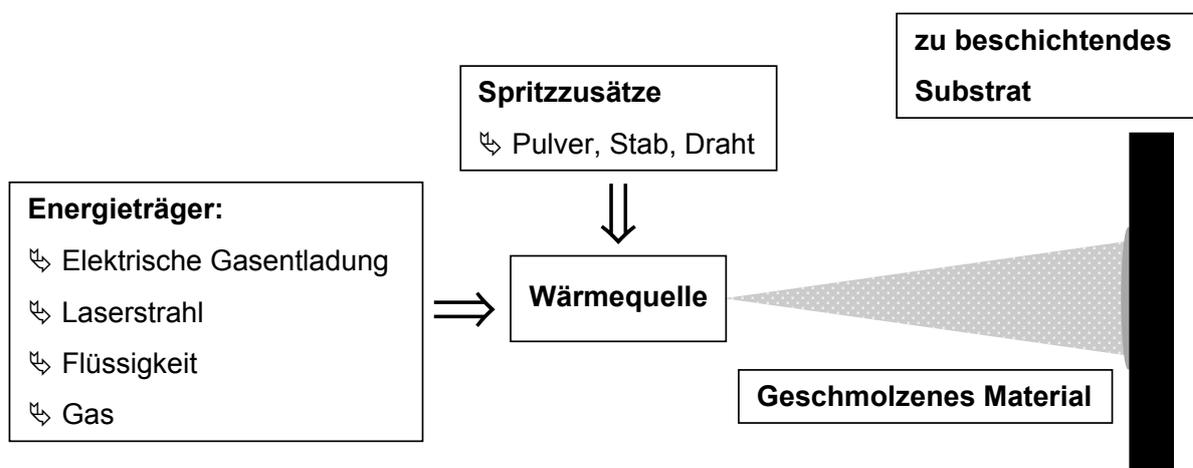


Abbildung 2.24: Allgemeines Funktionsprinzip des thermischen Spritzens (nach [119])

auf vorbereitete Oberflächen von Werkstücken aufgeschleudert werden. Die Oberflächen werden hierbei nicht aufgeschmolzen“ [120]. Diese Definition ist auf verschiedene Verfahren zutreffend, die sich in ihrer Art der Wärme- bzw. Energiequelle zum An-, Auf- oder Abschmelzen von Spritzwerkstoffen in Draht-, Stab- oder Pulverform unterscheiden. Das allgemeine Funktionsprinzip der Verfahren (siehe Abbildung 2.24) ist generell identisch.

In eine Wärmequelle, die je nach der Art des Energieträgers unterschiedlich erzeugt werden kann, wird ein Schichtwerkstoff eingebracht, aufgeschmolzen und mit einer hohen Geschwindigkeit auf die Oberfläche des Substrates geschleudert. Beim Aufprall flachen die Spritzpartikel ab, werden durch Wärmeübertragung an die Atmosphäre und das Substrat schlagartig abgekühlt und schrumpfen auf. Die Abkühlzeit der Sprühpartikel ist mit 10^{-8} bis 10^{-6} s sehr viel größer als die Zeit zwischen den auftreffenden Partikeln (ca. 10^{-2} s), d.h. die Partikel treffen immer auf feste bzw. wenig plastische, nicht aber auf schmelzflüssige Partikel [121]. Durch die Überlagerung vieler Teilchen bildet sich eine charakteristische, lamellenartig aufgebaute Spritzschicht aus [122, 123].

Neben einer gewissen Porosität sind thermisch gespritzte Schichten häufig durch Einschlüsse unaufgeschmolzener Teilchen und durch interlamellare Mikrorisse gekennzeichnet [122, 124]. Die Packungsdichte gespritzter Schichten ist im Wesentlichen abhängig von den Parametern des jeweiligen Spritzverfahrens und der Art und Beschaffenheit des zu verspritzenden Materials [125]. Die Schichtporosität ist umso geringer, je höher die Partikelgeschwindigkeit, je feinkörniger das Spritzpulver und je duktiler das Spritzmaterial ist. Die Haftung der Schichten beruht, abgesehen von lokaler Physisorption und Chemisorption, vorwiegend auf einer mechanischen Verklammerung [126].

In erster Linie finden thermische Spritzverfahren ihre Anwendung in der Beschichtungstechnik speziell zur Herstellung verschleißfester und korrosionsbeständiger Schichten. Weitere Anwendungen sind die Herstellung von Oberflächenschichten mit speziellen elektrischen und magnetischen Eigenschaften und die Reparatur bzw. Erneuerung beschädigter Bauteile [122]. Mit Hilfe von thermischen Spritzverfahren ist es möglich, Oberflächeneigenschaften zu erzeugen, die der eigentliche Substratwerkstoff nicht besitzt oder beschädigte Bauteile durch Aufspritzen artgleicher Werkstoffe aufzubessern. Mit zunehmendem Maße werden thermische Spritzprozesse auch zur Formgebung eingesetzt.

Der Vorteil des thermischen Spritzens liegt im schnellen und kostengünstigen Materialauftrag ohne erhebliche Wärmeeinbringung in das Bauteil. Eine Vielzahl unter-

schiedlicher Stoffe, neben Metallen und Verbundwerkstoffen auch Keramiken und Polymere, können verspritzt werden. Daher sind auch Beschichtungen mit Materialien, die mit keinem anderen Beschichtungsverfahren möglich sind, durchführbar [119, 127]. Zusätzliche Informationen zu verwendbaren Materialien, Substratvorbehandlungen sowie theoretischen Untersuchungen über die Vorgänge der Schichtbildung, Schichteigenschaften und Anwendungen finden sich in der weiterführenden Literatur [122, 128, 129].

Atmosphärisches Plasmaspritzen

Das Plasmaspritzen ist im Bezug auf die Spritzmaterialien der vielseitigste thermische Spritzprozess und hat so unter allen thermischen Spritzvarianten die größte Bedeutung erreicht [121, 125]. Verschiedene Varianten, die sich in ihren Umgebungsbedingungen unterscheiden, können Schutzschichten hoher Güte gegen Verschleiß und Korrosion erzeugen. Dazu zählen beispielsweise das atmosphärische Plasmaspritzen (APS), das Vakuumplasmaspritzen (VPS), das Unterwasser-, das Inertgas- oder auch das Induktionsplasmaspritzen. Auf das kostengünstigste und wirtschaftlich sehr bedeutende atmosphärische Plasmaspritzen wird im Folgenden näher eingegangen [121]. Zum atmosphärischen Plasmaspritzen wird neben dem gasstabilisierten Plasmaspritzen auch das weniger verbreitete wasserstabilisierte Plasmaspritzen (WPS) gezählt. Es kennzeichnet sich vor allem durch seine hohe Partikelgeschwindigkeit von bis zu 7000 m/s aus, die mit einem gasstabilisiertem Plasmabrenner nur im Hochvakuum (HVPS) erreicht werden kann.

Im Plasmaspritzprozess wird ein thermisches Plasma als Wärmequelle zum Einsatz gebracht. Der physikalische Begriff „Plasma“ wurde 1923 von Irving Langmuir als Bezeichnung für einen speziellen Gaszustand eingeführt [130]. „Es handelt sich dabei um ein teilweise ionisiertes bzw. dissoziiertes Gas, das aus einer Mischung aus freien Elektronen, positiven Ionen, neutralen Atomen und Molekülen besteht“ [130]. Das Plasma, das auch als vierter Aggregatzustand bezeichnet wird, entsteht demnach durch weitere Energiezufuhr aus dem gasförmigen Zustand. Das thermische Plasma wird auch als Gleichgewichtsplasma definiert und zeichnet sich im Gegensatz zum Nichtgleichgewichtsplasma durch höhere Drücke, Ströme und Gastemperaturen aus.

Je nach der Art der Erzeugung des thermischen Plasmas kann man zwischen einem gasstabilisierten und einem wasserstabilisierten Plasmaspritzprozess unterscheiden. Das Funktionsprinzip des gasstabilisierten Plasmaspritzens ist in Abbildung 2.25 dargestellt:

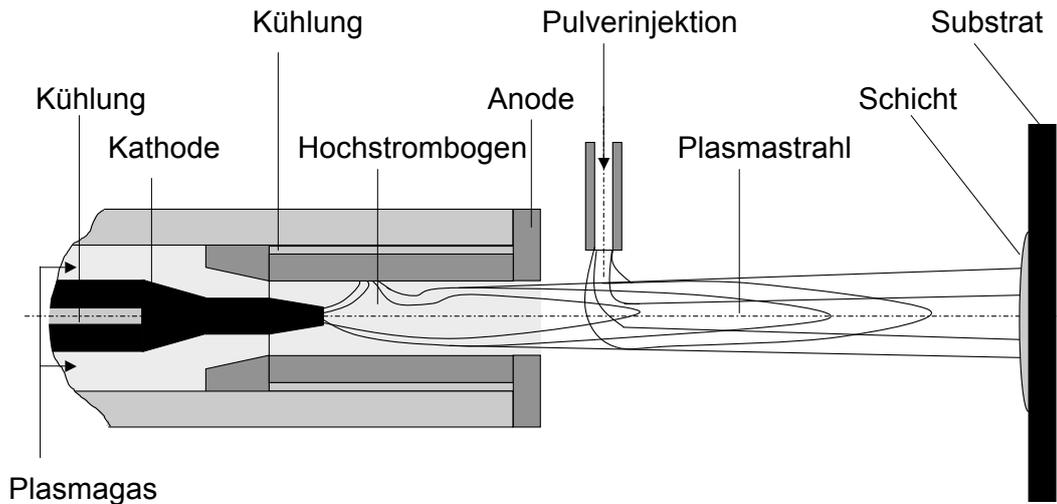


Abbildung 2.25: Funktionsprinzip des gasstabilisierten Plasmaspritzens [123]

Zwischen einer zentrisch angeordneten, wassergekühlten, fingerförmigen Wolframkathode und einer anodisch gepolten, wassergekühlten Ringdüse aus Kupfer wird durch Anlegen einer Hochspannung ein Lichtbogen in einem Plasmabrenner betrieben. Das tangential einströmende Gas wird bei der Kollision mit den an der Kathode emittierten und durch das anliegende Potential beschleunigten Elektronen dissoziiert und ionisiert. Somit können Gasmoleküle in ihre Einzelatome zerfallen, die erneut ihre äußeren Elektronen verlieren und letztlich ein Gemisch aus freien Ionen und Elektronen bilden. Ohne Energiezufuhr, d.h. außerhalb des Lichtbogens am Düsenende, erfolgen Rekombinationsschritte sowohl von Atomen zu Molekülen als auch zwischen Elektronen und Ionen, durch die große Energiemengen freigesetzt werden. Diese exothermen Reaktionen führen im Kern des Plasmas zu Temperaturen von bis zu 20000 K. Solch hohe Temperaturen führen zu einer durch die Düse gerichteten explosionsartigen Expansion des Gases. Auf diese Art ist eine Energieumwandlung von elektrischer Energie in Wärme- und Bewegungsenergie und somit ein Aufschmelzen und Beschleunigen von Spritzpartikeln, die meist direkt hinter dem Düsenende mithilfe eines Trägergases in den entstehenden Plasmastrahl injiziert werden, möglich [123]. Die Temperatur und der Energiegehalt des Plasmas hängen hauptsächlich von den physikalischen Eigenschaften des Plasmagases bzw. des Gasgemisches ab. Kennzeichnend für die Aufheizleistung eines Gases ist dessen Enthalpie. Einatomige Gase besitzen wegen fehlender Dissoziations- und Rekombinationsschritte eine kleinere Enthalpie als Mehratomige. Dagegen können mit einatomigen Gasen höhere Temperaturen erreicht werden. Durch Mischen von ein- und zweiatomigen Gasen sind optimale Plasmaeigenschaften einstellbar. So können je nach Plasmagas, Spritzmaterial und Prozessablauf Partikelgeschwindigkeiten von 300-700 m/s erreicht werden [121].

2.7 Keramische Dekore

Das letzte Beschichtungsverfahren, das hier näher besprochen werden soll, ist die Dekoration von silikatkeramischen Scherben mit Hilfe von Abziehbildern (englisch: decals). Dieses Verfahren wird heute immer dann eingesetzt, wenn mehrfarbige keramische Dekore mit hoher Auflösung kostengünstig aufgebracht werden sollen.

Bei den konventionell zur Dekoration von Teilen wie Boden- oder Wandfliesen herangezogenen Verfahren, wie Siebdruck oder Tampondruck, wird die Farbe direkt auf den unglasierten und vorgebrannten Scherben (englisch: biscuit) aufgebracht. Mangels Saugkraft des geschlossenporigen Scherbens können so aber nur mäßige Auflösungen erzielt werden, da die Farbsuspension aufgrund ihrer Oberflächenspannung dazu tendiert, auf dem biscuit zu verlaufen. Außerdem ist eine gleichmäßige Färbung von gewölbten Flächen nicht immer gewährleistet [131].

Abhilfe schafft hier die Applikation von Dekoren in Form von Abziehbildern. In diesem Fall werden die Dekore im Siebdruck von Farbsuspensionen aus temperaturbeständigen Pigmenten nicht direkt auf die Keramik gedruckt, sondern auf ein saugfähiges Papier, welches mit einer wasserlöslichen Oberflächenschicht versehen ist. Alternativ dazu kann auch Tintenstrahl- oder Laserdruck zur Aufbringung der Farbpigmente verwendet werden [131]. Nach dem Trocknen der Farbsuspension werden die Farbpigmente mit einer Lackschicht fixiert. Aufgrund der wesentlich besseren Saugkraft des Papiers im Vergleich zum Scherben werden deutlich höhere Auflösungen und entsprechend bessere Abbildungsqualitäten erreicht.

Vor dem Transfer der Dekore auf den Scherben erfolgt ein Einweichen des bedruckten Papiers in Wasser. Dadurch wird die Schicht zwischen Papier und Pigmenten aufgelöst. Die Lackfolie mit den Farbpigmenten löst sich schließlich vom Papier ab und kann auf den zu dekorierenden Scherben übertragen werden. Durch die hohe Elastizität des Lacks können auch gewölbte Flächen und kompliziertere Geometrien dekoriert werden. Im nachfolgenden Dekorbrand wird der Lack pyrolisiert und es bleiben nur die Farbpigmente als Dekor zurück [132,133]. Der Dekorbrand als zweiter Arbeitsschritt kann auch umgangen werden, indem die Abziehbilder direkt auf den noch porösen Scherben gebracht und im Monobrand die Verdichtung der Keramik, das Aufschmelzen von Glasur und das Einbrennen des Dekors zusammengefasst werden [134].

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Ausgangsmaterialien

In der vorliegenden Arbeit kam eine Reihe verschiedener Materialien zum Einsatz. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sollen hier nur die wichtigsten ausführlicher beschrieben werden.

3.1.1 Pulver

Sowohl zur Herstellung von Beschichtungen als auch zur Herstellung von Formkörpern mittels elektrophoretischer Abscheidung (EPD) wurden hochreine, über Flammhydrolyse hergestellte, röntgenamorphe Kieselglaspulver verwendet. Als mikroskaliges Pulver kam Excelica SE15 von Tokuyama (Japan) mit einer mittleren Teilchengröße von 15 μm und einer spezifischen BET-Oberfläche von 1 m^2 zum Einsatz, als nanoskalige Pulver wurden die Aerosile OX50 und A380 von Evonik Degussa (Deutschland) verwendet. OX50 hat eine mittlere Teilchengröße von 40 nm und eine spezifische BET-Oberfläche von 50 m^2/g , A380 hat eine mittlere Teilchengröße von 7 nm und eine spezifische BET-Oberfläche von 380 m^2/g .

Des Weiteren kamen drei verschiedene Aluminiumoxid-Pulver zum Einsatz: Aeroxide Aluminiumoxid C (Alu-C) von Evonik Degussa (Deutschland) mit einer mittleren Teilchengröße von 13 nm und einer spezifischen BET-Oberfläche von 50 m^2/g , AKP-50 von Sumitomo Chemical Ltd. (Japan) mit einer mittleren Teilchengröße von 200 nm und einer spezifischen BET-Oberfläche von 10,6 m^2/g , sowie ein Aluminiumoxidpulver von Alfa Aesar (Deutschland) mit einer mittleren Teilchengröße von 2,07 μm und einer spezifischen BET-Oberfläche von 11,3 m^2/g . Die beiden ersten Pulver werden wie die SiO_2 -Pulver über einen Verbrennungsprozesses hergestellt, was zu einer Ausbildung sphärischer Partikel führt. Das Aluminiumoxidpulver von Alfa Aesar hingegen wird durch einen Mahlprozess hergestellt. Die einzelnen Teilchen sind dementsprechend nicht sphärisch, was die relativ hohe spezifische BET-Oberfläche erklärt. Sowohl das Sumitomo-Pulver als auch das Alfa Aesar-Pulver liegen in der α -Modifikation vor, das Aeroxid Alu C hingegen liegt als metastabiles γ - und δ - Al_2O_3 vor.

Außerdem kamen verschiedene Farbpulver von Heraeus (Deutschland) zum Einsatz, die normalerweise für die Herstellung von Dekoren mittels Siebdruck verwendet werden. Für die Dekorversuche kamen außerdem kommerziell erhältliche, bereits fertig gedruckte Schiebebilder zum Einsatz.

3.1.2 Glassubstrate

Als Probesubstrate für die Beschichtungsversuche wurden Objektträger, wie sie normalerweise in der Lichtmikroskopie eingesetzt werden, verwendet. Hierbei handelt es sich um geschliffene Glasplättchen aus Kalknatronglas (KNG) mit Abmessungen von $76 \text{ mm} \times 26 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$.

Für Versuche zur Lasersinterung, zur Laserablation und für Dekorversuche wurden Substrate aus 'Borofloat'-Borosilikatglas (BSG) von Schott (Deutschland) verwendet. Diese wurden auf die Abmessungen $75 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ zurechtgeschnitten. Die Dicke der BSG-Substrate betrug 5 mm.

3.1.3 Plasmagespritzte Substrate

Für die Untersuchungen zur Laserkonsolidierung kamen verschiedene plasmagespritzte Flachsubstrate der LWK Plasma Ceramic GmbH (Deutschland) mit dem Handelsnamen Plascera[®] zum Einsatz. Dabei handelt es sich um Al_2O_3 -, Mullit- und Spinell-Proben unterschiedlicher Geometrie. Die Abmessungen der Substrate betragen ungefähr $5 \times 5 \text{ cm}^2$. Ihre Dicke variierte zwischen 2 und 5 mm.

3.2 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Die Morphologie sämtlicher verwendeter Pulver und der plasmakeramischen Substrate wurden mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops untersucht. Außerdem wurde die Zusammensetzung der plasmakeramischen Substrate mittels energiedispersiver Röntgenspektrographie überprüft. Die Härte der unbehandelten Plasmakeramiken wurde mit der Härteprüfung nach Vickers bestimmt.

Die Gründichte der plasmagespritzten Substrate wurde nach dem Archimedes-Prinzip bestimmt. Hierzu wurden mit einem Messsystem von Sartorius (Deutschland), bestehend aus der Analysewaage AC211S und dem Archimedesset YDK01, das Gewicht von Probestücken an Luft und unter Wasser bestimmt. Um ein Eindringen des Wassers in die Poren der Keramik zu verhindern, wurden die Proben mit einer dünnen

Nagellackschicht versiegelt. Da die Dichte von Wasser (abhängig von seiner gemessenen Temperatur) bekannt ist, lässt sich aus den gemessenen Daten die relative Dichte bestimmen. Sie wird im Folgenden in Prozent der theoretischen Dichte (%TD) angegeben.

3.3 Herstellung der Suspensionen

Im Folgenden wird die Herstellung der verschiedenen SiO_2 - und Al_2O_3 -Suspensionen beschrieben, die mit Hilfe des Dip-Coating-Prozesses auf die Glassubstrate aufgebracht wurden oder welche die Grundlage zur Herstellung von Grünkörpern bildeten. Bei den SiO_2 -Suspensionen kamen auch Mischungen von verschiedenen Pulvern zum Einsatz. Im weiteren Verlauf der Arbeit werden Mischungen aus OX 50 und A380 in der Form 'OX50/A380(X/Y)' bezeichnet. Hierbei stehen 'X' und 'Y' für den Anteil der jeweiligen Pulver in Gew.-%. So bezeichnet zum Beispiel 'OX50/A380(90/10)' eine Mischung aus 90 Gew.-% OX 50 und 10 Gew.-% A380. Gleiches gilt für Mischungen aus SE15 und OX 50.

3.3.1 SiO_2 -Suspensionen

Zur Herstellung der wässrigen Suspensionen wurde deionisiertes Wasser verwendet. Diesem wurde zur Stabilisierung der Suspension im basischen pH-Bereich Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) zugesetzt. Das SiO_2 -Pulver wurde dann unter ständigem Rühren durch den Dissolver Dispermat N1-SIP (VMA-Getzmann GmbH, Deutschland) hinzugegeben. Nach dem Einrühren wurde die Suspension 10 Minuten bei 30 % der Maximalleistung mechanisch dispergiert, um Agglomerate des Pulvers zu zerschlagen. Anschließend wurde die Suspension in einem Ultraschalldesintegrator (Sonifier W-450 D, G. Heinemann, Deutschland) weiter dispergiert. Bei dieser Ultraschalldispergierung folgt einem 0,5 Sekunden dauernden Puls eine Unterbrechung von ebenfalls 0,5 Sekunden. Der Desintegrator arbeitete dabei mit einer Leistung von 120 W. Die gesamte Schallzeit betrug 3 Minuten. Sowohl die mechanische als auch die Dispergierung mit Ultraschall fanden unter ständiger Kühlung der Suspension im Eiswasserbad statt.

Bei den Suspensionen, die mittels Dip-Coating appliziert werden sollten, wurde Methylcellulose (mittlere Molmasse 14.000) von Sigma-Aldrich (Deutschland) als Binder zugesetzt. Dadurch konnte eine für das Dip-Coating geeignete Viskosität eingestellt werden. Außerdem wurde dadurch die Trockenrissbildung unterdrückt. Der Notwendigkeit der Blasenfreiheit der Suspensionsoberfläche während des Dip-Coating-

Prozesses wurde durch Zugabe des Entschäumers Contraspum KWE von Zschimmer & Schwarz (Deutschland) Rechnung getragen. Außerdem wurde eine Vakuumentgung nachgeschaltet. Die Reduzierung des Umgebungsdrucks der Suspension auf 50 mbar führte dazu, dass die Restblasen in der Suspension zu größeren Blasen agglomerieren. Beim Fluten der Vakuumkammer fielen diese dann in sich zusammen. Nach dreimaligem Durchlaufen dieser Prozedur wurden die Suspensionen mit Hilfe einer Siebfolie mit einer Maschenweite von 27 µm gefiltert, um getrocknete Bestandteile zu entfernen, die während des Herstellungsprozesses vom Gefäßrand wieder in die Suspension zurückfallen.

3.3.2 Al₂O₃-Suspensionen

Der Herstellungsprozess der Al₂O₃-Suspensionen entspricht dem Herstellungsprozess der SiO₂-Suspensionen. Lediglich die Stabilisierung unterscheidet sich hierbei. Im Falle von Al₂O₃ wurden die Suspensionen mit Hilfe von Salzsäure (HCl) im saueren pH-Bereich stabilisiert.

3.3.3 Farbsuspensionen

Die für das Aufbringen von Farbpulvern mittels Dip-Coating oder Doctor-Blade-Verfahren verwendeten Farbsuspensionen wurden auf die gleiche Art und Weise wie die Al₂O₃- und die SiO₂-Suspensionen hergestellt.

3.4 Charakterisierung der Suspensionen

Die Viskosität ist bei allen suspensionsbasierten Beschichtungs- sowie Formgebungsverfahren von großer praktischer Bedeutung. Sie kann einen begrenzenden Faktor bei der Herstellung und Verwendung einer Suspension darstellen. Daher wurde die Scher-viskosität der Suspensionen mit Hilfe eines Rotationsviskosimeters Rheostress 1 (International Thermo Haake, Deutschland) gemäß DIN 53019 Serie 1 mit einem Rotor Z34 untersucht. Das verwendete Messprogramm bestimmte die dynamische Viskosität, also die Viskosität als Funktion der Scherrate. Der Scherratenbereich lag dabei zwischen 1 und 100 s⁻¹. Des Weiteren wurde der pH-Wert der hergestellten Suspensionen überprüft. Um zu gewährleisten, dass nach dem Dispergierungsprozess keine Pulveragglomerate mehr in den Suspensionen vorliegen, wurden geringe Mengen der jeweiligen Suspensionen weiter mit Wasser verdünnt, einige Tropfen dieser Suspension auf einem Kohlenstoff-Pad getrocknet und dann rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

3.5 Aufbringen der Grünschichten und -dekore

Als Ausgangsmaterial für die Laserbehandlung dienen auf das jeweilige Trägermaterial aufgebrachte Schichten aus unverdichtetem Pulver. Angelehnt an den aus der Keramiktechnologie gebräuchlichen Begriff "Grünkörper" werden diese im Folgenden als Grünschichten beziehungsweise als Gründekore bezeichnet.

Entscheidend für die Haftung und die Gleichmäßigkeit der aufgebrachten Schichten ist eine der Beschichtung unmittelbar vorgeschaltete Reinigung der Substrate [117]. Diese gewährleistet, dass die Substratoberflächen frei von Verunreinigung durch Staub oder organische Stoffe sind. Dazu wurden alle Substrate zunächst mit einer handelsüblichen Spülmittellösung vorgereinigt, anschließend mit Ethanol abgespült und unter Heißluft getrocknet.

3.5.1 Dip-Coating

Mit Hilfe des hier beschriebenen Dip-Coating-Prozesses wurden auf Borosilikatflachglasproben Beschichtungen aus den wässrigen SiO_2 - und Al_2O_3 aufgebracht. Dazu wurden die Substrate hängend in die jeweilige Suspension eingetaucht und nach einer geringen Verweilzeit wieder aus der Suspension herausgezogen. Dabei ließen sich alle Parameter wie Anfahrsgeschwindigkeit, Eintauchgeschwindigkeit, Wartezeit und Ziehgeschwindigkeit mit einem Computerprogramm steuern. Die Start- und Endpunkte des Eintauchprozesses waren ebenfalls frei wählbar und nur von den geometrischen Abmessungen der Anlage begrenzt. So ist es auch möglich, unterschiedlich große Substrate mit den gleichen Parametern zu beschichten.

Für die Erprobung der Fließeigenschaften der Suspensionen im Dip-Coating-Prozess wurden zunächst nur Kalknatronglas-Substrate beschichtet, für die Lasersinter-Versuche wurden dann später Borosilikatglas-Substrate mit den gleichen Prozessparametern beschichtet.

Abbildung 3.1 a) zeigt den verwendeten Versuchsaufbau, Abbildung 3.1 b) zeigt das Herausziehen eines Borosilikatglassubstrates aus dem Suspensionsvoratsgefäß. Um die thermoreversible Gelierung des benutzten Bindersystems auszunutzen, wurde der Einsatz von vorgeheizten Substraten geprüft. Die Vorheiztemperatur der Substrate wurde abhängig von der Substratdicke zwischen 80 und 100 °C variiert. Diese Variante des Dip-Coating-Prozesses wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Thermogelierung bezeichnet.

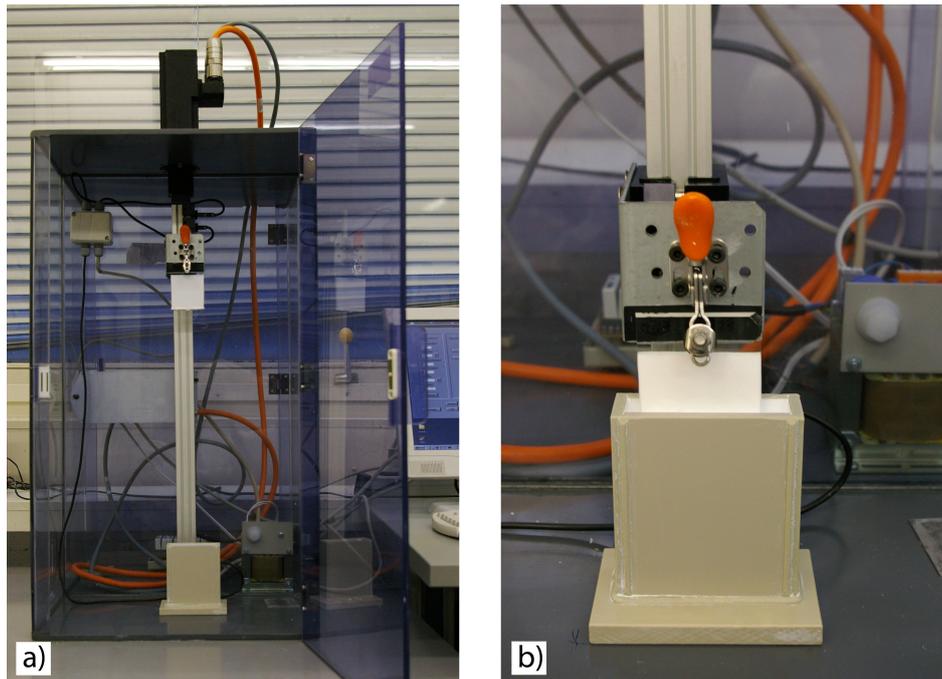


Abbildung 3.1: a) Dip-Coating-Anlage, b) Herausziehen eines Borosilikatglassubstrates aus dem Suspensionsvoratsgefäß

Nach dem Herausziehen aus der Suspension wurden die beschichteten Substrate hängend an Laborluft getrocknet. Die Ziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating Prozess wurde mit Hilfe der Computersteuerung zwischen 8,33 mm/s und der maximal möglichen Ziehgeschwindigkeit von 33,3 mm/s eingestellt.

Um die Ziehgeschwindigkeit in den Kontext der Viskositätsmessungen einreihen zu können, ist es notwendig die Scherrate $\dot{\gamma}$ beim Dip-Coating-Prozess mit der Scherrate zu vergleichen, die im Rotationsviskosimeter vorgegeben wird. Hierzu muss zunächst aus der Rotationsgeschwindigkeit des Drehkörpers im Viskosimeter die Bahngeschwindigkeit an der Außenseite des Drehkörpers berechnet werden. Diese Geschwindigkeit lässt sich dann mit der Ziehgeschwindigkeit im Dip-Coating-Prozess vergleichen. Die folgenden Gleichungen stellen den Zusammenhang zwischen der Scherrate und der Ziehgeschwindigkeit her [106]:

$$\dot{\gamma} = M \cdot \omega \quad (3.1)$$

$$v = \omega \cdot r \quad (3.2)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{M \cdot v}{r} \quad (3.3)$$

mit der Winkelgeschwindigkeit ω des Drehkörpers, der Bahn- beziehungsweise Ziehgeschwindigkeit v , dem Radius des Drehkörpers r und dem Proportionalitätsfaktor M .

Dieser ergibt sich aus der Geometrie des verwendeten Zylindermesssystems Z34DIN zu 12,29. Tabelle 3.1 gibt sowohl die verwendeten Ziehgeschwindigkeiten als auch die sich aus Gleichung 3.3 ergebenden Scherraten an:

Tabelle 3.1: Ziehgeschwindigkeiten und Scherraten beim Dip-Coating

Ziehgeschwindigkeit v [mm/s]	Scherrate $\dot{\gamma}$ [s^{-1}]
33,3	24,1
16,6	12,1
8,3	6,0

3.5.2 Schiebebilder

Um die Schiebebilder auf die Glassubstrate aufbringen zu können, mussten diese zunächst vom Trägerpapier abgelöst werden. Dazu wurden die jeweiligen Bilder aus dem Papierbogen ausgeschnitten und in einem auf 40 °C temperiertem Gemisch aus 10 Gew.-% Ethanol und 90 Gew.-% deionisiertem Wasser 3 Minuten lang eingeweicht. Anschließend konnten die Schiebebilder vom Trägerpapier abgelöst und auf das Glassubstrat aufgebracht werden. Um zu gewährleisten, dass keine Reste des Ethanol-Wasser-Gemisches zwischen Glas und Bild eingeschlossen werden, wurden die Bilder abschließend mit einer Rakel abgezogen. Die Trocknung erfolgte bei Raumtemperatur an Luft.

3.6 Charakterisierung der Grünsichten und -dekore

Die Dicke der getrockneten Grünsichten aus SiO_2 und Al_2O_3 wurde mit Hilfe eines Lichtmikroskops (Leica DM LM mit 50 bis 200-facher Vergrößerung, ColorView Soft Imaging Kamera, Auswertungssoftware AnalySIS) bestimmt. Dazu wurden die beschichteten Substrate definiert gebrochen und die Schichtdicke in Abhängigkeit vom Abstand von der Probenunterkante gemessen. Die Oberflächenqualität der Grünsichten wurde sowohl mit dem Lichtmikroskop als auch mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) SEM7000 (Jeol, Japan) begutachtet. Die Gleichmäßigkeit der Beschichtungen wurde optisch im Gegenlicht qualitativ beurteilt.

Die Dicke der Farbpulverschichten wurde ebenfalls durch definiertes Brechen und Vermessen unter dem Lichtmikroskop überprüft. Auch die Qualität der aufgetragenen Schiebebilder wurde lichtmikroskopisch untersucht.

Die Messung der Gründichte der Schichten ließ sich bei Schichtdicken in der vorliegenden Größenordnungen mit konventionellen Methoden nicht durchführen. Um dennoch eine qualitative Aussage über die Gründichte der Schichten machen zu können, wurden Grünkörper aus den entsprechenden Suspensionen gegossen.

3.7 Herstellung der Grünkörper

Sowohl diejenigen Grünkörper, die zur Abschätzung der Gründichte der mittels Dip-Coating hergestellten Schichten verwendet werden sollten, als auch die Grünkörper aus SiO_2 -Suspensionen mit einem SE15-Anteil wurden über einen einfachen Gießprozess hergestellt. Dazu wurden die entsprechenden Suspensionen in quadratische Silikonformen mit einer Kantenlänge von 50 mm und einer Höhe von 10-12 mm gegossen. Anschließend erfolgte eine Trocknung über 48 Stunden bei Raumtemperatur, bevor die Grünkörper entformt werden konnten.

Voraussetzung für die Anwendung der elektrophoretischen Abscheidung zur Herstellung von Grünkörpern ist eine stabile Suspension. Das bedeutet zum einen, dass die Teilchen im Dispergiermedium nicht koagulieren dürfen und zum anderen, dass die Sedimentationsrate der Teilchen in der Suspension klein ist im Vergleich zur Abscheidendauer. Aufgrund der hohen Sedimentationsrate des SE15 war eine elektrophoretische Abscheidung aus SE15-haltigen Suspensionen nicht möglich.

Daher wurden nur die SiO_2 -Grünkörper aus OX 50, A380 oder Mischungen daraus mittels EPD hergestellt. Der zur Abscheidung verwendete Versuchsaufbau entspricht dem Aufbau aus Abbildung 2.21 (Kapitel 2.4.4). Der Querschnitt der Zelle betrug $37 \text{ mm} \times 38 \text{ mm}$. Während der Abscheidung wurde ein elektrisches Feld von 5 V/cm angelegt, die Dauer der Abscheidung betrug jeweils 5 min. Das Verhältnis der Leitfähigkeiten lag bei 1:10, das heißt, dass die Ausgleichsflüssigkeit eine zehnmal höhere Leitfähigkeit als die Suspension besaß. Der Füllgrad der Suspensionen betrug dabei 40 Gew.-%. Als Membran wurde ein Dialyseschlauch aus regenerierter Zellulose verwendet.

Die so erhaltenen Grünlinge aus OX 50 wurden bei Raumtemperatur an Luft getrocknet. Pulvermischungen aus OX 50 und A380 wurden unter gesättigter Atmosphäre getrocknet, um eine Trockenrissbildung zu vermeiden (näheres hierzu siehe [107]).

Die Bestimmung der Gründichte der gegossenen und der elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper erfolgte nach dem Archimedes-Prinzip, wie es in Kapitel 3.2 bereits beschrieben wurde.

3.8 Sintern der Grünkörper

Um aus den laserbearbeiteten SiO₂-Grünkörpern entsprechend strukturierte Glaskörper zu erhalten, wurden die Grünkörper in einem Hochtemperatur-Vakuumofen (Thermal Technology Inc., USA) bei 1650 °C gesintert. Die Aufheizrate betrug dabei 10 K/min, die Haltezeit zwei Stunden. Das Vakuum während des Sinterprozesses lag konstant bei $4 \cdot 10^{-4}$ mbar.

3.9 Laserbearbeitung

Für die Laserbearbeitung der Proben wurde ein CO₂-Lasersystem der Firma Auratech (Österreich) verwendet. Der darin verbaute Laser ist ein CO₂-Slab-Laser von Rofin-Sinar Ltd. (England). Dieser verfügt über eine Ausgangsleistung von 100 W bei einer Pulsfrequenz von bis zu 20 kHz und einer Leistungsstabilität von $\pm 7\%$. Die emittierte Laserstrahlung verfügt über eine Wellenlänge von 10,6 μm .



Abbildung 3.2: Verwendete Laseranlage

Die dem Laser nachgeschaltete Scannereinheit ermöglichte es, den Weg des Laserstrahls über die Probenoberfläche genau vorzugeben. So lässt sich auf einer Fläche von 100 mm \times 100 mm jeder beliebige Punkt ansteuern. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Laserstrahl über diese Fläche geführt wird, lässt sich hierbei auf bis zu 7500 mm/s festlegen. Abbildung 3.2 zeigt die Laseranlage und Abbildung 3.3 den schematischen Aufbau.

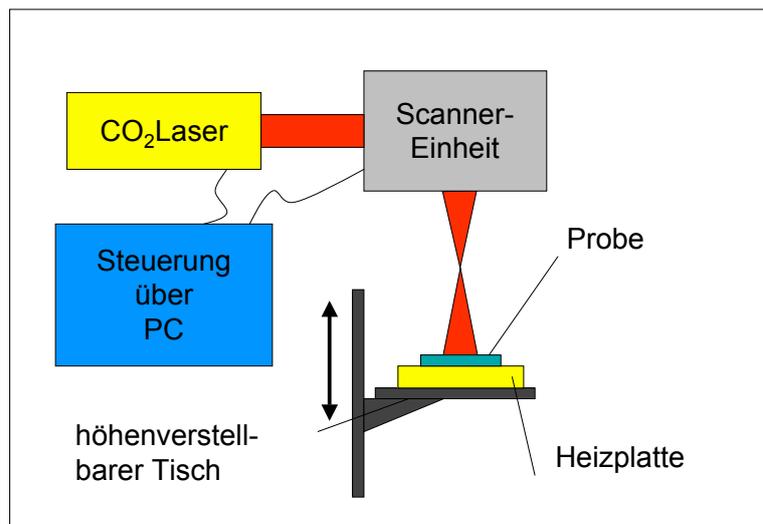


Abbildung 3.3: Schematischer Aufbau der Laseranlage

Durch die Verwendung der Scannereinheit erfolgt eine Fokussierung des Laserstrahls in einem gewissen Abstand von der Scannereinheit. Daher lässt sich mit Hilfe eines höhenverstellbaren Tisches der Brennfleckdurchmesser auf der Probenoberfläche zwischen 350 μm und 7,5 mm variieren.



Abbildung 3.4: Heizplatte zur Reduzierung der thermischen Spannungen

Um die thermischen Spannungen während des Laserbearbeitungsprozesses zu reduzieren, wurde auf dem höhenverstellbaren Tisch eine Heizplatte (Thermolyne Cimarec,

Thermo Fisher Scientific Inc. (USA)) installiert. Mit Hilfe dieser Heizplatte können die Proben auf 540 °C vorgeheizt werden (siehe Abbildung 3.4).

Die Laserbearbeitung kann durch eine Vielzahl von Parametern beeinflusst werden. Um die Variablenanzahl überschaubar zu halten, wurden jedoch nicht alle Parameter variiert. Zu den wichtigsten Parametern gehören der Durchmesser des Laserstrahls an der Probenoberfläche ϕ und die Laserleistung P . Aus diesen beiden Parametern ergibt sich die jeweilige Leistungsdichte.

Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Geschwindigkeit, mit welcher der Laserstrahl über die Probenoberfläche geführt wird, die so genannte Scangeschwindigkeit v_{scan} . Die Pulsfrequenz des CO₂-Lasers wurde bei allen Versuchen unverändert auf 20 kHz belassen. Auch die Rückstellgeschwindigkeit des abrasternden Laserstrahles wurde nicht verändert. Sie wurde bei der Werkseinstellung von 7477 mm/s gehalten.

Lasersintern und Laserkonsolidierung

Im Falle der Lasersinterung und der Laserkonsolidierung erfolgte eine Rasterung des Laserstrahls über die Probenoberfläche. Dabei stellt der Abstand zwischen den einzelnen abgerasterten Linien, der so genannte Linienabstand d , einen weiteren wichtigen Parameter dar.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass der gemessene Abstand zweier abgerasteter Linien an der Probenoberfläche in der Regel nicht mit dem Zahlenwert des Linienabstands d , welcher über eine Eingabemaske in der Steuerungssoftware festgesetzt wird, übereinstimmt. Das liegt daran, dass die Scannereinheit aufgrund der Geometrie der eingesetzten Drehspiegel relativ große Abbildungsfehler aufweist. Je nach Abstand der Probe zur Brennebene der Scannereinheit verkleinert oder vergrößert sich daher der reale Linienabstand an der Probenoberfläche. Diese Abbildungsfehler lassen sich jedoch mit Hilfe von Korrekturfiles über die Softwaresteuerung ausgleichen. Jeder Korrekturfile behebt aber nur die Fehler in einer Arbeitsebene. Um eine hohe Flexibilität während der Laserversuche zu gewährleisten, wurde daher im Rahmen dieser Arbeit auf den Einsatz von Korrekturfiles verzichtet. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird daher stets zwischen dem „Linienabstand“, der über die Software eingestellt wird und dem „realen Linienabstand“ auf der Probenoberfläche unterschieden.

Die Abbildung 3.5 zeigt schematisch die verschiedenen Ansteuerungsmöglichkeiten der Scannereinheit. Dabei repräsentiert die in b) dargestellte Rasterung die einzig mögliche Ansteuerung des Scanners, mit der eine homogene Temperaturverteilung über größere Flächen zu gewährleisten ist. Aufgrund des Wärmeflusses von den bestrahlten Flächen weg in das umgebende, kältere Material, führen die Rasterungen

a), d) und e) zu unregelmäßigen Temperaturverteilungen am Rand der abgerasterten Fläche, die Rasterungen c) und f) hingegen führen zu einer Temperaturüberhöhung in der Mitte der gelaserten Fläche.

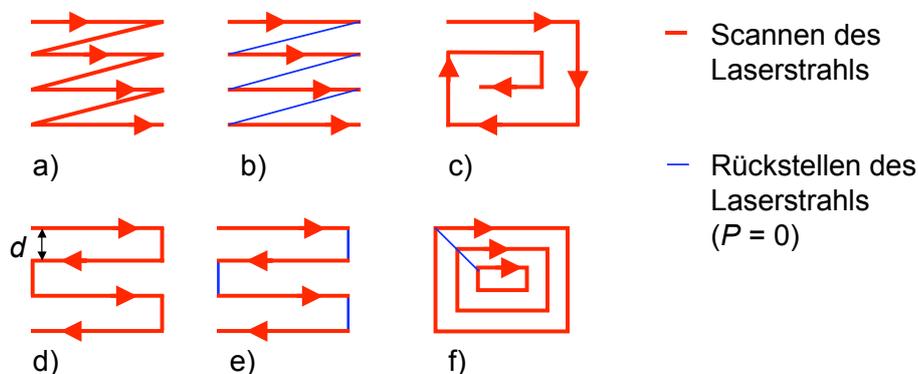


Abbildung 3.5: Ansteuerungsmöglichkeiten der Scannereinheit

Um beim Lasersintern die Energiedichte zu bestimmen, die mindestens erforderlich ist, um ein vollständiges Aufschmelzen der Schicht und somit die geforderte Transparenz zu erreichen, wurde nach dem in Abbildung 3.6 gezeigten Schema vorgegangen: Auf einem beschichteten Borosilikatglas-Substrat wurden neun Bereiche mit verschiedene Parameterkombinationen laserbehandelt. Dabei wurde in den Zeilen die Leistungsdichte konstant gehalten und in den Spalten analog die Scangeschwindigkeit.

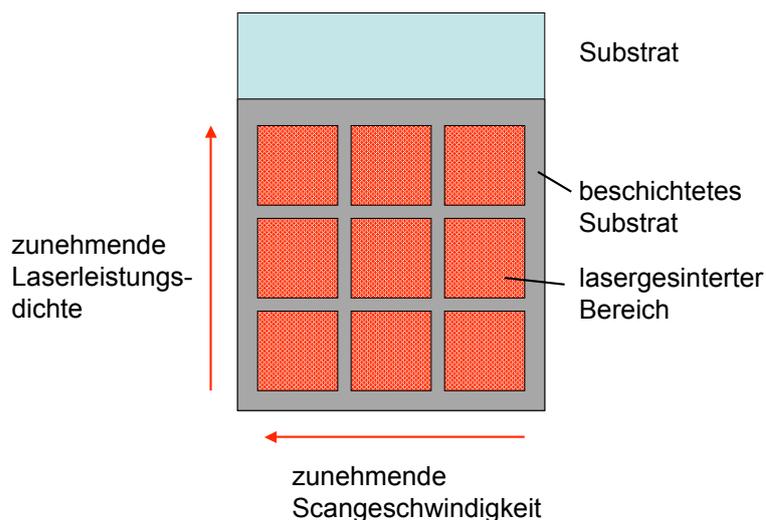


Abbildung 3.6: Versuchsschema zur Ermittlung der optimalen Laserparameter

Um die Oberflächenqualität der transparent gesinterten Schichten verbessern zu können, wurden nicht nur die Laserparameter variiert, sondern auch Mehrfachlaserungen

durchgeführt. Dabei wurde die zu lasernde Stelle mehrmals hintereinander mit den gleichen Parametern gesintert, lediglich die Scanrichtung wurde gegebenenfalls variiert.

Laserablation

Bei der Strukturierung von Gläsern mittels Laserablation wurden für die grundlegenden Untersuchungen zunächst einfache Linien mit dem Laserstrahl abgescant.

Für das Einbringen komplexerer Geometrien in die Probenoberfläche bietet die Scannersoftware zwei verschiedene Möglichkeiten: Zum einen können eigens erstellte oder importierte Vektorgrafiken als Vorlage verwendet werden, zum anderen können beliebige Grafiken importiert und in ein so genanntes Scannerbitmap konvertiert werden. Die Konvertierung ist notwendig, da mit dem Laser auf der Probenoberfläche keine Graustufen dargestellt werden können. Optimal sind daher Grafikvorlagen im Duplex-Format, das heißt Grafiken, die nur aus schwarzen und weißen Pixeln zusammengesetzt sind. Bei Vorlagen im JPEG- oder BMP-Format sind in der Regel die Kanten der dargestellten Objekte mit Hilfe von Graustufen geglättet (siehe Abbildung 3.7 a)).

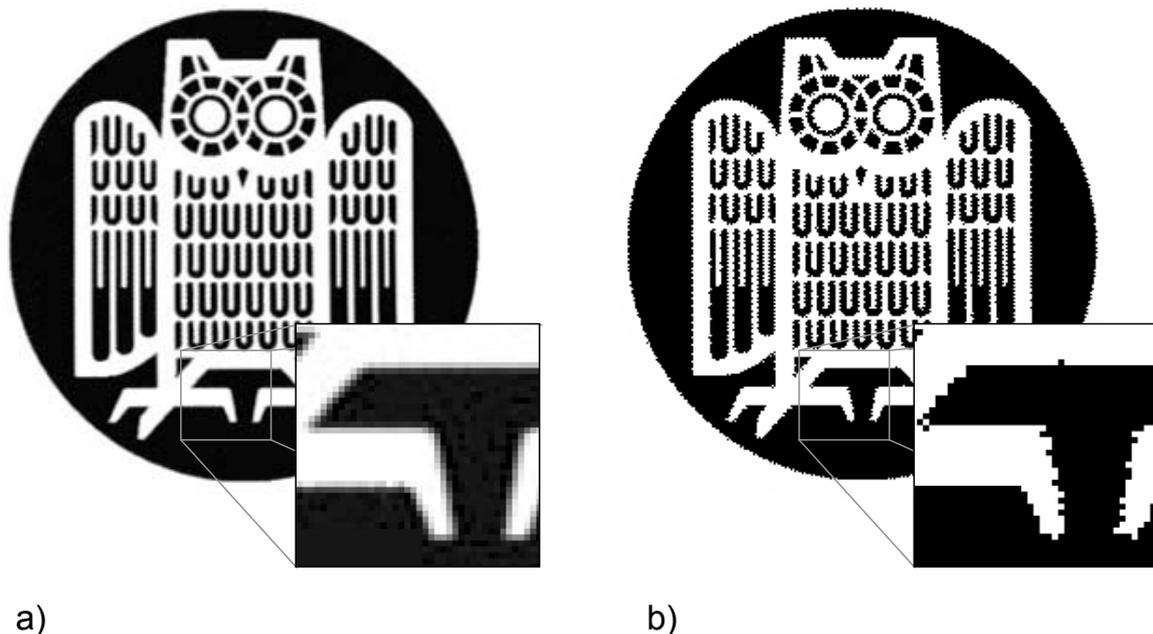


Abbildung 3.7: Entstehung von Artefakten bei der Umwandlung einer Grafikvorlage in ein Scannerbitmap: a) Vorlage b) umgewandeltes Bitmap

Bei einer solchen Vorlage entstehen durch die Umwandlung in ein Scannerbitmap die in Abbildung 3.7 b) sichtbaren Artefakte. Die Stärke der Artefaktbildung hängt auch mit der Größe der vorgegebenen Pixel zusammen. Je kleiner die Pixel sind, desto schwächer fällt die Artefaktbildung ins Gewicht. Die Pixelgröße wird jedoch durch die

Breite des Brennflecks auf der Probenoberfläche nach unten hin limitiert: Ist die Pixelgröße kleiner als der Brennfleckdurchmesser, kommt es zu einer Mehrfachbestrahlung des entsprechenden Oberflächenbereichs und damit zu einem überhöhten Materialabtrag.

Nach der Umwandlung in ein Scannerbitmap werden wieder die Scangeschwindigkeit v_{scan} und die Laserleistung P eingestellt. Der Linienabstand d wird nun jedoch durch die Pixelgröße festgelegt. Der Scanner steuert zeilenweise die einzelnen Bildpunkte an (was einem Abscannen mit v_{scan} analog zur Steuerung beim Lasersintern entspricht) und belichtet je nach Voreinstellung die schwarzen oder die weißen Bildpunkte. Für die Ablation von Scannerbitmap-Vorlagen seien daher im Folgenden die Bezeichnung Linienabstand und Pixelgröße identisch.

Laserdekoration

Neben den Versuchen zur Laserablation, zur Laserkonsolidierung und zum Lasersintern wurden im Rahmen dieser Arbeit noch weitere Versuche durchgeführt, die das Ziel hatten, die Einsatzmöglichkeiten der Lasertechnologie in der Applikation von keramischen Dekoren zu untersuchen. Hierzu wurden drei neue Verfahrenswege erprobt.

Zum Einen sollten die Schiebebilder, die mit dem in Kapitel 3.5.2 beschriebenen Verfahren auf Flachglas-Substrate aufgebracht wurden, nicht wie derzeit in der silikatkeramischen Industrie üblich mit Hilfe eines Ofens in die Glasoberfläche eingebrannt werden, sondern durch selektives Erhitzen mit dem Laser.

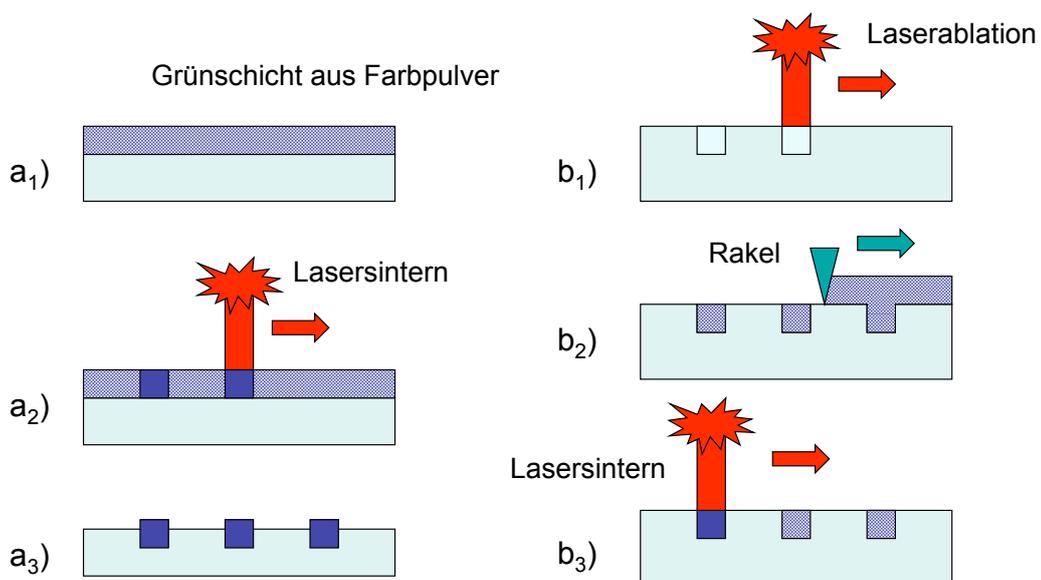


Abbildung 3.8: Zwei Verfahren zur Aufbringung keramischer Dekore mittels Lasertechnologie

Die beiden weiteren Verfahren, die zur Aufbringung keramischer Dekore mit dem Laser eingesetzt werden sollten, sind in Abbildung 3.8 schematisch erklärt.

Bei dem auf der linken Seite abgebildeten Verfahren wird zunächst eine Grünschlicht aus Farbpulver auf die Glasoberfläche aufgebracht (Abbildung 3.8 a₁). Dies kann mit Hilfe des bereits erklärten Dip-Coating-Prozesses oder durch Aufsprühen oder Aufpinseln einer Farbpulver-Suspension erfolgen. Nach dem Trocknen werden mit dem Laserstrahl selektiv Bereiche bestrahlt (Abbildung 3.8 a₂). Dadurch soll an diesen Stellen das Farbpulver in die Glasoberfläche einsinken, so dass nach dem Entfernen der unbestrahlten Bereiche das Dekor zurückbleibt (Abbildung 3.8 a₃).

Das dritte, auf der rechten Seite abgebildete Verfahren kombiniert die Laserablation mit dem Lasersintern: Zunächst werden mit Hilfe der Laserablation Vertiefungen in die Glasoberfläche eingebracht (Abbildung 3.8 b₁). Diese werden mit Farbsuspension aufgefüllt. Durch das Abstreifen der überschüssigen Farb-Suspension mit einer Rakel ist gewährleistet, dass die Farbe nur in den Vertiefungen verbleibt, die unstrukturierte Oberfläche ist nach dem Abziehen der Rakel nahezu frei von Farbpartikeln (Abbildung 3.8 b₂). Nach dem Trocknen wird die Oberfläche mit dem Laser abgerastert und so ein Verbund der Farbpartikel mit der Glasoberfläche erzeugt (Abbildung 3.8 b₃).

3.10 Charakterisierung der laserbehandelten Oberflächen

Die Charakterisierung der Oberflächenstruktur der laserbehandelten Oberflächen erfolgte größtenteils mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie. Die chemische Zusammensetzung der Oberflächen wurde mittels EDX untersucht. Zur besseren Visualisierung der Oberflächenmorphologie und zur Bestimmung der mittleren Oberflächenrauheit wurde das Weißlichtinterferometer ZygoLOT 200 (ZygoLOT GmbH, Deutschland) verwendet. Die Ermittlung der Kristallstruktur der gelaserten Materialien erfolgte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) (X'pert MRD von Panalytical, Niederlande). Des Weiteren wurde das Absorptionsverhalten der lasergesinterten Proben mittels Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie) untersucht.

Zum Nachweis der verbesserten Kratzfestigkeit der beschichteten und lasergesinterten Proben gegenüber unbehandelten Glasoberflächen wurden Proben mit gleichen Abmessungen auf eine rotierende Polierscheibe gepresst und unter Zugabe von Poliersuspension auf Diamantbasis (9 µm Teilchendurchmesser) eine Minute lang mit einer

konstanten Kraft von 10 N beaufschlagt. Nach einer gründlichen Reinigung mit Wasser und Alkohol wurden die Oberflächen unter dem Lichtmikroskop betrachtet.

Die mechanischen Eigenschaften der laserkonsolidierten Oberflächen wurden mittels Mikrohärtemessungen bestimmt. Zur Untersuchung der Gasdichtigkeit der laserbehandelten Plasmakeramiken wurde eine geeignete Messzelle gefertigt. In deren Probenhalter können $15 \times 15 \text{ mm}^2$ großen Proben eingesetzt und mit Hilfe eines Dichtungs-rings gasdicht aufgeschraubt werden. Der Aufbau des Prüfstandes und das Messprinzip sind in Abbildung 3.9 zu sehen.

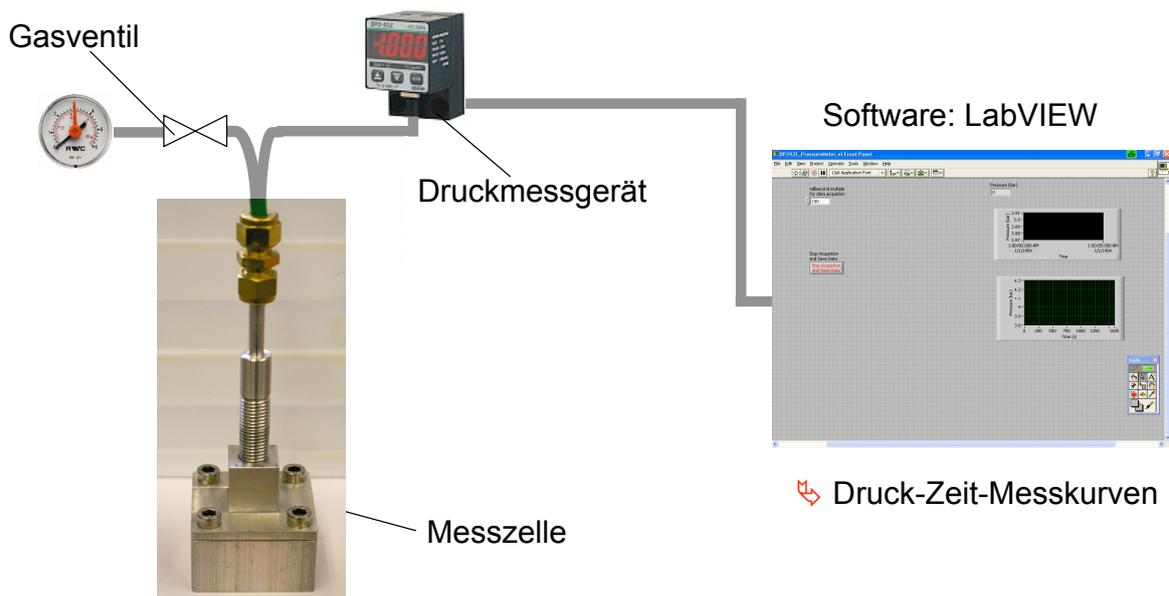


Abbildung 3.9: Aufbau und Prinzip der Gasdichtkeitsmessung

Durch das Rohr der Messzelle kann nach Öffnen eines Ventils Gas in die Messzelle einströmen. Nach Einstellen eines konstanten Gasdrucks von 2 bar, wurde das Ventil geschlossen. Das angeschlossene Druckmessgerät (MIDAS 0-10 bar) misst den Druck in der Messzelle. Diese Messwerte werden mit Hilfe eines Programms (Software: LabVIEW) ausgewertet. Das Ergebnis sind Messkurven, in denen der zeitliche Verlauf des Drucks dargestellt ist. Die Dichtigkeit der Messzelle wurde mit Hilfe einer Glasprobe überprüft.

3.11 Konventionelles Sintern

Die Überprüfung der Gasdichtigkeit erfolgte aber nicht nur an laserkonsolidierten Plasmakeramiken sondern vergleichsweise auch an Plascera-Substraten, die unter Zuhilfenahme des Dip-Coating-Prozesses mit Alu-C-Suspensionen beziehungsweise mit

AKP-50-Suspensionen beschichtet und nach der Trocknung konventionell gesintert wurden.

Das Sintern erfolgte unter Normalatmosphäre in einem Hochtemperaturkammerofen. Die Sintertemperatur betrug jeweils 1300° C bei einer Haltezeit von 30 Minuten. Die Mikrostruktur der so behandelten Substratoberflächen wurde mittels REM untersucht, die Gasdichtigkeit mit der bereits vorgestellten Messzelle gemessen.

4 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die wichtigsten Ergebnisse der in Kapitel 3 beschriebenen Experimente vorgestellt und diskutiert. Zunächst erfolgt die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien. Anschließend werden die Resultate der Laserablation an Grünkörpern und an Flachglas präsentiert, gefolgt von den Ergebnissen zur Laserkonsolidierung. Die Ergebnisse zum Lasersintern werden sowohl für das SiO_2 -Modellsystems als für das Lasersintern von kratzfesten Schichten aus Al_2O_3 präsentiert. Die Resultate zur Applikation keramischer Dekore mittels Lasertechnologie schließen das Kapitel ab.

4.1 Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

4.1.1 Pulver

Die Abbildungen 4.1 und 4.2 zeigen REM-Aufnahmen der verwendeten SiO_2 -Pulver, die Abbildungen 4.3 bis 4.5 zeigen die verwendeten Al_2O_3 -Pulver. Eine REM-Aufnahme des für die Versuche zur Dekoraufbringung verwendeten blauen Farbpulvers ist in Abbildung 4.6 zu sehen.

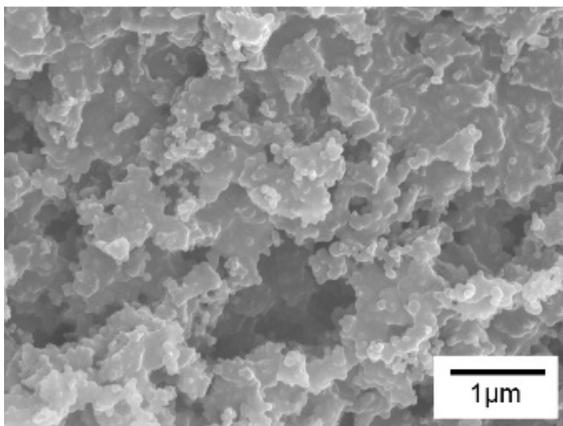


Abbildung 4.1: REM-Aufnahme von Aerosil OX50

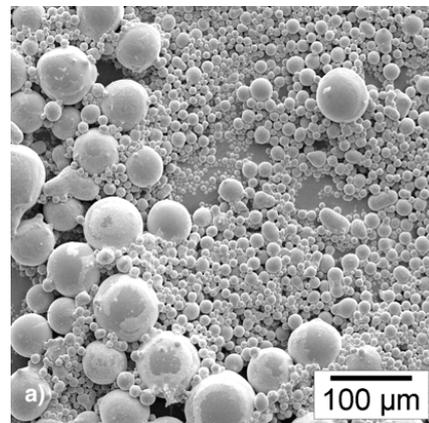


Abbildung 4.2: REM-Aufnahme von Exce-lica SE15

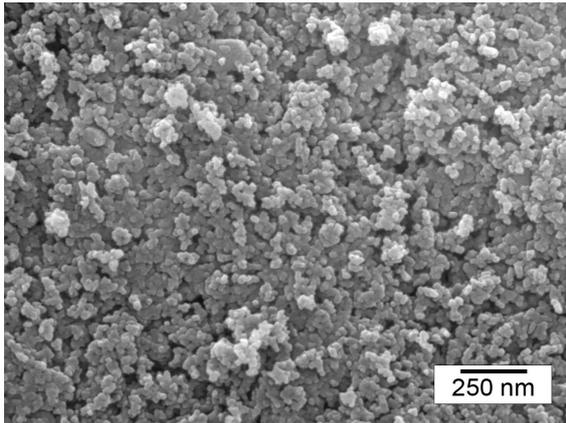


Abbildung 4.3: REM-Aufnahme von Aeroxid Alu-C

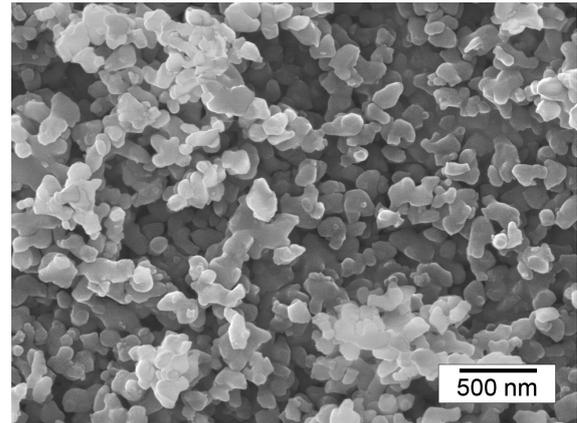


Abbildung 4.4: REM-Aufnahme von Sumitomo AKP-50

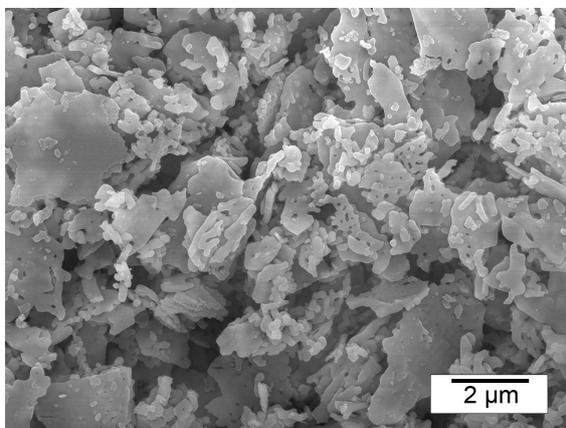


Abbildung 4.5: REM-Aufnahme des Al₂O₃ von Alfa Aesar

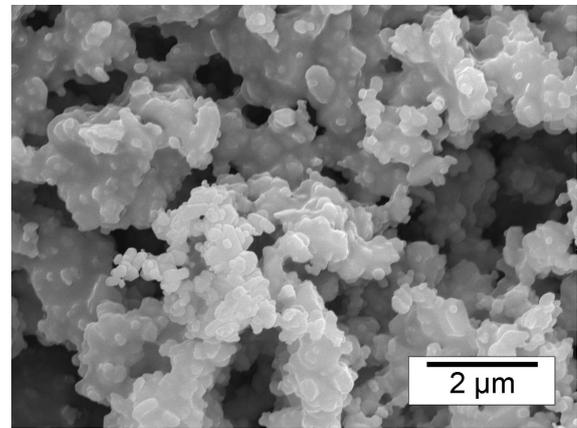


Abbildung 4.6: REM-Aufnahme des blauen Heraeus-Farbpulvers

Sämtliche Pulver liegen in mehr oder weniger stark agglomerierter Form vor. Besonders stark fällt die Agglomeration beim OX50 auf. Das Kieselglaspulver SE15 zeigt eine breite Verteilung der Partikeldurchmesser. Die beiden Kieselglaspulver und die Aluminiumoxidpulver Alu-C und AKP-50 zeichnen sich herstellungsbedingt durch eine sphärische Partikelform aus, wohingegen das Pulver von Alfa Aesar plättchenförmig ist.

4.1.2 Plasmagespritzte Substrate

Die Ergebnisse der Dichtemessungen der plasmagespritzten Substrate sind in Abbildung 4.7 dargestellt. Die Gründichten liegen im selben Größenordnungsbereich. Die Substrate aus Aluminiumoxid besitzen mit 82,7 % der theoretischen Dichte (TD) den geringsten Wert, Mullit mit 87,3 % TD und Spinell mit 88,4 % TD liegen sehr dicht beieinander.

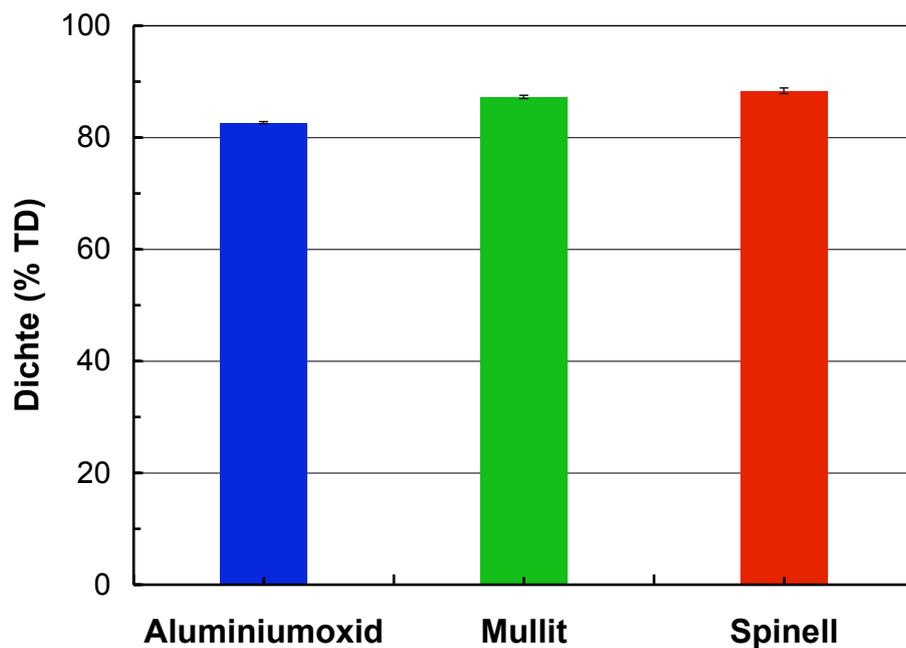


Abbildung 4.7: Dichte der unbehandelten, plasmagespritzten Substrate

Mikrohärtemessungen der Ausgangssubstrate wurden bereits von der LWK-PlasmaCeramic GmbH durchgeführt. Um eine Härtesteigerung durch Laserbehandlung nachweisen zu können, sind diese Ergebnisse in Abbildung 4.8 dargestellt.

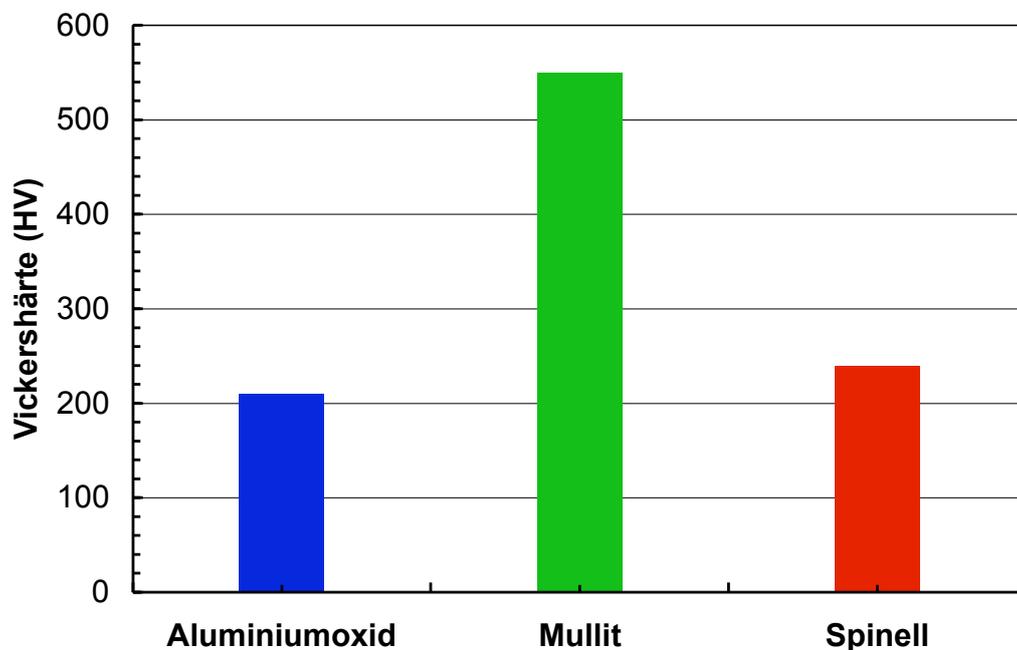


Abbildung 4.8: Vickerhärte der Ausgangssubstrate

Die Mullitsubstrate besitzen mit 550 HV die größte Vickershärte. Die Spinell- und Aluminiumoxidsubstrate weisen mit 240 HV und 210 HV vergleichbare Härtewerte auf.

Die Abbildungen 4.9 a) bis c) zeigen die unbehandelten Oberflächen der Al_2O_3 -, Mullit- und Spinellproben unter dem Rasterelektronenmikroskop.

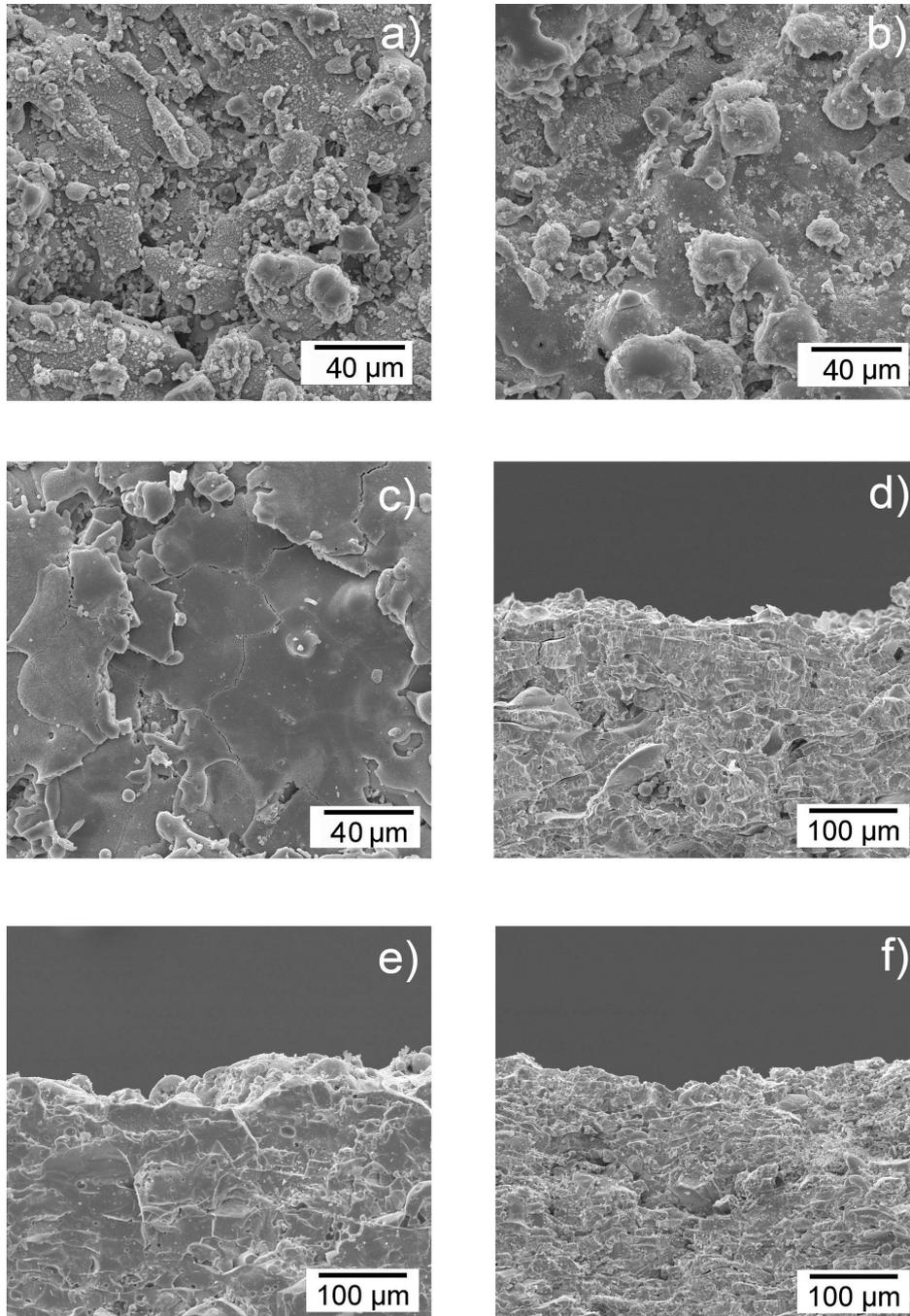


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen der plasmagespritzten Substrate: Oberfläche Al_2O_3 (a), Mullit-Oberfläche (b), Spinell-Oberfläche (c), Al_2O_3 -Bruchkante (d), Mullit-Bruchkante (e), Spinell-Bruchkante (f)

Die herstellungsbedingten Rauheiten sind in allen drei REM-Aufnahmen sichtbar. Die Al_2O_3 - und Mullitoberflächen sind in ihrer Struktur sehr ähnlich und durch weniger stark

abgeflachte Spritzpartikel gekennzeichnet. Die Spinelloberfläche ist im Gegensatz dazu durch abgeflachte Teilchen geprägt und besitzt eine geringere Rauheit.

Die Abbildungen 4.9 d) bis f) zeigen die REM-Aufnahmen der jeweiligen Bruchflächen. In diesen Aufnahmen sieht man die für die Herstellung über einen thermischen Spritzprozess typische, lamellare Struktur. Neben diesem Schichtaufbau durch Überlagerung von abgeflachten Teilchen erkennt man die in Kapitel 2.6 bereits erwähnten Inhomogenitäten. Sowohl Poren als auch Mikrorisse sind in einzelnen erstarrten Partikeln sichtbar.

Abbildung 4.10 zeigt die FTIR-Reflexionsspektren der plasmagespritzten Substrate, gemessen gegen eine Goldspiegel-Referenz. Die Spektren wurden aufgenommen, um das Absorptionsverhalten der Substrate bezüglich der in den Laserbehandlungsversuchen verwendeten CO_2 -Laserstrahlung zu charakterisieren. Aufgrund der hohen Porosität der Substrate und der damit einhergehenden hohen Oberflächenrauheit unterliegt das Messsignal jedoch einem starken Rauschen. Ein qualitativer Vergleich der Kurvenverläufe zeigt jedoch, dass der Unterschied der Reflektivität der unterschiedlichen Substrate im Wellenzahlenbereich des CO_2 -Lasers vernachlässigbar klein ist.

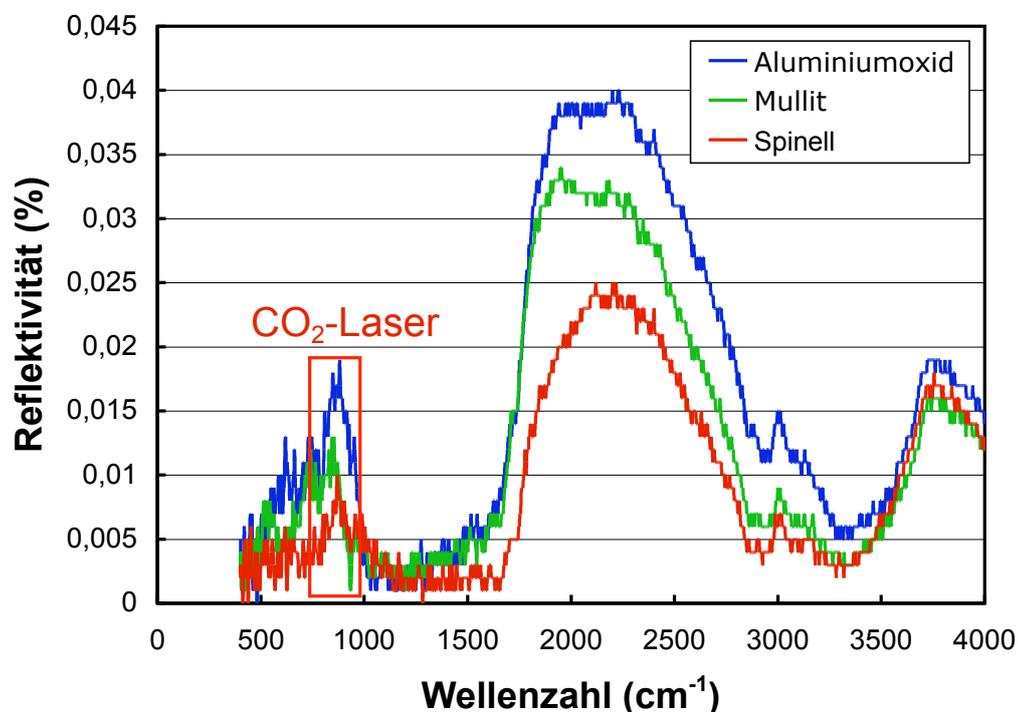


Abbildung 4.10: FTIR-Reflexionsspektren der plasmagespritzten Substrate

4.1.3 Diskussion

Allgemein lässt sich feststellen, dass die Herstellerangaben bezüglich der Primärpartikelgröße der einzelnen Pulver bestätigt wurden. Alle Pulver liegen in einer mehr oder weniger stark agglomerierten Form vor.

Die plasmagespritzten Substrate weisen alle eine ähnliche Porosität auf, die Härtewerte von Mullit unterscheiden sich jedoch stark von denen von Aluminiumoxid und Spinell, obwohl porenfreier Mullit im Vergleich zu Aluminiumoxid und Spinell eine höhere Härte aufweisen sollte. Die Unterschiede müssen daher durch eine unterschiedliche Mikrostruktur des plasmagespritzten Materials bedingt sein. Da bei der Laserkonsolidierung aber das komplette oberflächennahe Material auf- und umgeschmolzen wird, spielt diese Tatsache nur eine untergeordnete Rolle.

4.2 Laserablation

Ziel der folgenden Untersuchungen war es, die Möglichkeiten einer Feinstrukturierung von Formkörpern aus mikro- und nanoskaligen Kieselglaspulvern mittels CO₂-Lasertechnologie zu prüfen. Des Weiteren sollten die Grenzen der direkten Feinstrukturierung von Flachglas aufgezeigt werden.

4.2.1 Charakterisierung der Grünkörper

Wie in Abschnitt 3.7 bereits erläutert, wurden die Suspensionen mit einem Anteil an SE15 über einen Gießprozess hergestellt, alle anderen Grünkörper mit Hilfe der EPD. Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Suspensionen, aus denen die Grünkörper für die Untersuchungen zur Laserablation hergestellt wurden.

Tabelle 4.1: Übersicht über die verschiedenen Pulvermischungen (Zusammensetzungen in Gew.-%)

Probenbezeichnung	SE15	OX 50	A380
SE15	100	0	0
SE15/OX50(90/10)	90	10	0
OX 50	0	100	0
OX50/A380(90/10)	0	90	10
OX50/A380(70/30)	0	70	30
OX50/A380(50/50)	0	50	50

Die relative Dichte der Grünkörper aus den unterschiedlichen Pulvermischungen ist in Abbildung 4.11 dargestellt. Die über den Gießprozess hergestellten Grünkörper zeigen gegenüber den mittels EPD hergestellten Grünkörpern eine höhere Dichte. Bei den Grünkörpern aus reinem SE15 liegt sie bei 74 %TD, mit der Mischung SE15/OX50(90/10) werden Gründichten von bis zu 79 %TD erzielt. Die Gründichte der elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper liegt niedriger, bei Werten zwischen 48 und 50 %TD.

Die Mikrostruktur der jeweiligen Grünkörper zeigen die REM-Aufnahmen in den Abbildungen 4.12 bis 4.16. Auf den Primärpartikeln des SE15-Pulvers in Abbildung 4.12 lassen sich Rückstände des stets vorhandenen Feinanteils erkennen. Bei einer Zuga-

be von OX 50 füllt der nanoskalige Pulveranteil die Teilchenzwischenräumen aus, wie aus Abbildung 4.13 ersichtlich wird.

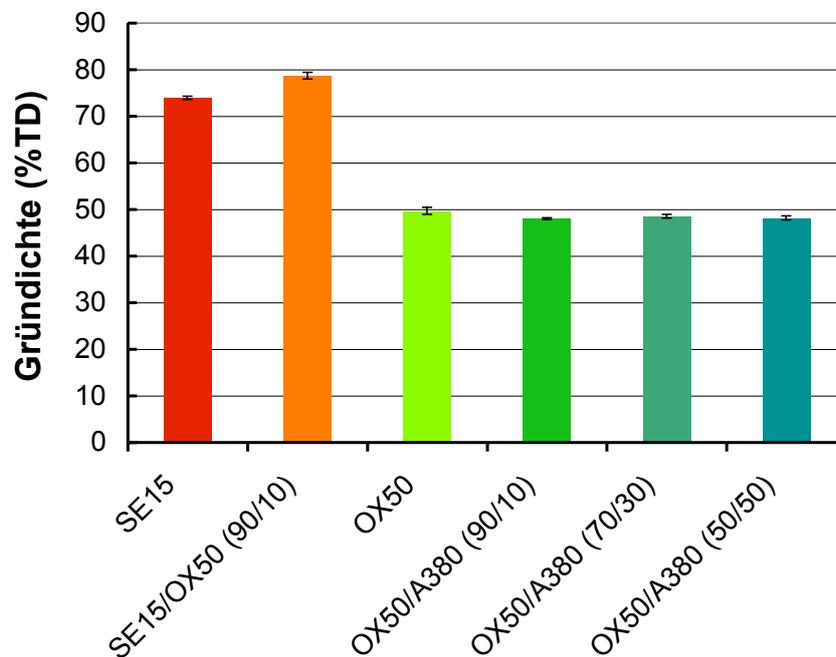


Abbildung 4.11: Relative Gründichte von Formkörpern aus verschiedenen Pulvermischungen

Die REM-Aufnahmen der Grünkörper aus Pulvermischungen von OX 50 und A380 (Abbildungen 4.14 bis 4.16) zeigen die hohe Homogenität, die durch den Einsatz der EPD erzielt wird. Es lässt sich außerdem erkennen, dass die mechanische Dispergierung

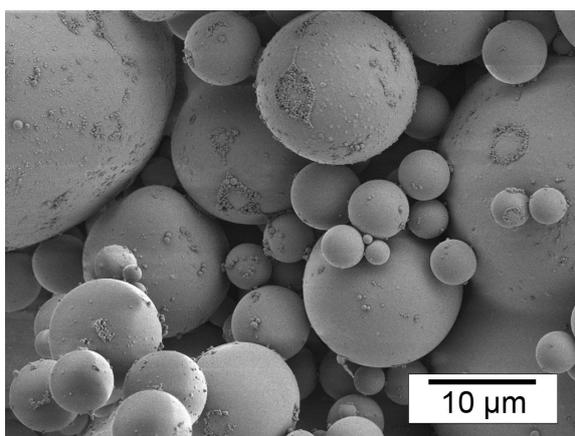


Abbildung 4.12: REM: Excelica SE15-Grünkörper

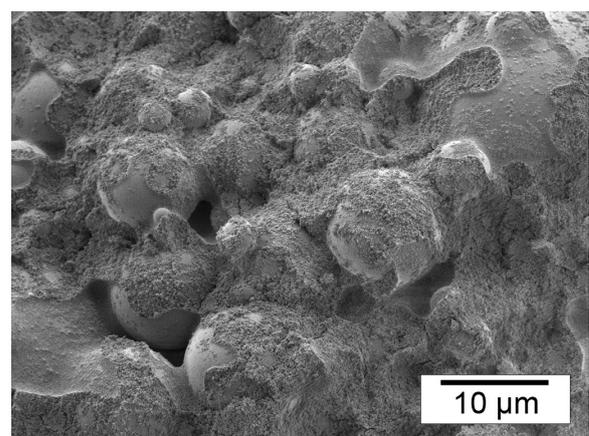


Abbildung 4.13: REM: SE15/ OX50(90/10)-Grünkörper

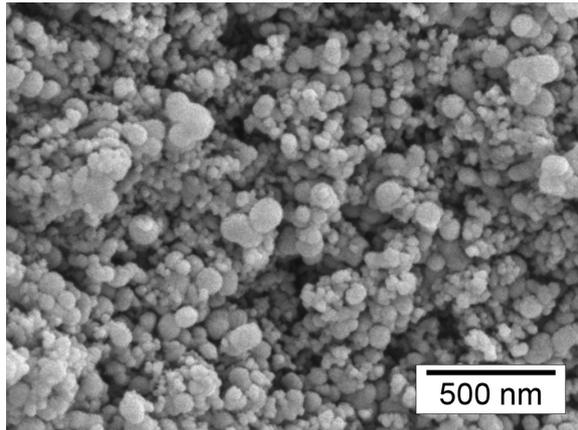


Abbildung 4.14: REM: OX50/A380(90/10)-Grünkörper

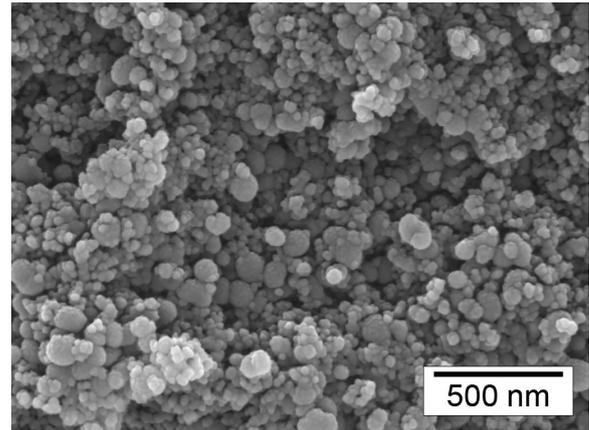


Abbildung 4.15: REM: OX50/A380(70/30)-Grünkörper

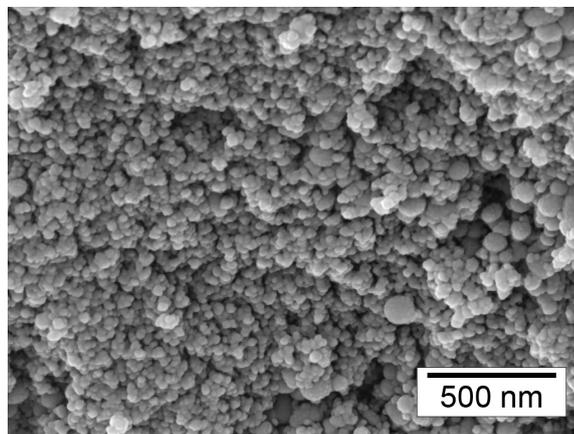


Abbildung 4.16: REM: OX50/A380(50/50)-Grünkörper

und die Dispergierung mittels Ultraschall ein vollständiges Aufbrechen der Agglomerate bewirken. Die Primärpartikel der beiden Pulver liegen fein verteilt nebeneinander vor. Auch die Zunahme des A380-Anteils lässt sich anhand der REM-Aufnahmen nachvollziehen.

Die Gründichte der elektrophoretisch abgeschiedenen Grünkörper liegt bei für dieses Verfahren typischen Werten. Die relativ niedrige Dichte wird aber durch eine sehr hohe Homogenität der Grünkörper wieder egalisiert. Die Gründichte der Proben aus dem mikroskaligen SE15 ist durch den Gießprozess bedingt deutlich höher. Die Zugabe von 10 Gew.-% OX50-Pulver führt dazu, dass sich das nanoskalige Pulver in die Lücken zwischen den mikroskaligen Partikeln einlagert. Dadurch wird die in Abbildung 4.11 dargestellte Erhöhung der Gründichte erreicht.

4.2.2 Laserablation an Grünkörpern

Für die Laserablation erfolgte die Bearbeitung der Proben im Brennpunkt des die Scannereinheit verlassenden Laserstrahls bei einem Strahldurchmesser von ca. $350\ \mu\text{m}$. Zunächst sollte bestimmt werden, welchen Einfluss die Parameter Scangeschwindigkeit und Leistungsdichte haben. Daher wurde der Laserstrahl mit Hilfe des Scanners in geraden Linien über die Grünkörperoberfläche geführt. Die Laserleistung wurde hierbei konstant bei $90\ \text{W}$ gehalten. Die daraus resultierende Leistungsdichte entspricht nach Gleichung 2.8 (Kapitel 2.1.2) rund $93.500\ \text{W}/\text{cm}^2$. Die Scangeschwindigkeit wurde zwischen 50 und $400\ \text{mm}/\text{s}$ variiert. Neben den verschiedenen Grünkörpern wurden zum Vergleich auch Proben aus Kieselglasvollmaterial bearbeitet.

Die in Kapitel 2.3.1 beschriebenen Mechanismen führen zu einem Materialabtrag entlang der gescannten Linie. Der Querschnitt einer solchen Linie ist in Abbildung 4.17 exemplarisch für einen SE15-Grümkörper gezeigt. Vermessen wurden die Linientiefe d , von der interpolierten Oberfläche bis zum tiefsten Punkt des Ablationskraters, und die Linienbreite w , der maximale Abstand der beiden gegenüberliegenden Flanken.

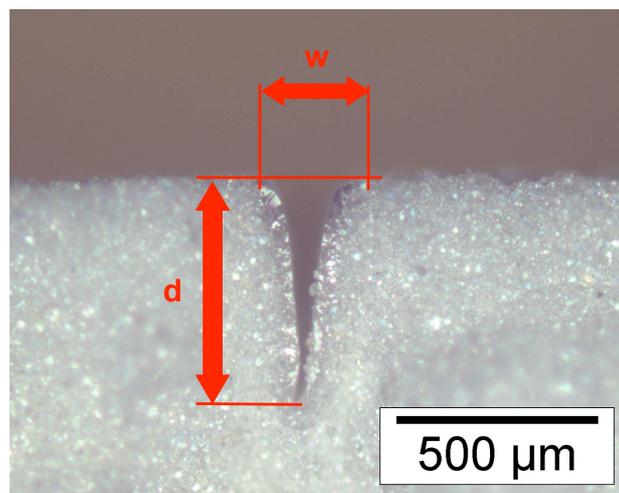


Abbildung 4.17: Querschnitt einer durch Laserablation eingebrachten Linie in einem SE15-Grümkörper (lichtmikroskopische Aufnahme)

Die im Folgenden aufgeführten Werte für Linientiefe und -breite entsprechen dem Mittelwert aus drei verschiedenen Einzelmessungen. Der Messfehler, der sich aufgrund der Auswertung am Lichtmikroskop ergibt, ist relativ hoch. Abhängig von dem absoluten Messwert liegt er zwischen 5 und $20\ \%$. Eine Darstellung der Fehlerbalken würde die entsprechenden Abbildungen jedoch wesentlich unübersichtlicher machen, weshalb hier darauf verzichtet werden soll. Trotz der hohen Messfehler lässt sich aber aufgrund der Mittelwerte zumindest tendenziell eine Aussage über die Strukturierbarkeit von Vollmaterial und Grünkörpern machen.

Abbildung 4.18 zeigt die Linientiefe, die sich nach der Laserablation ergibt, als Funktion der Scangeschwindigkeit für die verschiedenen Grünkörper, Abbildung 4.19 die entsprechende Linienbreite in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit.

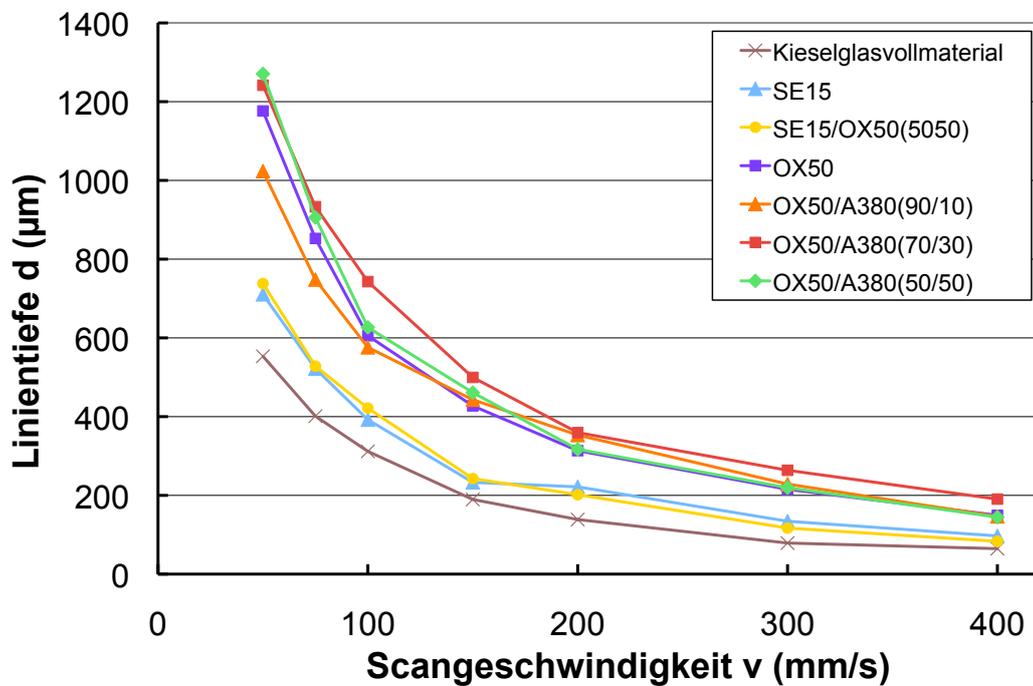


Abbildung 4.18: Linientiefe als Funktion der Scangeschwindigkeit

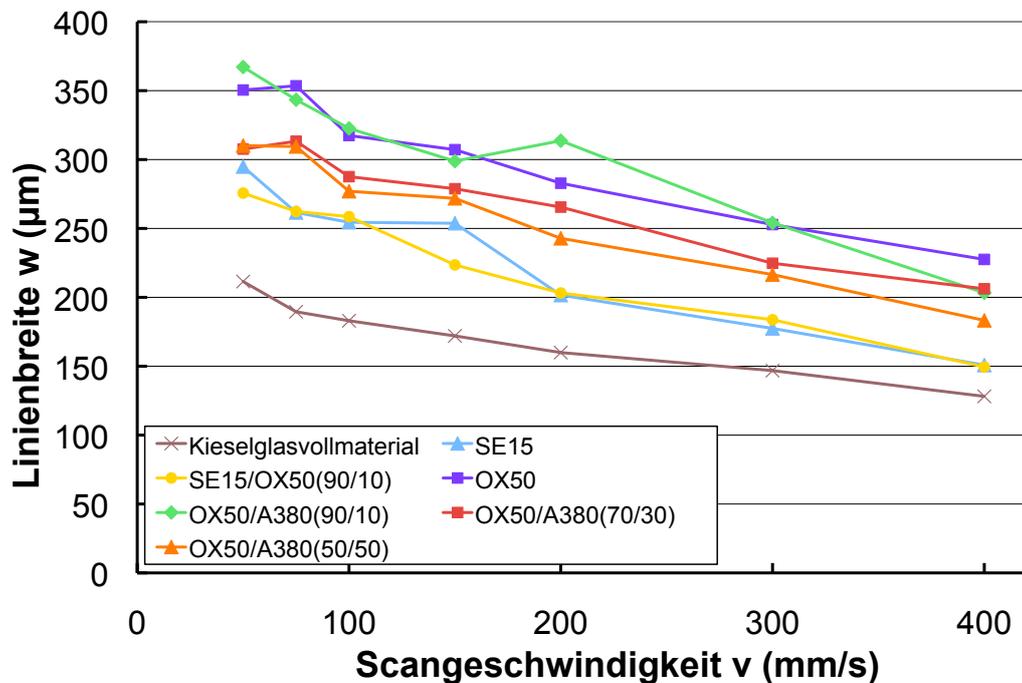


Abbildung 4.19: Linienbreite als Funktion der Scangeschwindigkeit

Unabhängig von der Beschaffenheit der einzelnen Grünkörper sinken sowohl die Tiefe als auch die Breite der abladierten Linien mit zunehmender Scangeschwindigkeit. Die Linientiefen und -breiten beim Glas-Vollmaterial fallen hierbei am niedrigsten aus. Bei Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s werden Tiefen von durchschnittlich 553 μm und Breiten von durchschnittlich 211 μm erzielt. Die Erhöhung der Scangeschwindigkeit auf 400 mm/s führt zu einer Verringerung der Tiefe auf 65 μm und der Breite auf 128 μm . Die Werte für Breite und Tiefe der Linien bei den Grünkörpern aus SE15 und der Pulvermischung SE15/OX50(90/10) liegen leicht über den Werten für das SiO_2 -Vollmaterial. Noch darüber liegen die Messwerte für die Grünkörper aus den nanoskaligen Pulvern OX50 und A380. Die höchsten Linientiefen werden bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mm/s für die Pulvermischung OX50/A380(50/50) mit durchschnittlich 1271 μm erreicht. Eine Erhöhung der Scangeschwindigkeit auf 400 mm/s führt zu einer Reduzierung auf 145 μm . Die höchsten Werte für die Linienbreite wurden für die Mischung OX50/A380(90/10) ermittelt. Bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mm/s ergab sich eine Linienbreite von 367 μm . Bei einer Scangeschwindigkeit von 400 mm/s wiesen die Linien in den Grünkörpern aus reinem OX50 mit 228 μm die größten Breiten auf.

Betrachtet man die Laserablation unter dem Aspekt der Miniaturisierung, dann fällt ein besonderes Augenmerk auf die Linienbreite. Um bei einer abladierten Struktur eine möglichst hohe Auflösung zu erreichen, muss die Linienbreite so weit wie möglich reduziert werden. Da die Ausbildung der abladierten Linien aber stets auch von der Gründichte des bearbeiteten Materials abhängig ist, war es notwendig, die Breiten der sich ergebenden Linien in einen Bezug zur Gründichte zu setzen. Am einfachsten geschieht dies durch eine einfache Multiplikation der Linienbreite mit der Gründichte des entsprechenden Materials. Unter der Annahme eines homogenen Sinterschrumpfes entspricht der so resultierende Wert der Linienbreite nach Beseitigung der Porosität, also nach dem Sinterprozess. Eine dementsprechend bereinigte Darstellung der Linienbreiten zeigt Abbildung 4.20.

Hier lässt sich erkennen, dass die Grünkörper aus SE15, aus der Mischung SE15/OX50(90/10) und das Vollmaterial im Rahmen der Messungenauigkeiten vergleichbare Werte für die Linienbreite nach der Laserstrukturierung aufweisen. Bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mm/s erhält man für besagte Grünkörper fast identische Werte: Für das Kieselglasvollmaterial ergeben sich Breiten von 211 μm , für SE15 218 μm und für SE15/OX50(90/10) 217 μm . Eine Erhöhung der Scangeschwindigkeit auf 400 mm/s führt zu einer Verringerung dieser Werte auf 128, 112 und 118 μm .

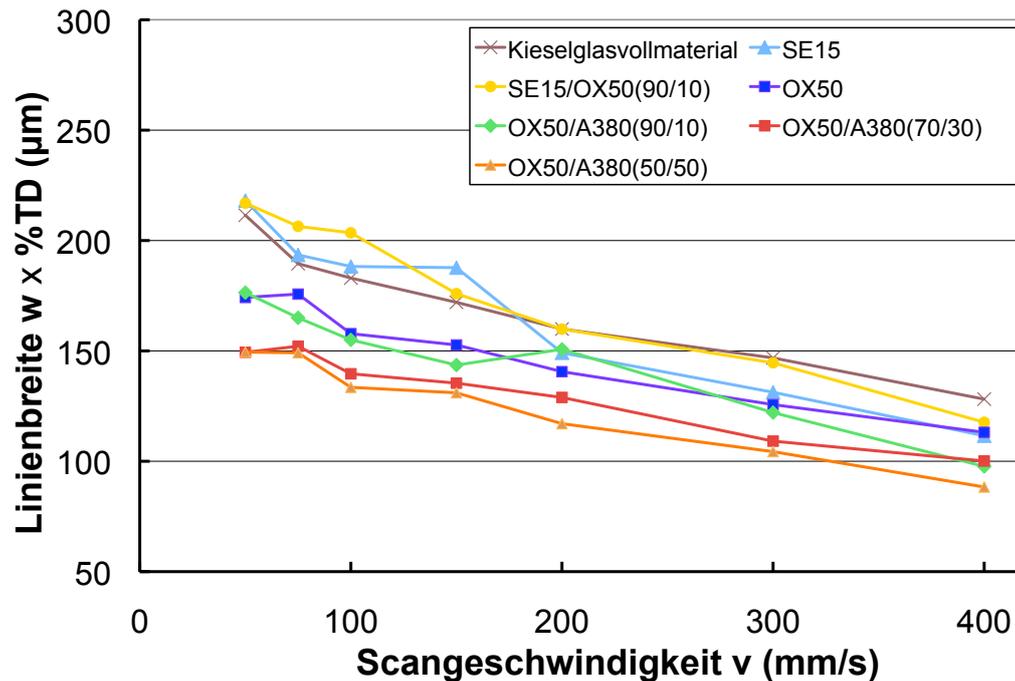


Abbildung 4.20: Produkt aus Linienbreite und Gründichte als Funktion der Scangeschwindigkeit

Die Grünkörper, die ausschließlich aus nanoskaligen Pulvern hergestellt wurden, also die Grünkörper aus OX50 und die Grünkörper aus OX50 und A380, unterscheiden sich in der Breite der sich ausbildenden Linien: Die Linienbreite bei reinem OX50 und bei der Mischung OX50/A380(90/10) liegen bei vergleichbaren Werten deutlich unterhalb der Breite der zuerst beschriebenen Grünkörper. Für Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s ergeben sich hier nur Breiten von 174 µm (OX50) und 176 µm (OX50/A380(90/10)). Die Breiten der ablatierten Linien bei den Grünkörpern OX50/A380(70/30) und OX50/A380(50/50) sind noch geringer. Hier entstehen bei Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s Linien mit einer Breite von nur 149 µm.

Um aus den mittels Laserablation strukturierten Kieselglasgrüнкörpern transparente Glaskörper herzustellen, wurden sie im Vakuum-Sinterofen nach den in Kapitel 3.8 angegebenen Parametern gesintert. Die Abbildungen 4.21 und 4.23 veranschaulichen die einzelnen Prozessschritte vom Grüнкörper über den strukturierten Grüнкörper bis hin zum transparent gesinterten Glaskörper für verschiedene Probengrößen am Beispiel von SE15/OX50(90/10).

Dazu wurden in die Grüнкörper das bereits in Abbildung 3.7 gezeigte Scannerbitmap des Universitätslogos eingelasert. Die Proben, die für die Abbildung 4.21 hergestellt wurden, erhielten außerdem noch den Schriftzug „LPT“. Die Laserparameter entsprachen hierbei den bereits für die Ablationsversuche zur Bestimmung der Linienbreite und Linientiefe verwendeten Werten. Die Laserleistung betrug 90 W, was einer

Leistungsdichte von rund 93.500 W/cm^2 entspricht. Die Scangeschwindigkeit betrug 200 mm/s .

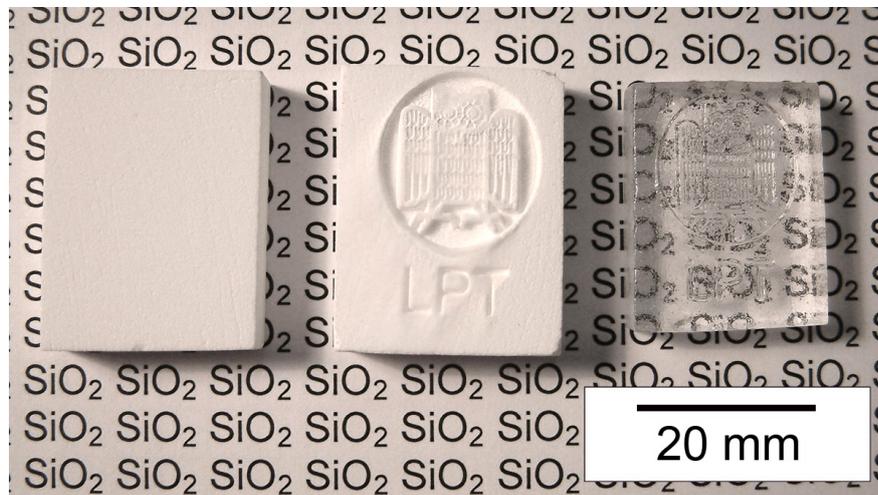


Abbildung 4.21: Prozessschritte: Grünkörper, strukturierter Grünkörper und gesinterter Glaskörper für eine $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ große laserstrukturierte Probe

Die in Abbildungen 4.21 verwendeten Grünkörper haben vor dem Sintern die Abmessungen $25 \text{ mm} \times 38 \text{ mm} \times 8 \text{ mm}$. Nach dem Sintern betragen die Abmessungen noch $20 \text{ mm} \times 30 \text{ mm} \times 6,5 \text{ mm}$.

In Abbildungen 4.22 lässt sich an den markierten Stellen ein Schattenwurf, verursacht durch eine Kantenüberhöhung, erkennen. Durch eine Verringerung der bearbeiteten Fläche lassen sich solche Artefakte unterdrücken.

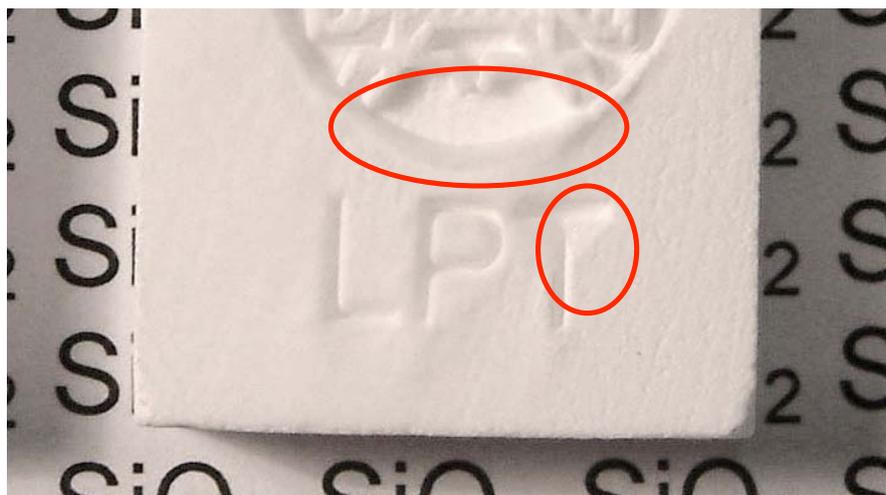


Abbildung 4.22: Detailvergrößerung: Schattenwurf durch resublimiertes Material

So geschehen bei den in Abbildungen 4.23 gezeigten Proben. Die Abmessungen der verwendeten Grünkörper wurden hier auf ca. $10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ reduziert.

Dementsprechend wird die laserbearbeitete Fläche um ein Vielfaches der Ausgangsgröße reduziert. Durch die verringerten Maße der Grünkörper ergeben sich nach dem Sinterprozess Abmessungen von ca. 8 mm × 12 mm × 3 mm. Die Detailansicht in Abbildung 4.24 zeigt, dass für diesen Fall keine Abbildungsfehler durch Resublimationsprozesse auftreten.



Abbildung 4.23: Prozessschritte: Grünkörper, strukturierter Grünkörper und gesinterter Glaskörper für eine 8 mm × 12 mm große laserstrukturierte Probe



Abbildung 4.24: Detailvergrößerung: Strukturierter Grünkörper ohne resublimiertes Material

Anhand dieser Abbildung lässt sich weiterhin erkennen, dass die Oberflächenbeschaffenheit der laserbearbeiteten Oberfläche weitgehend identisch ist mit der Oberflächenbeschaffenheit des unbehandelten Grünkörpers.

Abbildung 4.25 zeigt einen strukturierten Formkörper nach dem Sinterprozess im Hochtemperatur-Vakuumofen unter dem REM (die Verunreinigung am rechten Rand der Abbildung ist Kohlenstoffpaste, deren Verwendung für die Präparation der Probe für das

REM unumgänglich war). Die Aufnahme zeigt, dass durch den Sinterprozess die Oberflächenrauigkeit deutlich reduziert wird. Damit einhergehend kommt es aber auch zu einer Abrundung der Kanten der strukturierten Bereiche.

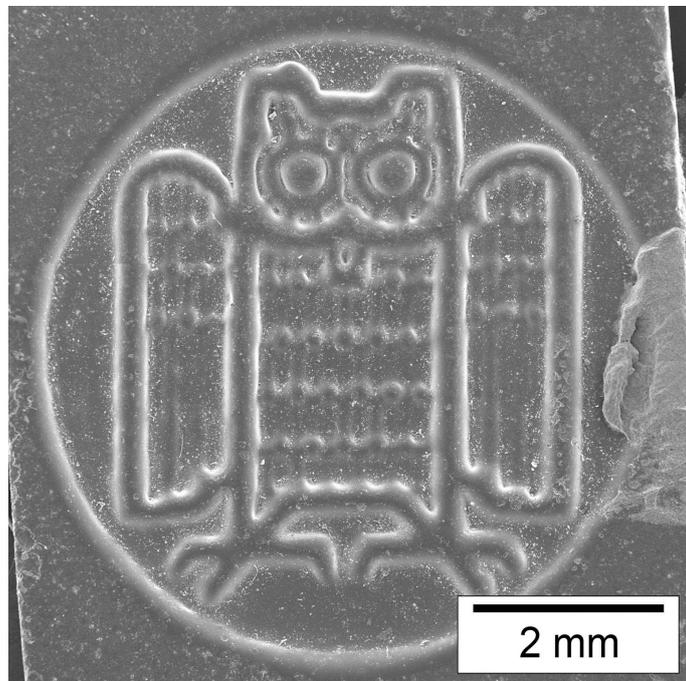


Abbildung 4.25: REM-Aufnahme: In einen Grünkörper ablatierte Eule nach dem Sinterprozess

4.2.3 Laserablation an Flachglas

Analog zu den Messungen in Kapitel 4.2.2 wurde der Einfluss von Scangeschwindigkeit und Leistungsdichte an Borosilikatflachglasproben untersucht. Auch hier wurden zur statistischen Absicherung der Messungen jeweils drei Versuche mit den gleichen Parametern ausgewertet. Die Bearbeitung der Proben erfolgte wieder im Brennpunkt der Scannereinheit bei einem Strahldurchmesser von ca. 350 μm . Auch die Variation der Scangeschwindigkeit erfolgte in den selben Schritten wie bei den in Kapitel 4.2.2 betrachteten Messungen zwischen 50 und 400 mm/s. Im vorliegenden Fall wurden außerdem die Laserleistung und die damit zusammenhängende Leistungsdichte zwischen 20.000 W/cm^2 und 93.500 W/cm^2 verändert. Um eine Rissbildung im BSG aufgrund zu starker Temperaturgradienten zu vermeiden, mussten die Proben für diese Versuchsreihe mit dem Heiztisch auf 540 $^{\circ}\text{C}$ vorgeheizt werden. Vergleichsmessungen mit Kieselglas wurden auch für diese Versuchsreihe durchgeführt.

In Abbildung 4.26 ist die Tiefe der ablatierten Linien als Funktion der Scangeschwindigkeit dargestellt. Wie schon bei den Untersuchungen an den verschiedenen Grünkör-

pern zeigt sich auch hier ein kontinuierlicher Abfall der Linientiefe mit zunehmender Scangeschwindigkeit. Die niedrigsten Werte für die Linientiefe wurden bei einer Laserleistung von 20.000 W/cm^2 erzielt. Bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mm/s wurden Linientiefen von durchschnittlich $47 \mu\text{m}$ erzielt. Eine Erhöhung der Scangeschwindigkeit auf 200 mm/s führt zu einer Verringerung der Linientiefe auf $16 \mu\text{m}$. Eine weitere Steigerung der Scangeschwindigkeit auf 400 mm/s wirkt sich auf die Tiefe der ablatierten Linien nur noch minimal aus. Wird die Leistungsdichte auf 30.000 W/cm^2 erhöht, ergeben sich bei Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s Linientiefen von $135 \mu\text{m}$. Wird der Laserstrahl mit einer Geschwindigkeit von 400 mm/s über die Probenoberfläche geführt, lassen sich Linientiefen von $29 \mu\text{m}$ messen, was in etwa einer Verdopplung der Linientiefe im Vergleich zur Leistungsdichte von 20.000 W/cm^2 entspricht. Die Linientiefen bei 50.000 W/cm^2 , 70.000 W/cm^2 und 93.500 W/cm^2 unterscheiden sich im Rahmen der Messgenauigkeit kaum voneinander. Hier ergeben sich bei Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s Werte zwischen 231 und $250 \mu\text{m}$, die bei einer Steigerung der Scangeschwindigkeit auf 400 mm/s auf Werte zwischen 58 und $61 \mu\text{m}$ abfallen.

Obwohl die Proben aus reinem Kieselglas mit einer Leistungsdichte von 93.500 W/cm^2 beaufschlagt wurden, liegen die resultierenden Linientiefen lediglich bei Werten, die mit denen von BSG nach einer Strukturierung mit 30.000 W/cm^2 vergleichbar sind.

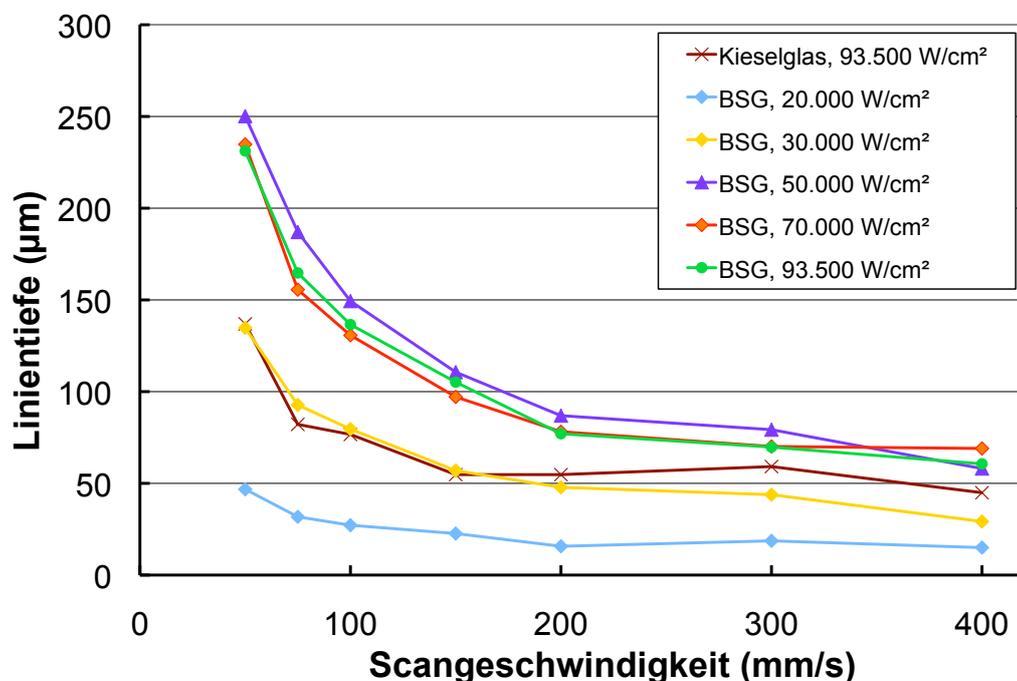


Abbildung 4.26: Linientiefe als Funktion der Scangeschwindigkeit

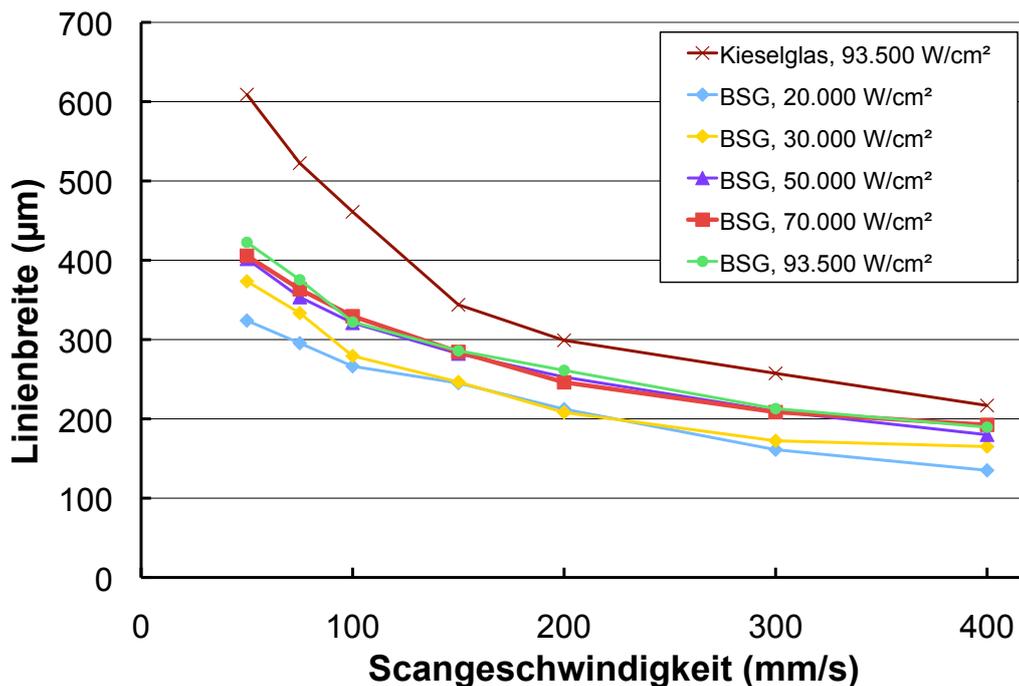


Abbildung 4.27: Linienbreite als Funktion der Scangeschwindigkeit

Abbildung 4.27 zeigt die Breite der abladierten Linien für BSG und Kieselglas als Funktion der Scangeschwindigkeit. Auch hier zeigt sich ein kontinuierlicher Abfall der Linienbreite, der mit einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit einhergeht. Die geringste Linienbreite ergibt sich für eine Leistungsdichte von 20.000 W/cm². Eine Erhöhung der Scangeschwindigkeit von 50 auf 400 mm/s führt zu einer Verringerung der Linienbreite von 324 auf 135 µm. Die Steigerung der Leistungsdichte auf 30.000 W/cm² führt analog zum Anstieg in der Tiefe wieder zu einem leichten Anstieg der Breite der abladierten Linien. Ebenso sind die Linienbreiten bei 50.000 W/cm², 70.000 W/cm² und 93.500 W/cm² im Rahmen der Messungenauigkeit nicht zu unterscheiden. Bei Scangeschwindigkeiten von 50 mm/s ergeben sich Werte zwischen 402 und 423 µm, bei einer Steigerung der Scangeschwindigkeit auf 400 mm/s fallen die gemessenen Breiten auf Werte zwischen 180 und 190 µm ab.

Die Probe aus reinem Kieselglas weist bei einer Leistungsdichte von 93.500 W/cm² deutlich höhere Linienbreiten auf. Bei einer Scangeschwindigkeit von 50 mm/s werden Linientiefen von durchschnittlich 609 µm erzielt, die bei einer Erhöhung der Scangeschwindigkeit auf 400 mm/s auf Breiten von 217 µm abfallen.

Neben der Scangeschwindigkeit und der Leistungsdichte spielt bei einer flächigen Strukturierung auch der Linienabstand zwischen den abgerasterten Linien eine entscheidende Rolle für die Qualität der entstehenden Strukturen. Um den optimalen Linienableit für eine solche zweidimensionale Flachglasstrukturierung zu ermitteln, wurde eine 10 mm × 10 mm große Fläche mit einer Scangeschwindigkeit von 200 mm/s

abgescannt. Die Probenoberfläche befand sich hierbei im Brennpunkt der Scannereinheit, also bei minimalem Strahldurchmesser. Die Leistungsdichte wurde auf 30.000 W/cm^2 eingestellt. Die Linienabständen wurden zwischen 0,05 und 0,3 mm variiert. Die Ergebnisse dieser Ablationsversuche sind in den Abbildungen 4.28 bis 4.33 dargestellt.

Wie bereits in Abschnitt 3.9 erläutert, stimmt der reale Linienabstand hierbei jedoch nicht mit dem über die Software eingestellten Linienabstand überein. Messungen am Lichtmikroskop haben ergeben, dass in der Brennebene der Scannereinheit, in der bei der Laserstrukturierung gearbeitet wird, ein Korrekturfaktor von 0,74 mit berücksichtigt werden muss. In Tabelle 4.2 sind die realen Linienabstände an der Probenoberfläche aufgeführt.

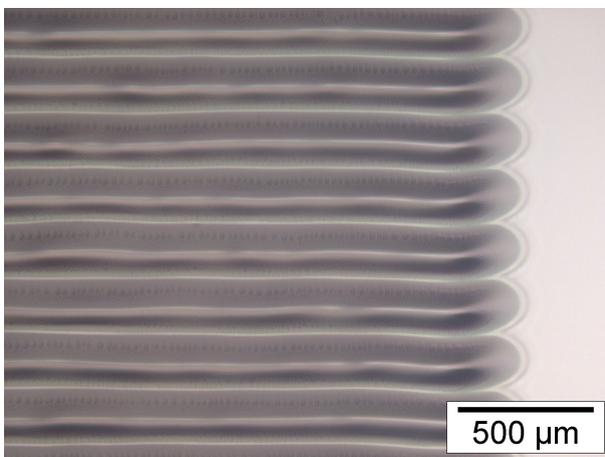


Abbildung 4.28: Mit Linienabstand von 0,30 mm abladierte Linien

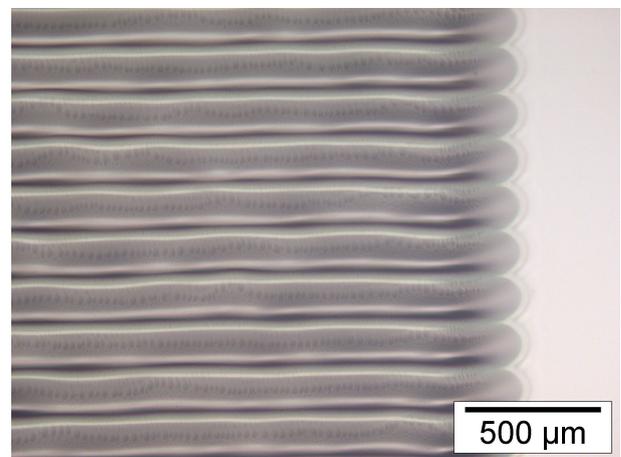


Abbildung 4.29: Mit Linienabstand von 0,25 mm abladierte Linien

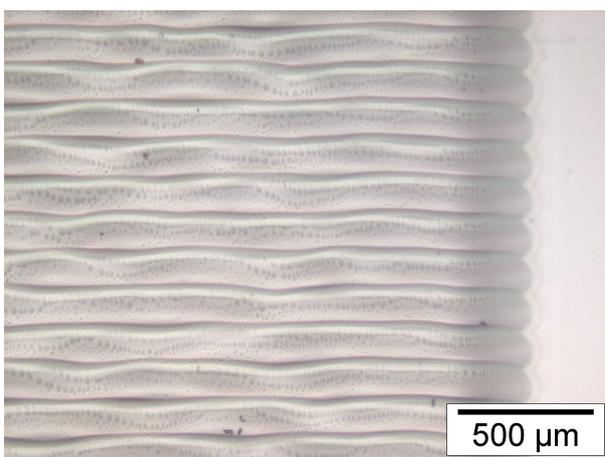


Abbildung 4.30: Mit Linienabstand von 0,20 mm abladierte Linien

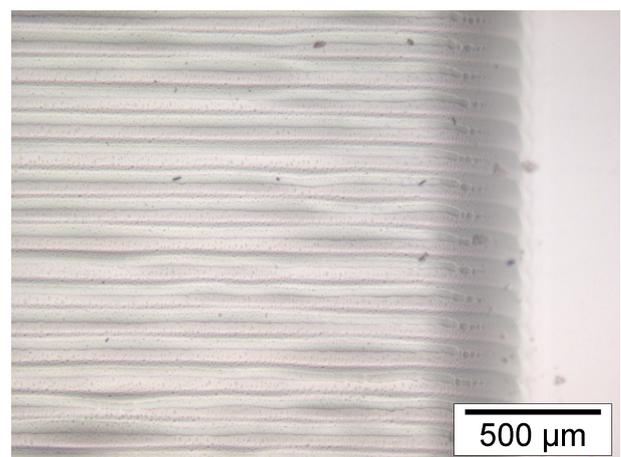


Abbildung 4.31: Mit Linienabstand von 0,15 mm abladierte Linien

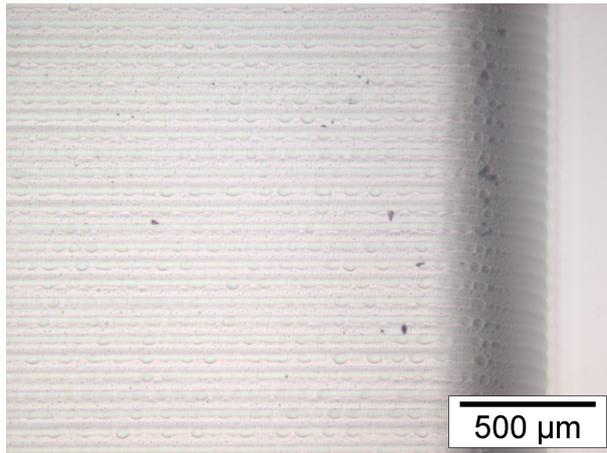


Abbildung 4.32: Mit Linienabstand von 0,10 mm abladierte Linien

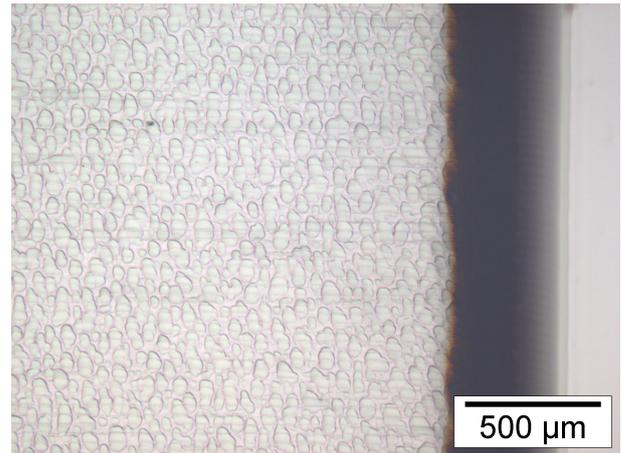


Abbildung 4.33: Mit Linienabstand von 0,05 mm abladierte Linien

Tabelle 4.2: Zusammenhang zwischen dem Linienabstand d der Scansoftware und dem realen Linienabstand an der Probenoberfläche in der Brennebene

Linienbreite d (Softwareangabe)	resultierende reale Linienbreite
300 μm	223 μm
250 μm	186 μm
200 μm	149 μm
150 μm	111 μm
100 μm	74 μm
50 μm	37 μm

Für die hier verwendeten Laserparameter zeigt der Graf in Abbildung 4.27 eine Breite der gescannten Linien von 208 μm . Dementsprechend lässt sich in Abbildung 4.28 erkennen, dass die Breite der abladierten Linien nur geringfügig geringer ist als der reale Linienabstand von 223 μm . Dadurch verbleiben zwischen den gerasterten Linien dünne Stege. Da das Profil der abladierten Linien einem V-Profil entspricht, verbleiben auch bei einer Reduzierung des realen Linienabstands auf 186 μm (Abbildung 4.29) weiterhin Stege zwischen den Linien zurück. Die Höhe dieser Stege entspricht dann aber nicht mehr der Höhe des Ausgangsmaterials.

Abbildung 4.30 zeigt, dass die Überlappung zweier nebeneinander liegender Linien ab einem realen Linienabstand von 149 μm so groß ist, dass an einigen Stellen die Stege zwischen den abladierten Vertiefungen seitlich wegklappen. Es kommt zu einer wellenförmigen Verformung der Stege. Bei einem Linienabstand von 0,1 mm und weniger

ist die Überlappung der gescannten Linien so groß, dass die Stege komplett verschwinden. Das seitliche Umklappen der Stege und das erneute Erhitzen und Verdampfen führt letztendlich dazu, dass ein feines Streifenprofil auf der Oberfläche zurückbleibt. Bei einer weiteren Verringerung des Linienabstandes auf 0,05 mm ist der Temperaturertrag jedoch so hoch, dass die nach dem Abladieren zurückbleibende Oberfläche mehrfach umgeschmolzen wird. Dadurch kommt es zu einer Ausbildung fein verteilter Glaströpfchen an der Oberfläche.

Daher wurde im weiteren Verlauf der Arbeit eine Linienbreite von 0,1 mm gewählt, um die Strukturierung von Scanner-Bitmaps umzusetzen.

Die in Abbildung 4.34 mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops abgebildete Eulenstruktur wurde mit den oben genannten Parametern in eine BSG-Oberfläche eingebracht. Durch die Verwendung des Sekundärelektronenkontrasts sind die einzelnen gerasterten Linien sehr gut sichtbar.

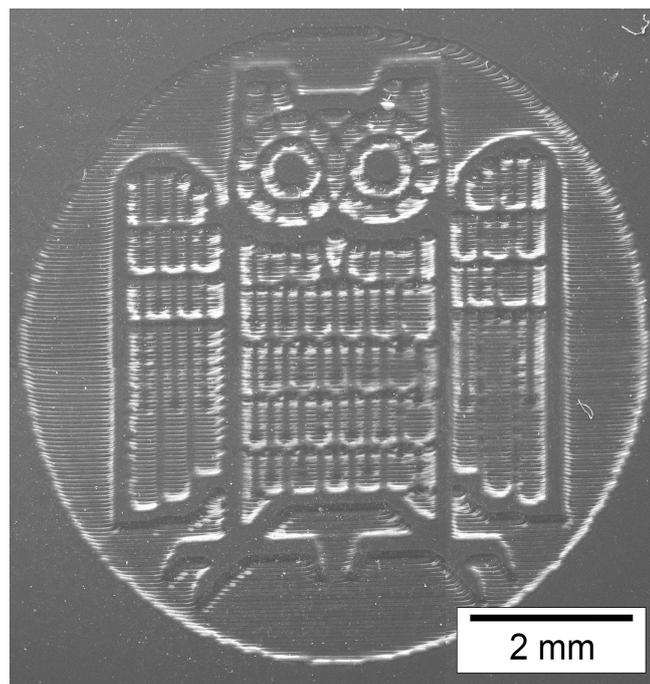


Abbildung 4.34: REM-Aufnahme: In BSG ablatierte Eule

Auswirkung fehlerhafter Parametervariationen

Die Strukturierung von Glasoberflächen durch Laserablation bietet ein breites Fenster bei der Wahl der möglichen Prozessparameter. In diesem Fenster lassen sich die Strukturtiefe und die Strukturierungsgeschwindigkeit relativ frei wählen. Verlässt man dieses Prozessfenster jedoch, dann ergeben sich typische Fehlerbilder, wie sie nachfolgend dargestellt sind.

Als Referenz ist zunächst in Abbildung 4.35 die Oberfläche einer BSG-Scheibe gezeigt, in die wieder das bereits mehrfach verwendete Universitätslogo eingebracht wurde.



Abbildung 4.35: In BSG abladierte Eule (fehlerfrei)

Die Abbildungsqualität ist in diesem Fall durch die nach unten limitierte Linienbreite begrenzt. Die Strukturierung erfolgte im vorliegenden Fall mit einer Leistungsdichte von 30.000 W/cm^2 im Fokus der Scannereinheit (Strahldurchmesser $350 \mu\text{m}$ an der Probenoberfläche) mit einer Scangeschwindigkeit von 200 mm/s und einer Pixelgröße von $0,1 \text{ mm}$.



Abbildung 4.36: Eigenspannungsinduzierte Risse bei einer in BSG abladierten Eule

Für den Fall, dass die Scangeschwindigkeit zu niedrig, beziehungsweise die Leistungsdichte zu hoch eingestellt wird, ist es zwar möglich eine besonders hohe Strukturie-

rungstiefe zu erreichen, die strukturierte Oberfläche neigt dann aber zur Bildung von Rissen oder zum Abplatzen ganzer Oberflächenbereiche. Dies ist exemplarisch in Abbildung 4.36 zu sehen. Hier wurde die Leistungsdichte auf 93.500 W/cm^2 bei ansonsten identischen Parametern angehoben.

Dabei entstehen die Risse nicht direkt während des Ablationsprozesses, sondern treten erst mehrere Stunden danach auf. In einigen Fällen bilden sie sich erst mehrere Tage nach der Laserbearbeitung. Eine mechanische Bearbeitung der strukturierten Glasproben, wie sie beim Schleifen und Polieren vorkommt, unterstützt die Rissbildung.



Abbildung 4.37: Resublimationsartefakte bei einer in BSG ablatierten Eule

Ein weiteres typisches Fehlerbild ist die Ablagerung von resublimiertem Material, wie sie in 4.37 zu sehen ist. Dazu kommt es immer dann, wenn der in Kapitel 4.2.2 bereits beschriebene Fall eintritt, dass die Gesamtmasse an ablatiertem Material so groß ist, dass bereits verdampftes Material mit dem Abluftstrom nicht schnell genug abgeführt werden kann und so wieder an der kälteren Materialoberfläche resublimiert. Im vorliegenden Fall wurde das durch eine Reduzierung der Pixelgröße auf $0,05 \text{ mm}$ bei ansonsten gleichbleibenden Parametern verursacht.

4.2.4 Diskussion

Laserablation an Grünkörpern

Die Breite und die Tiefe der ablatierten Linien ist abhängig von der Porosität bzw. Gründichte der bearbeiteten Grünkörper. Bei der Laserablation an Kieselglasvollmate-

rial fallen die erreichten Linienbreiten- und Tiefen geringer als bei den Grünkörpern aus SE15 oder SE15/OX50(90/10) aus. Das liegt daran, dass sich dem Laserstrahl bei der Ablation an den Grünkörpern, auf den Strahldurchmesser bezogen, weniger Material „entgegen stellt“. Da die Dichte der Grünkörper aus OX50 und A380 noch geringer ist, werden hier noch breitere und tiefere Linien ablatiert.

Der Graph in Abbildung 4.20 zeigt jedoch, dass dieser Effekt sich nicht allein durch die unterschiedlichen Gründichten erklären lässt. Wäre das der Fall, dann müsste in der hier gewählten Art der Darstellung das Produkt aus Gründichte und Linienbreite für alle bearbeiteten Materialien gleich sein.

Eine mögliche Erklärung für diesen Effekt ist die verringerte Wärmeleitfähigkeit der Grünkörper mit nanoskaligem Pulveranteil. Wenn die Größe der Poren zwischen den Kieselglaspartikeln kleiner ist als die mittlere freie Weglänge der Gasmoleküle in den Poren, wird die Wärmeleitung durch die Gasphase unterbunden („Knudsen-Effekt“). Da mit steigendem Anteil an A380 auch die mittlere Porengröße verringert wird, wirkt dieser Effekt verstärkt in den Grünkörpern mit hohem A380-Gehalt.

Unter Ausnutzung dieses Effekts können Strukturen in Kieselglas eingebracht werden, die wesentlich kleiner sind, als das mit Hilfe der konventionellen Strukturierungsmethoden möglich ist. Dazu muss aber der Umweg über die Herstellung des Grünkörpers, der Laserstrukturierung und der anschließenden Sinterung gewählt werden.

Abbildung 4.21 zeigt, dass sich die strukturierten Grünkörper mit Hilfe eines Hochtemperatur-Vakuum-Sinterofens zu transparenten Kieselglasvollkörpern sintern lassen. Die in Abbildung 4.22 gezeigten Artefakte entstehen immer dann, wenn die Gesamtmasse an ablatiertem Material zu groß wird. In diesem Fall kommt es stellenweise zur Resublimation des verdampften Materials.

Das Auftreten eines solchen Effektes lässt sich mit Hilfe einer besser geführten Absaugung innerhalb der Laseranlage zumindest reduzieren. Wird die Gesamtmasse an zu ablatierendem Material beispielsweise durch Reduzierung der Laserleistung, durch Erhöhung der Scangeschwindigkeit oder durch Verringerung der bearbeiteten Fläche verringert, lässt sich eine Resublimation ebenfalls unterdrücken.

Laserablation an Flachglas

Die beiden Abbildungen 4.26 und 4.27 zeigen, dass bei der Ablation von Borosilikat-Flachglas die Tiefe und die Breite der resultierenden Linien bzw. Strukturen durch die entsprechende Wahl der Scangeschwindigkeit und der Leistungsdichte festgelegt werden kann.

Die Linientiefen und -breiten bei Kieselglas und Borosilikatglas unterscheiden sich bei gleichen Bearbeitungsparametern erheblich voneinander. Die Ursache dafür liegt im unterschiedlichen Absorptionsverhalten, der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit und vor allem der unterschiedlichen Verdampfungstemperatur der beiden Gläser.

Die feinen Linien in der REM-Aufnahme in Abbildung 4.34 sind durch die Wahl des Abbildungscontrastes bedingt. Beim Sekundärelektronenkontrast, wie er hier gewählt wurde, ergibt sich wegen der leichten Kantenüberhöhung zwischen den Linien, relativ zur ebenen Fläche, ein erhöhtes Wechselwirkungsvolumen mit den Primärelektronen des Elektronenstrahls. Dadurch tritt eine erhöhte Zahl an Sekundärelektronen aus der abgerasterten Oberfläche aus, was zum so genannten Kantenkontrast führt. Aufgrund dieses Effekts sind die Überhöhungen wesentlich heller dargestellt. In einer optischen Abbildung fallen die überhöhten Kanten zwischen den gescannten Linien wesentlich weniger stark ins Gewicht, mit dem bloßen Auge sind sie gar nicht zu erkennen.

Die Risse in der Oberfläche der laserabladierten Strukturen, wie sie in Abbildung 4.36 zu sehen sind, resultieren aus Eigenspannungen in der Glasoberfläche, die durch die starken Temperaturgradienten zwischen dem Substratmaterial und der bis zu Verdampfungstemperatur erhitzten Oberflächenschicht entstehen.

Das für die Ablationsversuche verwendete Borosilikatglas hat im Vergleich zu handelsüblichem Kalknatronglas eine reduzierten Wärmeausdehnungskoeffizienten α_{therm} von $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ($9,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ bei KNG). Trotz des vergleichsweise geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten und dem Vorheizen der Glassubstrate vor dem Ablationsprozess wird mit zunehmender Leistungsdichte und abnehmender Scangeschwindigkeit irgendwann die Belastungsgrenze des Materials erreicht und es kommt zur Rissbildung. Wie bereits in Kapitel 4.2.3 erwähnt, kann diese Rissbildung auch erst unter mechanischer Belastung oder erst nach mehreren Tagen auftreten. Soll diese Rissbildung unterdrückt werden, ist es notwendig, die Laserleistung zu reduzieren oder die Scangeschwindigkeit zu erhöhen. Das führt zu einer Reduzierung der Gesamtenergie, die während des Strukturierungsvorganges ins Material eingetragen wird. Ab einer Leistungsdichte von 30.000 W/cm^2 und weniger wurde auch langfristig keine Rissbildung im Material festgestellt.

Sollen hohe Leistungsdichten oder niedrige Scangeschwindigkeiten aber beibehalten werden, um zum Beispiel hohe Aspektverhältnisse bei der Strukturierung zu ermöglichen, kann alternativ ein kontrolliertes Abkühlen der Proben durchgeführt werden. So zeigten sich bei einer Abkühlung von der Bearbeitungstemperatur von 540 °C auf Raumtemperatur mit einer Kühlrate von 5 K/min auch auf lange Sicht keine Rissbildung.

Wie die Ablagerung von resublimiertem Material auf der Oberfläche der laserbehandelten Proben verhindert werden kann, wurde bereits im Kapitel 4.2.4 für die Ablation an Grünkörpern diskutiert.

Abschließend kann festgehalten werden, dass sich die Laserablation zur Strukturierung von Glasoberflächen aufgrund der guten Absorption und der damit verbundenen Abtragsrate sehr gut eignet.

Der Umweg über die Pulverroute empfiehlt sich besonders bei der hochpräzisen Strukturierung von kleinen Werkstücken. Mangels nanoskaliger Borosilikat- oder gar Kalknatronglaspulver lässt sich das Verfahren bislang nur für Kieselglas anwenden. Die Herstellung von nanoskaligem Borosilikatglas ist aber aktuell Gegenstand der Forschung. Sobald die entsprechenden Pulver zur Verfügung stehen, könnten die Ergebnisse dieser Arbeit auf die Strukturierung von Borosilikatglas-Grüнкörpern übertragen werden.

Die Anwendung der Laserablation für Flachglassubstrate eignet sich zur Strukturierung von Borosilikat- oder Kieselglas. Aufgrund der besseren Wärmeleitfähigkeit des Vollmaterials lassen sich hierbei allerdings nicht die gleichen Strukturierungstiefen wie bei der Pulverroute erzielen. Außerdem müssen bei der Laserbearbeitung von Vollmaterial Grenzwerte für die Leistungsdichte und die Scangeschwindigkeit eingehalten werden, um die Rissbildung aufgrund thermisch induzierter Eigenspannungen zu vermeiden. Alternativ dazu können diese Eigenspannungen in einem weiteren Prozessschritt durch ein definiertes Abkühlen abgebaut werden.

Des Weiteren kann die Laserablation bei Flachglas einen Prozessschritt beim Einsatz neuer Applikationsverfahren von keramisches Dekoren übernehmen, was in Kapitel 4.5.4 noch ausführlicher diskutiert werden wird.

4.3 Laserkonsolidierung

Mit Hilfe der Laserkonsolidierung sollte die poröse Oberfläche von plasmagespritzten Keramiksubstraten lokal verflüssigt und somit verdichtet werden. Dadurch sollten eine Reduzierung der Gasdurchlässigkeit und zugleich eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften realisiert werden. Der Einfluss der Laserparameter auf die Oberflächenstruktur und Dicke der konsolidierten Schichten wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben. Des Weiteren werden die Ergebnisse der Gaspermeabilitätsmessungen dargestellt und mit den Ergebnissen konventionell gesinterter Oberflächenschichten verglichen.

4.3.1 Charakterisierung der laserkonsolidierten Schichten

Die Abbildungen 4.38 und 4.39 zeigen REM-Aufnahmen der Oberflächen eines laserkonsolidierten Al_2O_3 -Substrates. Es wurde bei konstanter Scangeschwindigkeit von 250 mm/s und variierender Laserenergiedichte verdichtet. Der Abstand der Linien, die mit Hilfe der Scannereinheit abgerastert werden, wurde für alle Versuchen auf 100 μm eingestellt.

Erst ab einer Energiedichte von 3000 W/cm^2 ist eine Modifikation der Oberfläche unter Einwirkung der Laserenergie zu erkennen, ab 4000 W/cm^2 bildet sich eine gleichmäßige, ebene Mikrostruktur aus. Die typisch dendritische Erstarrungsstruktur (siehe Kapitel 2.3.2) ist bei allen Energiedichten, bei denen eine signifikante Veränderung der Oberfläche stattfindet, erkennbar.

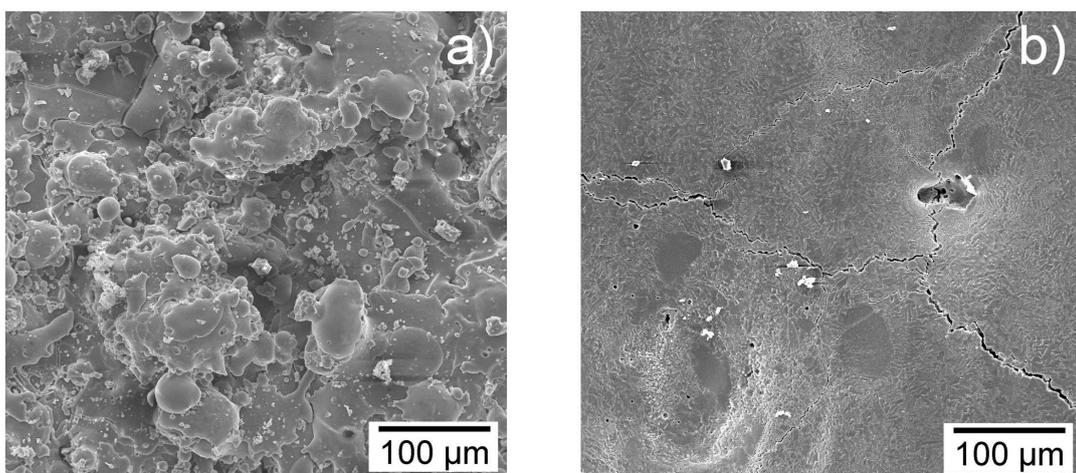


Abbildung 4.38: REM-Aufnahmen der plasmagespritzten Al_2O_3 -Substrate nach der Laserbestrahlung mit einer Energiedichte von 2000 W/cm^2 (a) und 3000 W/cm^2 (b)

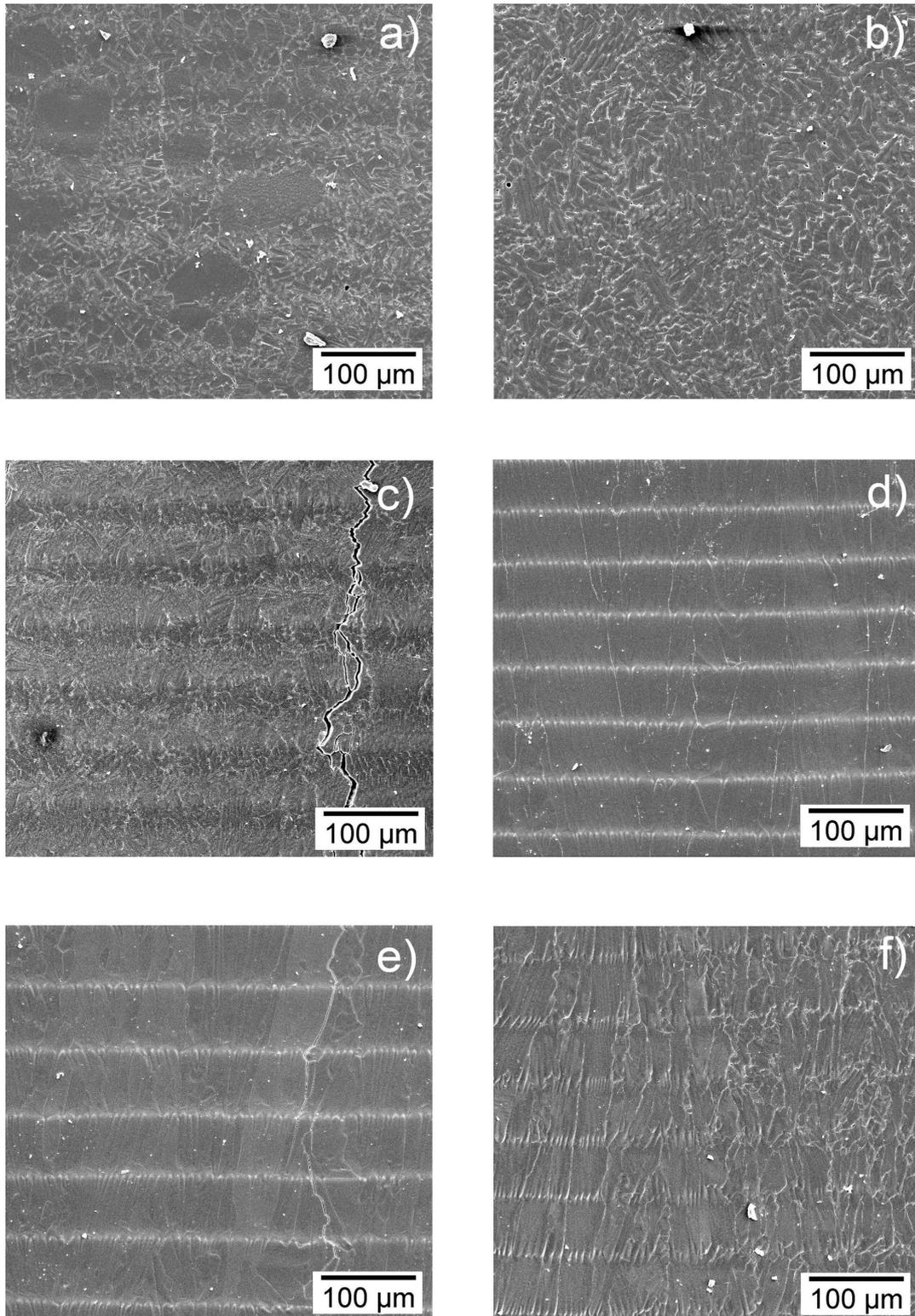


Abbildung 4.39: REM-Aufnahmen der plasmagespritzten Al_2O_3 -Substrate nach der Laserbestrahlung mit einer Energiedichte von 4000 W/cm^2 (a), 5000 W/cm^2 (b), 6000 W/cm^2 (c), 7000 W/cm^2 (d), 8000 W/cm^2 (e) und 9000 W/cm^2 (f)

Des Weiteren geht aus den REM-Aufnahmen hervor, dass sich bei allen verwendeten Energiedichten Mikrorisse in der Oberfläche ausbilden. Ab einer Leistungsdichte von 6000 W/cm^2 lassen sich in den REM-Aufnahmen feine horizontal verlaufende Linien erkennen, deren Ausprägung mit steigender Energiedichte zunimmt. Der Abstand der Linien beträgt konstant ca. $75 \mu\text{m}$ und korreliert somit mit dem Linienabstand während des Scanprozesses von $100 \mu\text{m}$ unter Berücksichtigung des zuvor angesprochenen Korrekturfaktors.

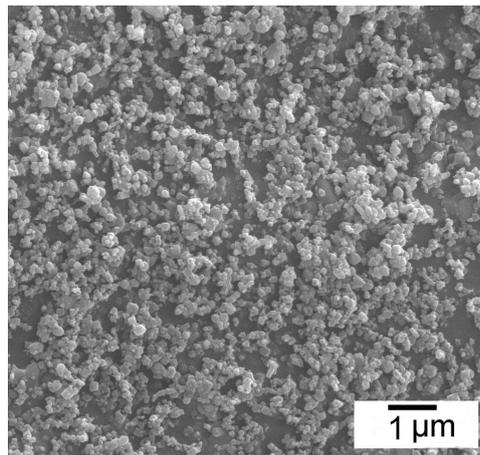


Abbildung 4.40: REM-Aufnahme: Vergrößerung der Linienstruktur

In Abbildung 4.40 ist eine Aufnahme dieser Spuren mit höherer Vergrößerung dargestellt. Hier lässt sich erkennen, dass die Linien an der Probenoberfläche aus Partikeln bestehen, deren Durchmesser im Nanometerbereich liegen.

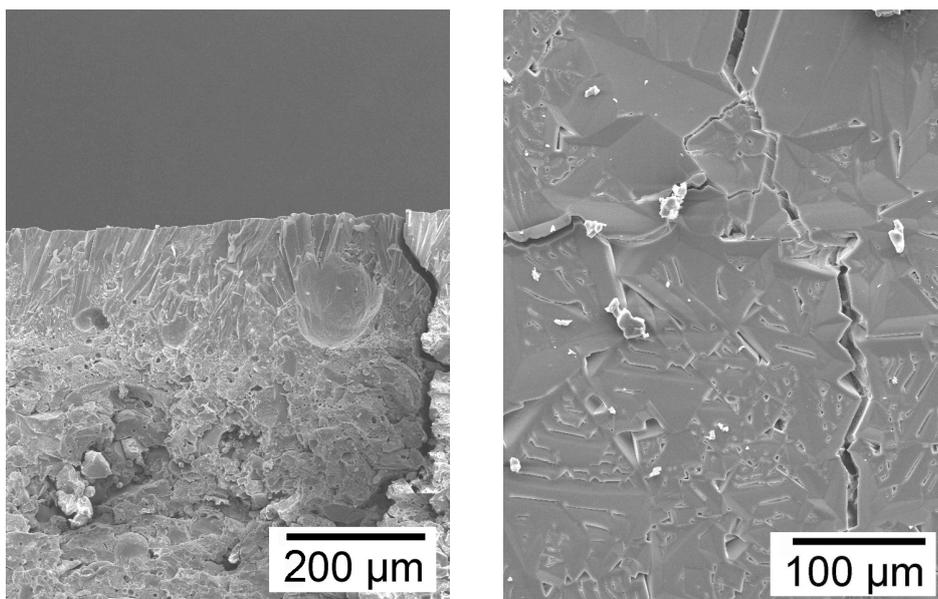


Abbildung 4.41: Rissbildung im Konsolidierungsprozess: Bruchfläche (links) und Oberfläche (rechts) unter dem REM

Eine nähere Betrachtung der Rissstruktur der verdichteten Oberflächen mittels REM bietet Abbildung 4.41. Die Risse setzen sich durch die dichte Oberflächenschicht bis ins unbehandelte Substrat fort.

Die Abbildungen 4.42 a) bis c) vergleichen die Mikrostrukturen von Aluminiumoxid-, Mullit- und Spinellsubstraten bei jeweils gleichen Laserparametern. Die Erstarrungsstrukturen sind bei allen drei Materialien vergleichbar, wenngleich die Größe der sichtbaren Dendriten unterschiedlich ist.

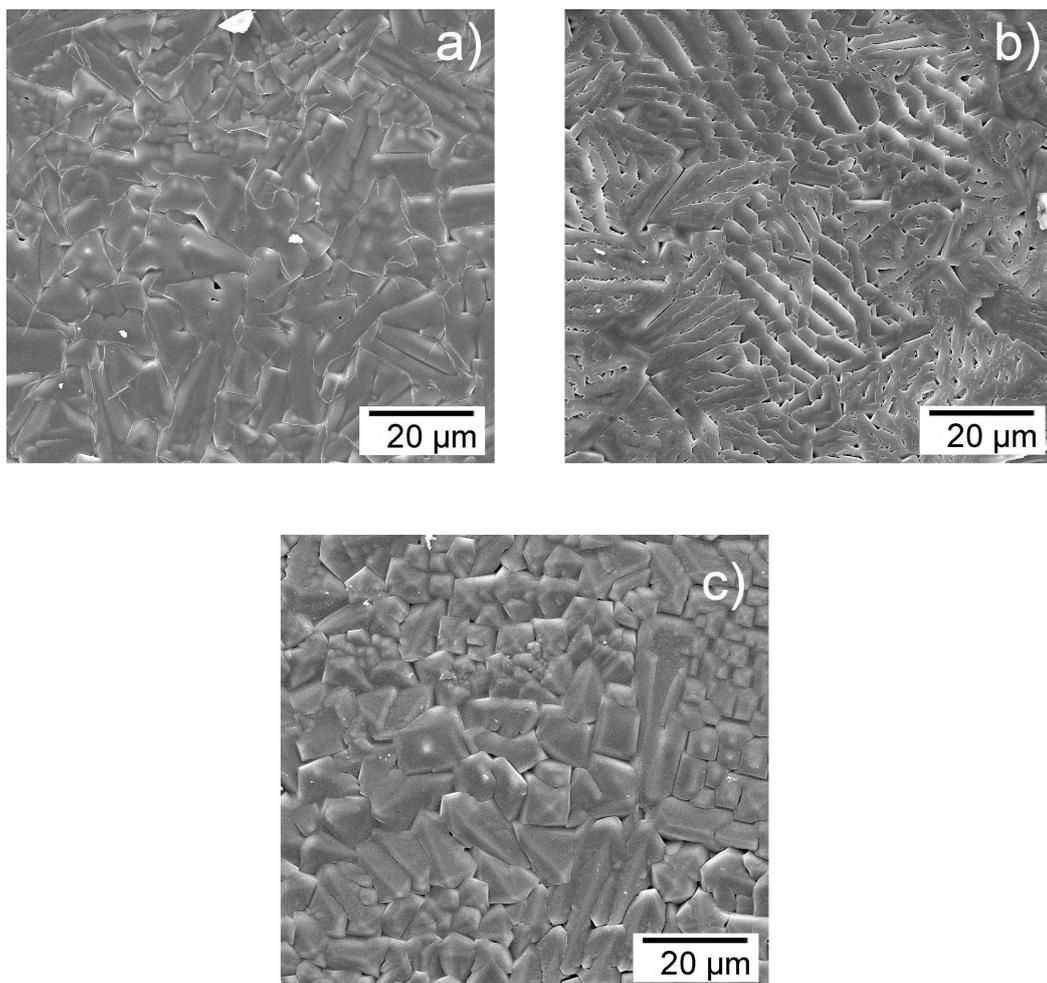


Abbildung 4.42: REM-Aufnahmen von plasmagespritzten Substraten nach einer Laserbehandlung mit einer Leistungsdichte von 4000 W/cm^2 : Al_2O_3 (a), Mullit (b) und Spinell (c)

Der Einfluss der Energiedichte auf das Ergebnis der Laserkonsolidierung wurde am Beispiel von plasmagespritzten Aluminiumoxidproben untersucht. Die Scangeschwindigkeit des Laserstrahls wurde konstant bei 250 mm/s belassen, der Linienabstand bei $0,1 \text{ mm}$.

Die Bruchfläche der mittels Laser verdichteten Oberflächenschichten ist in den Abbildungen 4.43 a) bis c) rasterelektronenmikroskopisch untersucht worden. Beispielhaft sind hier die Ergebnisse nach Laserbehandlungen mit Energiedichten von 3000, 6000 und 9000 W/cm² dargestellt.

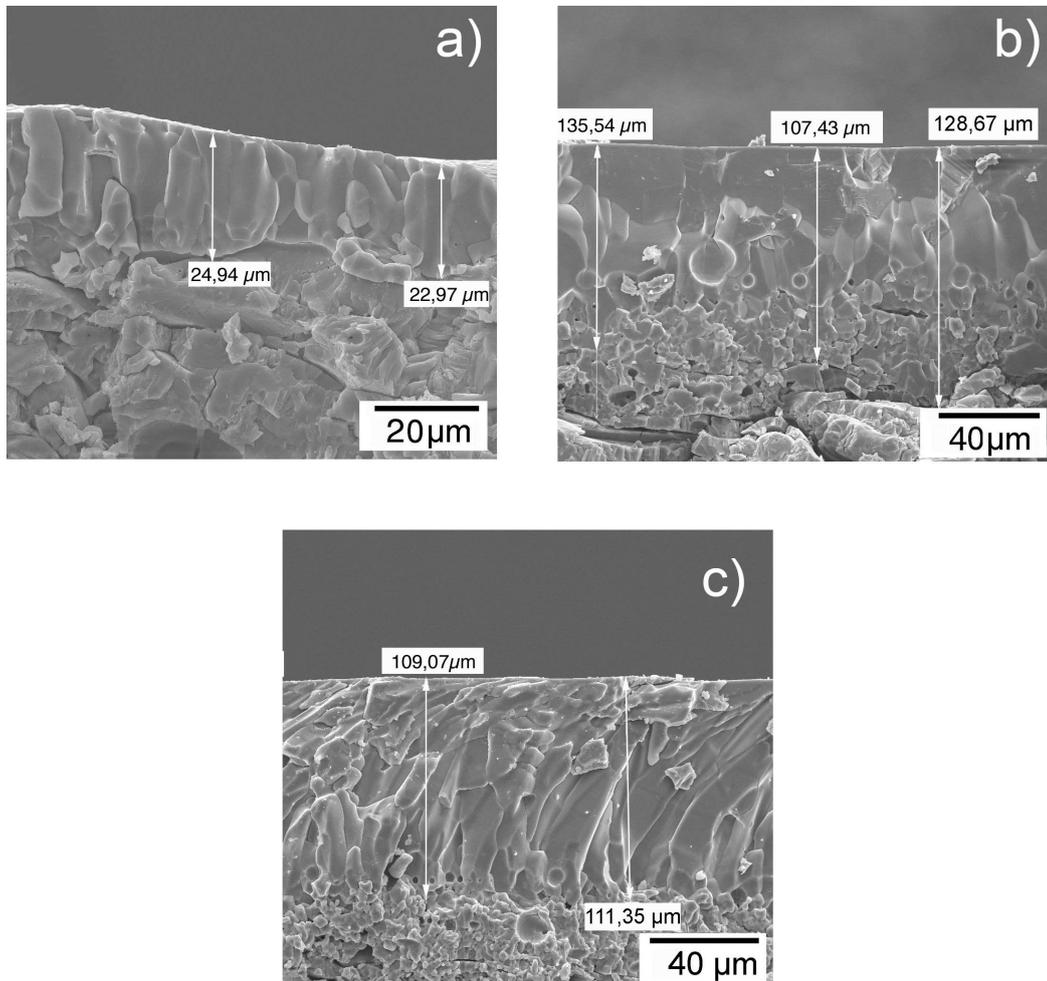


Abbildung 4.43: Bruchkanten von plasmagespritzten Al₂O₃-Substraten nach einer Laserbehandlung mit Leistungsdichten von 3000 W/cm² (a), 6000 W/cm² (b) und 9000 W/cm² (c)

Mit Hilfe dieser Aufnahmen lässt sich erkennen, dass mit steigender Energiedichte die Umschmelztiefe zunimmt. Bei 3000 W/cm² ist die Schichttiefe mit 23-25 μm gering. Außerdem weist die laserbehandelte Oberfläche eine gewisse Welligkeit auf. Bei einer Energiedichte von 6000 W/cm² wurden Umschmelztiefen bis 135 μm erreicht. Die Oberflächenschicht ist im oberen Bereich sehr homogen, im mittleren Bereich sind einige Blasen zu erkennen. Diese Blasenbildung tritt ab einer Energiedichte von 5000 W/cm² auf. Eine Energiedichte von 9000 W/cm² führt zu einer etwas geringeren Umschmelztiefe von ungefähr 110 μm. Des Weiteren ist eine gerichtet erstarrte Struktur

mit einer leichten Krümmung in Richtung der Laserbewegung zu erkennen. Die Oberfläche ist nach einer Laserbehandlung mit 9000 W/cm^2 besonders eben.

In Abbildung 4.44 sind die Umschmelztiefen als Funktion der für die Konsolidierung verwendeten Energiedichten dargestellt. Ein polynomischer Fit dritter Ordnung, der auch für die weiteren Verläufe der Umschmelztiefen herangezogen wird, kann die Messpunkte nähern.

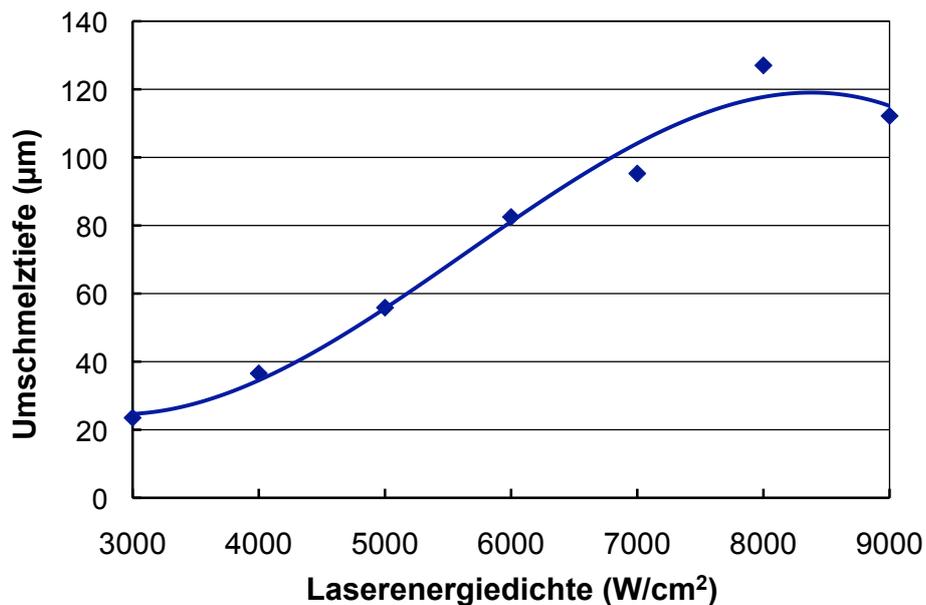


Abbildung 4.44: Verlauf der Umschmelztiefe in Abhängigkeit von der Laserenergiedichte

Mit steigender Energiedichte nimmt die Umschmelztiefe zu, bis bei 8000 W/cm^2 eine maximale Umschmelztiefe erreicht wird. Nach Erreichen dieses Maximums sinkt die Umschmelztiefe mit zunehmender Leistungsdichte wieder langsam ab.

Die zuvor erwähnte Tendenz, dass die Umschmelztiefe in Abhängigkeit von der Energiedichte einen Maximalwert durchläuft, bestätigt sich auch bei den Mullit- und Spinellsubstraten, wie aus Abbildung 4.45 hervorgeht. Außerdem ist in dieser Abbildung deutlich zu erkennen, dass bei gleicher Parametereinstellung (Scangeschwindigkeit von 250 mm/s , Linienabstand von $0,1 \text{ mm}$) je nach Material unterschiedliche Umschmelztiefen auftreten. Die maximale Umschmelztiefe bei Mullit liegt mit $310 \mu\text{m}$ mehr als dreimal so hoch wie die von Aluminiumoxid mit $90 \mu\text{m}$ und Spinell mit $85 \mu\text{m}$. Die Messkurve des Spinellsubstrates durchläuft also das kleinste Umschmelztiefenmaximum und besitzt im Vergleich zu Aluminiumoxid einen sehr flachen Verlauf. Die Mullit-Kurve ist im Gegenzug dazu durch einen sehr steilen Anstieg mit wachsender Energiedichte gekennzeichnet.

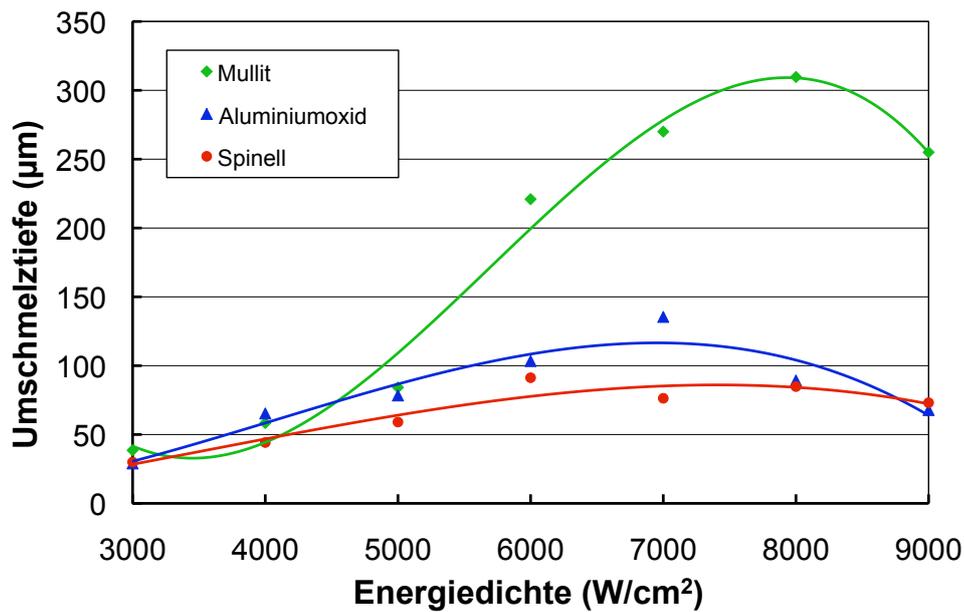


Abbildung 4.45: Umschmelztiefe in Abhängigkeit von Energiedichte und Substratmaterial

In Abbildung 4.46 ist die Umschmelztiefe als Funktion der Energiedichte für zwei Substrate unterschiedlicher Dicke dargestellt.

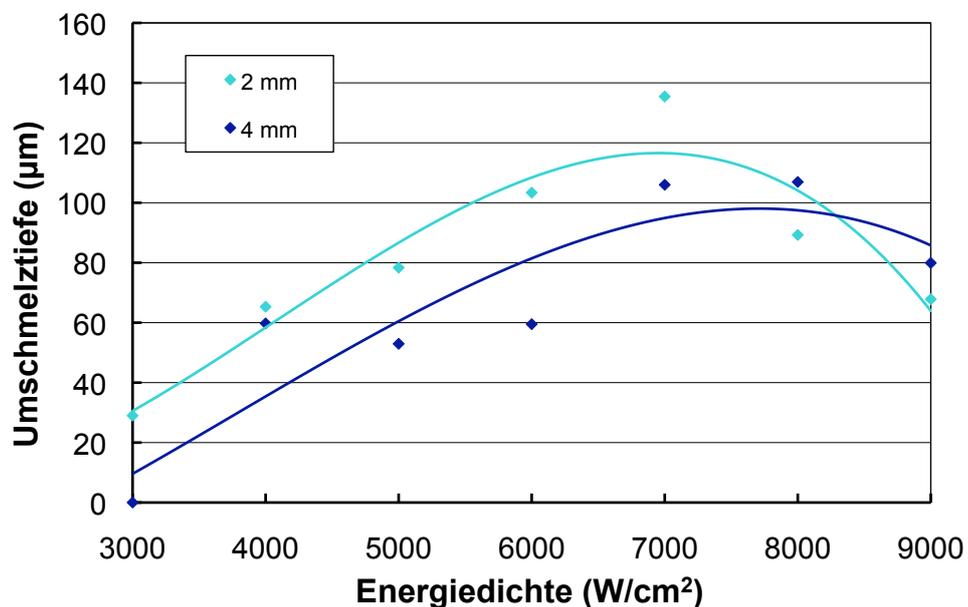


Abbildung 4.46: Umschmelztiefe in Abhängigkeit von Energiedichte und Substratdicke

Hier lässt sich erkennen, dass in Substraten geringerer Dicke tiefere Umschmelzbereiche erreicht werden. So wird in zwei Millimeter dicken Substraten eine maximale Umschmelztiefe von 135 µm, in vier Millimeter dicken Substraten eine maximale Schichttiefe von 107 µm erzeugt. Der Umschmelztiefenverlauf über die Energiedichte entspre-

chen dem zuvor beschriebenen Verlauf. Auffallend ist der geringere Anstieg der Kurve für dickere Substrate und die Verschiebung des Maximums zu höheren Energiedichten.

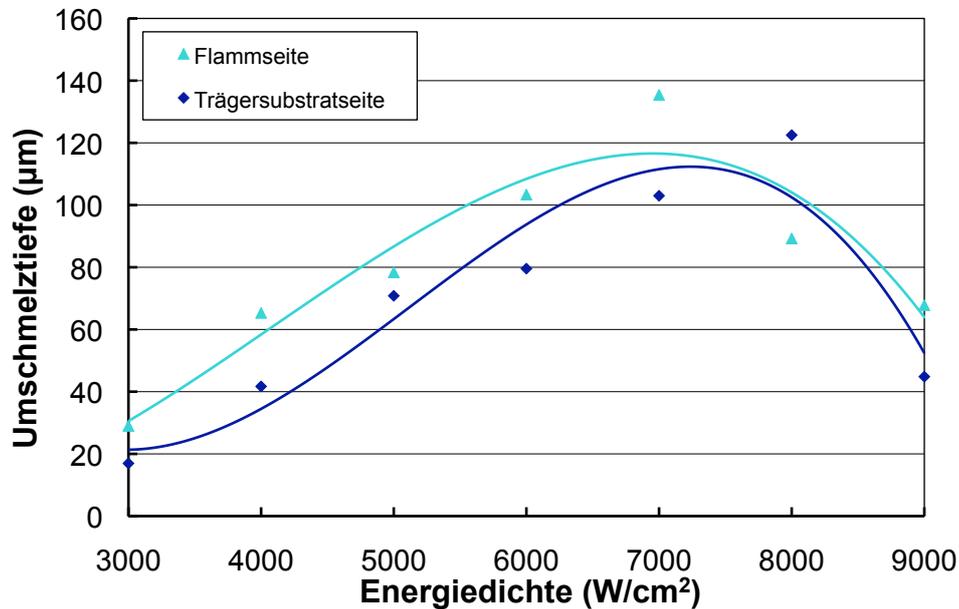


Abbildung 4.47: Umschmelztiefe in Abhängigkeit von Energiedichte und Oberflächenbeschaffenheit

Die Abhängigkeit der Tiefe des umgeschmolzenen Oberflächenbereiches von der Oberflächenbeschaffenheit zeigt Abbildung 4.47. Als Flammseite wird hier die im Spritzprozess zur Plasmaflamme hingerrichtete Substratseite bezeichnet. Trägersubstratseite ist die Seite, die während des Plasmaspritzprozesses in Kontakt mit dem Trägersubstrat steht.

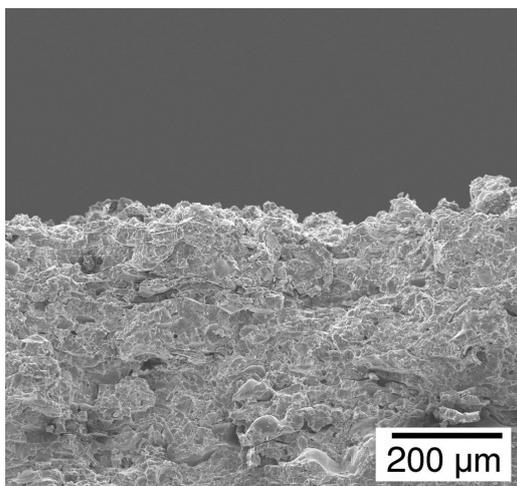


Abbildung 4.48: Bruchkante an der Flammseite (REM)

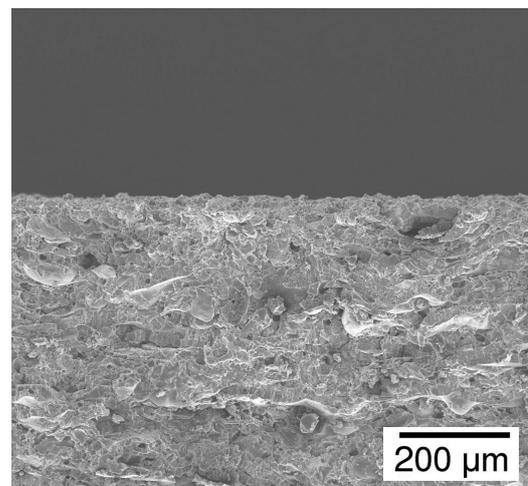


Abbildung 4.49: Bruchkante an der Trägersubstratseite (REM)

Herstellungsbedingt weist die Trägersubstratseite, wie in den REM-Aufnahmen in Abbildung 4.48 und 4.49 zu erkennen ist, eine geringere Oberflächenrauheit als die Flammseite auf. Eine höhere Oberflächenrauheit führt gemäß Abbildung 4.47 zu größeren Umschmelztiefen. Auch hier lässt sich eine Verschiebung des Umschmelztiefenmaximums zu höheren Energiedichten erkennen.

Da mit den Mullit-Substraten unter Lasereinwirkung eine größtmögliche Umschmelztiefe erreicht werden konnte, wurde die Abhängigkeit der Umschmelztiefe von der Laserscangeschwindigkeit an Mullit untersucht.

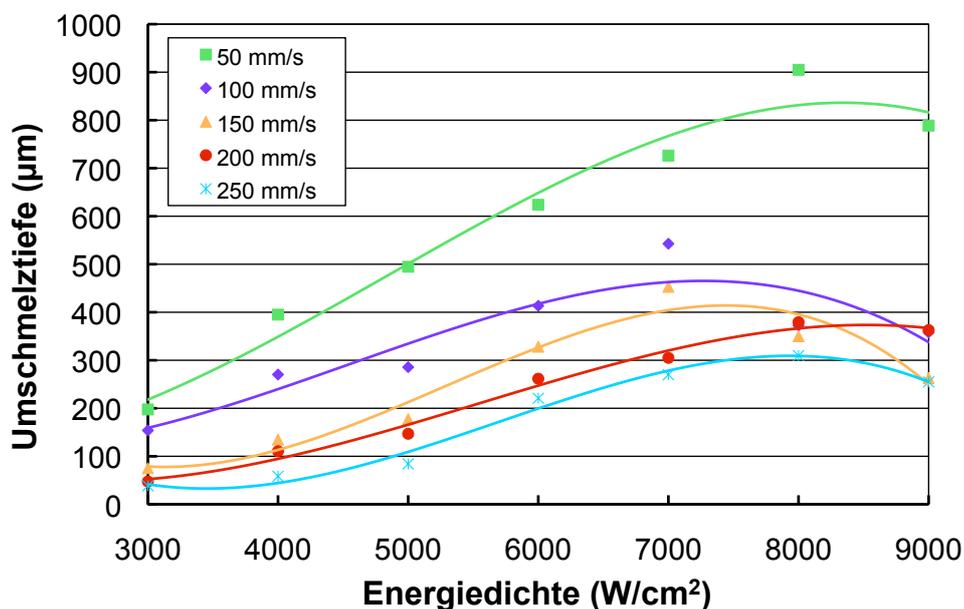


Abbildung 4.50: Umschmelztiefe in Abhängigkeit von Energiedichte und Scangeschwindigkeit

Aus der Darstellung der Umschmelztiefe in Abhängigkeit von der Scangeschwindigkeit, wie sie in Abbildung 4.50 dargestellt ist, lässt sich die Tendenz erkennen, dass mit sinkender Scangeschwindigkeit die Umschmelztiefe ansteigt. Die Umschmelztiefen liegen bei Vorschubgeschwindigkeiten im Bereich 100, 150, 200 und 250 mm/s relativ nahe beieinander und erreichen maximale Dicken zwischen 310 und 540 µm. Im Vergleich dazu weist die Umschmelztiefe bei 50 mm/s einen wesentlichen höheren Maximalwert von 905 µm auf.

Betrachtet man die Umschmelztiefen bei einer konstanten Laserenergiedichte von 6000 W/cm² und variierenden Laserscangeschwindigkeiten wird ein abklingender Kurvenverlauf deutlich (siehe Abbildung 4.51).

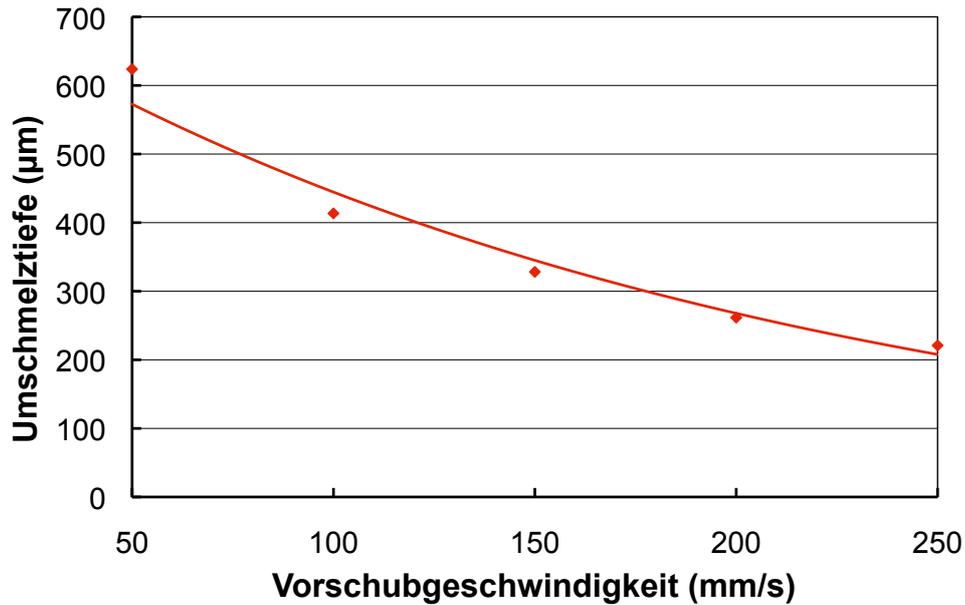


Abbildung 4.51: Abnahme der Umschmelztiefe mit steigender Scangeschwindigkeit

Die mittels REM untersuchten Schichten zeigen, abgesehen von den unterschiedlichen Dicken, vergleichbare Mikrostrukturen. In den Abbildungen 4.52, 4.53 und 4.54 sind diese nach einer Laserbehandlung mit Energiedichten von 8000 W/cm^2 dargestellt. Auffallend sind hier die unterschiedlichen Blasenverteilungen. Die Blasenbildung ist bei den laserbehandelten Mullitsubstraten im Vergleich zu den Al_2O_3 - und Spinell-Substraten sehr viel stärker ausgeprägt.

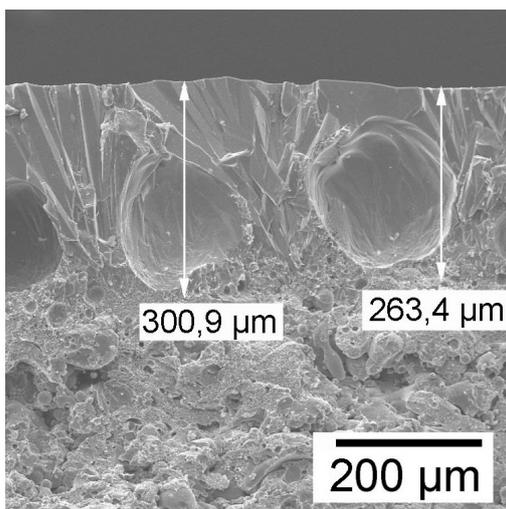


Abbildung 4.52: Mullitbruchfläche ($v_{\text{scan}} = 250 \text{ mm/s}$) (REM)

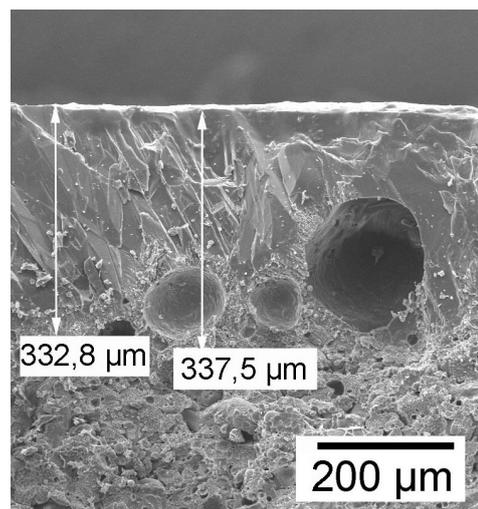
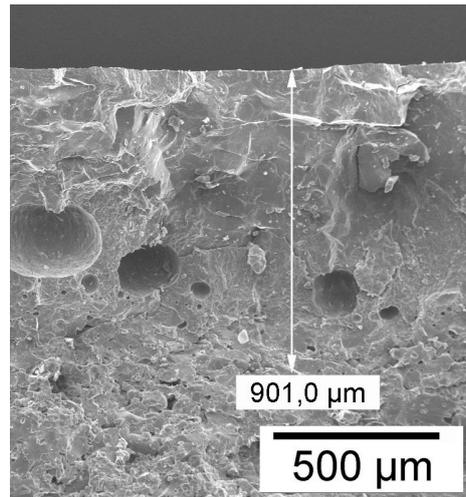


Abbildung 4.53: Mullitbruchfläche ($v_{\text{scan}} = 150 \text{ mm/s}$) (REM)

Abbildung 4.54: Mullitbruchfläche ($v_{\text{scan}} = 50 \text{ mm/s}$) (REM)

4.3.2 Gaspermeabilitätsmessungen

Die Gasdichtigkeit der laserkonsolidierten Oberflächenschichten wurde mit Hilfe der in 3.10 beschriebenen Methode überprüft. Die Dichtigkeit der Messzelle wurde mit einer Glasprobe überprüft. Aufgrund des konstant bleibenden Drucks bei dieser Kalibrationsmessung gilt die Dichtigkeit der Messzelle als erwiesen.

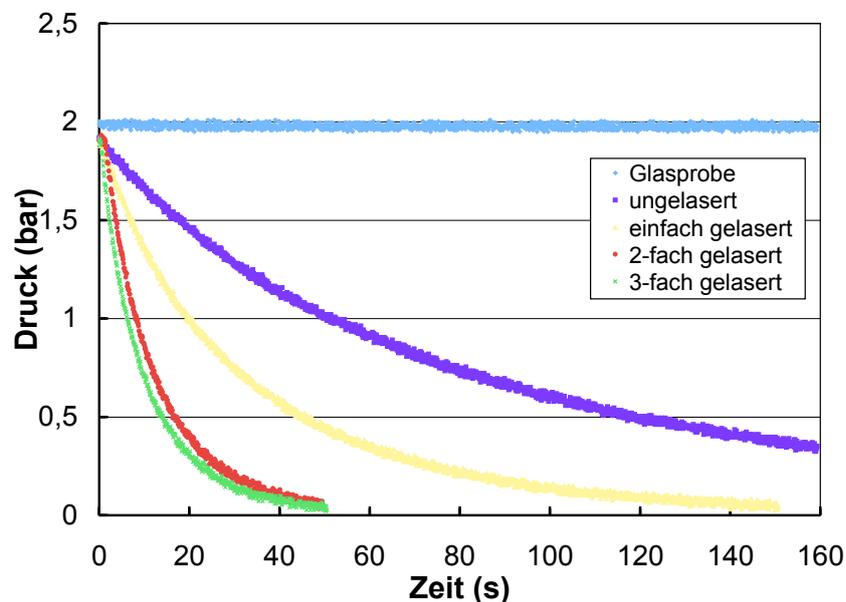


Abbildung 4.55: Gasdichtigkeitsmessungen an unterschiedlich behandelten Proben

Weitere Messungen wurden an unbehandelten und behandelten Al_2O_3 -Substraten durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in 4.55 grafisch dargestellt. Entgegen der Erwartung geht aus den Messungen hervor, dass eine einfach laserkonso-

lierte Probe eine geringere Gasdichtigkeit besitzt als eine unbehandelte Probe. So ist der Druckabfall bei einer laserverdichteten Probe innerhalb von 160 s um 25 % größer als bei einer unbehandelten Probe. Der Versuch, mittels Mehrfachbestrahlung eine bessere Gasdichtigkeit zu erzeugen führte zu einem noch schnellerem Druckabfall.

4.3.3 Charakterisierung der konventionell gesinterten Proben

Um zu ermitteln, ob sich die Gasdichtigkeit durch die Beschichtung mit Keramikpulver gefolgt von einem konventionellen Sinterschritt erhöhen lässt, wurden plasmagespritzte Substrate mittels Dipcoating beschichtet, getrocknet und konventionell gesintert. Die zur Beschichtung verwendeten Aluminiumoxid-Suspensionen sind die gleichen, die auch zur Beschichtung der Glassubstrate in Kapitel 4.4 verwendet wurden. Die detaillierte Charakterisierung erfolgt im entsprechenden Kapitel.

In den Abbildungen 4.56 und 4.57 sind die Aufsicht und die Bruchfläche einer mit Alu-C-Suspension gedippten Aluminiumoxidprobe nach dem konventionellen Sintern zu sehen. In beiden Aufnahmen sind Risse in der Alu-C-Schicht erkennen, die sich während des Trocknungsprozesses ausbilden und die durch den Sinterprozess bei 1300°C weiter ausgeweitet werden. Die mit AKP-50 beschichteten Proben sind hingegen rissfrei.

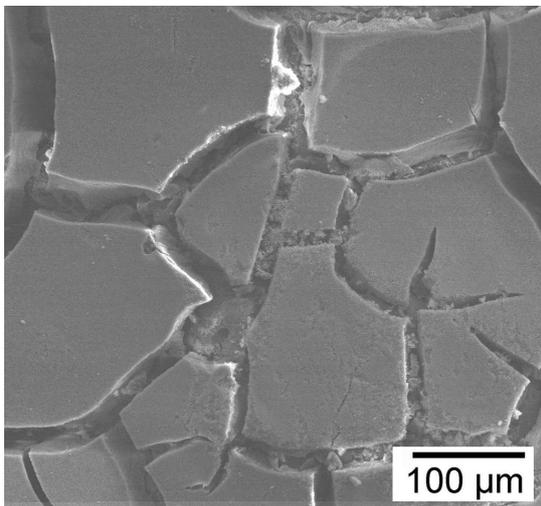


Abbildung 4.56: Aufsicht der mit Alu-C-Suspension gedippten und gesinterten Probe (REM)

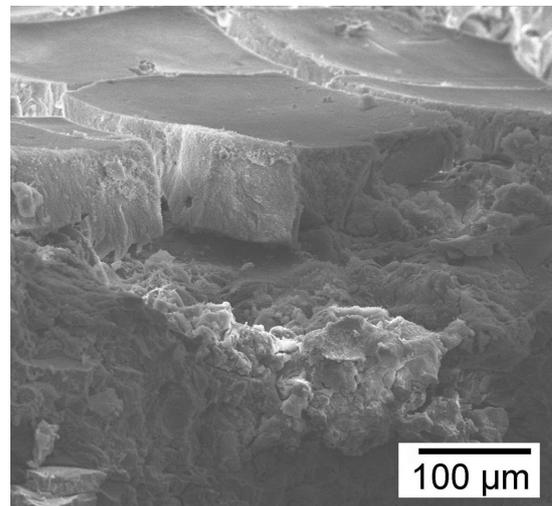


Abbildung 4.57: Bruchfläche der mit Alu-C-Suspension gedippten und gesinterten Probe (REM)

Die Gasdichtkeitsmessungen (siehe Abbildung 4.58) zeigen, dass durch Dippen in AKP-50-Suspension und anschließende Sinterung eine Steigerung der Gasdichtigkeit

erreicht werden kann. Die bei 1300 °C gesinterte Probe weist hierbei eine bessere Gasdichtigkeit auf als die bei 1400 °C gesinterte Probe.

Eine verbesserte Gasdichtigkeit im Vergleich zum unbeschichteten Substrat lässt sich mit den Alu-C-Schichten aufgrund der Trockenrissproblematik nicht erreichen.

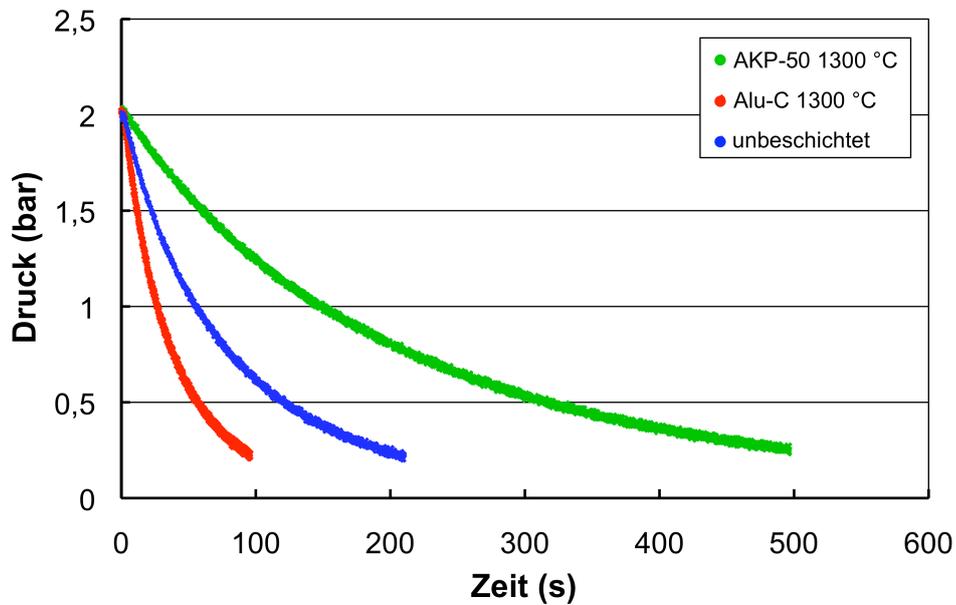


Abbildung 4.58: Vergleich der Gasdichtigkeiten beschichteter und gesinteter Proben

Die REM-Aufnahme in Abbildung 4.59 zeigt, dass die aufgetragene Pulverschicht unter den verwendeten Sinterbedingungen nicht vollständig dicht sintert.

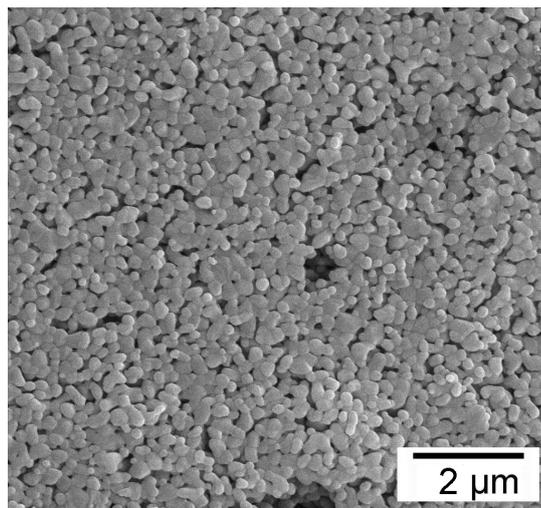


Abbildung 4.59: Aufsicht der bei 1300 °C gesinterten AKP-50-Probe (REM)

4.3.4 Härtemessung

In Abbildung 4.60 sind die Härte von unbehandelten plasmagespritzten Proben und von laserverdichteten Al_2O_3 -Oberflächen dargestellt. Aufgrund der hohen Härtewerte der laserbehandelten Substrate ergaben sich kaum sichtbare Diamanteindrücke bei der Härteermittlung nach Vickers. Daraus resultiert ein relativ großer statistischer Messfehler. Der Streubereich dieser Werte liegt jedoch in jedem Fall weit über der Härte des Ausgangssubstrates bei Werten zwischen 1600 und 2000 HV.

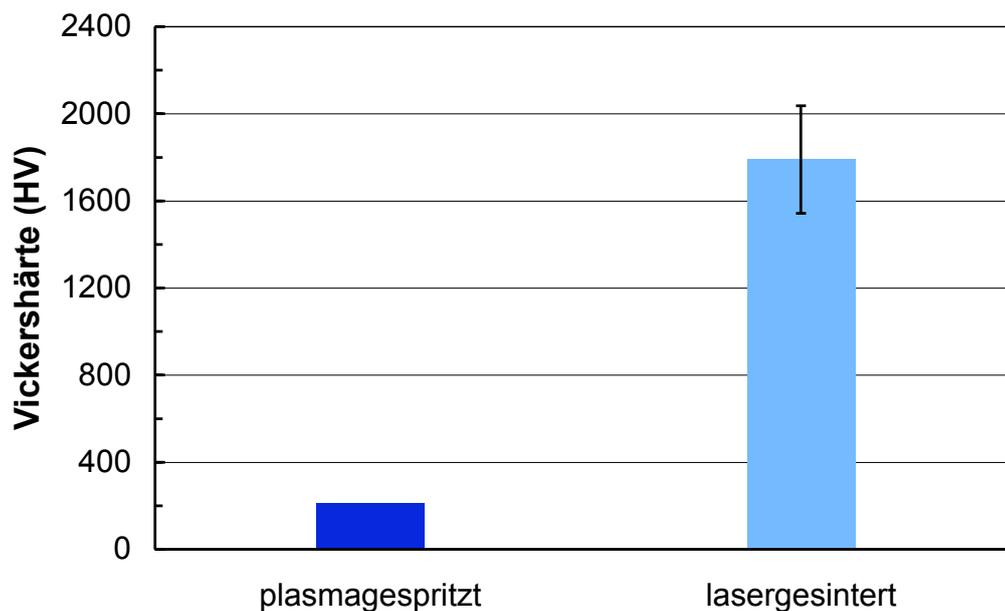


Abbildung 4.60: Vergleich der Härte von unbehandelten und laserkonsolidierten Substraten

4.3.5 Diskussion

Charakterisierung der Laserkonsolidierten Schichten

Die Abbildungen 4.38 und 4.39 zeigen, dass erst Energiedichten von 3000 W/cm^2 eine ausreichend hohe Energieeinbringung in die Substrate bewirken, die ein Umschmelzen und Verdichten der Oberfläche ermöglichen. Die Spuren auf der Substratoberfläche bei Energiedichten ab 6000 W/cm^2 resultieren aus einer Überlagerung der Wärmeeinflusszonen des Laserstrahls während des Scanvorgangs. Dadurch treten an einigen Stellen Temperaturen im Bereich der Verdampfungstemperatur des Substratmaterials auf. Diese Verdampfung verursacht die teilweise wellige Oberflächenbeschaffenheit. Die in Abbildung 4.40 zu erkennenden Nanopartikel entstehen dann durch Resublimation des zuvor verdampften Substratmaterials auf der Oberfläche.

Das Ziel der Laserbehandlung, das Erzeugen einer homogenen Oberflächenschicht mit geringer Oberflächenrauigkeit, kann bei den plasmagespritzten Ausgangssubstraten nur durch eine Beschränkung der Laserenergiedichte auf den Bereich zwischen 4000 und 5000 W/cm² erreicht werden.

Die in den REM-Aufnahmen erkennbaren Mikrorisse können über die beiden Mechanismen entstehen, die in Kapitel 2.3.2 ausführlicher beschrieben wurden. Strukturell bedingte Spannungen können in den Ausgangssubstraten während der Lasersinterung durch Phasenumwandlungen von beispielsweise metastabilem γ -Al₂O₃ zu stabilem α -Al₂O₃ entstehen.

Die thermischen Spannungen sollten in den durchgeführten Versuchen durch das Vorheizen der Proben auf 540 °C minimiert werden. Eine Rissfreiheit kann laut der in Kapitel 2.3.2 angegebenen Formel von M. Jasim et al. [50] aber nur erreicht werden, wenn die Temperaturdifferenz zwischen der tiefsten Temperatur für plastisches Fließen und der Prozesstemperatur unterhalb eines kritischen Wertes liegt. Für Al₂O₃ liegt die Temperatur, ab der plastisches Fließen stattfinden kann, bei 1230 °C und die kritische Temperaturdifferenz dadurch bei 180 K. Um thermisch bedingte Risse zu verhindern, müssten die Substrate also auf 1050 °C aufgeheizt werden, was mit dem vorliegenden Versuchsaufbau nicht realisierbar war. Inwiefern die auftretenden Mikrorisse einen Einfluss auf die Gasdichtigkeit der konsolidierten Proben hatten, wird später diskutiert.

Der Verlauf der Schmelztiefe bei Variation der Laserenergiedichte stimmt mit dem in der Literatur beschriebene Verlauf überein. Nach Erreichen einer maximalen Schmelztiefe nimmt diese bei steigender Energiedichte wieder ab. Der Abfall der Kurve bei Energiedichten ab 9000 W/cm² kann in diesem Fall durch den zuvor beschriebenen Effekt der Oberflächenverdampfung erklärt werden. Bei der Laserbehandlung der plasmagespritzten Substrate tritt die maximale Schichtdicke unter Verwendung von Energiedichten im Bereich von 7000-8000 W/cm² auf. Daraus lässt sich schließen, dass eine maximale Schichtdicke nicht mit einer minimalen Oberflächenrauheit vereinbar ist. Eine Kompromiss lässt sich bei 4000 bzw 5000 W/cm² finden.

Die in Abbildung 4.43 sichtbaren Blasen treten erst ab einer Leistungsdichte von 5000 W/cm² auf. Die Entstehung der Poren kann verschiedene Ursachen haben. Wie in Kapitel 2.6 beschrieben, besitzen Spritzschichten eine herstellungsbedingte Porosität. Diese Poren können, sobald der Schichtwerkstoff durch die Laserbehandlung verflüssigt wird, zu Blasen koagulieren und in der Schmelze aufsteigen. Aus diesem Grund sind auch Blasen direkt in der Umschmelzzone vorhanden. Je höher die Energiedichte ist, umso höher ist die erzeugte Temperatur in der Schicht und umso stärker ist die Expansion des Gases in den Blasen. So kann die zunehmende Blasengröße mit

zunehmender Energiedichte erklärt werden. Diese Ergebnisse decken sich mit denen in der Literatur [52].

Eine weitere Ursache der Blasen können chemische Reaktionen im Material während des Lasersinterprozesses sein, die zur Gasentwicklung und somit zur Blasenbildung führen.

Die in Abbildung 4.45 auftretenden, unterschiedlichen Umschmelztiefen in den Mullit-, Spinell- und Al_2O_3 -Substraten wurden anhand des Absorptionsverhaltens und der jeweiligen thermischen Leitfähigkeiten untersucht. Die mittels FTIR-Spektroskopie ermittelten Spektren (siehe Abbildung 4.10) ergaben, dass die Unterschiede im Absorptionsverhalten sehr gering sind. Die verschiedenen Umschmelztiefen lassen sich somit anhand des Absorptionsverhaltens nicht erklären.

Betrachtet man die in Abbildung 2.14 dargestellten Verläufe der Wärmeleitfähigkeiten von Mullit-, Spinell- und Al_2O_3 , wird deutlich, dass Mullit die geringste Wärmeleitfähigkeit besitzt. Eine geringe Leitfähigkeit bedeutet, dass sich im Material ein größerer Wärmestau entwickeln kann und sich somit eine größere Umschmelztiefe einstellt. Spinell und Al_2O_3 besitzen vergleichbare Wärmeleitfähigkeiten. Die erzeugten Schmelztiefen der beiden Materialien lassen vermuten, dass Aluminiumoxid bei hohen Temperaturen eine geringere Wärmeleitfähigkeit als Spinell besitzt.

Mit Hilfe von Abbildung 4.46 kann die aus der Literatur bekannte Aussage, dass in dünneren Substraten höhere Umschmelztiefen erreicht werden, bestätigt werden. Der geringere Anstieg der Schichtdicke mit zunehmender Energiedichte bei dickeren Substraten lässt sich dadurch erklären, dass in dickeren Substraten höhere Energiedichten notwendig sind, um ähnliche Wärmeverteilungen wie bei den dünneren Proben zu erreichen. Die Verschiebung des Maximums zu höheren Energiedichten lässt sich durch den geringeren Wärmestau in dickeren Proben erklären. Aufgrund dessen sind höhere Energiedichten zur gleichmäßigen Wärmeverteilung und somit zur Erreichung der maximalen Umschmelztiefe notwendig.

Die in Abbildung 4.47 festgestellten tieferen Umschmelzzonen bei aufgerauten Oberflächen lassen sich durch eine höhere Mehrfachreflexion der Laserstrahlung an den Porenwänden der aufgerauten Oberfläche erklären. Diese erhöhte Mehrfachreflexion führt zu einer höheren Absorption und somit zu höheren Energieeinträgen in die Substrate. Eine zusätzliche Bearbeitung der plasmagespritzten Substrate vor dem Lasersintern, beispielsweise durch Polieren, würde somit zu keinen tieferen Aufschmelzzonen führen.

Die Verschiebung des Maximums zu höheren Energiedichten bei weniger aufgerauten Oberflächen kann auf ähnliche Art und Weise erklärt werden. Auf relativ ebenen

Substraten kann weniger Strahlung absorbiert und mehr Strahlung reflektiert werden. Aufgrund dessen sind bei solchen ebenen Substraten höhere Energiedichten notwendig um maximale Schichtdickenwerte zu erreichen.

Wie den Abbildungen 4.50 bis 4.54 zu entnehmen ist, nimmt die Schichtdicke mit sinkender Scangeschwindigkeit zu. Das heißt kleinstmögliche Geschwindigkeiten würden zu größtmöglichen Konsolidierungstiefen führen. Eine Absenkung der Geschwindigkeit unter 50 mm/s führte jedoch zu einem starkem Verdampfen des Oberflächenmaterials und zu einer Materialzerstörung durch Abplatzen der Schicht aufgrund von zu großen thermischen Spannungen. Eine Scangeschwindigkeit von 50 mm/s kann daher als Untergrenze der Scangeschwindigkeit für die Oberflächenkonsolidierung angesehen werden.

Die Tatsache, dass bei kleinen Scangeschwindigkeiten den Blasen in der Schmelze mehr Zeit bleibt, um an die Oberfläche zu steigen, führt zu anteilmäßig weniger Blasen in den Schichten (siehe Abbildung 4.54). Während bei hohen Geschwindigkeiten die Blasen aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit auf ihrem Weg an die Oberfläche in der erstarrenden Schmelze eingefroren werden, besitzen die Blasen bei kleineren Geschwindigkeiten eine genügend große Beweglichkeit, um direkt an die Oberfläche zu steigen. Lediglich die sich neu bildenden Blasen befinden sich an der Grenzfläche zwischen behandeltem und unbehandeltem Material. Die Blasengröße ist unter Beachtung des Maßstabes in allen Schichten dieselbe, was sich durch die gleiche Spritzstruktur der Ausgangssubstrate erklären lässt.

Die Tatsache, dass bei geringeren Scangeschwindigkeiten ebenere und homogenere Schichten erreicht werden, spricht für den Einsatz geringer Laserscangeschwindigkeiten. Dagegen spricht jedoch die dadurch verringerte Wirtschaftlichkeit des Verfahrens, da geringere Geschwindigkeiten längere Prozesszeiten mit sich bringen.

Abbildung 4.7 zeigt, dass die Unterschiede der Gründichten der plasmagespritzten Substrate nur gering sind. Die Größe der Gasblasen in den lasergesinterten Mullitsubstraten lässt sich somit nicht mit einer höheren Porosität des Substrats erklären. Das wiederum legt den Schluss nahe, dass die starke Blasenbildung im Mullit mit der Freisetzung von gasförmigen Reaktionsprodukten während des Umschmelzprozesses in Verbindung steht.

Gaspermeabilitätsmessungen

Anders als erwartet zeigten die laserkonsolidierten Plasmakeramiken keine verbesserte, sondern sogar eine reduzierte Gasdichtigkeit im Vergleich zu den unbehandelten Substraten. Die Ursache für diese geringere Gasdichtigkeit liegt in der Ausbildung von Mikrorissen während der Laserkonsolidierung. Die anfängliche Annahme, dass diese Mikrorisse aufgrund ihres geringen Anteils im Vergleich zur restlichen verdichteten Oberfläche keinen Einfluss auf die Gasdichtigkeit besitzen, wurde somit widerlegt. Die Tatsache, dass die Risse nicht wie vermutet nur in den Oberflächenbereichen auftreten, sondern sich bis in das unbehandelte Material fortsetzen (siehe Abbildung 4.41), kann die abnehmende Gasdichtigkeit durch die Lasersinterung erklären. Trotz der hohen Schichtdicken von bis zu 900 μm bei den Mullitsubstraten konnte keine verbesserte Gasdichtigkeit erzeugt werden. Schematisch ist die Rissituation nach der Lasersinterung der Substrate in Abbildung 4.61 dargestellt.

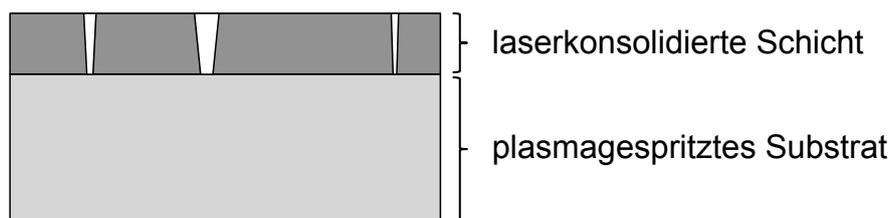


Abbildung 4.61: Schema der Risse in lasergesinterten Substraten

Das in der Messzelle von oben auf die Probe einströmende Gas kann ungehindert durch die Risse, deren Breite im Mikrometerbereich liegt, hindurchströmen. Daher ist die vom Gas zu durchdringende Substratdicke geringer als die ursprünglich unbehandelte Substratdicke.

Eine Möglichkeit, die Rissbildung in den Substraten zu reduzieren, wäre eine Mehrfachlaserung der Substrate mit sukzessiv verringerten Leistungsdichten und somit einer genauen Steuerung des Temperaturabfalls. Zur exakten Kontrolle der Temperaturen wäre der Einsatz einer Thermographie-Kamera unumgänglich.

Eine Minimierung der Rissbildung wäre außerdem durch eine Unterschreitung des in Kapitel 2.3.2 erwähnten kritischen Temperaturgradienten möglich. Mit Hilfe einer Heizpatte sind die dazu notwendigen Vorheiztemperaturen aber nicht mehr realisierbar. Bei einem geschlossenen Ofensystem ist die Einkopplung des Lasers in die Ofenkammer das größte Problem. Ein definiertes Abkühlen in Ofenatmosphäre könnte die Rissbildung endgültig unterbinden.

Charakterisierung der konventionell gesinterten Proben

Bei den mittels Dip-Coating applizierten Schichten aus Alu-C bildeten sich Trocknungsrisse. Der Abstand der Rissflanken war so groß, dass sie sich durch konventionelles Sintern nicht schließen ließen (siehe Abbildung 4.56 und 4.57). Daher konnte durch eine Beschichtung mit Alu-C keine Erhöhung der Gasdichtigkeit erreicht werden (siehe Abbildung 4.58).

Die mit der AKP-50-Suspension beschichteten Substrate zeigten keine Trocknungsrisse. Wie die Ergebnisse der Gasdichtkeitsmessungen in Abbildung 4.58 zeigen, kann durch die Beschichtung die Gasdichtigkeit positiv beeinflusst werden. Die bei 1300 °C gesinterte Probe weist jedoch keine vollständig geschlossene Oberflächenschicht auf. Eine solche lässt sich mit den verwendeten Sinterparametern nicht erzielen. Obwohl die Partikelgröße des AKP-50-Pulvers im Submikrometerbereich liegt, reicht seine Sinteraktivität nicht aus, um bei diesen Temperaturen und Haltezeiten vollständig zu versintern. Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur oder der Haltezeit würde mit Sicherheit zur Ausbildung geschlossener Oberflächenschichten führen. Dadurch würde jedoch das plasmagespritzte Substratmaterial beeinträchtigt werden und seine positiven Eigenschaften verlieren.

Eine Möglichkeit die erwünschten gasdichten Schichten doch durch konventionelles Sintern herzustellen, könnte die elektrophoretische Abscheidung bieten. Mit ihrer Hilfe ließen sich die plasmagespritzten Rohre im Membranverfahren homogen und rissfrei mit Alu-C beschichten und bei reduzierten Sintertemperaturen dicht sintern.

Härtemessung

Wenngleich sich mit Hilfe der Laserkonsolidierung keine Gasdichtigkeit der Plasmakeramiken erzielen ließ, zumindest die mechanischen Eigenschaften konnten durch das Umschmelzen unter Verringerung der Porosität verbessert werden. Das bestätigen die Härtemessungen.

4.4 Lasersintern

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum Lasersintern der Grünsichten aus SiO_2 und aus Al_2O_3 erläutert, deren Herstellung in Kapitel 3.5.1 beschrieben ist. Ziel des Lasersinterprozesses war es, die mittels Dip-Coating auf Borosilikat-Flachglas-substrate aufbrachten Grünsichten mit dem CO_2 -Laser selektiv zu erhitzen und so homogene und transparenter Schichten mit verbesserten mechanischen Eigenschaften zu erzeugen.

4.4.1 Modellsystem SiO_2

Aufgrund des in Kapitel 2.2 beschriebenen guten Absorptionsverhaltens bieten sich Beschichtungen aus Kieselglas als Modellsystem an. Sowohl die Optimierung der Modellsuspensionen, die Charakterisierung der mittels Dip-Coating hergestellten Grünsichten und das Sinterverhalten der Schichten werden im Folgenden beschrieben. Die bei der Untersuchung des Modellsystems erzielten Erkenntnisse sollen als Grundlage zur Herstellung kratzfester Beschichtungen aus Aluminiumoxid dienen.

4.4.1.1 Charakterisierung der SiO_2 -Suspensionen

Wie bereits in Kapitel 2.5 erläutert, hängt die Dicke der im Dip-Coating-Prozess erzeugten Schichten von der Ziehgeschwindigkeit und der Viskosität der Suspensionen ab. Diese ist wiederum vom Füllgrad abhängig.

In Abbildung 4.62 ist die Viskosität zweier OX-50-Suspensionen mit unterschiedlichem Füllgrad als Funktion der Scherrate dargestellt. Bei beiden Suspensionen wurde ein pH-Wert von 7 eingestellt. Die Zugabe von 5 Gew.-% Methylcellulose, bezogen auf die Gesamtpulvermasse, soll ein rissfreies Trocknen der Schichten gewährleisten.

Die Suspension mit 30 Gew.-% Füllgrad zeigt bei der geringsten Scherrate von $1,3 \text{ s}^{-1}$ eine Viskosität von $530 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Diese sinkt mit steigender Scherrate kontinuierlich, bis sie sich schließlich asymptotisch einem Wert von ungefähr $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ annähert. Die Viskositätskurve der Suspension mit 40 Gew.-% Füllgrad hat einen ähnlichen Verlauf. Bei niedriger Scherrate ergeben sich hier jedoch deutlich höhere Viskositäten von $6300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Mit steigender Scherrate sinkt die Viskosität ab, bis sie ab einer Scherrate von ungefähr 50 s^{-1} bei Werten von knapp unter $200 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ nahezu konstant verläuft.

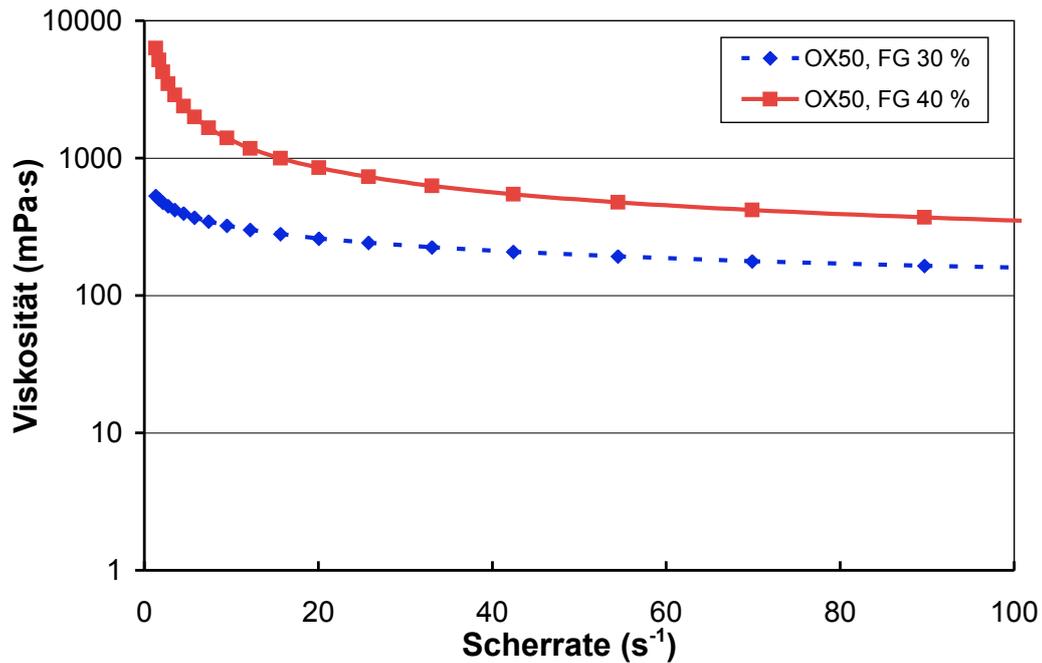


Abbildung 4.62: Scherviskosität von OX50-Suspensionen in Abhängigkeit vom Füllgrad

Abbildung 4.63 zeigt eine REM-Aufnahme der getrockneten SiO_2 -Suspension. Sie zeigt deutlich, dass durch den Dispergierprozess (mechanische Dispergierung und Ultraschall) sämtliche Agglomerate, die im Ausgangspulver vorliegen, zerstört werden.

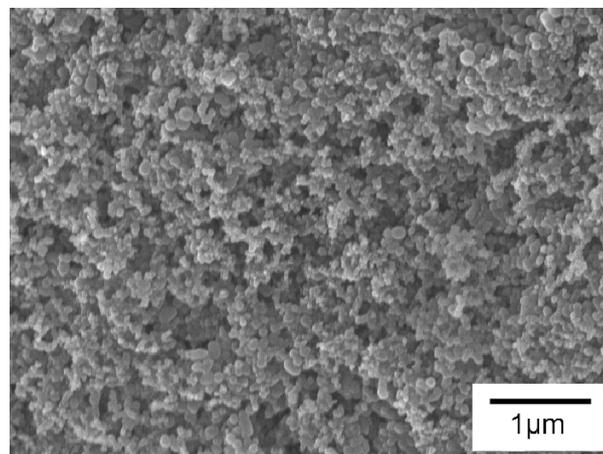


Abbildung 4.63: REM-Aufnahme getrockneter SiO_2 -Suspension

Mit diesen Suspensionen war die Herstellung von homogenen Grünschriften auf Kalknatronglas-Objektträgern und auf Borosilikat-Flachglassubstraten mit Hilfe des Dipcoating-Prozesses möglich. Der Einfluss von Füllgrad, Viskosität und Ziehgeschwindigkeit auf die Schichtqualität verhält sich bei den SiO_2 -Suspensionen ähnlich wie bei den Al_2O_3 -Suspensionen und soll daher erst in Abschnitt 4.4.2.1 genauer beschrieben werden.

4.4.1.2 Charakterisierung der SiO₂-Grüschichten

Entscheidend für die Wahl der Lasersinterparameter ist die Dicke der Grüschichten nach dem Trocknen. Für Suspensionen mit einem Füllgrad von 40 Gew.-% ist in Abbildung 4.64 die Grüschichtdicke als Funktion des Abstandes, gemessen von der Unterkante der Probe, aufgetragen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus zehn Einzelmessungen.

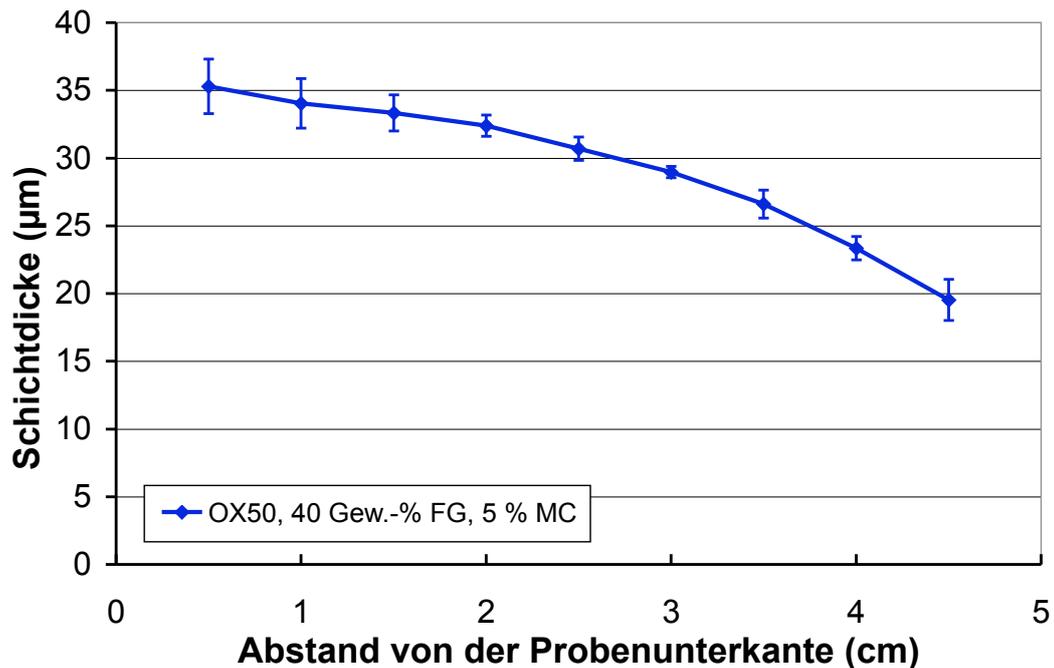


Abbildung 4.64: Schichtdickenverlauf der SiO₂-Grüschichten mit 40 Gew.-% FG

Da die aufgetragene Schicht noch einigen Sekunden nach dem Herausziehen aus der Suspension fließfähig bleibt, bildet sich an der Unterkante der Probe ein Tropfen aus ablaufender Suspension, der dort erstarrt. Daher ist die Messung der Schichtdicke erst ab einem Abstand von 0,5 cm sinnvoll.

Mit zunehmender Entfernung von der Probenunterkante fällt die Schichtdicke kontinuierlich ab. Bei einem Abstand von 0,5 cm beträgt sie noch 35,5 µm. Im mittleren Bereich der Probe ergeben sich Schichtdicken um die 30 µm und bei einer Entfernung von 4,5 cm von der Probenunterkante beträgt die Dicke der Grüschicht nur noch 19 µm. Bei einer Betrachtung der Fehlerbalken wird deutlich, dass sich bei einem Abstand zwischen 2 bis 3 cm von der Probenunterkante nur eine sehr geringe Streuung ergibt. In diesem Bereich ist die Schichtdicke gut reproduzierbar. Im folgenden sollen die Fehlerbalken bei der Darstellung der Schichtdickenverläufe der besseren Übersicht wegen nicht weiter abgebildet werden.

Der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit beim Dip-Coating wurde bereits in Kapitel 2.5 erläutert. Die Grünschichten, deren Dickenverläufe in Abbildung 4.65 dargestellt sind, wurden mit unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten hergestellt.

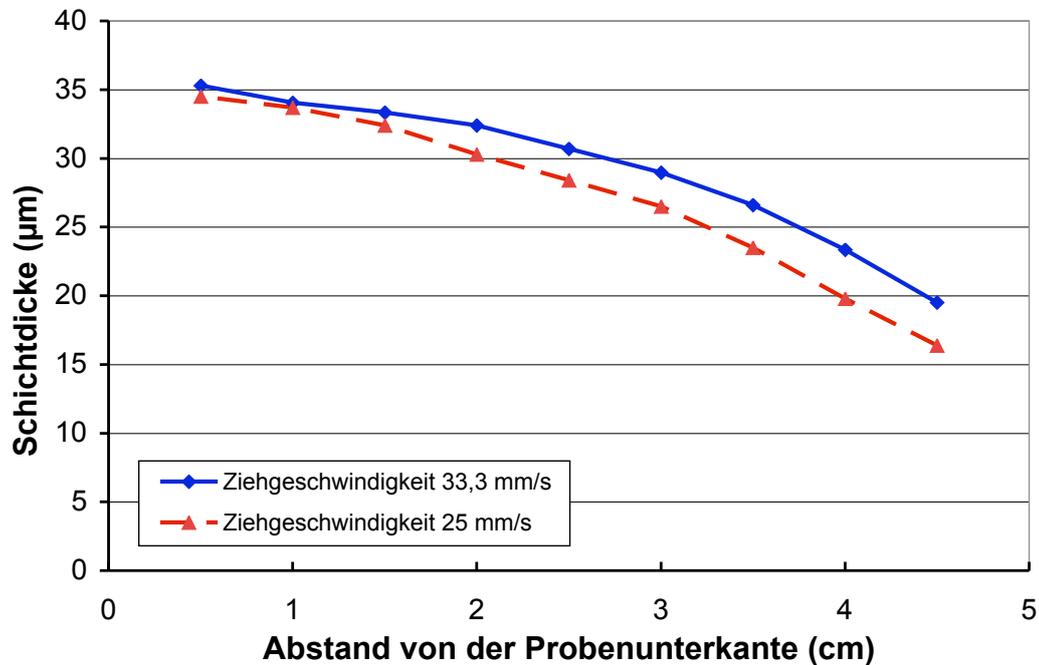


Abbildung 4.65: Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Schichtdicke

Die Schichtdicke, die aus der maximal wählbaren Ziehgeschwindigkeit von 33,3 mm/s resultiert, liegt erwartungsgemäß oberhalb der Grünschichtdicke der Probe, die nur mit 25 mm/s aus dem Suspensionsgefäß gezogen wurde. Bei einem geringen Abstand von der Probenunterkante liegt der Unterschied in der Schichtdicke bei unter 1 µm, mit zunehmendem Abstand steigt er auf bis zu 4 µm an.

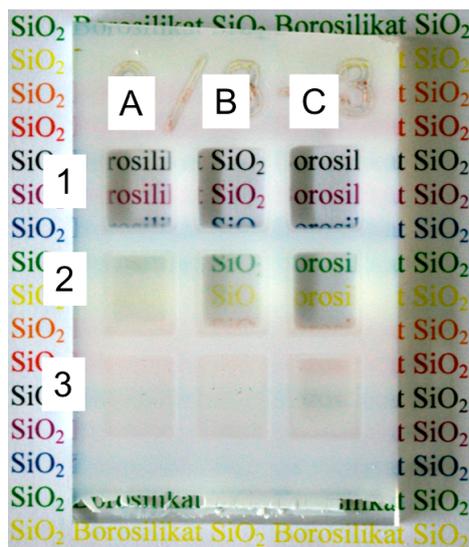
Da im Rahmen der vorliegenden Arbeit möglichst hohe Schichtdicken erzielt werden sollen, wurde die Ziehgeschwindigkeit bei den folgenden Versuchen stets so hoch wie möglich gewählt.

4.4.1.3 Charakterisierung der laserbehandelten Schichten

Die Ergebnisse des in Kapitel 3.9 beschriebenen Lasersinterversuchs zur Abschätzung der optimalen Parameter ist in Abbildung 4.66 dargestellt. Die dem vorliegenden Versuch zu Grunde liegenden Leistungsdichten und Scangeschwindigkeiten sind neben der Abbildung angegebenen.

Die im Quadrat A3 beaufschlagte Leistungsdichte von 2000 W/cm² reicht in Kombination mit einer relativ hohen Scangeschwindigkeit von 300 mm/s lediglich aus, um die OX50-Schicht oberflächlich anzuschmelzen, eine transparente Schicht lässt sich

so nicht erreichen. Eine Reduzierung der Scangeschwindigkeit auf 250 mm/s und die Erhöhung der Leistungsdichte auf 2500 W/cm^2 bewirkt die Ausbildung einer zumindest transluzenten Schicht (Quadrat B2). Die optisch besten Eigenschaften zeigt Quadrat C1. Eine Laserleistung von 3000 W/cm^2 und eine Scangeschwindigkeit von 200 mm/s ermöglichen die komplette Verdichtung der OX50-Schicht, woraus eine hohe Transparenz resultiert.



Laserparameter

$$\rho_1 = 3500 \text{ W/cm}^2$$

$$\rho_2 = 3000 \text{ W/cm}^2$$

$$\rho_3 = 2500 \text{ W/cm}^2$$

$$v_A = 300 \text{ mm/s}$$

$$v_B = 250 \text{ mm/s}$$

$$v_C = 200 \text{ mm/s}$$

Abbildung 4.66: Lasersinterversuch zur Optimierung der Prozessparameter für OX50-Beschichtungen

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchflächen dieser drei Sinterstadien sind in Abbildung 4.67 dargestellt. Die Schicht aus Quadrat A3 ist an der Oberseite zwar vollständig angeschmolzen, unter dieser verdichteten Oberflächenschicht verbleibt aber eine hohe Restporosität. Durch die Erhöhung der Leistungsdichte und die Reduzierung der Scangeschwindigkeit kann die Restporosität reduziert werden (mittlere Abbildung, Quadrat B2). Eine vollständig blasen- und porenfreie Oberfläche ergibt sich aber erst für Quadrat C1.

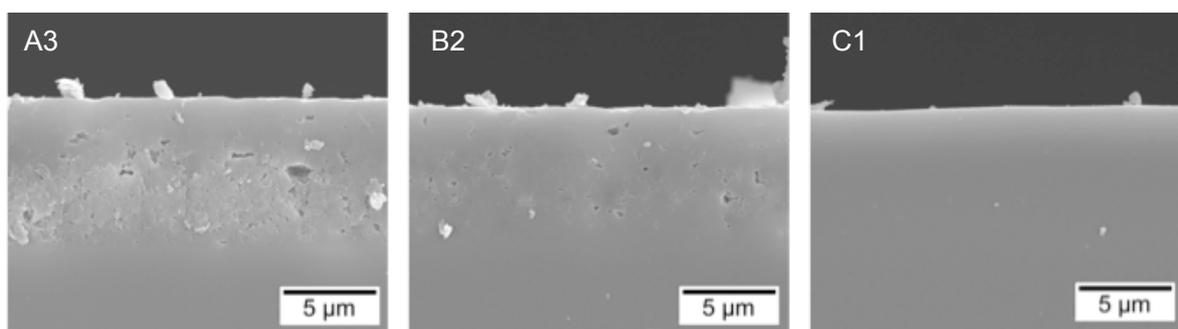


Abbildung 4.67: REM-Aufnahmen der verschiedenen Verdichtungsstadien der OX50-Schicht

4.4.1.4 Diskussion

In Abbildung 4.63 lässt sich erkennen, dass die mechanische Dispergierung und der Einsatz des nachgeschalteten Ultraschalldesintegrators dazu führt, dass die meisten Agglomerate in der Suspension zerschlagen werden.

Die Dicke der Grünsichten nimmt sowohl bei den SiO_2 - als auch bei den weiter unten besprochenen Al_2O_3 -Schichten mit zunehmendem Abstand von der Probenunterkannte ab. Dieser Effekt ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass der vorliegende Dip-Coating-Prozess kein kontinuierlicher Prozess ist. Für die Beschichtung von Einzelstücken wurde in Kapitel 2.5 bereits die Ausbildung eines solchen Dickenverlaufs prognostiziert.

Es ist jedoch anzunehmen, dass bei der Beschichtung von großflächigen Flachglas-scheiben ein wesentlich gleichmäßigerer Schichtdickenverlauf auftritt. Hier sollte sich nach einem anfänglichen Dickenwachstum eine stationäre Schichtdicke ausbilden, da für ein Flächensegment im Mittel genauso viel Suspension von oben nachläuft, wie nach unten durch Abfließen verloren geht. Erst am unteren Ende des Flachglases ist eine erneute Dickenzunahme zu erwarten.

Der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit, wie er in Abbildung 4.65 gezeigt ist, fällt relativ gering aus. Das kommt daher, dass die Viskosität der verwendeten Suspensionen so niedrig ist, dass der Einfluss des Schichtdickenverlusts durch ablaufende Suspension wesentlich stärker zum Tragen kommt. Wie später gezeigt werden wird, hat die Ziehgeschwindigkeit aber entscheidenden Einfluss auf die Homogenität der erzeugten Schichten.

In Abbildung 4.66 lässt sich die zunehmende Transparenz mit ansteigender Leistungsdichte bzw. abnehmender Scangeschwindigkeit beim Lasersinterprozess erkennen. Beide Variationen der Laserparameter führen zum gleichen Effekt, nämlich einer Zunahme der eingebrachten Energie pro Zeit. Vollständig transparente Beschichtungen können erst mit einer Leistungsdichte von 3500 W/cm^2 erzeugt werden. Die dazu notwendige minimale Scangeschwindigkeit beträgt 250 mm/s .

Die Abbildung zeigt auch, dass ein Entbinderungs-schritt der Methylcellulose vollkommen wegfallen kann, da diese offenbar beim Anstieg der Temperatur unter Einwirkung des Laserstrahls vollständig pyrolysiert wird. Die dabei frei werdenden Abbauprodukte können noch vor dem Erweichen der SiO_2 -Partikel entweichen, so dass bei einer korrekten Einstellung der Laserparameter keine Blasen eingeschlossen werden.

Die verschiedenen Verdichtungsstadien der SiO_2 -Schicht, wie sie in Abbildung 4.67

gezeigt sind, lassen erkennen, dass die Pulverschicht kontinuierlich verdichtet wird. Es kommt auch während des Lasersinterns des SiO_2 -Pulvers nicht zur Ausbildung von Rissen, wie sie beim Sintern der keramischen Aluminiumoxid-Schichten entstehen.

4.4.2 Herstellung kratzfester Schichten aus Al_2O_3

Durch eine Übertragung der Ergebnisse vom SiO_2 -Modellsystem auf Aluminiumoxidpulver sollten kratzfeste, transparente Schutzschichten auf Flachglassubstraten erzeugt werden.

Dazu wurden Aluminiumoxid-Suspensionen nach den gleichen Vorgaben hergestellt und im Hinblick auf eine optimale Schichterzeugung angepasst.

4.4.2.1 Charakterisierung der Al_2O_3 -Suspensionen

Alle Suspensionen aus Aluminiumoxid-Pulvern wurden unter Verwendung von Methylcellulose (MC) hergestellt. Der Anteil an MC betrug dabei 10 Gew.-% der verwendeten Pulvermasse. Des Weiteren wurden alle Suspensionen mit Entschäumer versetzt. Der Massenanteil an Entschäumer betrug jeweils 2 Gew.-% der Pulvermasse.

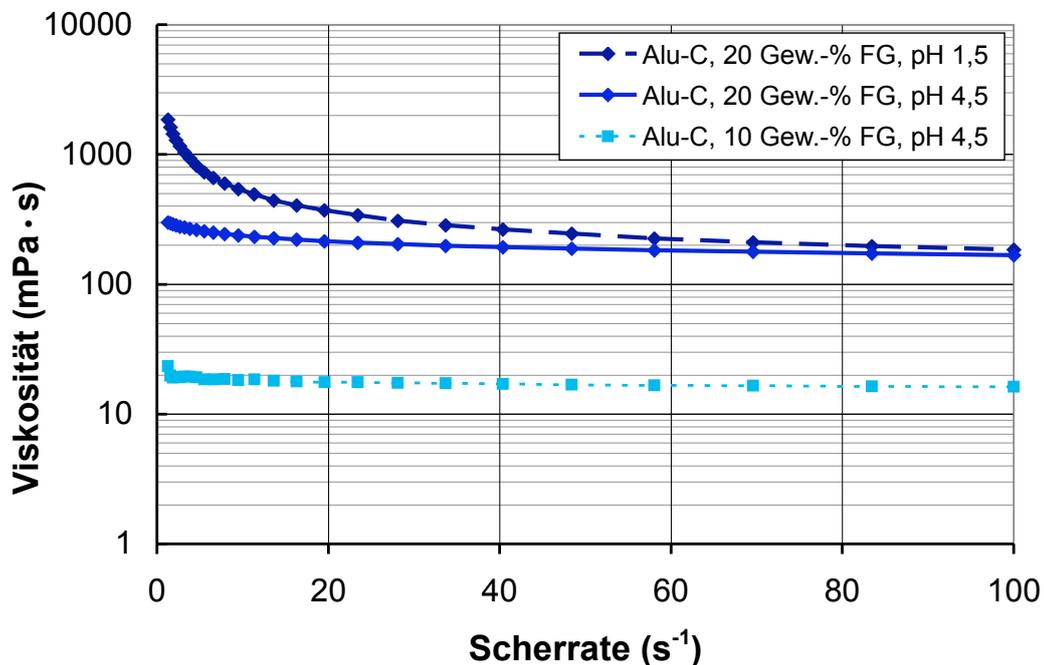


Abbildung 4.68: Einfluss von Füllgrad und pH-Wert auf die Scherviskosität von Alu-C-Suspensionen

Abbildung 4.68 zeigt die Viskosität von drei verschiedenen Alu-C-Suspensionen als Funktion der Scherrate. Die drei Suspensionen unterschieden sich im Füllgrad und

im pH-Wert. Die Suspension mit einem Füllgrad von 10 Gew.-% zeigte nahezu newtonisches Verhalten. Durch die Erhöhung des Füllgrades auf 20 Gew.-% wurde die Viskosität um mehr als das Zehnfache gesteigert. Aus diesem Grund war es auch nicht möglich, den Füllgrad der Alu-C-Suspensionen noch weiter zu erhöhen. Der daraus resultierende Viskositätsanstieg machte eine Weiterverwendung der Suspensionen unmöglich. Durch eine Absenkung des pH-Werts von 4,5 auf 1,5 kam es zu einem enormen Anstieg der Viskosität gerade für kleine Scherraten. Bei Scherraten von 80 s^{-1} und mehr egalisierte sich dieser Einfluss nahezu.

Wie in Kapitel 3.5.1 bereits erklärt wurde, lag die maximal realisierbare Scherrate beim Dip-Coating von Flachglassubstraten bei $24,1 \text{ s}^{-1}$. Daher interessierte besonders die Viskosität der untersuchten Suspensionen für Scherraten von $24,1 \text{ s}^{-1}$ und kleiner.

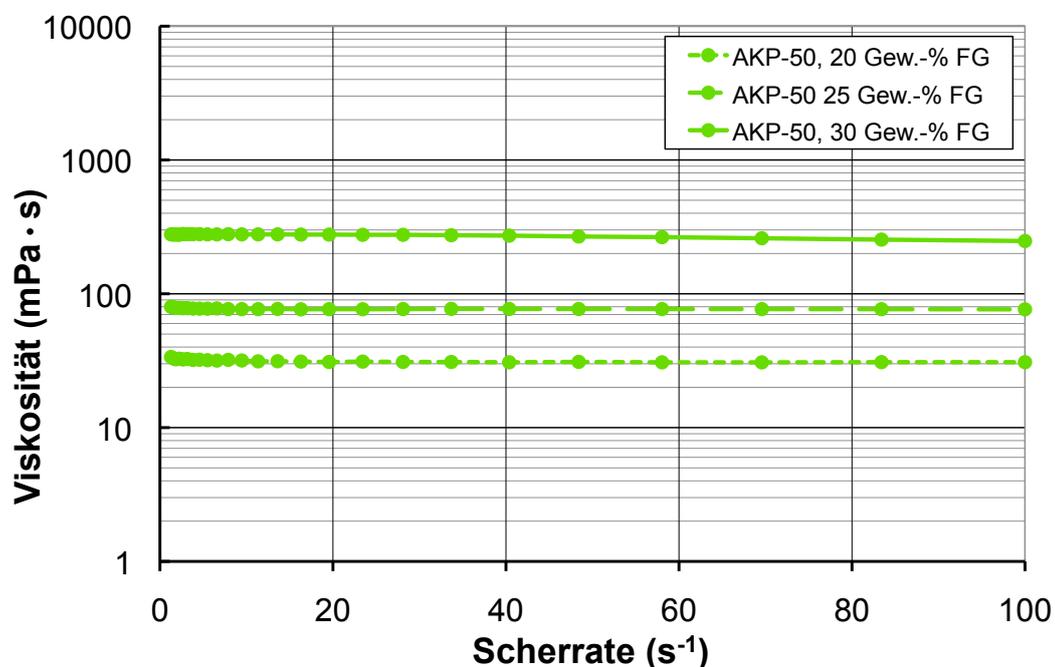


Abbildung 4.69: Einfluss des Füllgrades auf die Scherviskosität von AKP-50-Suspensionen

Abbildung 4.69 und Abbildung 4.70 zeigen den Einfluss des Füllgrades auf die Scherviskosität von Suspensionen aus AFP-50 und Aluminiumoxid von Alfa Aesar. Bei beiden Pulvern lag die Viskosität für Füllgrade von 20 Gew.-% unter $30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Eine Steigerung des Füllgrades auf bis zu 30 Gew.-% war daher möglich.

Die AKP-50-Suspensionen zeigten unabhängig vom Füllgrad nahezu newtonisches Verhalten. Die Viskositäten der Suspensionen aus dem Alfa-Aesar-Pulver hingegen stiegen bei Erhöhung der Scherrate zunächst leicht an, fielen dann aber wieder auf Werte in der Größenordnung der Ausgangswerte ab. Mit steigendem Füllgrad nahm dieser Effekt zu.

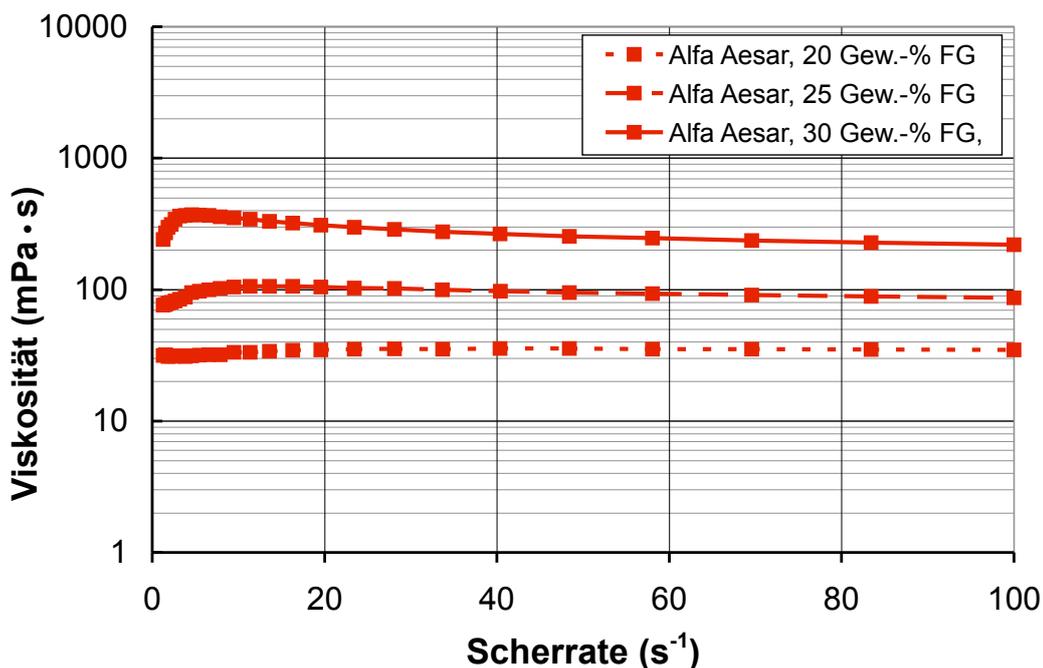


Abbildung 4.70: Einfluss des Füllgrads auf die Scherviskosität von Alfa-Aesar- Al_2O_3 -Suspensionen

Die Abbildung 4.71 vergleicht zusammenfassend die Viskositäten der für diese Arbeit interessantesten Suspensionen. Dabei haben die Werte für die Alu-C-Suspension mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% und die der beiden anderen Pulver mit einem Füllgrad

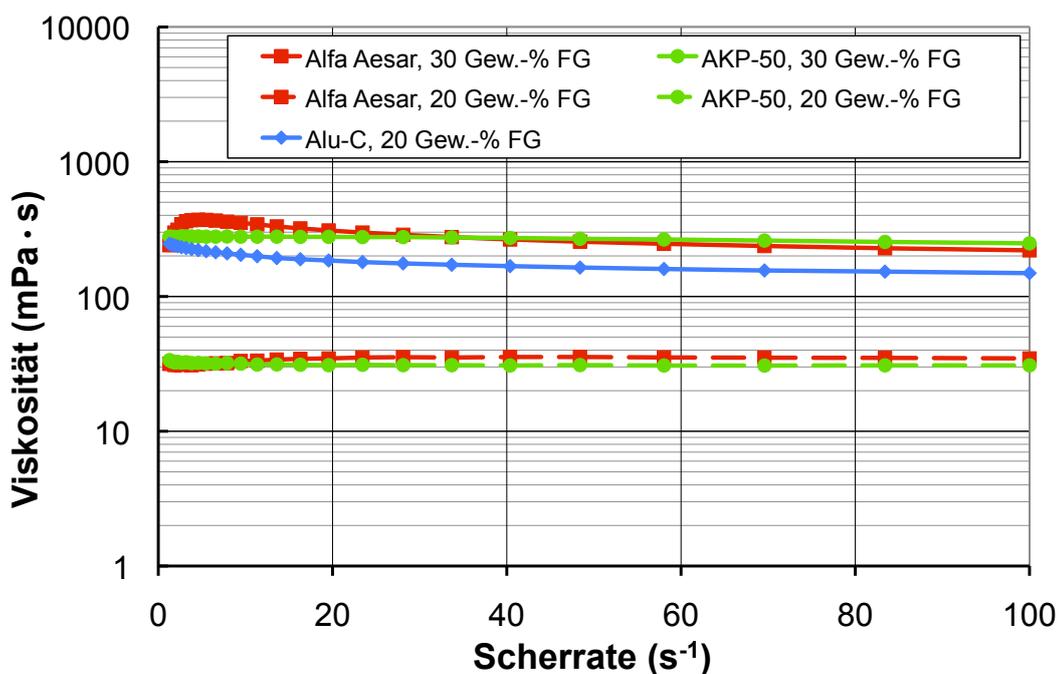


Abbildung 4.71: Vergleich der Scherviskositäten ausgewählter Al_2O_3 -Suspensionen

von 30 Gew.-% die selbe Größenordnung. Füllgrade von nur 20 Gew.-% für diese Pulver führen zu Viskositäten, die sich, wie weiter unten gezeigt wird, für den folgenden Dip-Coating-Prozess als ungeeignet herausstellen.

In Abbildung 4.72 sind die Kontaktwinkel für verschiedene Materialkombinationen aufgetragen, die sich zwischen Suspension und Substrat einstellen. Der Füllgrad der Suspensionen lag hier sowohl bei den Aluminiumoxid- als auch bei den Kieselglas-Suspensionen bei 20 Gew.-%.

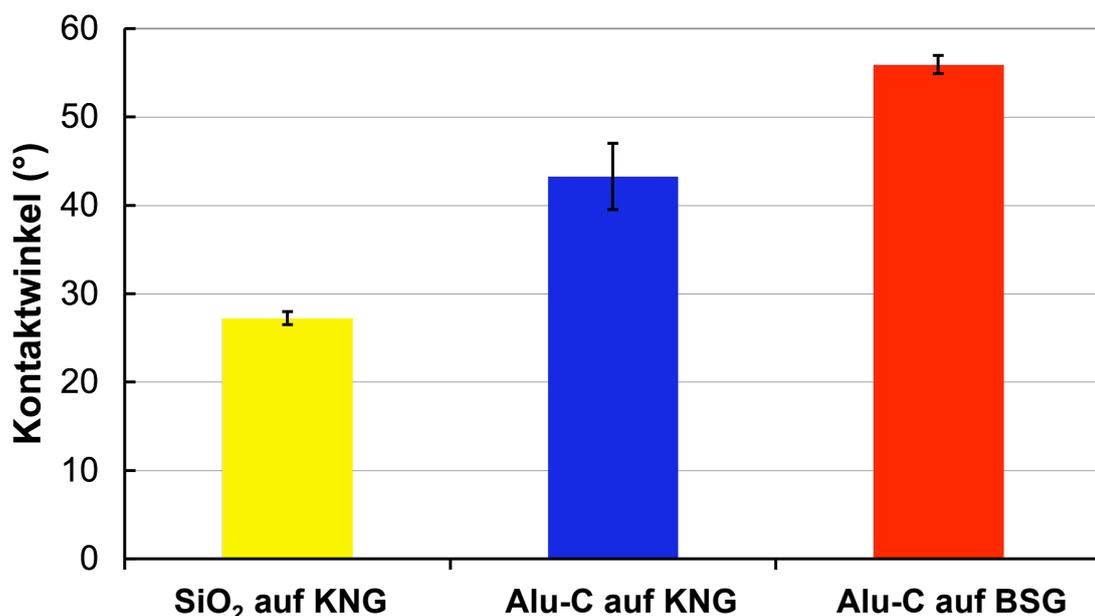


Abbildung 4.72: Kontaktwinkelmessungen unterschiedlicher Suspension-Substrat-Kombinationen

Der geringste Kontaktwinkel stellte sich mit $26,2^\circ$ zwischen der Kieselglassuspension und einem Kalknatronglas-Substrat (KNG) ein. Die Verwendung einer Aluminiumoxid-Suspension führte fast zu einer Verdopplung des Kontaktwinkels auf $47,9^\circ$. Durch ein Applikation der Alu-C-Suspension auf Borosilikatglas (BSG) kam es zu einem weiteren Anstieg des Kontaktwinkels auf $56,5^\circ$.

4.4.2.2 Charakterisierung der Al_2O_3 -Grünschichten

Um mit Hilfe des Dip-Coating-Prozesses homogene Beschichtungen herstellen zu können, muss der Durchmesser von in der Suspension enthaltenen Agglomeraten kleiner sein als die Dicke der sich ausbildenden Schicht. Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben, können während des Herstellungsprozesses der Suspensionen getrocknete Bestandteile vom Rand des Becherglases in die Suspension zurückfallen. Abbildung 4.73

zeigt eine Grünschlicht, wie sie entsteht, wenn diese Agglomerate nicht mit Hilfe eines Polymer-Siebes aus der Suspension herausgefiltert werden.

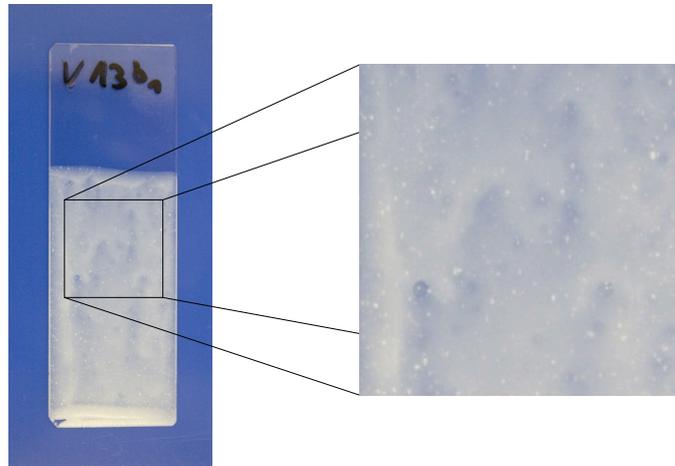


Abbildung 4.73: Mangelhafte Schichtausbildung nach Dip-Coating mit ungefilterter Alu-C-Suspension

Die Abbildung 4.74 zeigt die Grünschichten auf vier Kalknatronglas-Substraten, die mit unterschiedlichen Alu-C-Suspensionen und unterschiedlichen Beschichtungsparametern erzeugt wurden. Die Schichten a) bis c) erfüllen nicht die Qualitätsansprüche, die für eine Weiterbearbeitung mit dem Laser benötigt werden. Nur die Schicht d) weist eine ausreichende Homogenität und Dicke auf.

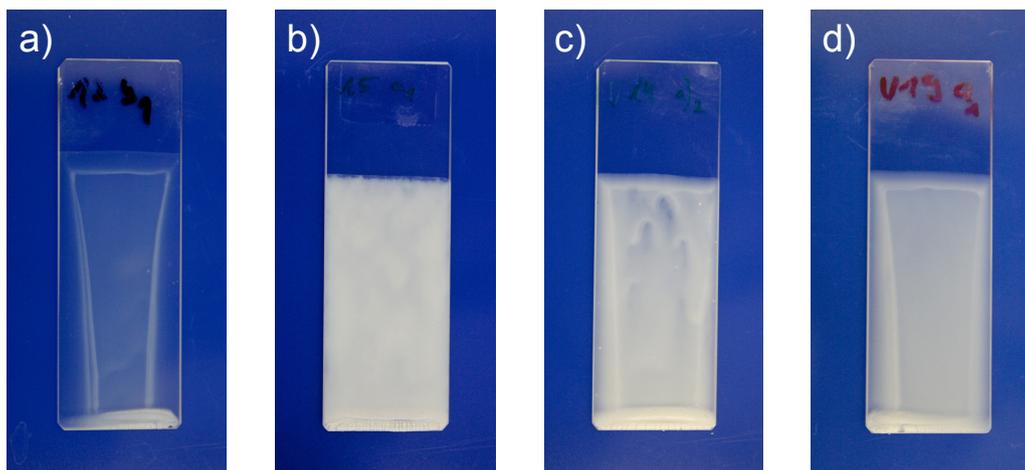


Abbildung 4.74: Mangelhafte Schichtausbildung aufgrund fehlerhaft eingestellter Suspensionen oder falscher Dip-Coating-Parameter auf KNG

Zu ihrer Herstellung wurde eine Suspension mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% und einem pH-Wert von 4,5 eingesetzt. Die Ziehgeschwindigkeit während des Dip-Coatings lag bei 11,1 mm/s.

Die Schicht in Abbildung 4.74 a) wurde mit einer Suspension erzeugt, die einen Füllgrad von nur 10 Gew.-% hatte. Bei der Erzeugung der Schicht in Abbildung 4.74 b) wurde zwar eine Suspension mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% verwendet, aber deren pH-Wert war nur auf 1,5 eingestellt und nicht auf 4,5. Bei der in Abbildung 4.74 c) gezeigten Schicht war die Ziehgeschwindigkeit nicht, wie bei den anderen drei Schichten, auf 11,1 mm/s eingestellt, sondern auf 33,3 mm/s. Das entspricht der mit dem vorhandenen Aufbau maximal realisierbaren Ziehgeschwindigkeit.

Die Abbildung 4.75 zeigt eine Übersicht über die bestmöglichen Beschichtungen, die mit Hilfe der Aluminiumoxid-Pulver Alu-C, AKP-50 und dem Pulver von Alfa Aesar erzeugt werden konnten. Die Schicht in Abbildung 4.75 a) ist die selbe wie die in Abbildung 4.74 d).

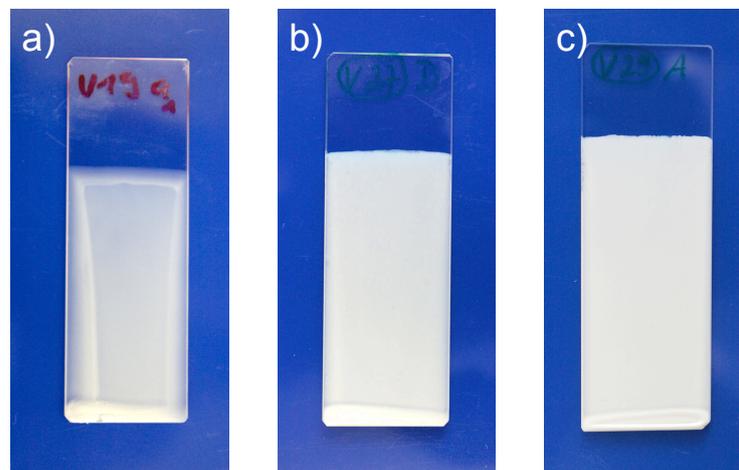


Abbildung 4.75: Gute Grünschichten aus Alu-C-, AKP-50- und Alfa-Aesar- Al_2O_3 -Suspensionen auf KNG

Die Schichten in 4.75 b) und c) wurden aus AKP-50- und Alfa-Aesar-Suspensionen mit jeweils 30 Gew.-% Füllgrad erzeugt. Der pH-Wert und die Ziehgeschwindigkeiten entsprechen den oben aufgeführten Werten, die zur Erzeugung der Alu-C-Schicht verwendet wurden. Bei dem mit Alu-C beschichteten Substrat sind am Rand Schichtinhomogenitäten zu erkennen, bei den beiden anderen Beschichtungen treten diese nicht auf.

Die Abbildung 4.76 zeigt zwei Borosilikatglas-Substrate. Das Substrat in Abbildung 4.76 a) ist wieder mit der zu 20 Gew.-% gefüllten Alu-C-Suspension beschichtet, das Substrat in Abbildung 4.76 mit der Alfa-Aesar-Suspension mit einem Füllgrad von 30 Gew.-%.

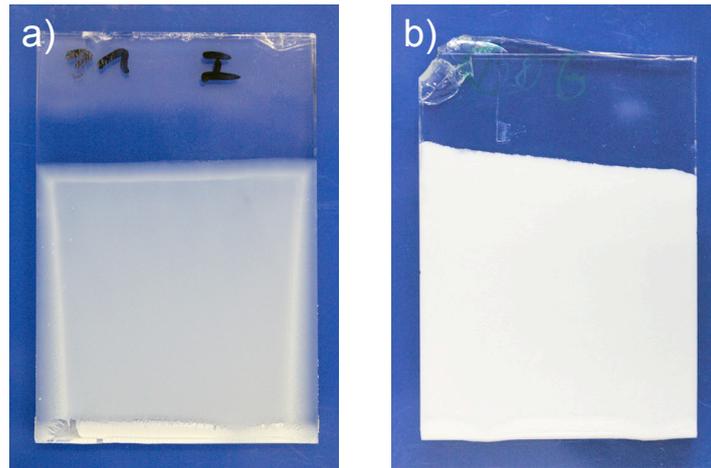


Abbildung 4.76: Gute Grünsichten aus Alu-C- und Alfa-Aeasar- Al_2O_3 -Suspensionen auf KNG

Anhand dieser Abbildung lässt sich erkennen, dass das Aufbringen einer homogenen Beschichtung trotz des erhöhten Kontaktwinkels bei Borosilikatgläsern möglich ist.

Der Verlauf der Grünschichtdicken, betrachtet von der Unterkante der hängenden Probe, ist in Abbildung 4.77 für verschiedene Alu-C-Suspensionen dargestellt. Bei allen drei Schichtverläufen lässt sich die Tendenz erkennen, dass die Schichtdicken mit zunehmendem Abstand von der Probenunterkante abnehmen.

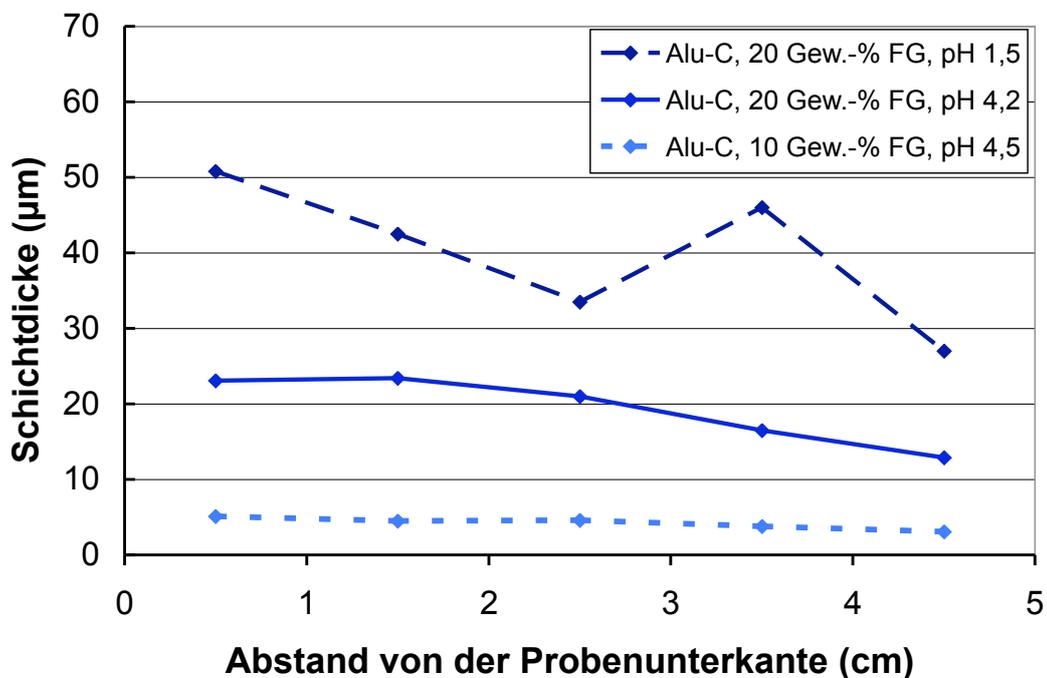


Abbildung 4.77: Einfluss von Füllgrad und pH-Wert auf die Schichtdicke bei Alu-C-Suspensionen

Die Dicke der Schichten, die mit Hilfe der Suspension mit einem Füllgrad von nur 10 Gew.-% erzeugt wurde, beträgt nur wenige Mikrometer. Im Gegenzug ist aber der Abfall der Schichtdicke nur sehr gering ausgeprägt. Die Schichten, die mit der Suspension mit 20 Gew.-% Füllgrad erzeugt wurden, weisen am unteren Ende der Probe Schichtdicken von 23 μm auf. Ab einem Abstand von ca. 2,5 cm fallen diese auf Dicken unter 20 μm ab. Starke Schwankungen in der Schichtdicke ergeben sich aus der zu 20 Gew.-% gefüllten Suspension mit einem pH-Wert von 1,5. Diese lassen sich, wie in Abbildung 4.74 ersichtlich, schon mit dem bloßen Auge erkennen.

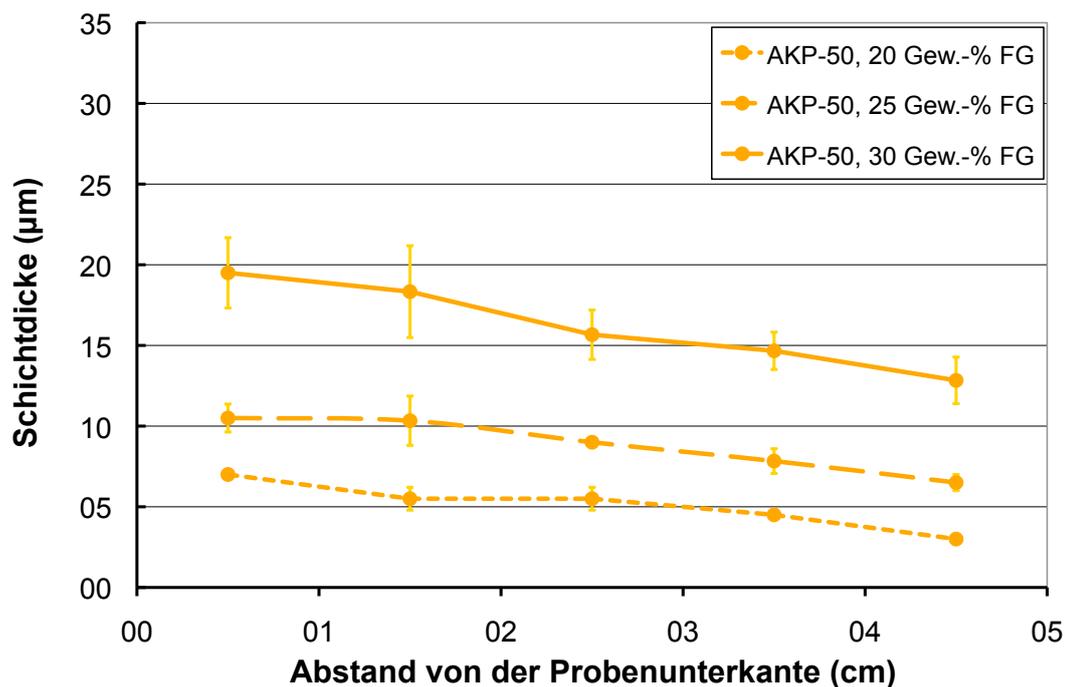
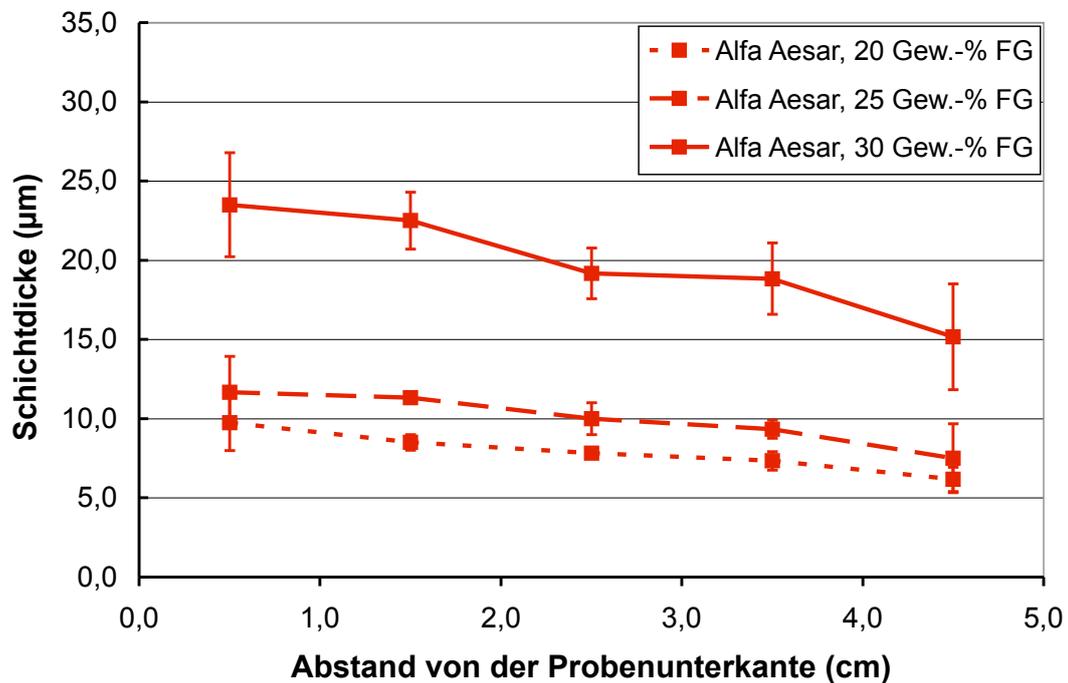
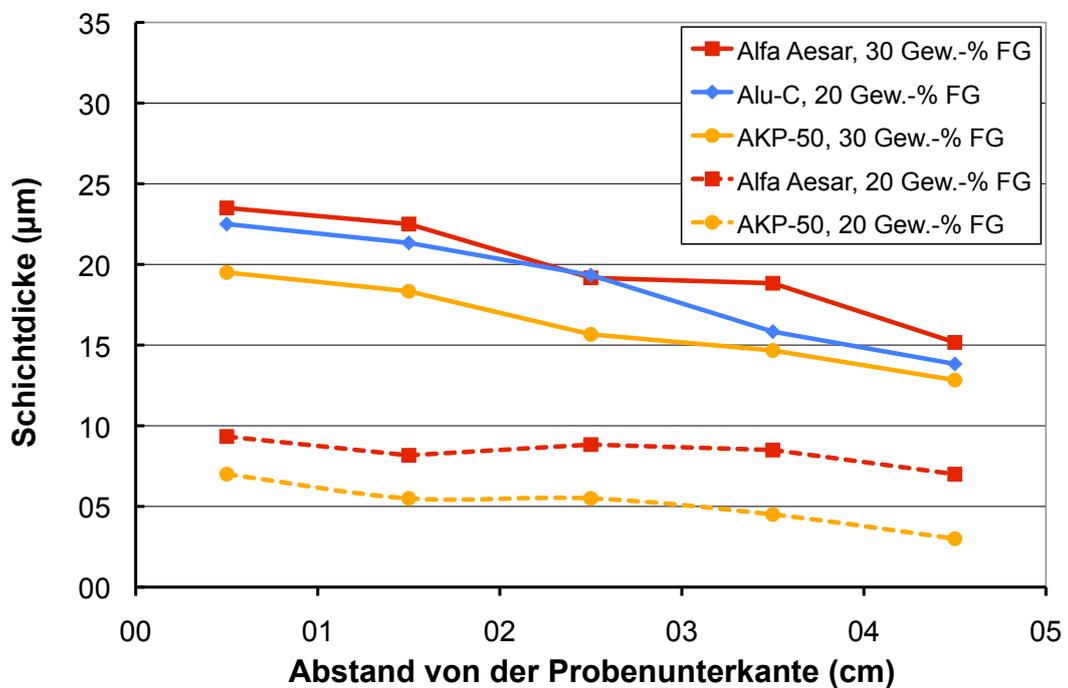


Abbildung 4.78: Einfluss des Füllgrads auf die Schichtdicke bei AKP-50-Suspensionen

Der Dickenverlauf für die Grünsichten aus AKP-50-Pulver ist in Abbildung 4.78 dargestellt. Auch hier fallen die Schichtdicken mit zunehmendem Abstand von der Probenunterkante ab. Die dicksten Schichten ergeben sich für die Suspension mit 30 Gew.-% Füllgrad. An der Probenunterkante messen diese Schichten 19 μm , an der Oberseite der Probe nur noch 12 μm . Eine Reduzierung des Füllgrades führt auch zu einer Verringerung der Schichtdicken. Anhand der Fehlerbalken lässt sich erkennen, dass die Breite der Streuung von der Schichtdicke abhängig ist.

Ähnliche Resultate ergeben sich für die Dicken der Alfa-Aesar-Schichten, wie sie in Abbildung 4.79 dargestellt sind. Hier führt eine Steigerung des Füllgrades von 25 auf 30 Gew.-% zu einer Verdopplung der Schichtdicke von 12 auf 24 μm an der Probenunterseite und von 7,5 auf 15 μm an der Probenoberseite. Die Dicke der Schichten, die sich mit Hilfe der zu 20 Gew.-% gefüllten Suspension ergeben, liegt zwischen 10 und

6 μm .Abbildung 4.79: Einfluss des Füllgrads auf die Schichtdicke bei Alfa-Aesar- Al_2O_3 -SuspensionenAbbildung 4.80: Vergleich der Schichtdicken ausgewählter Al_2O_3 -Suspensionen

In Abbildung 4.80 sind einige der oben aufgeführten Kurven ohne Fehlerbalken in einem Diagramm zusammengefasst, um einen besseren Vergleich der Schichtdicken-

verläufe zu ermöglichen. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass die höchsten erreichbaren Schichtdicken mit Hilfe der Suspensionen aus Alfa-Aesar-Pulver bei einem Füllgrad von 30 Gew.-% erzeugt werden konnten. Ähnliche Werte ergaben sich für die Schicht aus der Alu-C-Suspension mit einem Füllgrad von 20 Gew.-%. Die Schichtdicken, die sich mit Hilfe der AKP-50-Suspension mit einem Füllgrad von 30 Gew.-% erzielen ließen, lagen unter den zuvor genannten.

Da für die Herstellung von kratzfesten Schichten durch Lasersintern von Aluminiumoxid-Grünschichten möglichst hohe Schichtdicken benötigt wurden, spielten die Schichten aus den AKP-50- und Alfa-Aesar-Suspensionen mit einem Füllgrad von nur 20 Gew.-% für die weiteren Untersuchungen keine Rolle mehr.

Die Schichtdicken, die sich durch den in Kapitel 3.5.1 beschriebenen Thermogelierungsprozess erreichen ließen, sind in Abbildung 4.81 dargestellt. Sie übertrafen die Dicken der mit Hilfe des konventionellen Dip-Coating-Prozess hergestellten Schichten erheblich. Die Dicke der Schichten, die mit Hilfe der Alu-C-Suspension erzeugt werden konnten, gemessen an der Probenunterseite, ließ sich so von 23 μm auf 36 μm erhöhen. Die Dicke der Alfa-Aesar-Schichten ließ sich von 24 μm auf 32 μm erhöhen.

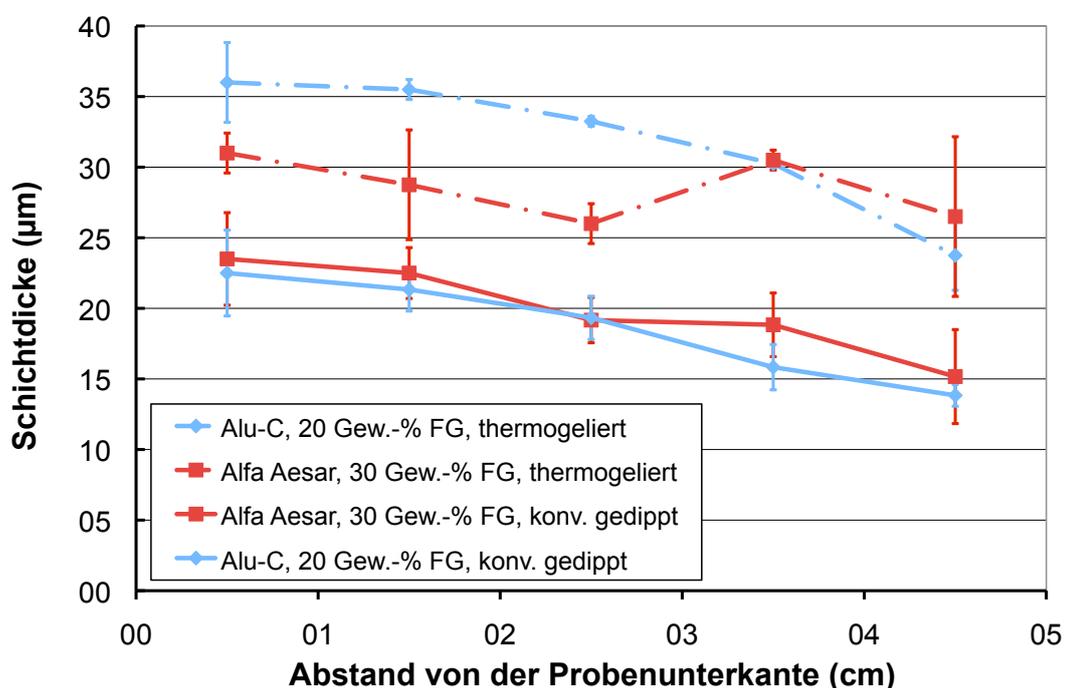


Abbildung 4.81: Einfluss des Thermogelierens beim Dip-Coating auf die Schichtdicke der Grünschichten

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie wurde die Oberflächenqualität der getrockneten Schichten überprüft. Die entsprechenden Aufnahmen sind in den Abbildungen 4.82 und 4.83 dargestellt, wobei die Abbildung 4.82 die Qualität der Alu-C-Schichten miteinander ver-

gleich und in Abbildung 4.83 Schichten aus allen drei Aluminiumoxid-Pulvern verglichen werden.

Die Alu-C-Schichten erscheinen mit dem bloßen Auge betrachtet sehr homogen. Die Lichtmikroskopaufnahmen offenbaren jedoch eine Tendenz zur Ausbildung von Trocknungsrissen. Während diese bei geringen Schichtdicken nur vereinzelt auftraten, durchzogen sie bei den dickeren Schichten, die aus höher gefüllten Suspensionen hergestellt wurden, die komplette Oberfläche. Die Wahl des Substratmaterials hatte hierbei keine Auswirkung auf die Anzahl und die Breite der Risse.

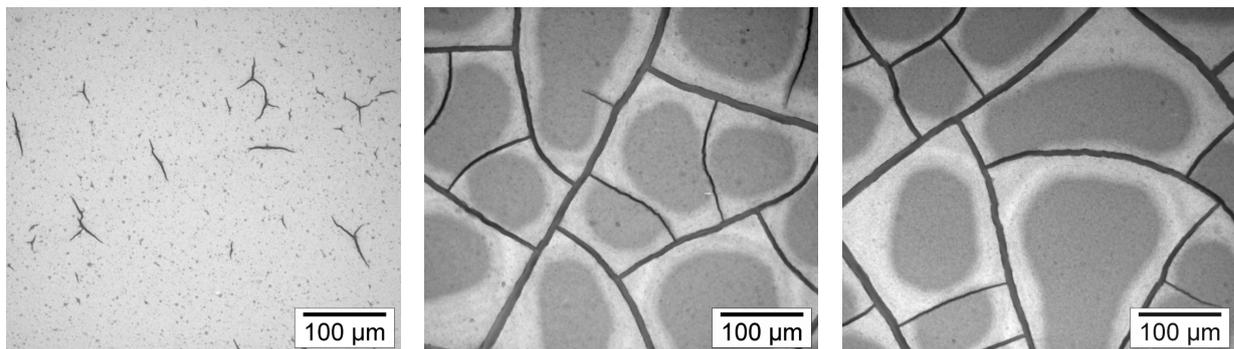


Abbildung 4.82: Alu-C-Grünschichten: Suspension mit 10 Gew.-% FG auf KNG (links), mit 20 Gew.-% FG auf KNG (Mitte) und auf BSG (rechts)

Im Gegensatz dazu waren die Schichten aus AKP-50 und dem Aluminiumoxid von Alfa Aesar rissfrei und homogen. Für diese Pulver sind hier nur die Schichten abgebildet, die aus Suspensionen mit einem Füllgrad von 20 Gew.-% hergestellt wurden. Die Erhöhung des Füllgrads auf 30 Gew.-% ergab keinen nennenswerten Einfluss auf die Oberflächenmorphologie.

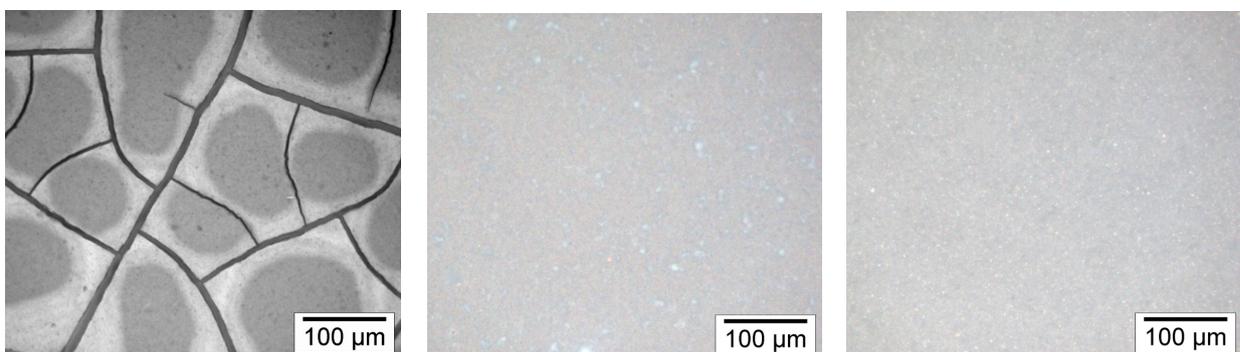


Abbildung 4.83: Al_2O_3 -Grünschichten: Alu-C-Suspension mit 20 Gew.-% FG auf KNG (links), AKP-50-Suspension mit 20 Gew.-% FG auf KNG (Mitte) und Alfa-Aesar- Al_2O_3 -Suspension auf KNG (rechts)

Da eine Bestimmung der Gründichte bei den Schichten aufgrund ihrer geringen Dicke, wie in Kapitel 3.6 beschrieben, nicht möglich war, wurde diese lediglich anhand von gegossenen und getrockneten Grünkörpern ermittelt. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 4.84 dargestellt.

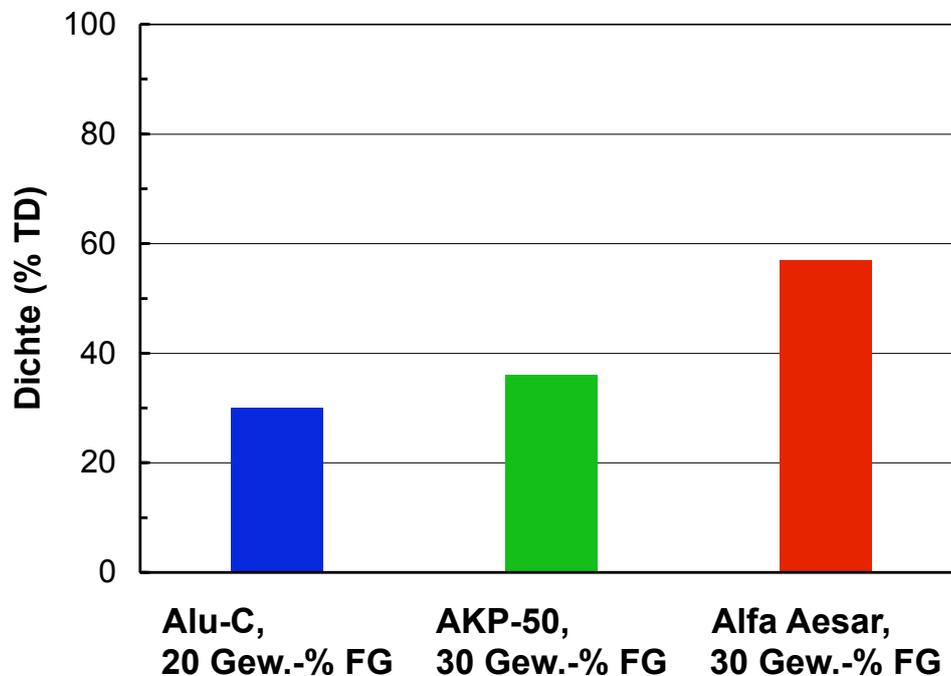


Abbildung 4.84: Gründichte der aus verschiedenen Aluminiumoxid-Suspensionen gegossenen Grünkörper

Die Grünkörper aus Alfa-Aesar-Pulver erreichten mit 57 % der theoretischen Dichte (% TD) die höchste Gründichte. Die geringste Gründichte wiesen die Grünkörper aus Alu-C mit 30 % TD auf, während die Grünkörper aus AKP-50 36 % der theoretischen Dichte erreichten.

4.4.2.3 Charakterisierung der laserbehandelten Schichten

Die Abbildungen 4.85 a) bis e) zeigen lichtmikroskopische Aufnahmen von laserbehandelten Alu-C-Schichten. Bis auf die Scangeschwindigkeit blieben bei den zu Grunde liegenden Versuchen alle Parameter unverändert: Der Linienabstand betrug 0,1 mm, der Strahldurchmesser 1 mm und die Leistungsdichte 4000 W/cm^2 .

Im Unterschied zu den anderen Aufnahmen zeigt Abbildung 4.85 a) keine vollständig laserbehandelte Schicht, sondern lediglich den Randbereich der mit einer Scangeschwindigkeit von 400 mm/s abgerasterten Fläche. Der rechte Teil der Abbildung zeigt die unbehandelte Grünschicht.

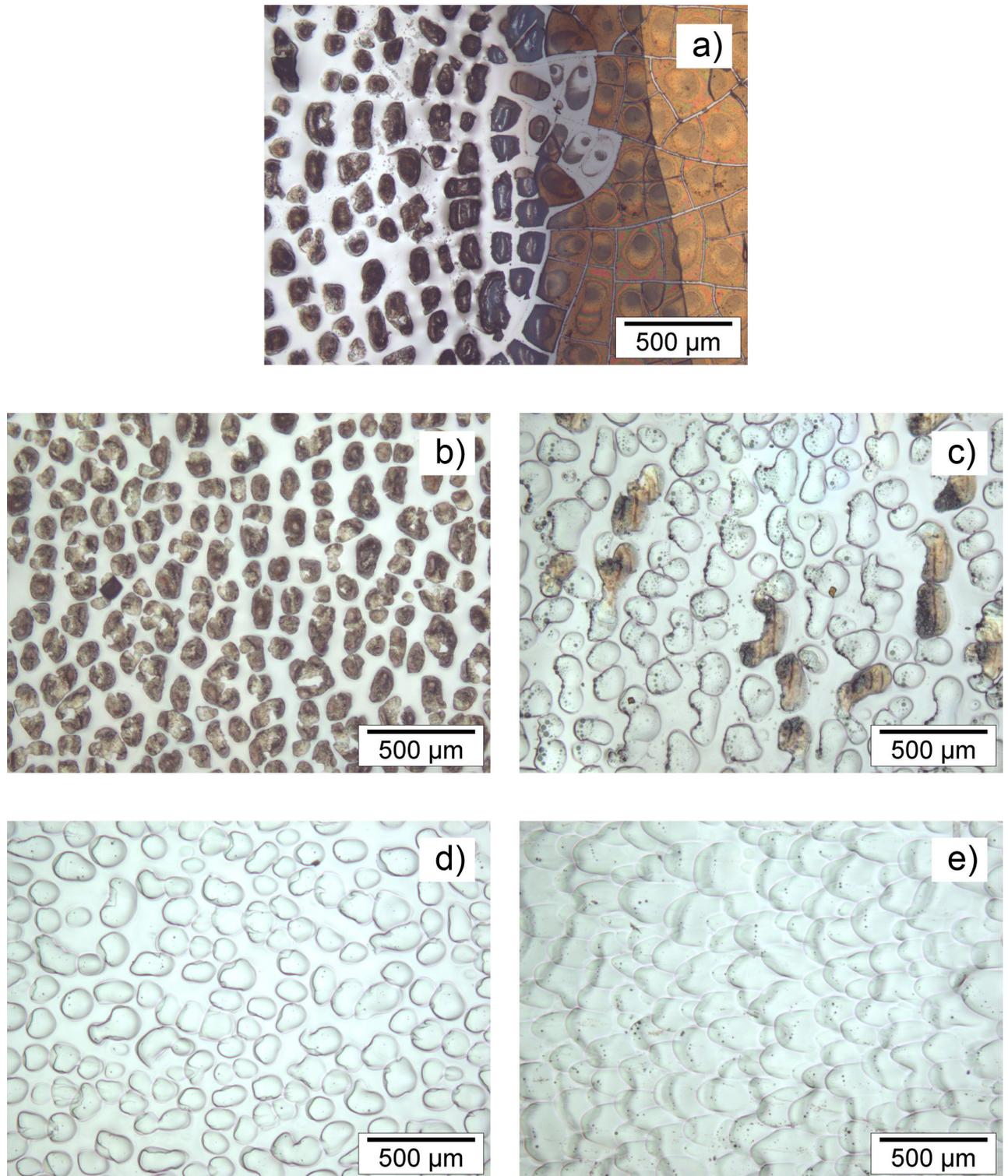


Abbildung 4.85: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Alu-C-Schichten nach einer Laserbehandlung mit einer Scangeschwindigkeit von 400 mm/s (Randbereich) (a), 350 mm/s (b), 300 mm/s (c), 250 mm/s (d) und 200 mm/s (e)

Bei Scangeschwindigkeiten von 400 mm/s dehnten sich die bereits in der Grünsicht vorhandenen Risse weiter aus, während es zu einem Zusammenschrumpfen der einzel-

ner Pulverschollen kam. Diese sind bräunlich bis schwarz gefärbt und vollkommen intransparent. Durch eine Verringerung der Scangeschwindigkeit auf 350 mm/s änderte sich die Mikrostruktur der Oberfläche kaum, lediglich die Farbe der einzelnen Schollen wechselte von dunkel- zu hellbraun.

Eine weitere Verringerung der Scangeschwindigkeit auf 300 mm/s führte schließlich dazu, dass die Größe der einzelnen Schollen zunahm und dass diese bis auf einige Ausnahmen transparent wurden. In den einzelnen Schollen verblieben aber oftmals noch kleinere Blasen.

Ab Scangeschwindigkeiten von 250 mm/s und weniger verschwanden diese Inhomogenitäten, wenngleich zwischen den einzelnen Schollen immer noch unbeschichtete Bereiche zurückblieben. Diese Oberflächenstruktur wird im weiteren Verlauf der Arbeit als Inselstruktur bezeichnet.

Wurde die eingebrachte Energie durch eine Verringerung der Scangeschwindigkeit auf 200 mm/s noch weiter erhöht, kam es schließlich zur Ausbildung einer geschlossenen, vollständig transparenten Schicht. Diese zeichnete sich durch eine schuppenartige Mikrostruktur aus. Die Orientierung der Schuppen erfolgte senkrecht zur Scanrichtung des Laserstrahls (in Abbildung 4.85 e)) verliefen die abgescannten Linien von oben nach unten).

An dieser Stelle soll erwähnt werden, dass die Wahl des Aluminiumoxid-Pulvers keinen Einfluss auf die sich ausbildende Oberflächenstruktur hatte. Die abgebildeten Aufnahmen zeigen zwar lediglich die Veränderung von Alu-C-Grünschichten, die Aufnahmen bei Schichten aus AKP-50 oder aus Aluminiumoxid von Alfa Aesar sehen jedoch identisch aus.

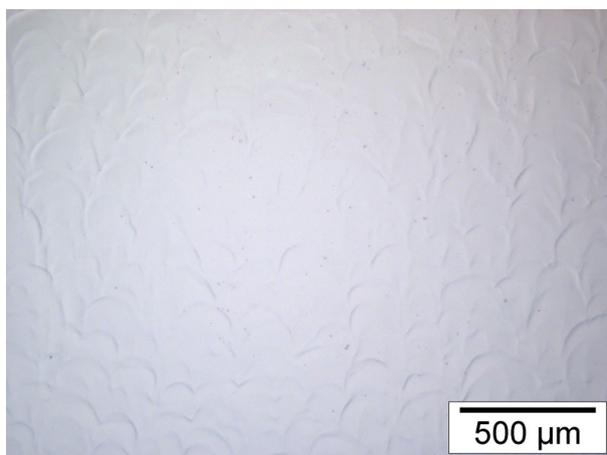


Abbildung 4.86: Zweifach gelasert (gleiche Scanrichtung)

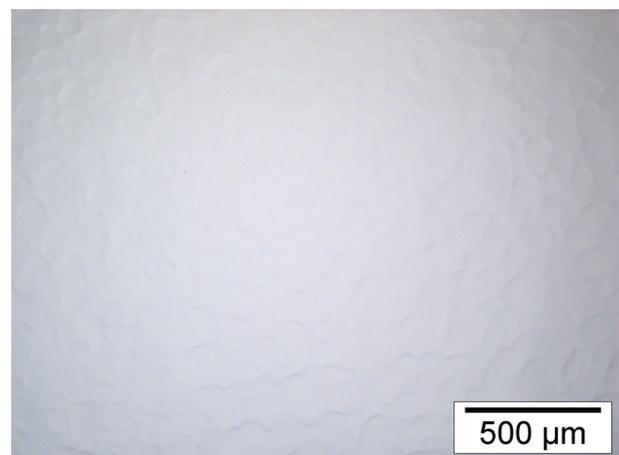


Abbildung 4.87: Zweifach gelasert (90° gedrehte Scanrichtung)

Zur Reduzierung dieser schuppenartigen Struktur, welche die optischen Eigenschaften der Schichten verschlechtert, wurde die gleiche Fläche mehrmals hintereinander mit dem Laserstrahl abgerastert. Die Abbildung 4.86 zeigt die Oberflächenschicht nach zweimaligen Abrastern. Damit die eingebrachte Energiemenge nicht zu groß wurde, musste die eingesetzte Leistungsdichte auf 3000 W/cm^2 reduziert werden. Die Scangeschwindigkeit wurde bei 200 mm/s belassen. Die Richtung der Scangeschwindigkeit wurde bei beiden Scandurchgängen beibehalten. Die Abbildung 4.87 zeigt auch eine zweifach gelaserte Fläche, nur dass in diesem Fall die Scanrichtung für den zweiten Durchgang um 90° gedreht wurde.

In beiden Fällen werden, im Vergleich zur in Abbildung 4.85 e) gezeigten Schicht, die Unebenheiten in der Oberflächenstruktur deutlich reduziert. Aufgrund des zu geringen Kontrasts in den beiden Aufnahmen wird deutlich, dass das Lichtmikroskop bei der Charakterisierung der so behandelten Oberflächen an seine Grenzen stößt. Daher wurden die gleichen Oberflächen mit Hilfe der Weißlichtinterferometrie (WLI) untersucht.

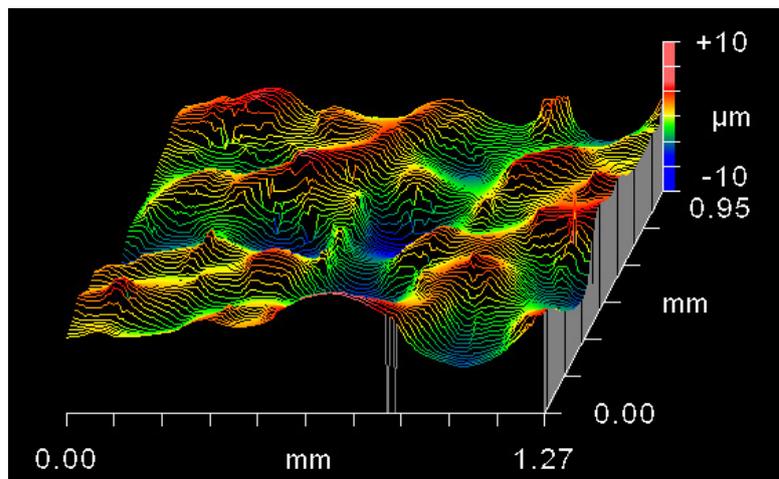


Abbildung 4.88: WLI-Aufnahme: Einfach gelasert

Die Abbildung 4.88 zeigt die Oberflächenmorphologie der einfach gelaserten Oberfläche mit der charakteristischen Schuppenstruktur. Die WLI-Messungen ergeben für diese Schicht eine mittlere Rauheit von $1,6 \mu\text{m}$.

Die deutlich glattere Oberfläche, die durch den Einsatz eines zweiten Laserschritts mit gleichbleibender Scanrichtung erreicht wird, ist in Abbildung 4.89 abgebildet. Die mittlere Rauheit hat sich in diesem Fall auf $0,7 \mu\text{m}$ reduziert.

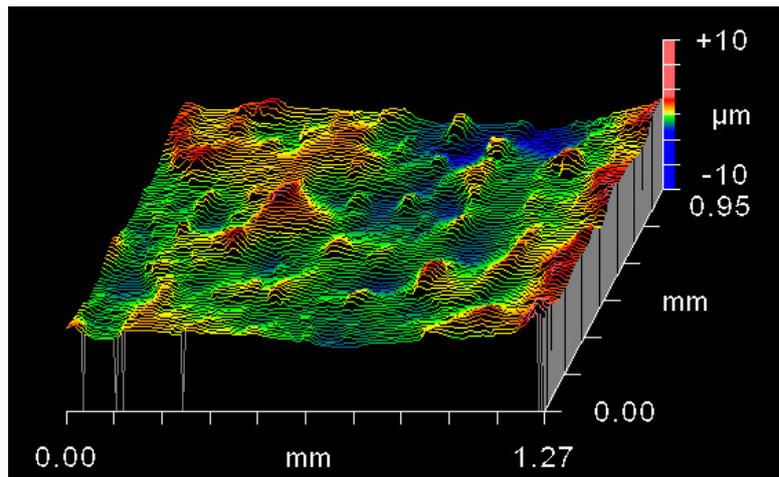


Abbildung 4.89: WLI-Aufnahme: Zweifach gelasert (gleiche Scanrichtung)

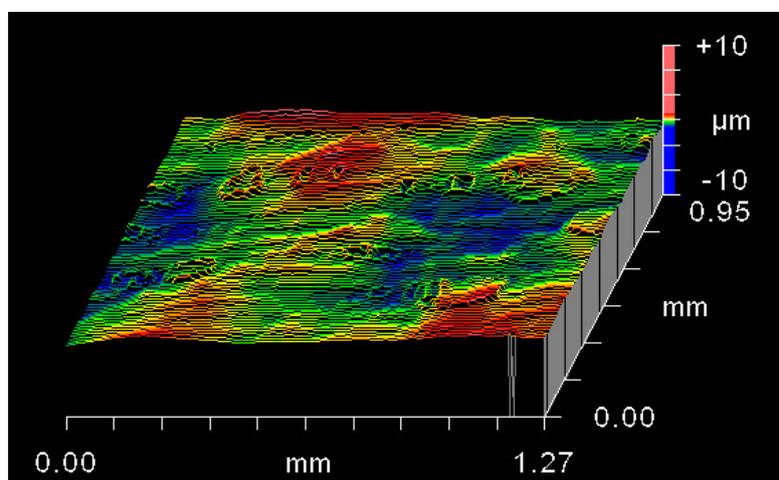


Abbildung 4.90: WLI-Aufnahme: Zweifach gelasert (90° gedrehte Scanrichtung)

Abbildung 4.90 zeigt, dass durch eine Drehung der Scanrichtung im zweiten Scandurchgang um 90° eine weitere Verringerung der mittleren Rauheit auf 0,3 µm erreicht werden konnte.

Die optischen Eigenschaften der Schichten sollen mit Hilfe der Makroaufnahme in Abbildung 4.91 verglichen werden. Auf der linken Seite der Aufnahme ist eine Borosilikatglas-Probe zu sehen, die nach der Beschichtung mit Alu-C einfach laserbehandelt wurde. Gerade im Bereich der Schrift lässt sich der negative Einfluss der Lichtstreuung, welche die Schuppenstruktur verursacht, erkennen.

Die Probe in der Mitte wurde zwei mal mit dem Laserstrahl abgerastert, beim zweiten Mal mit um 90° verdrehter Scanrichtung. Aufgrund der reduzierten Oberflächenrauheit sind auch die optischen Eigenschaften dieser Probe entsprechend verbessert. Auf der rechten Seite ist zum Vergleich ein unbeschichtetes Stück Borosilikatglas zu sehen.

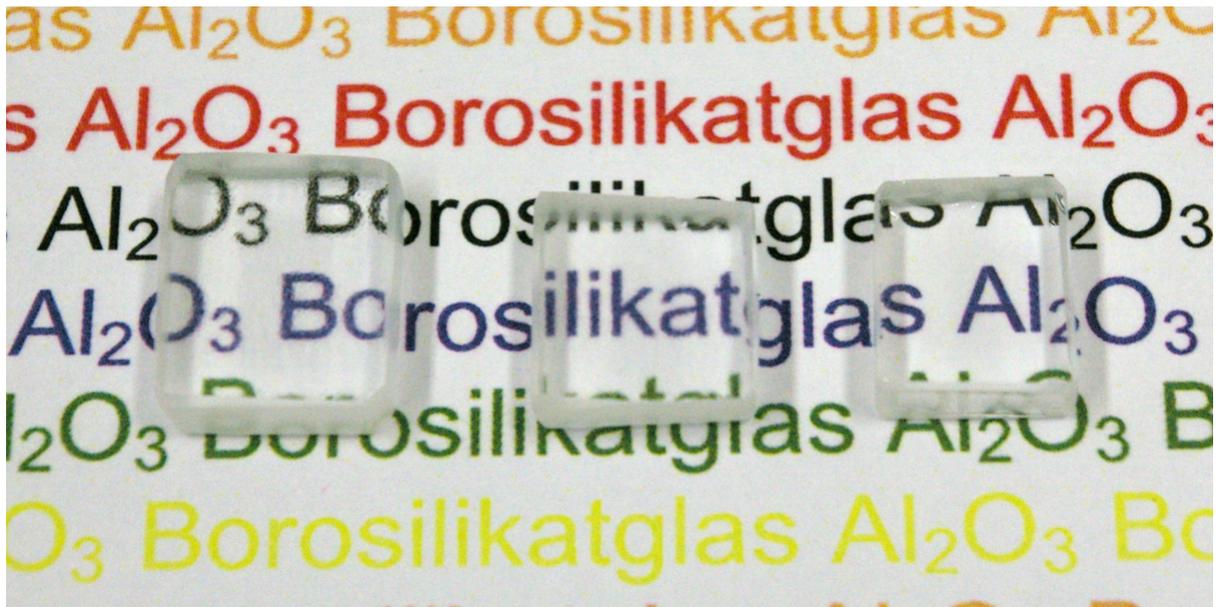


Abbildung 4.91: vlnr.: Makroaufnahme einer einfach und einer zweifach gesinterten (um 90° verdrehte Scanrichtung) Alu-C-Schicht auf BSG und einer Vergleichsprobe aus unbeschichtetem BSG

Die Abbildungen 4.92 und 4.93 zeigen zwei Proben, die dem in Kapitel 3.10 beschriebenen Kratztest unterzogen wurden. Es lässt sich deutlich erkennen, dass bei der links abgebildeten Oberfläche infolge der Schleifbeanspruchung Material aus der Oberfläche herausgebrochen ist. Bei der beschichteten Probe, bei der man die charakteristische Schuppenstruktur nach einer einmaligen Laserbehandlung erkennen kann, lassen sich nur die Schleifspuren der $9\ \mu\text{m}$ großen Diamantkörner ausmachen. Davon abgesehen kam es zu keinem weiteren Materialabtrag.

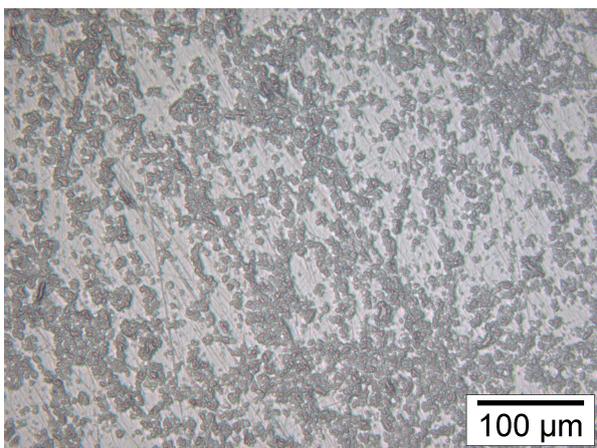


Abbildung 4.92: Überprüfung der Kratzfestigkeit eines unbeschichteten BSG-Substrats

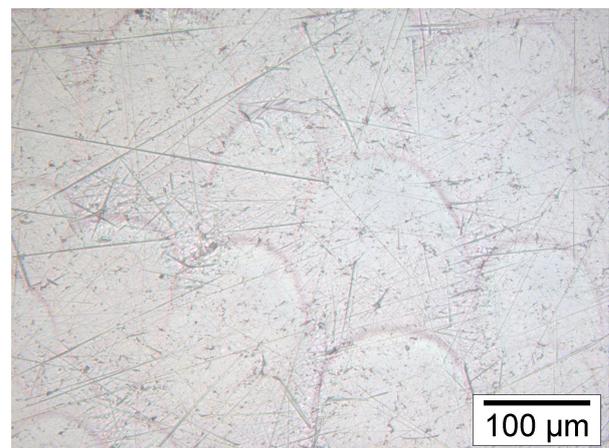


Abbildung 4.93: Überprüfung der Kratzfestigkeit eines beschichteten BSG-Substrats

Aus der Abbildung 4.94 a) geht hervor, dass die Dicke der Kratzschuttschichten unter dem Rasterelektronenmikroskop im Sekundärelektronenkontrast nur schwer zu erkennen war. Daher wurden EDX-Mappings von der Bruchfläche des beschichteten Borosilikatglases angefertigt. In Abbildung 4.94 b) entsprechen die roten Pixel einer hohen Intensität der Aluminium-k- α -Linie. Bei der Abbildung 4.94 c) entsprechen die grünen Pixel hohen Intensitäten der Silizium-k- α -Linie.

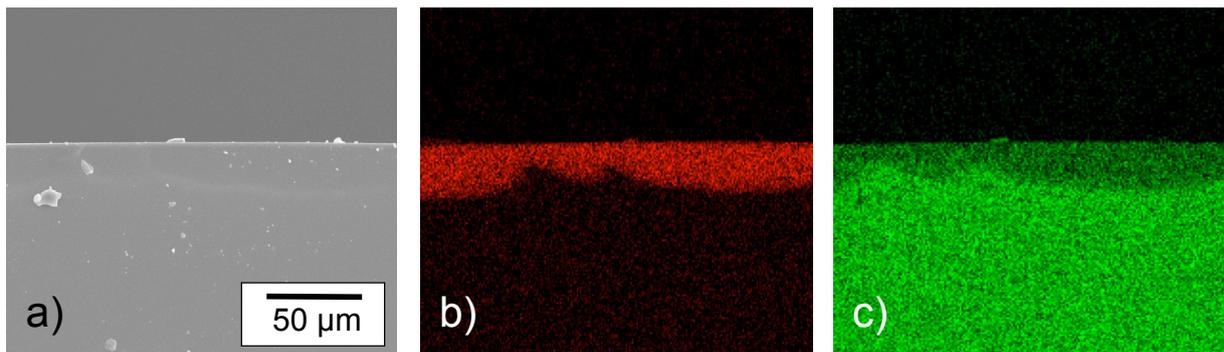


Abbildung 4.94: a) REM-Aufnahme der Bruchstelle einer Probe mit geschlossener Schichtstruktur, b) EDX-Mapping, Al-k- α -Peaks sind rot dargestellt, c) EDX-Mapping, Si-k- α -Peaks sind rot dargestellt.

Die EDX-Mappings zeigen, dass die durch das Lasersintern ausgebildete Schicht eine Dicke von 20 bis 40 µm aufwies. Weiterhin ließ sich auch feststellen, dass die Schutzschichten nicht aus reinem Aluminiumoxid bestanden, sondern dass auch ein gewisser Siliziumgehalt nachgewiesen werden konnte.

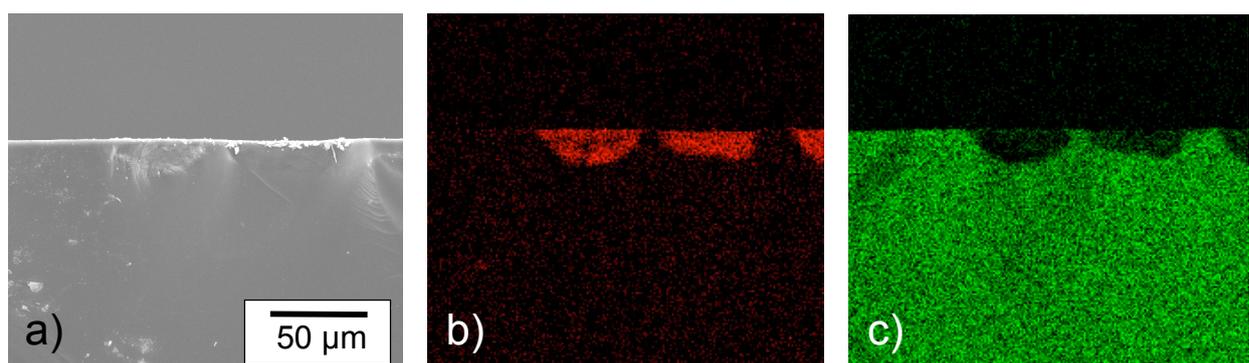


Abbildung 4.95: a) REM-Aufnahme der Bruchstelle einer Probe mit inselförmig verteilter Alu-C-Beschichtung, b) EDX-Mapping, Al-k- α -Peaks sind rot dargestellt, c) EDX-Mapping, Si-k- α -Peaks sind rot dargestellt

In Abbildung 4.95 sind die gleichen Aufnahmen (SE-Kontrast, Al-k- α - und Si-k- α -Mapping) für die Bruchfläche eines der Substrate gezeigt, bei denen es aufgrund der zu hohen Scangeschwindigkeiten zur Ausbildung der Inselstruktur kommt. Im vorliegenden Fall

lag die Scangeschwindigkeit bei 350 mm/s. Die untersuchte Probe entspricht damit der Probe aus Abbildung 4.85 e). In Abbildung 4.95 c) lässt sich erkennen, dass die aluminiumhaltigen Bereiche in diesem Sinterzustand noch weitgehend frei von Silizium sind.

Aus der Detailaufnahme in Abbildung 4.96 geht hervor, dass die einzelnen Inseln nicht, wie das die lichtmikroskopischen Aufnahmen vermuten ließen, auf dem Glassubstrat aufliegen, sondern dass sie fast vollständig in die Glasoberfläche eingesunken sind. Eine weitere Erhöhung der Vergrößerung (siehe Abbildung 4.97) zeigt, dass einige der Aluminiumoxid-Partikel noch unverändert in ihrem Ausgangszustand vorliegen.

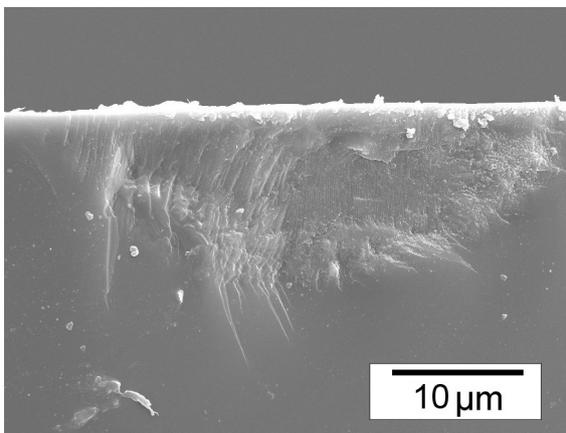


Abbildung 4.96: Detailaufnahme der Inselstruktur (REM)

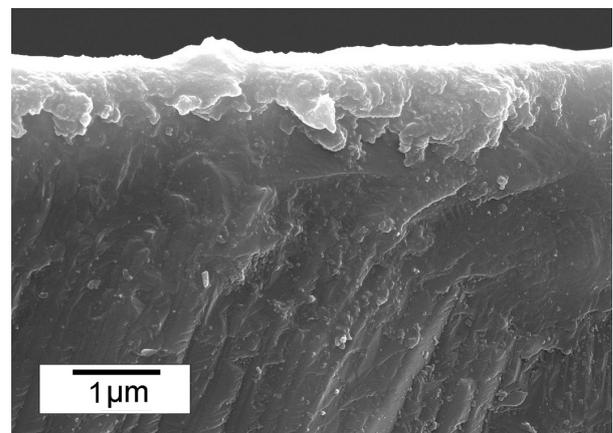


Abbildung 4.97: Detailaufnahme der Inselstruktur (REM)

Um die Wechselwirkungen zwischen dem Laserstrahl und der beschichteten Substratoberfläche besser verstehen zu können, wurden neben den beschichteten Glassubstraten auch reine Aluminiumoxid-Grünkörper laserbehandelt. Die REM-Aufnahmen in Abbildung 4.98 zeigt die Bruchfläche eines solchen Grünkörpers nach der Laserbearbeitung sowie einige Detailvergrößerungen.

Die Laserparameter, die hier zum Einsatz kamen, waren die gleichen, wie sie auch bei der Bearbeitung der in Abbildung 4.85 e) dargestellten Probe verwendet wurden. Diese Parameter erlauben also die Herstellung von geschlossenen, transparenten Schichten. Zunächst geht aus der Abbildung hervor, dass die Dicke der lasergesinterten Schicht zwischen 150 und 200 µm liegt. Der Ausschnitt a) zeigt eine Vergrößerung der fast vollständig verdichteten Schicht, die sich unter Einwirkung der Laserstrahlung ausbildete. Der Übergang zwischen verdichteter Schicht und restporösem Material ist in

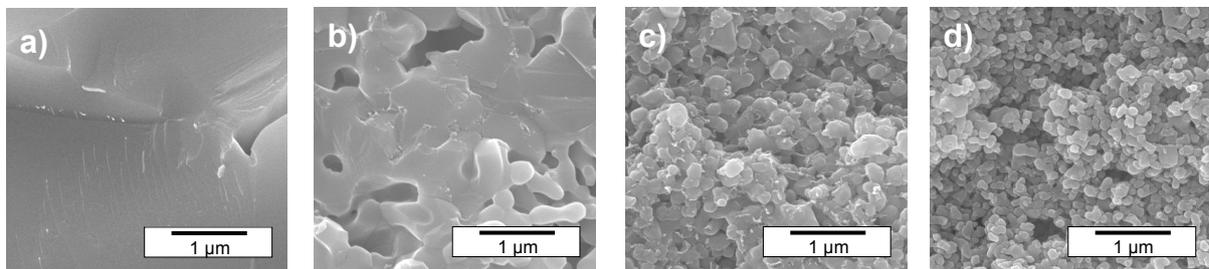
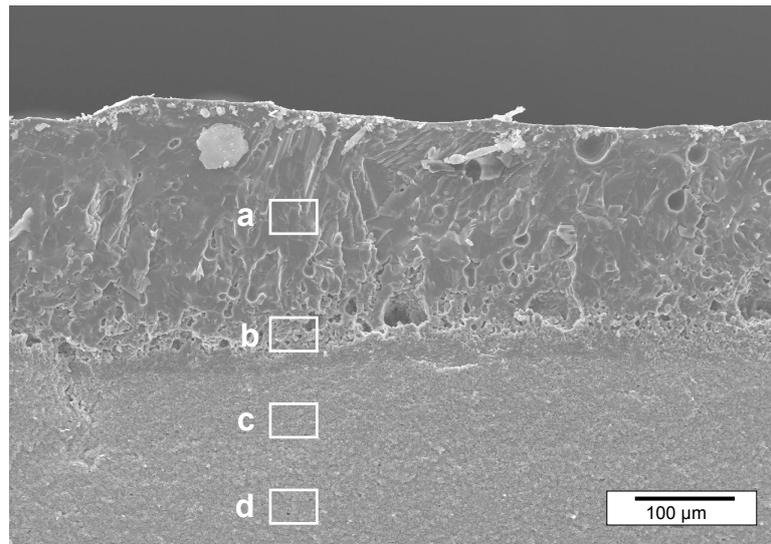


Abbildung 4.98: Bruchfläche eines gegossenen Grünkörpers aus AKP-50 nach der Laserbehandlung ($v_{\text{scan}} = 200 \text{ mm/s}$, $\rho = 4000 \text{ W/cm}^2$) (REM)

Ausschnitt b) zu sehen. Auch 100 μm unter der verdichteten Schicht lässt sich noch der Einfluss der Temperatureinwirkung feststellen. Die Aluminiumoxidteilchen aus dieser Materialtiefe, wie sie in Ausschnitt c) abgebildet sind, zeigen im Gegensatz zum unbeeinträchtigten Material (Ausschnitt d)) einen nahezu verdoppelten Teilchendurchmesser.

Ein XRD-Scan der Oberfläche des lasergesinterten Grünkörpers ist in Abbildung 4.99 zu sehen. Die erhaltenen Peaks korrelieren mit denen für α -Aluminiumoxid. Die Oberfläche liegt also nach der Laserbehandlung in einem kristallinen Zustand vor.

Die in Abbildung 4.100 abgebildete Kurve zeigt einen XRD-Scan für die Oberfläche eines beschichteten und laserbehandelten Glassubstrats. Das Fehlen jeglicher Peaks führt zu dem Schluss, dass die Oberfläche nach der Laserbehandlung eine röntgenamorphe Mikrostruktur besitzt.

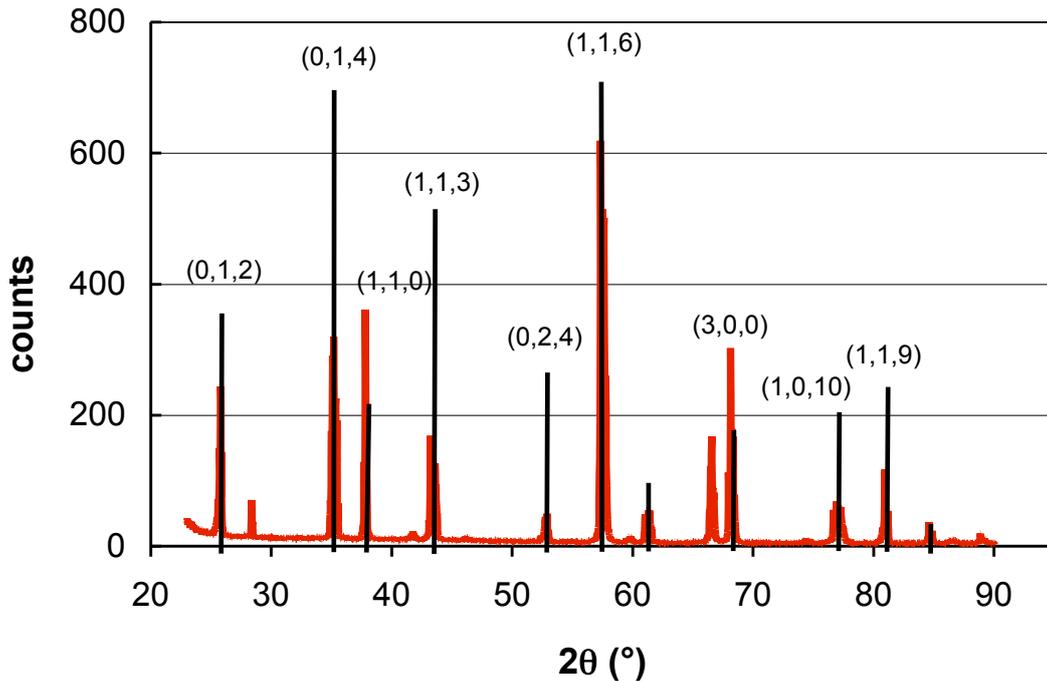


Abbildung 4.99: XRD-Messungen des laserbehandelten AKP-50-Grünkörpers

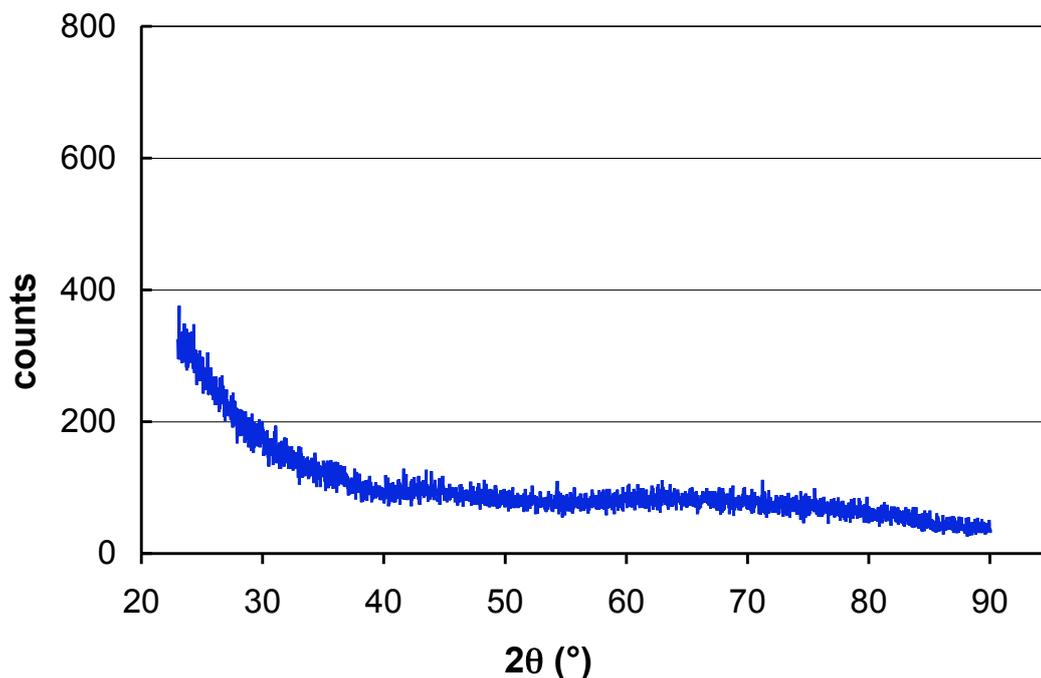


Abbildung 4.100: XRD-Messungen an beschichteten und laserbehandelten Glassubstraten

Ein FTIR-Reflexions-Spektrum von zwei, vor dem Lasersintern verschieden dicken, Alu-C-Grünschichten auf BSG-Glas sowie von den Referenzmaterialien Kieselglas, Saphir und Borosilikatglas ist in Abbildung 4.101 dargestellt. Der Saphir-Einkristall zeigt im Bereich von 400 bis 500 Wellenzahlen und im Bereich von 600 bis 900 Wellenzahlen eine starke Reflexion. Das Reflexionsmaximum von Kieselglas liegt bei un-

gefähr 1100 Wellenzahlen. Ein weiterer Peak ist bei ungefähr 500 Wellenzahlen vorhanden.

Die beiden laserbearbeiteten Schichten zeigen im Vergleich zum reinen Borosilikatglas bei 500 Wellenzahlen eine erhöhte Reflektivität. Dabei reflektiert die Schicht mit einer ursprünglichen Grünschichtdicke von 17 μm stärker als die ehemals 30 μm dicke Schicht. Im Bereich von 600 bis 900 Wellenzahlen zeigen die beiden beschichteten und laserbehandelten Proben eine höhere Reflexion als das reine Borosilikatglas und als das Kieselglas. Bei 1100 Wellenzahlen weisen beide gelaserte Proben eine im Vergleich zum Borosilikatglas verringerte Reflektivität auf. Wobei die vor dem Lasersintern 17 μm dicke Schicht stärker reflektiert als die ehemals 30 μm dicke Schicht.

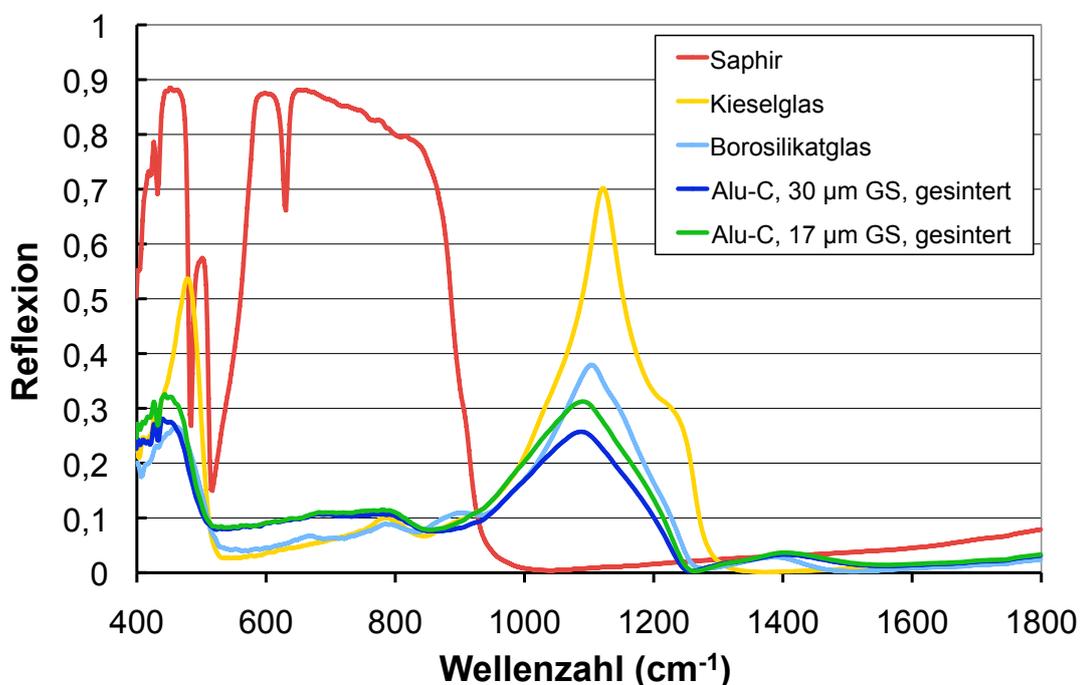


Abbildung 4.101: FTIR-Reflexions-Spektrum von unterschiedlich dicken Aluminiumoxid-Grünschichten (GS) nach dem Lasersintern und von verschiedenen Referenzmaterialien

Die Abbildungen 4.102 bis 4.105 zeigen erneut EDX-Mappings der Aluminium- $k\text{-}\alpha$ -Linie. Zur Herstellung der untersuchten Schichten wurden stets die gleichen Laserparameter verwendet, lediglich die Schichtdicke der Grünschichten variierte. Neben je einer normal gedippten Schicht aus Alu-C und Alfa-Aesar-Pulver wurden auch die mittels Thermogelierung hergestellten Grünschichten aus den jeweiligen Pulvern gesintert und untersucht. Von allen gelaserten Schichten wurde auch der Aluminiumoxidanteil mittels EDX-Analysen quantitativ ermittelt.

Die Dicke der Schutzschichten, die durch das Lasersintern der Alu-C-Schichten er-

halten wurden (Abbildung 4.102 und 4.103), ist trotz der unterschiedlichen Dicke der Ausgangsgrünschichten gleich. Der Anteil an Aluminiumoxid in der durch normales Dippen hergestellten Probe liegt bei 22 mol-%. Durch den Einsatz des Thermogelierens und der damit einhergehenden Erhöhung der Grünschichtdicke wurde dieser Wert auf 27 mol-% erhöht.

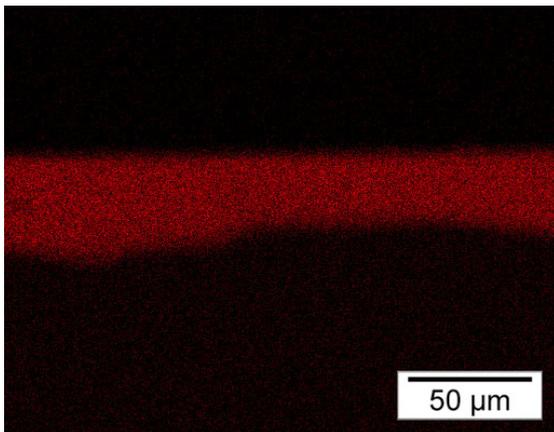


Abbildung 4.102: EDX-Mapping (Al- $k\alpha$) nach dem Lasersintern einer normal gedippten Alu-C-Grünschicht

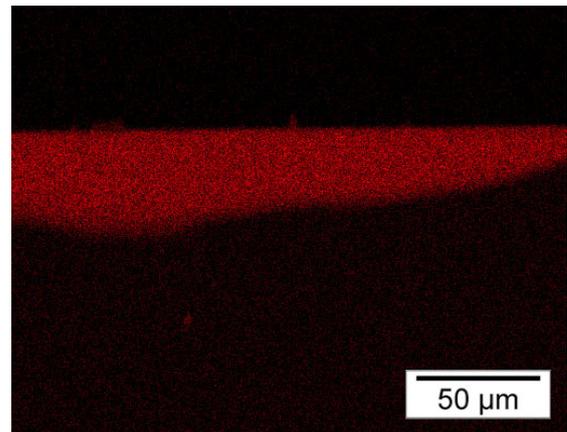


Abbildung 4.103: EDX-Mapping (Al- $k\alpha$) nach dem Lasersintern einer thermogeliierten Alu-C-Grünschicht

Bei der in Abbildung 4.104 gezeigten Schicht, die aus dem Alfa-Aesar-Pulver durch normales Dippen und Lasersintern gefertigt wurde, beträgt der Aluminiumoxidanteil 26 mol-%.

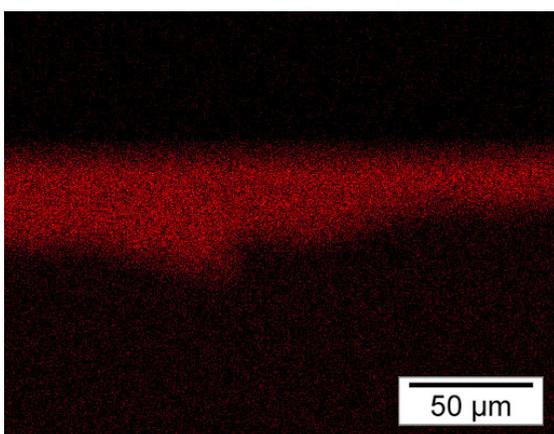


Abbildung 4.104: EDX-Mapping (Al- $k\alpha$) nach dem Lasersintern einer normal gedippten Alfa Aesar- Al_2O_3 -Grünschicht

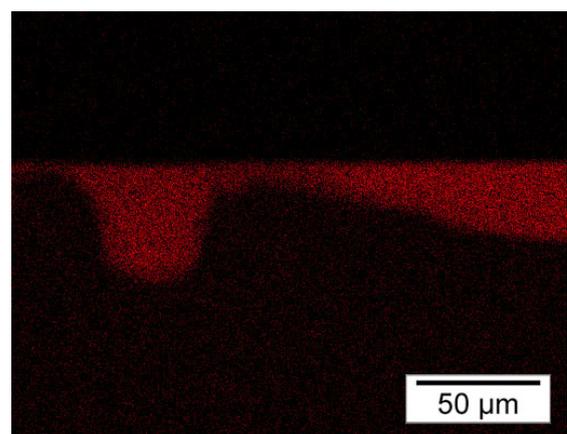


Abbildung 4.105: EDX-Mapping (Al- $k\alpha$) nach dem Lasersintern einer thermogeliierten Alfa Aesar- Al_2O_3 -Grünschicht

Das EDX-Mapping in Abbildung 4.105 zeigt deutlich, dass sich durch Lasersintern der thermogelierten Alfa-Aesar Schichten keine geschlossenen Schichten mehr erzeugen lassen. Außerdem fällt der Aluminiumoxidanteil der aluminiumreichen Bereiche im Vergleich zur normal gedippten und gelaserten Schicht geringer aus. Er beträgt nur noch 13,4 mol-%.

4.4.2.4 Diskussion

Die Ergebnisse bei der Beschichtung von Borosilikatglas mit Aluminiumoxid-Schichten und nachfolgendem Lasersintern haben gezeigt, dass eine direkte Übertragung der Ergebnisse des SiO_2 -Modellsystems auf Aluminiumoxid-Beschichtungen nicht möglich war, wie nachfolgend diskutiert wird.

Charakterisierung der Al_2O_3 -Suspensionen

Bei Betrachtung der Viskosität der Alu-C-Suspensionen in Abhängigkeit vom Füllgrad, wie sie in Abbildung 4.68 dargestellt ist, fällt auf, dass bei hohen Füllgraden die Viskosität mit fallender Scherrate stärker ansteigt. Da aber beim Dip-Coating-Prozess nur die Scherraten zwischen 8 und 24 s^{-1} von Bedeutung sind, werden die Suspensionen mit steigenden Füllgraden immer schwerer handhabbar. Dazu kommt die Tatsache, dass die Viskosität gerade in diesem Scherratenintervall stark vom pH-Wert abhängt. Um einen reproduzierbaren Prozess gewährleisten zu können, müssen also sowohl der pH-Wert als auch der Füllgrad der Suspension genau überwacht werden.

Die Tatsache, dass sich bei Suspensionen aus OX50 Füllgrade von über 40 Gew.-% problemlos erreichen lassen, mit Alu-C jedoch nicht, hat mehrere Ursachen. Zum einen ist der Betrag des bei optimaler Stabilisierung erreichbaren Zeta-Potentials bei OX50 deutlich größer als bei Alu-C (siehe Abbildungen 2.19 und 2.20). Das bedeutet, dass die abstoßenden Kräfte zwischen den einzelnen OX50-Teilchen größer als zwischen den Alu-C-Teilchen sind. Zum anderen musste bei den Alu-C-Suspensionen der Bindergehalt gesteigert werden, um die Stabilität der Suspensionen zu gewährleisten. Aufgrund der höheren spezifischen Dichte neigen die Aluminiumoxidpartikel stärker zur Sedimentation. Außerdem hemmt ein höherer Binderanteil die Ausbildung von Trockenrissen.

Mit zunehmender Teilchengröße nimmt der Einfluss der Partikeloberfläche auf die Viskosität ab. Daher zeigen die Suspensionen aus AKP-50-Pulver ein annähernd newtonisches Fließverhalten. Dadurch lässt sich der Füllgrad auch auf 30 Gew.-% steigern. Die Tatsache, dass die Viskosität der Alfa-Aesar-Suspensionen mit steigender Scherrate zunächst ansteigt (siehe Abbildung 4.70), dann aber wieder abfällt, lässt sich

mit Hilfe der Pulvermorphologie erklären. Anders als bei Alu-C oder AKP-50 sind beim Alfa-Aesar-Pulver die Partikel nicht sphärisch (siehe Abbildung 4.5). Bei geringen Scherraten kann es so zu einer Ausrichtung der Aluminiumoxid-Partikel in Scherrichtung kommen, wodurch die Viskosität zunächst reduziert ist. Mit steigender Scherrate kann diese Ausrichtung nicht mehr aufrecht erhalten werden, wodurch es zu einem Anstieg der Viskosität kommt. Erst bei einer weiteren Erhöhung der Scherrate macht sich der Einfluss der Scherverflüssigung bemerkbar und die Viskosität sinkt wieder.

Bei Betrachtung der Kontaktwinkel in Abbildung 4.72 wird deutlich, dass die Benetzbarkeit der Aluminiumoxid-Suspensionen im Vergleich zu den Suspensionen aus OX50 wesentlich schlechter ist. Der hohe Kontaktwinkel zwischen der Alu-C-Suspension und dem Borosilikatglassubstrat lässt vermuten, dass die Aluminiumoxid-Suspensionen wesentlich empfindlicher auf Fehler in der Prozessführung reagieren. Daher muss beim Dip-Coating-Prozess auf eine genaue Einhaltung der Parameter geachtet werden, um eine ähnlich hohe Schichtqualität wie bei den OX50-Suspensionen erzielen zu können. Die Ergebnisse bei der Charakterisierung der Grünsichten, welche im nachfolgenden Kapitel diskutiert werden, zeigen aber, dass auch mit den Aluminiumoxid-Suspensionen ausreichend hohe Schichtqualitäten erreicht werden.

Charakterisierung der Al_2O_3 -Grünsichten

Die Aufnahmen in Abbildung 4.74 verdeutlichen die Fehler, die bei falsch gewählten Prozessparametern auftreten können. Die in Abbildung 4.74 a) dargestellte Schicht ist aufgrund des geringen Füllgrades der Suspension und der damit einhergehenden niedrigen Viskosität zu dünn, was sich mit dem bloßen Auge feststellen lässt. Der zu geringe pH-Wert und die dadurch hohe Viskosität der Suspension, mit deren Hilfe die Schicht in Abbildung 4.74 hergestellt wurde, führt dazu, dass die Oberflächenspannung der Suspension nicht ausreicht, um Unregelmäßigkeiten in der noch flüssigen Schicht nach dem Dip-Coating-Prozess wieder auszugleichen. Die sich ausbildende Schicht ist zwar relativ dick, wie der Graph in Abbildung 4.77 zeigt, sie zeigt aber auch einen sehr unregelmäßigen Schichtdickenverlauf. Daher eignet sich auch diese Schicht nicht für eine Weiterverarbeitung mit dem Laser.

Die Grünsicht, die in Abbildung 4.74 c) zu sehen ist, wurde mit einer zu hohen Ziehgeschwindigkeit hergestellt. Gemäß der in Kapitel 2.5 dargestellten Formeln ist die Schicht unmittelbar nach dem Herausziehen aus dem Suspensionsvorratsgefäß dicker als die mit einer niedrigeren Ziehgeschwindigkeit hergestellten Schichten. Aufgrund der relativ schlechten Benetzbarkeit tendiert die noch flüssige Suspension unter ihrem

hohen Eigengewicht zum Ablauen. Dadurch kann es zur hier erkennbaren Schlierenbildung kommen.

Die Schichtdicken, die sich nach dem Trocknen einstellen, korrelieren erwartungsgemäß mit den gemessenen Viskositätswerten. Wie bereits in Kapitel 4.4.1.4 diskutiert, fallen auch bei den Schichten aus Aluminiumoxid die Dicken mit zunehmendem Abstand von der Probenunterkante ab. Die Schichtdicke im Bereich zwischen 1 und 3 cm Abstand ist aber ausreichend konstant, um entsprechend reproduzierbare Ergebnisse beim nachfolgenden Lasersinterprozess zu erhalten.

Die in Abbildung 4.81 dargestellten Schichtdicken, die sich bei der Verwendung von vorgeheizten Substraten ergeben, übertreffen die Dicke der konventionell gedippten Schichten deutlich. Durch Temperaturen oberhalb von 60 °C kommt es zu einer thermoreversiblen Gelierung der als Binder eingesetzten Methylcellulose. Dadurch steigt die Viskosität der Suspensionen in unmittelbarer Umgebung um das eingetauchte Substrat stark an und die resultierenden Schichten werden dicker. Außerdem führt die erhöhte Temperatur der Substrate zu einer schnelleren Trocknung und somit zu einem gehemmten Abfließen der Suspension.

Prinzipiell zeigt sich, dass die Ausbildung der Schichten beim Dip-Coating ein komplexes Zusammenspiel aus Viskosität, Benetzbarkeit, Ziehgeschwindigkeit, spezifischem Gewicht der Suspension und ihrer Oberflächenspannung ist. Störgrößen können Verunreinigungen auf der Substratoberfläche aber auch die Raumtemperatur oder Luftfeuchtigkeit sein. Die Parameter, die zur Ausbildung einer ausreichend hohen Schichtqualität führen, müssen auf die verwendeten Pulver und Substratmaterialien abgestimmt werden. Die Abbildungen 4.75 und 4.76 zeigen aber, dass die Herstellung ausreichend homogener Schichten aus den drei verwendeten Aluminiumoxidpulvern sowohl auf den Kalknatronglas-Probesubstraten als auch auf den Borosilikatglas-Substraten möglich ist.

Bei der Entscheidung, welches der drei verwendeten Aluminiumoxid-Pulver sich am besten für die Herstellung der Grünsichten eignet, muss neben der erreichbaren Schichtdicke auch die Gründichte der Schichten beachtet werden. Wie in Abbildung 4.84 dargestellt ist, sind zumindest bei gegossenen Proben mit der Suspension aus dem Alfa-Aesar-Pulver die höchsten Gründichten erreichbar. Die Schichtdicken, die mit diesem Pulver hergestellt werden konnten, sind vergleichbar mit den Schichtdicken, die mit den anderen beiden Pulvern erzielbar waren. Aufgrund der höheren Gründichte ist die Menge an Aluminiumoxid-Pulver pro Flächeneinheit beim Alfa-Aesar-Pulver maximal. Die Ergebnisse zur Charakterisierung der laserbehandelten Schichten haben

gezeigt, dass die Pulvergröße keinen nennenswerten Einfluss auf die Qualität der erzeugten Kratzschuttschichten hat. Deshalb und auch wegen des geringeren Anschaffungspreises ist dieses Pulver den anderen beiden vorzuziehen.

Charakterisierung der laserbehandelten Schichten

Unter Einwirkung der CO_2 -Laserstrahlung verhalten sich die Aluminiumoxid-Grünschichten grundlegend anders als die SiO_2 -Grünschichten. Aufgrund eines Sinterschrumpfs in der Beschichtungsebene kommt es zur Ausbildung vereinzelter Schollen. Eine Erhöhung der Energiedichte führt jedoch zur Ausbildung einer geschlossenen Schicht. Analog zur Bearbeitung der SiO_2 -Schichten ist ein separater Entbinderungs-schritt vor der Laserbehandlung nicht notwendig.

Die WLI-Aufnahmen in den Abbildungen 4.88 bis 4.90 zeigen, dass eine Verringerung der Oberflächenunebenheiten durch ein mehrfaches Lasern möglich ist. Dabei spielt die Scanrichtung eine wichtige Rolle. Die geringsten Oberflächenrauheiten und zugleich die besten optischen Eigenschaften (siehe Abbildung 4.91) werden erreicht, wenn die Scanrichtung bei einer zweiten Laserbehandlung um 90° verdreht wird. Eine weitere Verbesserung der Schichtqualität durch weitere Laserbehandlungsschritte ist denkbar.

Die EDX-Mappings in Abbildung 4.94 zeigen, dass in den geschlossenen Kratzschuttschichten Silizium vorhanden ist. Aus den Mappings der Schichten mit Inselstruktur in Abbildung 4.95 geht hervor, dass bei geringem Energieeintrag noch kein Silizium in den aluminiumoxidreichen Stellen vorhanden ist. Das und die Tatsache, dass die Oberfläche nach der Laserbehandlung im Gegensatz zu den gelaserten Grünkörpern keine kristalline Struktur aufweist (siehe Abbildung 4.100), führt zu dem Schluss, dass das Aluminiumoxid aus der Grünschicht unter Einwirkung des Lasers aufgeschmolzen und mit dem Glassubstrat ein Aluminosilikatglas bildet.

Aufgrund der kristallinen Struktur des laserbehandelten Grünkörpers kann ausgeschlossen werden, dass die fehlende Fernordnung bei der gelaserten Beschichtung nur auf die hohen Abkühlraten nach der Laserbehandlung zurückzuführen ist.

Auch die mehr als $100\ \mu m$ dicke, unter Einwirkung des Lasers verdichtete Schicht beim Grünkörper führt zu dem Schluss, dass bei der Laserbehandlung der beschichteten Substrate nicht nur die Grünschicht erhitzt wird, sondern dass sich auch das Grundmaterial auf Temperaturen oberhalb seines Schmelzpunktes erwärmt. Durch die daraus resultierende Durchmischung von Glassubstrat und Aluminiumoxidschicht kommt es zu einem starken Anstieg an Aluminiumoxid in der Glasoberfläche. Dies verbessert

deren mechanische Festigkeit und Abrasionsbeständigkeit, was mit Hilfe der Kratztests nachgewiesen wurde.

Die FTIR-Messungen zeigen, dass sich die Reflexionsspektren der laserbehandelten Schichten abhängig von ihrem Aluminiumoxidgehalt zwischen den Spektren von reinem Kieselglas und Saphir einordnen lassen. Aufgrund der Kurvenverläufe lässt sich schlussfolgern, dass die Oberfläche des beschichteten und laserbehandelten Borosilikatglases eine Anreicherung mit Aluminiumoxid erfährt. Aufgrund der geringen Peakhöhe, lassen sich aber keinen quantitativen Rückschlüsse auf die genaue Zusammensetzung der Oberflächenschicht ziehen.

Die EDX-Mappings der laserbehandelten Schichten in den Abbildungen 4.102 bis 4.105 zeigen, dass sich der Aluminiumgehalt der Kratzschutzschichten nicht beliebig steigern lässt. Überschreiten die Grünschichten eine kritische Dicke, führt der Sinterschrumpf in der Schichtebene dazu, dass die Grünschichten während des Sinterprozesses unkontrolliert abplatzen. Dadurch entstehen Lücken in der Schutzschicht, wie sie in Abbildung 4.105 zu sehen sind.

Die Herstellung von geschlossenen Schutzschichten aus reinem Aluminiumoxid durch Lasersintern erscheint vor dem Hintergrund dieser Arbeit als nicht realisierbar. Um eine Durchmischung mit dem Glassubstrat zu verhindern, müsste die Grünschichtdicke ungefähr mit der Wärmeeindringtiefe des Lasers übereinstimmen. Demnach müssten Schichtdicken zwischen 100 und 200 μm vorliegen. Abplatzungen treten aber bereits ab Grünschichtdicken oberhalb von 35 μm auf. Trotzdem ermöglicht das hier vorgestellte Verfahren eine signifikante Erhöhung der Kratzfestigkeit der behandelten Oberflächen von Gläsern.

4.5 Applikation keramischer Dekore mittels Lasertechnologie

Lasertechnologie

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Möglichkeiten zur Erzeugung keramischer Dekore mit Hilfe der Lasertechnologie untersucht. Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der entsprechenden Versuche dargelegt.

4.5.1 Aufsintern von Abziehbildern

Die Abbildung 4.106 zeigt ein Borosilikat-Flachglassubstrat mit einem aufgebrachtem Muster-Abziehbild nach der Trocknung. Daneben in Abbildung 4.107 ist das selbe Substrat nach der Behandlung mit CO₂-Laser zu sehen.

Da im Dekorbrand üblicherweise Temperaturen von maximal 1100 °C verwendet werden, war eine Reduzierung der Laserleistung im Vergleich zu den Lasersinterversuchen mit Aluminiumoxidpulvern notwendig. Im vorliegenden Fall wurden eine Leistungsdichte von 1600 W/cm² und eine Scangeschwindigkeit von 200 mm/s bei einem Strahldurchmesser von 1 mm verwendet. Die Breite der abgescannten Fläche wurde mit 2 cm kleiner als die Breite des Abziehbildes gewählt. Dadurch blieb nach der Laserbehandlung am Rand des Abziehbildes ein schmaler unveränderter Bereich zurück.



Abbildung 4.106: Unbehandeltes Schiebebild auf BSG

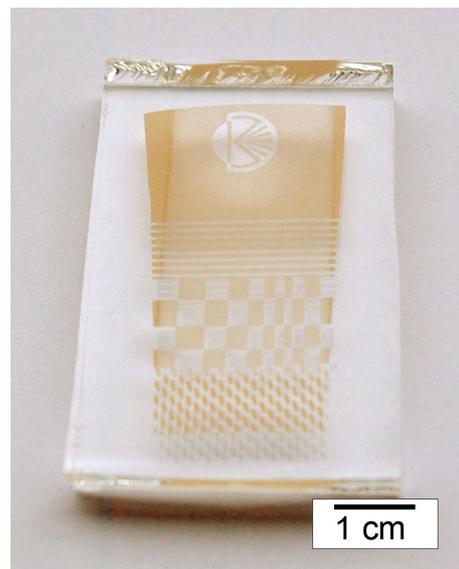


Abbildung 4.107: Laserbehandeltes Schiebebild auf BSG

Unter der Einwirkung des Lasers wurde die Lackschicht, welche die Farbpartikel zusammenhält, pyrolysiert und die Farbe sank in die Glasoberfläche ein. Noch besser

lässt sich dieser Effekt mit Hilfe der Lichtmikroskopie beobachten. Abbildung 4.108 zeigt eine Detailvergrößerung des Abziehbilds vor der Laserbehandlung. Deutlich lässt sich die noch vorhandene, leicht wellige Lackschicht erkennen.

Nach dem Abrastern des Abziehbilds mit dem Laser blieb an den Stellen, an denen nur die Lackschicht aber keine Farbpigmente vorlagen, nur das Borosilikatglassubstrat übrig. Die Farbpartikel hingegen gingen eine Verbindung mit der Glasoberfläche ein.

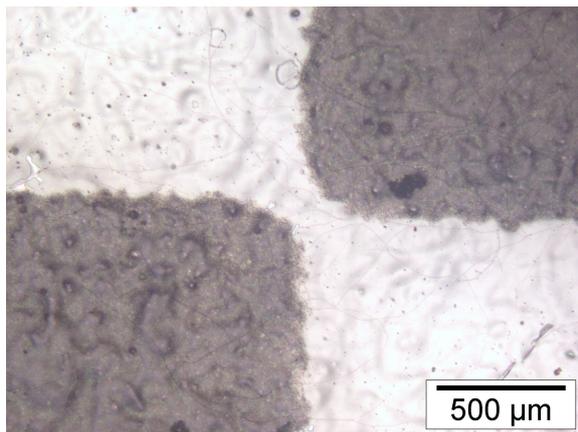


Abbildung 4.108: Unbehandeltes Schiebebild auf BSG

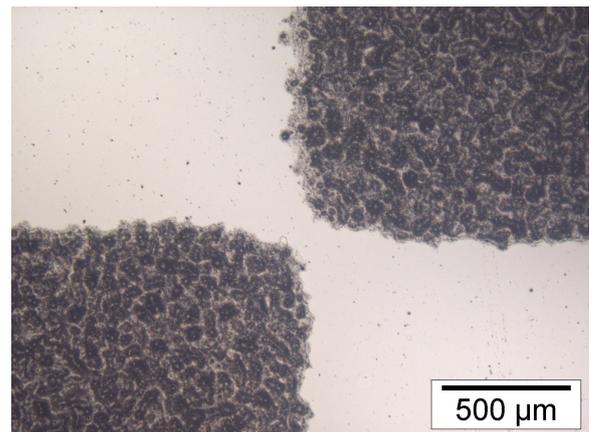


Abbildung 4.109: Laserbehandeltes Schiebebild auf BSG

Die Abbildungen 4.110 und 4.111 machen deutlich, dass auf diese Art und Weise auch kompliziertere, mehrfarbige Motive aufgebracht werden können. So zeigt die Abbildung 4.110 ein Abziehbild mit einem Wintermotiv nach dem Trocknen. Abbildung 4.111



Abbildung 4.110: Unbehandeltes Schiebebild mit Wintermotiv



Abbildung 4.111: Laserbehandeltes Schiebebild mit Wintermotiv

zeigt das selbe Motiv nach der Laserbehandlung. Die Laserparameter waren wie bereits oben beschrieben.

Bei einem Vergleich des Motivs vor und nach dem Lasern fällt auf, dass einige Farben an Sättigung verloren. Am stärksten bemerkbar macht sich dieser Effekt bei der roten Linie am oberen Bildrand. Unter Einwirkung des Lasers verschwand diese fast vollständig. Auch die grünen Bereiche verloren etwas an Sättigung. Die Brauntöne hingegen blieben fast unverändert erhalten. Auch leichte Farbunterschiede, wie sie zum Beispiel im Bereich des Baumstammes auftraten, blieben nach der Laserbehandlung erhalten.

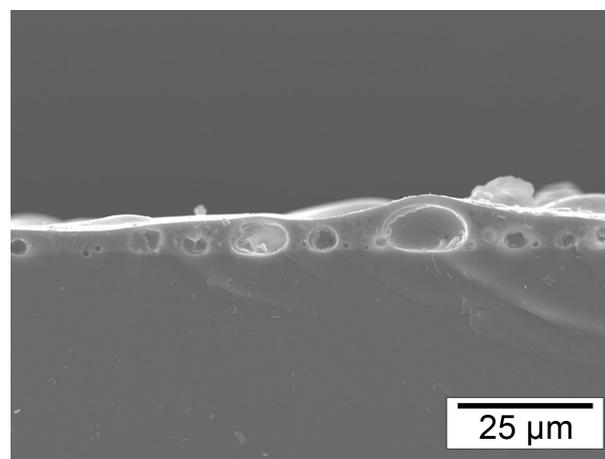


Abbildung 4.112: REM-Aufnahme der Bruchfläche eines laserbehandelten Schiebebilds auf einem BSG-Substrat

Abbildung 4.112 zeigt eine REM-Aufnahme der Bruchfläche eines Borosilikatglassubstrats mit einem aufgelaserten Abziehbild. Die Dicke der aufgelaserten Schicht beträgt zwischen 10 und 15 µm. Die Beschichtung zeigt einen guten Verbund mit dem Substratglas, ist jedoch von mehreren Blasen unterschiedlicher Größe durchzogen.

4.5.2 Aufsintern von Farbpulvern

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Möglichkeit eines direkten Aufsinterns von Farbpulver auf Borosilikatglas untersucht. Dazu musste zunächst eine wässrige Suspension aus dem verwendeten blauen Farbpulver hergestellt werden. Die Zusammensetzung der Farbsuspension entsprach dabei den aus Kapitel 4.4.2.1 bekannten Aluminiumoxid-Suspensionen.

Eine mit Hilfe eines Pinsels aufgetragene und getrocknete Farbschicht ist in Abbildung 4.113 zu sehen. Die Schicht ist gleichmäßig dick und frei von Blasen. Für die ersten

Versuche wurden noch Suspensionen mit einem Füllgrad von 20 Gew.% verwendet. Später wurde der Füllgrad auf 40 Gew.-% erhöht, um dickere Farbschichten zu erreichen. Einen Einfluss auf die Homogenität der Farbschichten hatte diese Erhöhung des Füllgrades nicht.

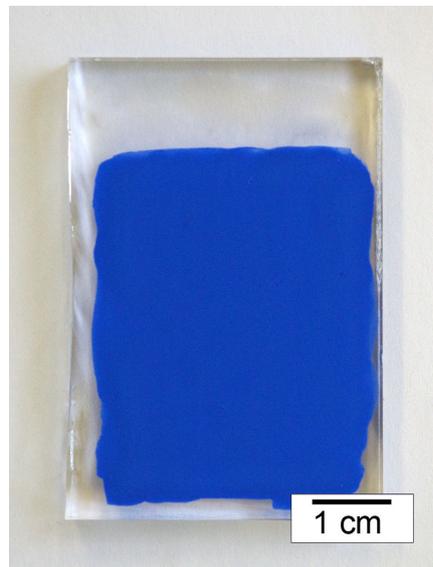


Abbildung 4.113: Mit blauem Farbpulver beschichtetes BSG-Substrat

Um zu überprüfen, ob eine Einbringung der Farbpartikel mit Hilfe des Lasers möglich ist, wurde die Farbpulverschicht mit den gleichen Parametern wie zuvor die Aluminiumoxid-Schichten abgerastert. Eine lichtmikroskopische Aufnahme der unbehandelten Grünschicht zeigt die Abbildung 4.114, das Ergebnis der Laserbehandlung ist in Abbildung 4.115 zu sehen. Auch hier bildet sich die charakteristische Schuppenstruktur aus.

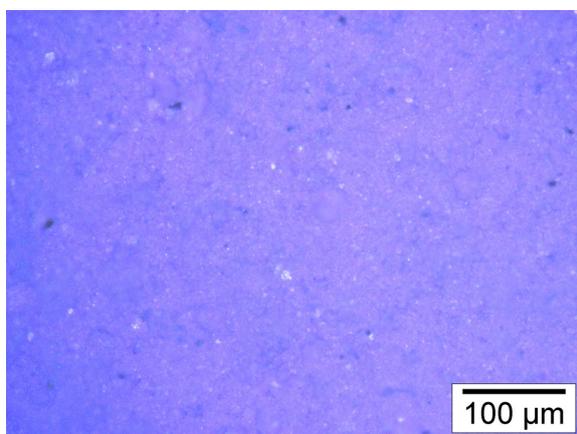


Abbildung 4.114: Aufnahme der Farbpulverschicht

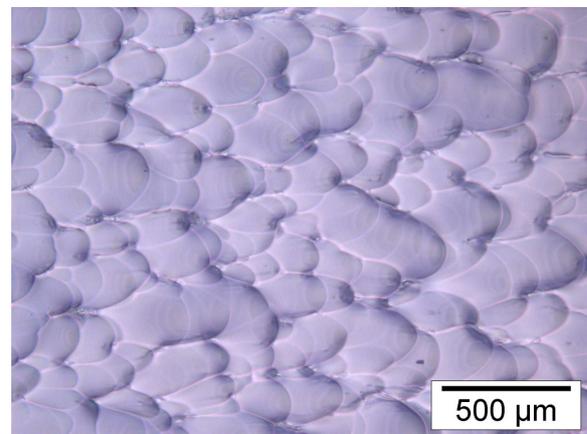


Abbildung 4.115: Schicht nach der Laserbearbeitung

Beim Lasersintern der Aluminiumoxid-Schichten wurde mit einem Strahldurchmesser von 1 mm an der Probenoberfläche gearbeitet. Da der Strahldurchmesser aber die Auflösung der Strukturen limitiert, die abgebildet werden können, wurde er für die Folgeversuche auf den kleinstmöglichen Wert von 350 μm reduziert und die Laserleistung so angepasst, dass weiterhin mit Leistungsdichten von 4000 W/cm^2 gearbeitet werden konnte.

Abbildung 4.116 zeigt eine Linie, die mit einer Scangeschwindigkeit von 400 mm/s in die Farbschicht eingelasert wurde. Die Linie weist zwar eine erkennbare Blaufärbung auf, ist aber in regelmäßigen Abständen von horizontal verlaufenden Rissen durchzogen. Außerdem ist der Übergang von der gelaserten Linie zur umgebenden Grünschicht unregelmäßig.

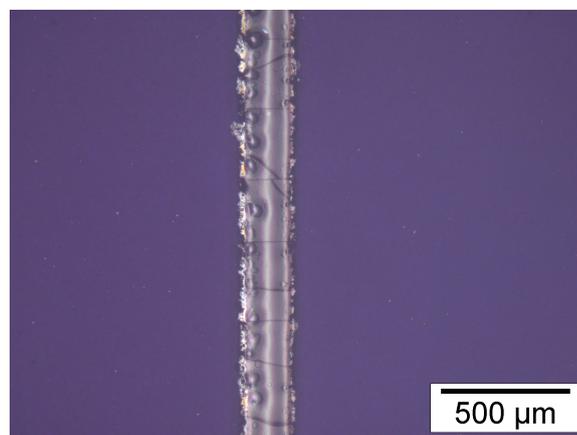


Abbildung 4.116: In die Farbpulverschicht eingelaserte Linie

In Abbildung 4.117 sind zwei Blöcke zu je sechs solcher direkt nebeneinander platzierter Linien nach der Entfernung der umgebenden Grünschicht in einer Makrofotografie festgehalten. Die Linien auf der linken Seite wurden mit den gleichen Parametern wie die zuvor gezeigte Linie in die Glasoberfläche eingelasert, die Linien auf der rechten Seite wurden mit einer auf 600 mm/s erhöhten Scangeschwindigkeit erzeugt.

Bei den Linien auf der linken Seite der Abbildung fällt auf, dass die Farbsättigung über den Linienquerschnitt nicht konstant ist. Die Linien erscheinen in der Mitte nur leicht bläulich, während sie am Rand von stärker blau gefärbten, aber unregelmäßigen Linien umgeben sind. Die Linien, die mit der erhöhten Scangeschwindigkeit erzeugt wurden, zeigten keinen vollständigen Verbund mit dem Glassubstrat, so dass sie an einigen Stellen bei der Entfernung des umgebenden Pulvers mit abgewaschen wurden.

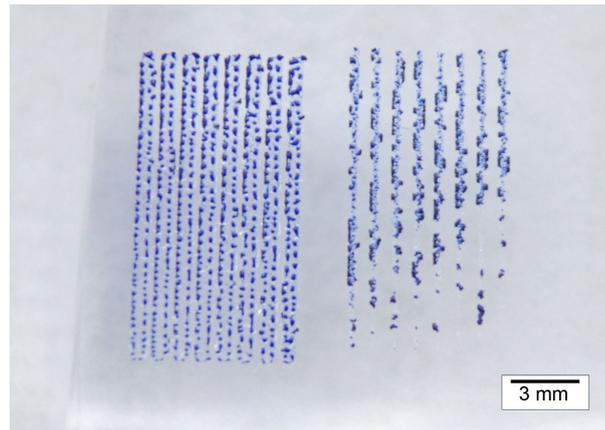


Abbildung 4.117: Makroaufnahme mehrerer nebeneinander eingelaserter Linien nach Entfernung des ungesinterten Farbpulvers

Abbildung 4.118 zeigt das Ergebnis des Versuchs, mit Farbpulver die bereits bei der Laserablation verwendete Eule in die Glasoberfläche einzubringen. Nach der Entfernung der überschüssigen Farbe lassen sich zwar die Umrisse der Eule erkennen, die Abbildungsqualität ist allerdings mäßig. Das Farbpulver zieht sich zu dünnen Streifen zusammen und die komplette gelaserte Fläche wird von Rissen durchzogen.



Abbildung 4.118: Makroaufnahme einer direkt ins Farbpulver eingelaserter Eule nach Entfernung des ungesinterten Farbpulvers

4.5.3 Kombination von Laserablation und Lasersintern

Abschließend sollte untersucht werden, ob es möglich ist, die Farbe nicht durch eine selektive Laserbestrahlung in die Oberfläche einzubringen, sondern das Farbpulver nur an den einzufärbenden Stellen zu platzieren und erst in einem weiteren Bearbeitungsschritt mit dem Glassubstrat zu verbinden. Dazu wurde zunächst an den Bereichen, die später eingefärbt werden sollten, mit Hilfe der Laserablation Material aus der

Oberfläche abgetragen. Dann wurden die so erzeugten Vertiefungen mit Farbpulver aufgefüllt und anschließend mit dem Laser abgerastert.

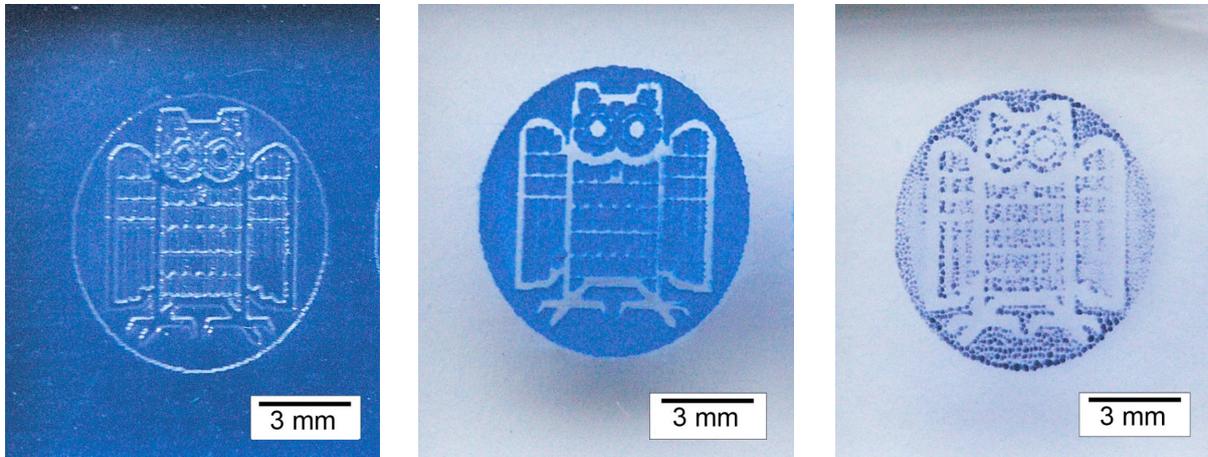


Abbildung 4.119: Links: Abladierte Eule in BSG, Mitte: Mit Farbpulver aufgefüllte Eulenstruktur, rechts: Eule nach dem Abscannen der gesamten Fläche mit dem Laser (Makrofotos)

Die Abbildung 4.119 zeigt zunächst Makrofotos der einzelnen Prozessschritte. Links ist das Ergebnis der Laserablation zu sehen. Hier wurde die aus Kapitel 4.2 bekannten Eulenstruktur mit den dort beschriebenen Parametern in die Oberfläche eingebracht. Die Leistungsdichte wurde im vorliegenden Fall auf 20.000 W/cm^2 eingestellt, die Scangeschwindigkeit betrug 400 mm/s . Gemäß Abbildung 4.18 ergaben sich so Ablationstiefen von $14 \mu\text{m}$.

In der Mitte ist die mit Farbsuspension aufgefüllte Struktur nach der Trocknung zu sehen. Das Farbpulver ist gleichmäßig in den eingelaserten Strukturen verteilt, lediglich rechts und links neben den Flügeln lassen sich Bereiche erkennen, in denen die Dicke des Farbauftrags variiert.

Rechts in Abbildung 4.119 ist die Eulenstruktur nach dem Abrastern der gefärbten Fläche mit dem Laser zu sehen. Die Farbintensität ist in den bereits angesprochenen Bereichen neben den Flügeln im Vergleich zur restlichen Abbildung reduziert. Des Weiteren fällt gerade in den flächig gefärbten Bereichen auf, dass keine geschlossene Farbschicht vorliegt, sondern dass sich die Färbung aus einzelnen Farbpunkten zusammensetzt.

In Abbildung 4.120 sind mit Hilfe des Lichtmikroskop entstandene Aufnahmen zu sehen, die den Bereich der linken Krallen der Eule für alle Prozessschritte vergrößern.

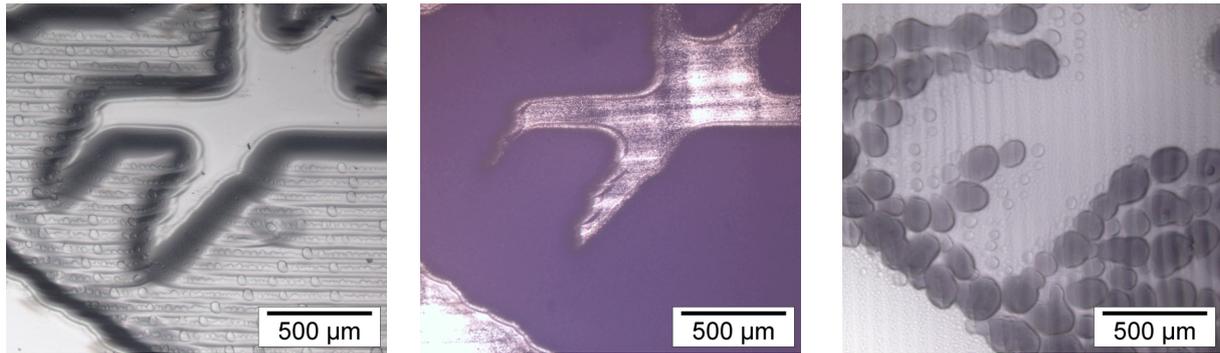


Abbildung 4.120: Links: Abladierte Eule in BSG, Mitte: Mit Farbpulver aufgefüllte Eulenstruktur, rechts: Eule nach dem Abscannen der gesamten Fläche mit dem Laser (lichtmikroskopische Aufnahmen)

Die Aufnahme der abgeladierten Struktur zeigt die aus Kapitel 4.2 bekannte Linienstruktur. Auch die durch die Artefakte in der Bildvorlage verursachten Unebenheiten im Randbereich der Krallen sind erkennbar.

Die Detailaufnahme der mit Farbpulver aufgefüllten Struktur lassen erkennen, dass auch im Bereich der nicht abgeladierten Krallen Farbpulverreste vorhanden sind, die durch das Abziehen mit der Rakel nicht vollständig entfernt wurden.

Die Aufnahme der mit dem Laser abgescannten Strukturen zeigt die Farbpunkte, aus denen die gesamte Abbildung zusammengesetzt ist. Auffällig ist hier die Verbreiterung der Strukturen im Vergleich zu den beiden vorangegangenen Aufnahmen. Die Farbpulverrückstände bewirken keine Färbung der zuvor unstrukturierten Bereiche.

4.5.4 Diskussion

Aufsintern von Abziehbildern

Die Versuche zum Aufsintern der Abziehbilder zeigen, dass es möglich ist, keramische Dekore auf diese Weise in Glasoberflächen einzubringen. Nach einer entsprechenden Anpassung der Bearbeitungsparameter sollte es aber auch möglich sein, Abziehbilder auf Glasurschichten aufzubringen.

Die Veränderung einiger Farben durch die Laserbehandlung, wie sie in der Abbildung 4.111 auftreten, könnte durch die Verwendung temperaturbeständigerer Farbpartikel oder durch eine präzisere Temperaturregelung unter Zuhilfenahme einer Thermographiekamera behoben werden.

Die Blasenbildung in den Schichten, wie sie in Abbildung 4.112 erkennbar ist, sollte mit Hilfe einer Reihe von weiteren Versuchen unterbunden werden, da sie die Beständigkeit der dekorierten Oberfläche negativ beeinträchtigen könnte. Die Blasen entstehen wahrscheinlich bei der Pyrolyse des Lackes, der die Farbpartikel zusammenhält. Durch eine Substitution des Lackes oder durch ein weiteres Anpassen der Laserparameter sollte es möglich sein, die Blasenbildung letztendlich zu vermeiden.

Aufsintern von Farbpulvern

Das direkte Aufsintern von Farbpulver auf die Glasoberfläche hat sich für das Aufbringen farbiger Dekore als ungeeignet herausgestellt. Wie die lichtmikroskopischen Aufnahmen in den Abbildungen 4.114 und 4.115 zeigen, lässt sich analog zur Herstellung der kratzfesten Schichten, eine geschlossene Farbschicht auftragen. Da hier der Durchmesser des die Oberfläche abrasternden Laserstrahls jedoch 1 mm beträgt, wäre die Auflösung der erzielbaren Strukturen für so hergestellte Dekore stark begrenzt.

Um die Auflösung zu erhöhen, wurde der Strahldurchmesser auf 350 µm reduziert. Die thermischen Spannungen, die durch das lokale Einwirken des Lasers auftreten, sind aber wesentlich höher als die Spannungen, die bei einer flächigen Erhitzung eingebracht werden. Dadurch kommt es in diesem Fall zur Ausbildung von Rissen im Bereich der Lasereinflusszone.

Sowohl die linienförmigen Strukturen als auch das auf diese Weise eingebrachte Eule-Dekor zeichnen sich durch eine starke Rissbildung und eine inhomogene Farbverteilung aus (Abbildungen 4.117 und 4.118). Letztere resultiert aus einer unzureichenden Benetzung des Glassubstrats mit dem aufgeschmolzenen Farbpulver.

Kombination von Laserablation und Lasersintern

Als erfolgsversprechender hat sich die Kombination aus Laserablation und Lasersintern zur Aufbringung von Dekoren erwiesen. Die Unregelmäßigkeiten in der Farbschicht, wie sie rechts und links neben den Flügeln der in Abbildung 4.119 gezeigten Eule auftraten, resultieren aus einem elastischen Durchbiegen der Edelstahl-Rakel beim manuellen Abziehen der überschüssigen Farbsuspension. Durch die Verwendung einer entsprechenden Führung ist dieses Problem leicht zu beheben.

Da als Farbe lediglich keramische Farbpartikel verwendet wurden, ähnelt die Mikrostruktur der gefärbten Flächen der von der Lasersinterung der Aluminiumoxid-Schichten bekannten Inselstruktur. Der Einsatz eines entsprechenden Flussmittels beziehungsweise

se die Verwendung einer vermahlene[n] Farbglasfritte an Stelle des keramischen Farbpulvers sollte aber zur Ausbildung einer wesentlich homogeneren Farbschicht führen.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasste sich mit der Veredelung nichtmetallisch-anorganischer Oberflächen mittels Lasertechnologie. Der für die Versuche zur Verfügung stehende CO₂-Laser war zwar in seiner Ausgangsleistung auf 100 W beschränkt, aufgrund der guten Absorption von Gläsern und Keramiken im Bereich der emittierten Wellenlänge und der Möglichkeit den Strahldurchmesser auf bis zu 350 µm zu verringern, reicht diese Leistung vollkommen aus, um die Oberflächen der bearbeiteten Materialien bis auf Temperaturen oberhalb ihres Verdampfungspunktes zu erhitzen. Durch eine Reduzierung der Ausgangsleistung oder durch eine Vergrößerung des Strahldurchmessers können die entsprechenden Materialien aber auch nur bis zu ihrem Schmelzpunkt erhitzt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Versuche zur so genannten Laserablation, also zur Strukturierung von Oberflächen mittels laserinduzierter Materialverdampfung, durchgeführt. Des Weiteren wurden Versuche zur Laserkonsolidierung, also zur Verdichtung von restporösem Material durch ein oberflächliches Aufschmelzen, und das Lasersintern von Glas- und Keramikpulverschichten untersucht. Der letzte Abschnitt der Arbeit befasst sich mit der Herstellung kratzfester Schichten auf Borosilikatglas-Substraten durch Lasersintern von zuvor aufgetragenen Aluminiumoxid-Pulverschichten sowie der Aufbringung von Dekoren auf Glasoberflächen mit Hilfe der Lasertechnologie.

Die Versuche zur Laserablation erfolgten nicht nur mit Flachglassubstraten, sondern auch mit Grünkörpern, die aus Kieselglaspulver gefertigt wurden. Bei der Herstellung der Grünkörper kamen sowohl nanoskalige als auch mikroskalige Pulver zum Einsatz, sowie Mischungen aus mikro- und nanoskaligen Pulvern.

Sowohl für die Laserablation an den Grünkörpern als auch für die Laserablation an Borosilikat- und Kieselglasflachglas wurde der Einfluss der Laserleistungsdichte und der Einfluss der Scangeschwindigkeit des Laserstrahls auf die Breite und die Tiefe der eingebrachten Strukturen untersucht. Dazu wurden zunächst Linien mit verschiedenen Laserparametern in die Oberfläche der Probekörper eingelasert und vermessen. Dabei wurde gezeigt, dass die minimal erreichbare Linienbreite aufgrund einer schlechteren Wärmeleitung in den Grünkörpern aus nanoskaligem Kieselglas unterhalb der bei den mikroskaligen Grünkörpern oder den bei Flachglassubstraten erreichbaren Linienbreiten lag. Anschließend wurde nachgewiesen, dass sich mittels Laserablation auch direkt

aus Computergrafiken importierte, geometrisch anspruchsvolle Formen in die Glasoberfläche einbringen lassen. Das gilt sowohl für die Bearbeitung von Grünkörpern als auch für das Einbringen von Strukturen in Flachglas.

Durch ein Sintern im Hochtemperatur-Vakuumofen konnten nach der Struktureinbringung mittels Laserablation aus den Grünkörpern transparente Vollglaskörper ohne Restporosität hergestellt werden. So lassen sich über den Umweg über die Pulverroute wesentlich feinere Strukturen in Kieselglas einbringen, als das über konventionelle Formgebungsverfahren oder über den alleinigen Einsatz der Laserablation möglich wäre. Mit Hilfe dieses Herstellungsprozesses ließe sich beispielsweise die Strukturgröße bei Bauteilen für den Einsatz in der Mikrofluidik weiter verringern.

Bei den Versuchen zur Laserkonsolidierung an plasmagespritzten Keramiksubstraten aus Aluminiumoxid, Mullit und Spinell wurde zunächst die Leistungsdichte ermittelt, ab der ein Umschmelzen der Oberfläche stattfindet. Anschließend wurden der Einfluss der verwendeten Substratmaterialien, der Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit, der Einfluss der Energiedichte und der Einfluss der verwendeten Scangeschwindigkeit auf die Dicke der konsolidierten Oberflächenschichten untersucht.

Mit Hilfe eines selbstkonstruierten Prüfstands wurden die laserbehandelten Proben auf ihre Gasdichtigkeit hin untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Konsolidierung der Oberfläche zwar zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Substratoberfläche führt, dass eine Erhöhung der Gasdichtigkeit aber nicht erreicht werden kann. Wegen der Ausbildung von Mikrorissen in der Oberfläche kommt es sogar zu einer Verringerung der Gasdichtigkeit.

Durch eine Beschichtung der plasmagespritzten Keramiksubstrate mit Hilfe einer Grünschicht aus Aluminiumoxidpulver, gefolgt von einem konventionellen Sintern, konnte die Gasdichtigkeit der Substrate letztendlich doch noch gesteigert werden, wenngleich die Herstellung absolut dichter Beschichtungen nicht möglich war.

Die Versiegelung der Oberfläche plasmagespritzter Bauteile mit Hilfe der Lasertechnologie lässt sich nur bei Substrattemperaturen weit oberhalb der im Rahmen der vorliegenden Arbeit realisierbaren Temperaturen erreichen. Ein Einsatz dieses Verfahrens im industriellen Maßstab scheint daher nicht sinnvoll. Eine Verringerung der Gasdurchlässigkeit lässt sich zwar mit Hilfe der Beschichtung und anschließenden konventionellen Sinterung erreichen, um die erforderlichen Sintertemperaturen aber so niedrig zu halten, dass das Trägermaterial nicht beeinflusst wird, müsste auf nanoskalige Pulver mit hohen Sinteraktivitäten zurückgegriffen werden. Eine rissfreie Applikation dieser Pulver ließe sich zum Beispiel mit Hilfe der EPD durchführen. Ob die

Wirtschaftlichkeit dieses Verfahrens im Industriellen Maßstab gewährleistet ist, müsste am konkreten Anwendungsfall entschieden werden.

Die Versuche zur Herstellung kratzfester, transparenter Beschichtungen aus Aluminiumoxid mit Hilfe des Lasersinterns wurden zunächst mit SiO_2 als Modellsystem durchgeführt. Die hier gewonnenen Erfahrungen wurden später auf die Beschichtung mit drei verschiedenen Aluminiumoxid-Pulvern übertragen. Aufgrund der unterschiedlichen Pulvereigenschaften war dies aber nicht ohne eine sorgfältige Anpassung der verwendeten Parameter möglich. So mussten der Füllgrad und der Bindergehalt verändert werden. Die zur Beschichtung mittels Dip-Coating verwendeten Suspensionen wurden dahingehend optimiert, dass homogene, möglichst dicke Grünschichten erzeugt werden konnten.

Die Ergebnisse der Laserbehandlungsversuche zeigten zunächst, dass es nicht nötig war, die als Binder verwendete Methylcellulose in einem separaten Entbinderungs-schritt zu entfernen. Die unter der Einwirkung des Laserstrahls auftretenden Temperaturen führten dazu, dass der Binder vollständig aus der Schicht entweichen konnte.

Beim nachfolgenden Lasersintern zeigte sich, dass bei einer zu geringen Leistungsdichte keine vollständig geschlossene Oberflächenschicht erzeugt werden kann. Erst ab einer Leistungsdichte von 4000 W/cm^2 kommt es zur Ausbildung einer geschlossenen Oberflächenschicht. Die optischen Eigenschaften der durch einmaliges Abrastern der Oberfläche mit dem Laser erzeugten Schichten wurden jedoch durch Unebenheiten in der Schichtoberfläche beeinträchtigt. Das Nachschalten einer weiteren Laserbehandlung konnte die Oberflächenqualität aber deutlich steigern.

Anhand von Sinterversuchen mit gegossenen Aluminiumoxid-Grünkörpern, EDX-Mappings und XRD-Messungen wurde gezeigt, dass die sich unter Lasereinwirkung ausbildenden Schichten durch eine Vermischung des Aluminiumoxids und der Glassubstratoberfläche entstehen. Durch die Erhöhung des Aluminiumanteils der Oberfläche wurde eine Verbesserung der Festigkeit und Kratzbeständigkeit erzielt.

In weiterführenden Versuchen könnte der Aluminiumoxidgehalt der Oberflächenschicht maximiert werden, um optimale mechanische Eigenschaften zu erhalten. Dazu müsste die Grünschichtdicke ermittelt werden, ab der unter Einwirkung des Lasers gerade kein Abplatzen mehr stattfindet.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurde die Verwendbarkeit des CO_2 -Lasers als Hilfsmittel zur Aufbringung von Dekoren auf Gläser oder Keramiken untersucht. Zunächst wurde gezeigt, dass sich unter Laserstrahleinwirkung handelsübliche Schiebebildchen, wie sie heute in der silikatkeramischen Industrie eingesetzt werden, in die Oberfläche von

Borosilikatglas einbringen lassen. Die Feinstruktur der Schiebebildchen bleibt dabei erhalten, lediglich einige der verwendeten Farben verblässen, was aber durch eine Anpassung der Farbpulver oder eine verbesserte Temperaturführung während des Laserprozesses vermieden werden kann.

Des Weiteren wurde untersucht, ob das direkte Auflasern von Dekoren aus einer Farbpulverbeschichtung möglich ist. Die Ergebnisse, die hier erzielt wurden, machen deutlich, dass auf diese Weise nur großflächig Farbe in die Glasoberfläche eingebracht werden kann. Zur Herstellung detailreicher Dekore muss der Strahldurchmesser des Lasers reduziert werden, um eine ausreichend hohe Auflösung garantieren zu können. Dadurch werden die thermisch induzierten Spannungen in der Glasoberfläche aber so groß, dass es zur Ausbildung von Rissen im Bereich der Dekore kommt.

Als erfolgsversprechender hat sich das dritte untersuchte Verfahren herausgestellt. Hier wurden zunächst Strukturen mittels Laserablation in die Glasoberfläche eingebracht und diese dann mit einer Farbsuspension wieder aufgefüllt. Nach dem Trocknen der Farbpulverschichten wurde die gesamte dekorierte Fläche mit dem Laser abgerastert und so ein Verbund zwischen Farbe und Glassubstrat hergestellt. Die optische Qualität der auf diese Weise aufgetragenen Dekore war aufgrund der schlechten Benetzbarkeit der Farbschicht noch nicht optimal, mit Hilfe entsprechender Flussmittel sollte sich diese aber entscheidend verbessern lassen.

Eine Optimierung dieses Dekorverfahrens könnte für die silikatkeramische Industrie von Vorteil sein. Durch die Substituierung des Dekorbrandes durch die Lasertechnologie würde nur dort lokal Energie in das Werkstück eingebracht werden, wo sie auch benötigt wird. Das komplette Aufheizen des Werkstücks im Rollenofen wäre dann nicht mehr notwendig.

Ein weiteres interessantes Anwendungsgebiet für das vorgestellte Verfahren steht im direkten Zusammenhang mit der derzeitigen Entwicklung von nanoskaligem Borosilikatglas-Pulver. Bei ausreichender Verfügbarkeit dieses Pulvers könnten Dekore und Glasuren in einem Arbeitsschritt mit Hilfe der Lasertechnologie aufgesintert werden. Gerade vor dem Hintergrund steigender Energiepreise würden diese Verfahren in absehbarer Zeit die derzeit verwendeten Verfahren in ihrer Wirtschaftlichkeit übertreffen

6 Literaturverzeichnis

- [1] KNEUBÜHL, F. K. ; SIGRIST, M. W.: *Laser*. 6. Auflage. Wiesbaden : Teubner Verlag, 2005
- [2] BUERHOP, C.: *Glasbearbeitung mit Hochleistungslasern*, Universität Erlangen-Nürnberg, Dissertation, 1994
- [3] ALLMEN, M. v. ; BLATTER, A.: Absorption of Laser Light. In: *Laser-Beam Interactions with Materials - Physical Principles and Applications*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 1998, S. 5–40
- [4] BÄUERLE, D.: Measurement Techniques. In: *Laser Processing and Chemistry*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2000, S. 619–629
- [5] BÄUERLE, D.: Lasers, Experimental Aspects, Spatial Confinement. In: *Laser Processing and Chemistry*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2000, S. 81–97
- [6] BOYD, I. W.: Experimental Considerations. In: *Laser Processing of Thin Films and Microstructures - Oxidation, Deposition and Etching of Insulators*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1987, S. 100–133
- [7] HERZIGER, G. ; LOOSEN, P.: Diagnostik von Laserstrahlung. In: *Werkstoffbearbeitung mit Laserstrahlung: Grundlagen - Systeme - Verfahren*. München, Wien : Carl Hanser Verlag, 1993, S. 21–43
- [8] BOYD, I. W.: Interactions and Kinetics. In: *Laser Processing of Thin Films and Microstructures - Oxidation, Deposition and Etching of Insulators*. Berlin, Heidelberg : Springer Verlag, 1987, S. 15–99
- [9] GANZ, D.: *Herstellung transparenter, leitfähiger antimon-dotierter Zinnoxid-Schichten nach dem Sol-Gel-Prozess mittels CO₂-Laserstrahlung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 1998
- [10] ARATA, Y. ; MIYAMOTO, I.: Properties of high power CW laser beam as a heat source. In: *Technology Reports of the Osaka University* 19 (1969), S. 379–400
- [11] BÄUERLE, D.: Vaporization, Plasma Formation. In: *Laser Processing and Chemistry*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 2000, S. 187–219
- [12] BUERHOP, C. ; BLUMENTHAL, B. ; WEISSMANN, R. ; LUTZ, N. ; BIERMANN, S.: Glass surface treatment with excimer and CO₂ lasers. In: *Appl. Surf. Sci.* 46 (1990), S. 430–434

- [13] IHLEMANN, J. ; WOLFF, B. ; SIMON, P.: Nanosecond and Femtosecond Excimer Laser Ablation of fused Silica. In: *Appl. Phys. A* 54 (1992), S. 363–368
- [14] DYER, P. E. ; FARLEY, R. J. ; GIEDL, R. ; KARNAKIS, D. M.: Excimer laser ablation of polymers and glasses for grating fabrication. In: *Appl. Surf. Sci.* 96-98 (1996), S. 537–549
- [15] LI, Y. ; ITOH, K. ; WATANABE, W ; YAMADA, K ; KURODA, D ; NISHII, J. ; JIANG, Y.: Three-dimensional hole drilling of silica glass. In: *Opt. Lett.* 26 (2001), Nr. 23, S. 1912–1914
- [16] SCHAFFER, C. B. ; BRODEUR, A. ; GARCIA, J. F. ; MAZUR, E.: Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy. In: *Opt. Lett.* 26 (2001), Nr. 2, S. 93–95
- [17] GROENENDIJK, M. ; MEIJER, J.: Microstructuring using femtosecond pulsed laser ablation. In: *J. Laser Appl.* 18 (2006), Nr. 3, S. 227–235
- [18] ZHANG, J. ; SUGIOKA, K. ; MIDORIKAWA, K.: Laser-induced plasma-assisted ablation of fused quartz using the fourth harmonic of a Nd:YAG laser. In: *Appl. Phys. A* 67 (1998), S. 545–549
- [19] ZIMMER, K. ; BÖHME, R. ; PISSADAKIS, S. ; HARTWIG, L. ; REISSE, G. ; RAUSCHENBACH, B.: Backside etching of fused silica with Nd:YAG laser. In: *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006), S. 2796–2800
- [20] HANADA, Y. ; SUGIOKA, K. ; GOMI, Y. ; YAMAMAOKA, H. ; OTSUKI, O.: Development of practical system for laser-induced plasma-assisted ablation (LIPAA) for micromachining of glass materials. In: *J. Appl. Phys. A* 79 (2004), S. 1001–1003
- [21] WANG, J. ; NIINO, H. ; YABE, A.: One-step microfabrication of fused silica by laser ablation of an organic solution. In: *Appl. Phys. A* 68 (1999), S. 111–113
- [22] BÖHME, R. ; BRAUN, A. ; ZIMMER, K.: Backside etching of UV-transparent materials at the interface to liquids. In: *Appl. Surf. Sci.* 186 (2002), S. 276–281
- [23] ZIMMER, K. ; BRAUN, A. ; BÖHME, R.: Etching of fused silica and glass with excimer laser at 351 nm. In: *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003), S. 199–204
- [24] CHENG, J.-Y. ; YEN, M.-H. ; WEI, C.-W. ; CHUANG, Y.-C.: Crack-free direct-writing on glass using a low-power UV laser in the manufacture of a microfluidic chip. In: *J. Micromech. Microeng.* 15 (2005), S. 1147–1156
- [25] ALLOCK, G. ; DYER, P. E. ; ELLINER, G. ; SNELLING, H. V.: Experimental observations and analysis of laser-induced microcracking of glass. In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), Nr. 12, S. 7295–7303
- [26] LEE, C. ; TSUNEMI, A. ; SUGIOKA, K.: High Speed ablation of glass using TEA-CO₂ laser. In: *Advanced Applications of Lasers in Materials Processing/Broadband Optical Networks/Smart Pixels/Optical MEMs and Their Applications. IEEE/LEOS 1996 Summer Topical Meetings.* Keystone, Colorado, USA, 1996, S. 26–27

- [27] MARKILLIE, G. A. ; BAKER, H. J. ; VILLARREAL, F. J. ; HALL, D. R.: Effect of vaporization and melt ejection on laser machining of silica glass micro-optical components. In: *Appl. Opt.* 41 (2002), Nr. 27, S. 5660–5667
- [28] BENNETT, T. D. ; KRAJNOVICH, D. J. ; WAN, L. L. ; WAN, D.: Mechanism of topography formation during CO₂ laser texturing of silicate glasses. In: *J. Appl. Phys.* 85 (1998), Nr. 5, S. 2897–2905
- [29] BENNETT, T. D. ; LI, L. ; KRAJNOVICH, D. J.: Fabrication of nanotexture on silicate Glasses / University of California. 1999. – Final Report
- [30] LI, L. ; BENNETT, T. D.: Incandescence Measurement During CO₂ Laser Texturing of Silicate Glass. In: *J. Heat Transfer* 123 (2001), S. 376–381
- [31] DULEY, W. W.: Physics, chemistry, and laser microprocessing. In: *J. Laser Appl.* 16 (2004), Nr. 1, S. 52–54
- [32] CHEN, Y.-T. ; MA, K.-J. ; ZHOU, J. G. ; TSENG, A. A.: Excimer laser ablation of glass-based arrayed microstructures for biomedical, mechanical, and optical applications. In: *J. Laser Appl.* 17 (2005), Nr. 1, S. 38–46
- [33] YEN, M.-H. ; CHENG, J.-Y. ; WEI, C.-W. ; CHUANG, Y.-C. ; YOUNG, T.-H.: Rapid cell-patterning and microfluidic chip fabrication by crack-free CO₂ laser ablation on glass. In: *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006), S. 1143–1153
- [34] PASCUAL, A. ; FORTANET, E. ; CARDA, J. B. ; PAVIOV, R.: Ceramic Tile Decoration by Laser Technology. In: *cfi/Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 82 (2005), Nr. 3
- [35] SCHERER, A. ; INAL, O. T. ; PETTIT, R. B.: Modelling of degradation in black copper photothermal collector coatings. In: *J. Mater. Sci.* 23 (1988), S. 1923–1933
- [36] MANOHAR, M.: CO₂ laser beam cutting of steels: Material issues. In: *J. Laser Appl.* 18 (2006), Nr. 2, S. 101–112
- [37] QUINTERO, F. ; POU, J. ; LUSQUINOS, F. ; BOUTINGUIZA, M. ; SOTO, R. ; PEREZ-AMOR, M. ; WAGNER, F.: Comprehensive assessment of the CO₂ laser cut quality of ceramics with different assist gas injection systems. In: *J. Laser Appl.* 16 (2004), Nr. 4, S. 212–220
- [38] HARIMKAR, S. P. ; SAMANT, A. N. ; DAHOTRE, N. B.: Temporally evolved recoil pressure driven melt infiltration during laser surface modifications of porous alumina ceramic. In: *J. Appl. Phys.* 101 (2007), S. 54911–54911–54911–54917
- [39] HARIMKAR, S. ; DAHOTRE, N. B.: Laser assisted densification of surface porosity in structural alumina ceramic. In: *Phys. Stat. Sol. (a)* 204 (2007), Nr. 4, S. 1105–1113
- [40] RAGULYA, A. V.: Theory and technology of sintering, heat, and chemical heat-treatment processes. In: *Powder Metallurgy and metal ceramics* 37 (1998), Nr. 7-8, S. 356–364

- [41] HARIMKAR, S. P. ; SAMANT, A. N. ; KHANGAR, A. A. ; DAHOTRE, N. B.: Prediction of solidification microstructures during laser dressing of alumina-based grinding wheel material. In: *J. Phys. D: Appl. Phys.* 39 (2006), S. 1642–1649
- [42] AIHUA, W. ; ZENGYI, T. ; BEIDI, Z. ; JIANGMIN, F.: Laser modification of plasma-sprayed Al₂O₃-13 wt% TiO₂ coatings on a low carbon steel. In: *Surf. Coat. Technol.* 52 (1992), S. 141–144
- [43] HARIMKAR, S. P. ; DAHOTRE, N. B.: Microindentation fracture behavior of laser surface modified alumina ceramic. In: *Scripta Materialia* 58 (2008), S. 545–548
- [44] KRISHNAN, R. ; DASH, S. ; RAO, C. B. ; RAO, R.V. S.: Laser induced structural and microstructural transformations of plasma sprayed Al₂O₃ coatings. In: *Scripta Materialia* 45 (2001), S. 693–700
- [45] POKHMURSKA, A. ; CIACH, R.: Microstructure and properties of laser treated arc sprayed and plasma sprayed coatings. In: *Surf. & Coat. Technol.* 125 (2000), S. 415–418
- [46] BRADLEY, L. ; LI, L. ; STOTT, F. H.: Characteristics of the microstructures of alumina-based refractory materials treated with CO₂ and diode lasers. In: *Appl. Surf. Sci.* 138-139 (1999), S. 233–239
- [47] TRIANTAFYLLIDIS, D. ; LI, L. ; STOTT, F. H.: Crack-free densification of ceramics by laser surface treatment. In: *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006), S. 3163–3173
- [48] PETITBON, A. ; BOQUET, L.: Laser surface sealing and strengthening of zirconia coatings. In: *Surf. Coat. Technol.* 49 (1991), S. 57–61
- [49] WANG, A. H. ; WANG, W. Y. ; XIE, C. S.: CO₂ laser-induced structure changes on an alumina-mullite-zirconia refractory. In: *Appl. Surf. Sci.* 233 (2004), S. 244–251
- [50] JASIM, K. M. ; RAWLINGS, R. D. ; WEST, D. R. F.: Pulsed laser sealing of plasma-sprayed layers of 8 wt% stabilized zirconia. In: *J. Mater. Sci.* 27 (1992), S. 3903–3910
- [51] SALMANG, H. ; SCHOLZE, H.: *Keramik. Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 1982
- [52] HOFFMANN, D.: *Laser-Veredelung von Plasma-Spritzschichten*, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1991
- [53] GERMAN, R. M.: *Sintering. Theory and Practice*. New York : J. Wiley & Sons, 1996
- [54] GUSAROV, A. V. ; LAOUI, T. ; FROYEN, L. ; TITOV, V. I. ; TOLOCHKO, N. K.: Numerical simulation of laser solid state sintering of loose titanium powder. In: *Proc. 10th Europ. Conf. on Rapid Prototyping and Manufacturing* (2001), S. 7–8
- [55] KRUTH, J.-P. ; MERCELIS, P. ; VAERENBERGH, J. V. ; FROYEN, L. ; ROMBOUTS, M.: Binding Mechanisms in Selective Laser Sintering and Selective Laser Melting. In: *Rapid Prototyping J.* 11 (2005), Nr. 1, S. 26–36

- [56] TOLOCHKO, N. K. ; MYALDUN, A. S. ; ARSHINOV, M. K. ; SHIENOK, Y. A. ; KRUTH, J.-P.: Laser Processing of Ceramic Nanopowders. In: *Polish Ceram. Bull.* 79 (2003), S. 110–114
- [57] SUBRAMANIAN, K. ; VAIL, N. ; BARLOW, J. ; MARCUS, H.: Selective laser sintering of alumina with polymer binders. In: *Rapid Prototyping J.* 1 (1995), Nr. 2, S. 24–35
- [58] SUBRAMANIAN, P. K. ; MARCUS, H. L.: Selective Laser Sintering of Alumina Using Aluminium Binder. In: *Materials Manufacturing Processes* 10 (1995), Nr. 4, S. 689–706
- [59] COULON, N. ; AUBRY, P. ; TEULET, P.: New Trends in Laser Sintering: Analysis of the Process and New Applications. In: *24th International Congress on Application of Lasers & Electro-optics (ICALEO)*. Miami, 2005, S. 286–295
- [60] REGENFUSS, P. ; STREEK, A. ; HARTWIG, L. ; KLÖTZER, S. ; BARBANT, Th. ; HORN, M. ; EBERT, R. ; EXNER, H.: Principles of laser sintering. In: *17th Annual ssF Symposium*. Austin (Texas), 2006, S. 740–753
- [61] BOURELL, D. L. ; MARCUS, H. L. ; BARLOW, J. W. ; BEAMAN, J. J.: Selective Laser Sintering of Metals and Ceramics. In: *Int. J. Powder Metall.* 28 (1992), Nr. 4, S. 369–381
- [62] HEINRICH, J. G. ; RIES, C. ; GÖRKE, R. ; KRAUSE, T.: Lasersintern keramischer Werkstoffe. In: *Werkstoffwoche 98, Symposium 9 Keramik* (1999), S. 51–56
- [63] TANG, H.-H.: Building Ultra-Thin Layers by Ceramic Laser Sintering. In: *Mater. Trans.* 47 (2006), Nr. 3, S. 889–897
- [64] GAHLER, A. ; HEINRICH, J. G.: Direct Laser Sintering of Al₂O₃-SiO₂ Dental Ceramic Componentes by Layer-Wise Slurry Deposition. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006), Nr. 10, S. 3076–3080
- [65] TANG, H.-H.: Direct Laser Fusing to form Ceramic Parts. In: *Rapid Prototyping J.* 8 (2002), Nr. 5, S. 284–289
- [66] KLOCKE, F. ; ADER, C.: Direct laser sintering of ceramics. In: *Solid Freeform Fabrication Symposium*. Austin, Texas, USA, 2003, S. 447–455
- [67] MITSUISHI, T. ; OKABE, K. ; SASAKI, Y.: Laser sintering of VO₂ film. In: *Appl. Phys. Lett.* 40 (1981), Nr. 1, S. 89–90
- [68] LINGFEI, J. ; JIANG, Y.: Laser sintering of transparent Ta₂O₅ dielectric ceramics. In: *Matter. Lett.* 60 (2006), S. 1502–1504
- [69] PETROV, D. V. ; DYUKAREVA, A. S. ; ANTROPOVA, T. V. ; VEIKO, V. P. ; KOSTYUK, G. K. ; YAKOVLEV, E. B.: Surface Sintering of Porous Glass Plates under Laser Radiation. In: *Glass Physics and Chemistry* 29 (2003), Nr. 5, S. 456–460

- [70] TOLOCHKO, N. K. ; ARSHINOV, M. K. ; RAGULYA, A. V.: Laser Sintering of SiO₂ Powder Compacts. In: *Powder Metallurgy and Metal Ceramics* 43 (2004), Nr. 1-2, S. 10–16
- [71] GÜNSTER, J. ; ENGLER, S. ; HEINRICH, H. J. ; SCHWERTFEGER, F.: A novel route for the production of ultrapure SiO₂ crucibles. In: *Glass Sci. Technol.* 78 (2005), Nr. 1, S. 18–22
- [72] GÜNSTER, J. ; HEINRICH, J. G. ; SCHWERTFEGER, F.: Laser Sintering of Ultra-Pure SiO₂ Crucibles. In: *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 3 (2006), Nr. 1, S. 68–74
- [73] AMIN, Z. ; DALGARNO, K. W. ; COMYN, T.P. ; TAVERNOR, A. W.: Metal-electroceramic bonding in PZT through the selective application of laser energy. In: *J. Mat. Sci* 41 (2006), S. 2831–2838
- [74] WANG, X. ; XIAO, P. ; SCHMIDT, M. ; LI, L.: Laser processing of yttria stabilized zirconia/alumina coatings on FeCrAlloy substrates. In: *Surface & Coatings Technol.* 187 (2004), S. 370–376
- [75] EXNER, H. ; REINECKE, A. M. ; NIEHER, M.: Laser beam sintering of thin alumina coatings on metals. In: *J. Ceram. Proc. Res.* 3 (2002), Nr. 2, S. 66–69
- [76] KURELLA, A. ; DAHORTE, N.B.: Laser induced multi-scale textured zirconia coating on Ti-6Al-4V. In: *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 17 (2006), S. 565–572
- [77] BRINKER, C. J. ; HURD, A. J. ; SCHUNK, P. ; FRYE, G. C. ; ASHLEY, C. S.: Review of sol-gel thin film formation. In: *J. Non-Cryst. Solids* 147 & 148 (1992), S. 424–437
- [78] KISTLER, S. F. ; SCHWEIZER, P. M.: *Liquid Film Coating*. 1st. London : Chapman & Hall, 1997
- [79] BIER, P.: *Verfahren zur Herstellung eines Kratzfest-Schichtsystems*. 01.10.2002 2002. – Patentschrift
- [80] LENORMAND, P. ; CARAVACA, D. ; LABERTY-ROBERT, C. ; ANSART, F.: Thick films of YSZ electrolytes by dip-coating. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005), S. 2643–2646
- [81] CASTRO, Y. ; FERRARI, B. ; DURAN, A. ; MORENO, R.: Effect of rheology and processing parameters on the EPD coatings of basic sol-gel particulate sol. In: *J. Mater. Sci* 39 (2004), S. 845–849
- [82] GUGLIELMI, M. ; ZENEZINI, S.: The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping. In: *J. Non-Cryst. Solids* 121 (1990), S. 303–309
- [83] STRAWBRIDGE, I. ; JAMES, P.F.: Thin silica films prepared by dip coating. In: *J. Non-Cryst. Solids* 82 (1986), S. 366–372
- [84] PÜTZ, J. ; AEGETER, M.A.: Dip Coating Technique. In: *Sol-Gel technologies for glass producers and users*. Norwell, MA : Kluwer Academic Publishers Group, 2004, S. 37–48

- [85] DISLICH, H. ; HUSSMANN, E.: Amorphous and crystalline dip coatings obtained from organometallic solutions: procedures, chemical process and products. In: *Thin Solid Films* 77 (1981), S. 129–139
- [86] PÜTZ, J. ; AEGETER, M. A.: Sintering And Patterning Using Laser Irradiation. In: *Sol-Gel technologies for glass producers and users*. Norwell, MA : Kluwer Academic Publishers Group, 2004, S. 95–100
- [87] ARFSTEN, N. ; LINTNER, B. ; HEMING, H. ; ANDERSON, O. ; OTTERMANN, C. R.: Laser densification of sol-gel derived TiO₂-thin films. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992), S. 7
- [88] GANZ, D. ; GASPARRO, G. ; OTTO, J. ; REICH, A. ; ARFSTEN, N. J. ; AEGERTER, M. A.: Fast CO₂ laser firing of sol-gel SnO₂:Sb coatings. In: *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997), S. 1233–1235
- [89] BABER, J. ; RAETHER, F.: Production of oxide ceramic coatings on glass by laser sintering. In: *Glastech. Ber. Glass. Sci. Technol.* 73 (2000), Nr. 7
- [90] RUPPERT, K.: Sol-gel preparation of scratch-resistant Al₂O₃ coatings on float glass. In: *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.* 72 (1999), Nr. 12, S. 386–392
- [91] HOSSON, J. T. M. D. ; HOOIJMANS, J. ; POPMA, R.: Sintering Behaviour of Nano-ceramic Coatings. In: *Surf. Eng.* 16 (2000), Nr. 3, S. 245–249
- [92] TARTIVEL, R. ; REYNAUD, E. ; GRASSET, F. ; SANGLEBOEUF, J.-C. ; ROUXEL, T.: Superscratch-resistant glass by means of a transparent nanostructured inorganic coating. In: *J. Non-Cryst. Solids* 353 (2007), S. 108–110
- [93] KLIPPE, L. ; KRAUSE, C. ; DZICK, J.: *Schutzschicht für einen Körper sowie Verfahren und Anordnung zur Herstellung von Schutzschichten*. 27.08 2004. – Patentschrift
- [94] WITTEL, B. ; ZIMMERMANN, H.: *Herstellungsverfahren für eine Entspiegelung auf Uhrengläsern*. 19.04. 2000. – Patentschrift
- [95] BUGAEV, S. P. ; SOCHUGOV, N. S.: Production of large-area coatings on glasses and plastics. In: *Surf. & Coat. Technol.* 131 (2000), S. 474–480
- [96] VERASAMY, V. S. ; LUTEN, H. A. ; PETRMICHL, R. H. ; THOMSEN, S. V.: Diamond-like carbon coatings for large areas of glass. In: *Thin Solid Films* 442 (2003), S. 1–10
- [97] TSCHOECKE, S. ; KOTTE, L. ; DANI, I. ; HOPFE, V.: Continuous wide area coatings of transparent scratch resistant silica coatings using atmospheric pressure PECVD. In: *16th European Conference on Vapor Deposition*. Delft, 2007, S. 224–226
- [98] SOMASUNDARAN, P. ; YU, X.: Dispersions: Progresses and prospects. In: *Powder Technol.* 88 (1996), Nr. 3, S. 305–307

- [99] LAGALY, G. ; SCHULZ, O. ; ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschliesslich der Tonminerale*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1997
- [100] LU, J. ; SONG, J. ; PRABHU, M. ; XU, J. ; UEDA, Ken-ichi ; YAGI, H.: High-Power Nd:Y₃Al₅O₁₂ Ceramic Laser. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000), Nr. Part 2, No.10B, S. L1048–L1050
- [101] STERN, O.: Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht. In: *Z. Elektrochem.* 30 (1924), S. 508–516
- [102] DERJAGUIN, B.: On the Repulsive Forces between Charged Colloid Particles and on the Theory of Slow Coagulation and Stability of Lyophobic Sols. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1941), S. 203–215
- [103] VERWEY, E. J. W.: Electrical Double Layer and Stability of Emulsions. In: *Trans. Faraday Soc.* 36 (1940), S. 192–203
- [104] TABELLION, J.: *Herstellung von Kieselgläsern mittels elektrophoretischer Abscheidung und Sinterung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2004
- [105] KOSMULSKI, M.: Positive electrokinetic charge of silica in the presence of chlorides. In: *J. Colloid Interface Sci.* 208 (1998), S. 543–545
- [106] FEHRINGER, G.: *Herstellung von Schichten aus Nanopulvern über das Dip-Coating Verfahren mit wässrigen Suspensionen, über atmosphärisches Plasmaspritzen und Elektroschmelzspritzen*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2008
- [107] ZEINER, J.: *Untersuchungen zur Herstellung von Mikrostrukturen aus nanoskaligen Pulvern mittels elektrophoretischer Abscheidung*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2007
- [108] HARBACH, F. ; NIENBURG, H.: Homogeneous Functional Ceramic Components through Electrophoretic Deposition from Stable Colloidal Suspensions - I Basic Concepts and Application to Zirconia. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998), S. 675–683
- [109] VASYLKIV, O. ; SAKKA, Y.: Synthesis and colloidal processing of zirconia nanopowders. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001), Nr. 11, S. 2489–2494
- [110] ZARBOV, M. ; SCHUSTER, I. ; GAL-OR, L.: Methodology for selection of charging agents for electrophoretic deposition of ceramic particles. In: *J. Mater. Sci.* 39 (2004), Nr. 3, S. 813–817
- [111] BOTH, H. v. ; OBERACKER, R. ; HOFFMAN, M. J.: Strukturelle Analyse von kolloidalen Suspensionen: Kryo-REM-Aufnahmen und Rheologie. In: *Chem. Ing. Techn.* 72 (2000), Nr. 9, S. 1073–1074
- [112] BRAUN, A.: *Transparent Polycrystalline alumina ceramic by means of electrophoretic deposition for optical applications*, Universität des Saarlandes, Dissertation, 2005

- [113] LEWIS, J. A.: Colloidal Processing of Ceramics. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000), Nr. 10, S. 2341–2359
- [114] SATHA, H. ; PHALIPPOU, J. ; WOIGNIER, T.: New applications of sol-gel in inorganic materials and coatings. In: MEINEMA, H. A. (Hrsg.) ; SPEE, C. I. M. A. (Hrsg.) ; AEGERTER, M. A. (Hrsg.): *The 3rd international conference on coatings on glass*. Maastricht, Niederlande : Organizing Committee of the 3rd ICCG, 2000, S. 407–414
- [115] LANDAU, L. ; LEVICH, B.: Dragging of a liquid by a moving plate. In: *Acta physicochim. U.R.S.S.* 17 (1942), Nr. 1-2, S. 42–54
- [116] CAI, J. ; YUH, H.-J. ; SCHARFE, M. E. ; DUNHAM, R. F.: *Method to Improve Dip Coating*. 07.08.2001 2001
- [117] OETEREN, K. A. v.: Haftung von Beschichtungen. In: *Fette - Seifen - Anstrichmittel* 81 (1979), Nr. 1, S. 405–407
- [118] SCRIVEN, L.E.: Physics and applications of dip coating and spin coating. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 121 (1988), S. 717–729
- [119] ZIMMERMANN, S.: *Particle Shape Imaging (PSI)- eine innovative Methode der Partikeldiagnostik bei thermischen Beschichtungsverfahren*, Universität der Bundeswehr München, Dissertation, 2007
- [120] ZENTNER, F.: Thermisches Spritzen. In: KRIEG, K.G. (Hrsg.): *Einführung in die DIN-Normen*. Stuttgart : B.G. Teubner, 1997, S. 790–795
- [121] KNOTEK, O.: Thermal Spraying and Detonation Gun Process. In: BUNSHAH, Roinan F. (Hrsg.): *Handbook of Hard Coating*. New York : William Andrew Publishing, 2001, S. 77–107
- [122] HERBST-DEDERICHS, C.: Grundlagen des thermischen Spritzens. In: LUGSCHEIDER, Prof. Dr. tech. E. (Hrsg.): *Handbuch der thermischen Spritztechnik* Bd. 139. Düsseldorf : Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS- Verlag GmbH, 2002, S. 6–30
- [123] DZUR, B.: *Ein Beitrag zur Anwendung des induktiv gekoppelten Hochfrequenz-Plasmas zum atmosphärischen Plasmaspritzen oxidkeramischer Werkstoffe*, Technische Universität Ilmenau, Dissertation, 2001
- [124] COSTIL, S. ; VERDY, C. ; BOLOT, R. ; CODDET, C.: On the Role of Spraying Process on Microstructural, Mechanical, and Thermal Response of Alumina Coatings. In: *J. Thermal Spray Technol.* 16 (2007), Nr. 5-6, S. 839–843
- [125] HAEFER, R. A.: Oberflächentechnologie- ein überblick. In: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie*. Springer-Verlag GmbH, 1987, S. 1–241
- [126] HEINTZ, H.-R.: *Thermisch gespritzte Schutzschichten auf korrosionsbeständigen und warmfesten Stählen und Legierungen*, Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1986

- [127] LEISTNER, Elisabeth: Thermische Spritzschichten- eine Einführung. In: LEISTNER, Elisabeth (Hrsg.): *Gefügeatlas zur Präparation und Auswertung thermischer Spritzschichten* Bd. 146. Düsseldorf : Verlag für Schweißen und verwandte Verfahren DVS- Verlag GmbH, 2001, S. 11–14
- [128] KELLER, C.: Aktivierungsanalyse. Weinheim : Verlag Chemie, 1980, S. 685–707
- [129] HEIMANN, R. B.: Introduction, Principles of thermal spraying, The first energy transfer process: electron-gas interaction. In: HEIMANN, R.B. (Hrsg.): *Plasma spray coating, principles and applications*. Hann. Münden : Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008, S. 1–78
- [130] BERGMANN, C. P.: *Plasmagespritzte keramische Schichten auf keramischen Substraten- Beeinflussung der Haftung durch Grenzflächenphänomene*, Technische Hochschule Aachen, Dissertation, 1989
- [131] WALLACE, W. P.: *Ceramic Decal*. 12.07. 2002. – Patentschrift
- [132] GEDDES, P. ; HARRISON, D. ; IBARRA, J. ; JALBERT, C. ; NERI, J. ; DRAPER, M.: *Digital Decoration and Marking of Glass and Ceramic Substrates*. 06.07. 2006. – Patentschrift
- [133] CHIAVACCI, D. ; NAPPA, A. ; CRESPI, S. ; BASSI, G. L.: *Decal transfer for decorating ceramic articles or glassware*. 11.12. 2001. – Patentschrift
- [134] MEGLIOLI, Z. ; BRIGHENTI, G. ; BRIGHENTI, M.: *A process for making decorated ceramic tiles*. 14.10. 1997. – Patentschrift