

Netzartige Präkursor-schichten auf anorganischen Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktoringenieurin / Doktoringenieur

(Dr.-Ing.)

von Dipl.-Ing. Alexandra Laskowsky

geb. am 24.01.1984 in Wolmirstedt

genehmigt durch die Fakultät Maschinenbau

der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter:

Prof. Dr. Michael Scheffler

Prof. Dr. Edwin Kroke

Promotionskolloquium am 24.09.2015

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Herstellung von polymeren und keramischen Beschichtungen mit großer spezifischer Oberfläche auf metallischen und keramischen Substraten. Dabei sollten die wesentlichen Einflussgrößen identifiziert werden, die zur Entstehung von Netzstrukturen durch Entmischung und Entnetzung beitragen.

Die Beschichtungssysteme wurden aus miteinander nicht mischbaren siliziumorganischen Polymeren, Füllstoffen und Lösemitteln entwickelt und mit Hilfe des Tauchbeschichtungsprozesses auf unterschiedliche Substrate appliziert. Die Steuerung der Morphologie der netzartig aufgebauten Schichten erfolgt durch das Zusammenspiel der chemischen und physikalischen Eigenschaften (Viskosität, Oberflächenspannung, Siedepunkt der Lösemittel) der Komponenten des Beschichtungssystems, aber auch durch morphologische und oberflächenchemische Eigenschaften der eingesetzten Füllstoffe sowie durch die Parameter des Tauchbeschichtungsprozesses. Unter den zahlreichen Eigenschaften und Parameterinflüssen wurde die Oberflächenspannung des Beschichtungssystems auf dem Substrat als die die Strukturentstehung maßgeblich beeinflussende Größe erkannt. Der Einfluss der Substratrauheit hingegen spielt eine nur untergeordnete Rolle für die Entstehung der netzartigen Strukturen.

Die durch Vernetzung konsolidierten, polymeren Schichtnetzwerke wurden unter Erhalt ihrer Struktur durch thermische Behandlung in keramische Strukturen überführt, wobei Temperatur und Atmosphäre der Wärmebehandlung die Form der Netzstrukturen nicht beeinflussten. Die Temperatur der Wärmebehandlung übte hingegen einen deutlichen Einfluss auf die Porosität der Stege der Netzstrukturen aus.

Abstract

Objective of this PhD thesis was the production of polymer and ceramic coatings with a large specific surface area on metallic and ceramic substrates. In this context, the main parameters which influence the formation of a netlike structure by demixing and dewetting processes should be identified.

The coating systems were developed out of two nonmixable silicon-organic polymers, fillers and solvents. They were applied on different substrates by dip-coating. The morphology control of the netlike structures is influenced by chemical and physical properties (viscosity, surface tension, boiling point of the solvents) by the interplay of the components of the coating system, by the morphologic and the surface chemical properties of the particulate fillers and by the parameters of the dip-coating process. Within the various properties and parameters which influence the formation of the netlike structure, the surface tension was identified of having the largest impact of the analyzed variables. In contrast to that, the surface roughness only plays a minor role regarding the formation of the netlike structures.

The netlike polymer coatings were consolidated by cross-linking and converted into ceramic structures by pyrolysis. During this heat treatment process the netlike structures were maintained. While the shape of the netlike material was not influenced by temperatures or atmosphere of the pyrolysis, a significant influence on the porosity of the struts was recognized.

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützt haben.

An erster Stelle danke ich Prof. Dr. Michael Scheffler für die Überlassung dieses interessanten Themas, für seinen Rat und seine Unterstützung in inhaltlichen und methodischen Fragen und sein stetes Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Ein großes Dankeschön geht an Helga Schmidtchen, Dr. Alexandra Lieb, Dr. Stefan Rannabauer sowie an „meine“ Studenten Annemarie Mai, Philipp Thiem und Peter Körner.

Ebenso möchte ich mich bei Madeleine Kerzel, Dr. Edda Stern und Dr. Michael Woiton, alle drei vom ZAE Bayern e. V. Erlangen, für die spannende Zusammenarbeit bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinen Eltern Anke und Thomas, die in jeglicher Hinsicht die Grundsteine für meinen Weg gelegt und mir Mut und Kraft gegeben haben, diese Aufgabe zu meistern. Nicht zu vergessen ist meine herzallerliebste Oma, die mir nicht nur mental sehr geholfen hat, sondern auch für mein leibliches Wohl sorgte.

Dank an Euch alle!

Eidesstattliche Erklärung

„Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Verwendete fremde und eigene Quellen sind als solche kenntlich gemacht.

Ich habe insbesondere nicht wissentlich:

- Ergebnisse erfunden oder widersprüchliche Ergebnisse verschwiegen,
- statistische Verfahren absichtlich missbraucht, um Daten in ungerechtfertigter Weise zu interpretieren,
- fremde Ergebnisse oder Veröffentlichungen plagiiert,
- fremde Forschungsergebnisse verzerrt wiedergegeben.

Mir ist bekannt, dass Verstöße gegen das Urheberrecht Unterlassungs- und Schadensersatzansprüche des Urhebers sowie eine strafrechtliche Ahndung durch die Strafverfolgungsbehörden begründen können.

Ich erkläre mich damit einverstanden, dass die Dissertation ggf. mit Mitteln der elektronischen Datenverarbeitung auf Plagiate überprüft werden kann.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.“

(Hamburg, 01.04.2015)

(Unterschrift)

Inhaltsverzeichnis

KURZFASSUNG	III
ABSTRACT	IV
DANKSAGUNG.....	V
EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG	VI
INHALTSVERZEICHNIS	VII
LATEINISCHE ABKÜRZUNGEN:	IX
GRIECHISCHE SYMBOLE:	XI
1. EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND STAND DER FORSCHUNG	3
2.1 PRÄKERAMISCHE POLYMERE	3
2.2 HERSTELLUNG SILIZIUMHALTIGER PRÄKERAMISCHER POLYMERE (POLYSILOXANE/POLYSILSESQUIOXANE) ..	8
2.3 KERAMIKHERSTELLUNG AUS PRÄKERAMISCHEN POLYMEREN.....	10
2.3.1 FORMGEBUNG	10
2.3.2 PYROLYSE UND STRUKTURBILDUNG	11
2.4 BESCHICHTUNGSVERFAHREN	13
2.4.1 TAUCHBESCHICHTUNG	15
2.5 SCHICHTHAFTUNGSMECHANISMEN	17
2.6 OBERFLÄCHENSpannung UND BENETZUNG.....	21
2.6.1 THERMODYNAMISCHE BETRACHTUNGEN	22
2.6.2 BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSpannung VON FLÜSSIGKEITEN.....	22
2.6.3 BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSpannung VON FESTKÖRPERN	25
3. EXPERIMENTELLE METHODEN	36
3.1 AUSWAHL DER AUSGANGSSTOFFE.....	36
3.1.1 PRÄKERAMISCHES BESCHICHTUNGSSYSTEM.....	36
3.1.2 SUBSTRATWERKSTOFFE	38
3.1.3 PRÄPARATIONSVERFAHREN DER SUBSTRATWERKSTOFFE.....	39
3.2 SUBSTRATBESCHICHTUNG NACH DEM TAUCHVERFAHREN	42
3.2.1 HERSTELLUNG DES PRÄKERAMISCHEN BESCHICHTUNGSSYSTEMS	42
3.2.2 RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DER BESCHICHTUNGSSCHLICKEER	43
3.2.3 DER TAUCHBESCHICHTUNGSPROZESS	45
3.3 BESTIMMUNG VON OBERFLÄCHENCHARAKTERISTISCHEN UND TOPOGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN DER SUBSTRATE	47
3.3.1 BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSpannung.....	47
3.3.2 ERMITTLUNG DES BENETZUNGSVERHALTENS	49

3.3.3	ERMITTLUNG DER TOPOGRAPHISCHEN EIGENSCHAFTEN DER SUBSTRATE	49
3.4	UNTERSUCHUNG DER MIKROSTRUKTUR DER BESCHICHTUNGEN	52
3.4.1	RAMAN-MIKROSKOPIE	52
3.4.2	RASTERELEKTRONENMIKROSKOPIE (REM)	55
3.5	RÖNTGENBEUGUNGSANALYSE (XRD)	56
3.6	BESTIMMUNG DER SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHE (BET).....	57
4.	ERGEBNISSE – EIGENSCHAFTEN BEHANDELTEN SUBSTRATE.....	60
4.1	RAUHEIT DER SUBSTRATOBERFLÄCHEN.....	60
4.2	OBERFLÄCHENPHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER SUBSTRATE	64
4.2.1	ALUMINIUMOXID.....	64
4.2.2	EISENCHROMALUMINIUMLEGIERUNG UND KUPFER.....	68
5.	EIGENSCHAFTEN DES BESCHICHTUNGSSCHLICKERS UND DER SCHICHTEN	73
5.1	RHEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DES PRÄKERAMISCHEN BESCHICHTUNGSSYSTEMS	73
5.1.1	FÜLLSTOFFFREIE SYSTEME	73
5.1.2	FÜLLSTOFFHALTIGE SYSTEME	76
5.1.3	OBERFLÄCHENPHYSIKALISCHE EIGENSCHAFTEN DER BESCHICHTUNG.....	79
5.2	EIGENSCHAFTEN DER BESCHICHTUNG	85
5.2.1	MORPHOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN.....	85
5.3	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHE.....	106
5.4	RAMAN-SPEKTROSKOPIE	108
5.5	PHASENANALYSE	111
6.	ZUSAMMENFASSENDE DISKUSSION DER ERGEBNISSE.....	113
6.1	FÜLLSTOFFFREIE POLYMERE BESCHICHTUNGSSYSTEME.....	113
6.2	FÜLLSTOFFHALTIGE POLYMERE BESCHICHTUNGSSYSTEME	113
6.3	POTENTIELLE TECHNISCHE ANWENDUNGEN.....	118
7.	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	120
8.	LITERATURVERZEICHNIS	122
9.	ABBILDUNGSVERZEICHNIS.....	133
10.	TABELLENVERZEICHNIS.....	139
ANHANG	141	
LEBENS LAUF.....	150	
PUPLIKATIONEN	151	

Lateinische Abkürzungen:

A	Grenzfläche
AFCOP	Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis
A_g	Geometrische Fläche
a_s	Spezifische Oberfläche
A_w	Wahre Oberfläche
B	Formparameter
BET	Brunauer - Emmet - Teller
C	BET - Kennwert
CVD	Chemical Vapour Deposition
d_{50}	Mittlere Partiekgröße/-durchmesser
E_0	Energie vor dem Zusammenstoß
E_1	Energie nach dem Zusammenstoß
F	Kraft
F_a	Äußere Kraft
FeCrAl	Eisenchromaluminiumlegierung
F_i	Innere Kraft pro Flächeneinheit
g	Erdbeschleunigung, Gravitationskraft
G	Freie Enthalpie
G_0	Oberflächen- bzw. Grenzflächenenthalpie
h	Schichtdicke
h_{v0}	Energie des Photons vor dem Zusammenstoß
h_{v1}	Energie des Photons nach dem Zusammenstoß
I	Elektrische Spannung
MeOH	Methanol
MTES	Methyltriethoxysilan
n	Anzahl der adsorbierten Teilchen
n_a	Spezifische Adsorbierte Gasmenge
n_m	Spezifische Monoschichtkapazität des Adsorbats
N_0	Schwingungsgrundzustand
N_1	Erster angeregter Schwingungsgrundzustand
OP - S	Oxidische Poliersuspension
PDC	Polymer Derived Ceramics
p	Gleichgewichtsdruck
p_0	Sättigungsdampfdruck des Adsorptives

" p	Laplace - Druck
" p _{Hyd}	Hydrostatische Druck
p _{kin}	Kinetisch Druck
p _{koh}	Kohäsiver Druck
N / V	Teilchenanzahldichte
PMS	Polymethylsiloxan (MK)
PMPS	Polymethylphenylsiloxan (H62C)
PVD	Physical Vapour Deposition
R ¹ , R ²	Organische Substituenten
R ₁ , R ₂	Senkrecht aufeinander stehende Hauptkrümmungsradien
R _a	arithmetischer Mittenrauhwert der Profilordinaten
S _a	Arithmetischer Mittenrauhwert der Oberfläche
Smr ₂	Kernbereich ohne Täler
T	Temperatur
U	Elektrische Spannung
v, v ₀ , U ₀	Ziehgeschwindigkeit
W	Arbeit
W _{ad}	Adhäsionsarbeit
W _{ad} ^d , W _{ad} ^p	Disperse bzw. polare Anteil der Adhäsionsarbeit
WB	Wärmebehandlung
X	Funktionelle Gruppen
XRD	X-Ray Diffraction

Griechische Symbole:

σ	Ober- bzw. Grenzflächenspannung
σ_l, σ_{lv}	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_l^d, σ_l^p	Disperse bzw. polare Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_s, σ_{sv}	Oberflächenenergie des Festkörpers
σ_s^d, σ_s^p	Disperse bzw. polare Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers
σ_{sl}	Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper
η	Viskosität
θ	Kontaktwinkel
θ_{ac}	Actual Contact Angle
θ_{ap}	Apparent Contact Angle
θ_{CB}	Kontaktwinkel nach Cassie und Baxter
θ_r	Kontaktwinkel nach Wenzel
$\Delta \rho$	Dichte, Dichtedifferenz
$\tilde{\sigma}_H$	Haftung
$\tilde{\sigma}_V$	Verbundfestigkeit

1. Einleitung und Zielstellung

Wissenschaftlich-technische Weiterentwicklung ist unmittelbar mit der Verfügbarkeit, Herstellung und Verarbeitbarkeit hoch entwickelter Werkstoffe verbunden. Dies gilt für alle Werkstoffklassen. Die keramischen Werkstoffe stehen hierbei für eine hohe thermische Belastbarkeit, hohe E-Module, häufig eine gute Beständigkeit in aggressiven Medien und hohe Härten[1]. Im industriellen Maßstab hergestellte und großtechnisch eingesetzte technische Keramiken werden überwiegend unter solchen Anforderungen wie hohe Temperatur und hoher Druck kostenintensiv hergestellt und anschließend aufwendig endbearbeitet[2]. Möglichkeiten zur Reduzierung von Druck und Temperatur und somit von Prozesskosten bietet die Verwendung von keramischen Vorstufen, die durch Wärmebehandlung in Keramiken umgewandelt werden. Darüber hinaus können mittels dieser Vorstufen die Zusammensetzungen und Mikrostrukturen von Verbundkeramiken in sehr weiten Grenzen eingestellt oder Mikro- und Makrostrukturen erhalten werden, die bislang über klassische Verfahren der Keramikherstellung nicht zugänglich waren. Hierzu wurden in den vergangenen 40 Jahren zahlreiche Untersuchungen hauptsächlich an siliziumorganischen Vorstufen wie Polycarbosilanen, Polysilazanen oder Polysiloxanen durchgeführt[3,4]. Dabei wurde vielfach gezeigt, dass mit Hilfe unterschiedlicher Prekursor-Prozessrouten die Herstellung von Pulvern, Fasern, Verbundwerkstoffen, Beschichtungen und sogar von MEMS und NEMS möglich ist[1,5–7].

Die Herstellung von prekursor-abgeleiteten keramischen Schichten für unterschiedliche Anwendungszwecke ist in einer Vielzahl von Arbeiten dokumentiert. Jüngste Entwicklungen zeigen, dass sich mit Hilfe siliziumorganischer Vorstufen polymere, netzartige Strukturen schaffen lassen, die sich bei Wärmebehandlung unter definierten Bedingungen unter Erhaltung dieser Strukturen in Keramiken umwandeln. Die Schichtdarstellung erfolgt durch Tauchbeschichtung von planaren Substraten mittels eines flüssigen bzw. dispersen Beschichtungssystems, das zwei unterschiedliche, miteinander nicht mischbare präkeramische Polymere sowie Löse- und Prozesshilfsmittel und wahlweise partikuläre Füllstoffe enthält. Die Bildung der resultierenden Netzstrukturen wurde auf Mechanismen der Entnetzung und der Entmischung zurückgeführt[8].

Ziel dieser Arbeit ist es, einen Beitrag zur Aufklärung der Mechanismen der Netzstrukturbildung zu leisten. Dabei sollen a) grundlegende physikalische Eigenschaften der Einzelkomponenten und kolligative Eigenschaften des Beschichtungssystems und b) die

Zusammensetzung und Oberflächenbeschaffenheit der zu beschichtenden Substrate untersucht und schließlich c) die Zusammenhänge dieser Eigenschaften mit den resultierenden Netzstrukturen hergestellt werden. Die Erfassung der physikalischen Eigenschaften der Beschichtungssysteme erfolgt mit experimentellen Methoden der Rheologie und der Oberflächenenergie, die Eigenschaften der Substratwerkstoffe werden mittels Rauigkeitsuntersuchungen erfasst und die Charakterisierung der resultierenden Netzstrukturen erfolgt mittels mikroskopischer Verfahren.

2. Theoretische Grundlagen und Stand der Forschung

Die Verwendung siliziumhaltiger Materialien ist schon in der frühen Menschheitsgeschichte zu finden. So wurden beispielsweise Sande und Mörtel als Baustoffe verwendet, Keramiken und Gläser wurden für Gebrauchsgüter und als Schmuckstücke hergestellt und in der jungen Geschichte wurden Zemente für die Herstellung von Beton entwickelt[9,10].

Die erste Synthese organischer Si-Verbindungen gelang den Chemikern *Friedel* und *Crafts* bereits 1863 mit der Entdeckung des Tetraethylsilans[11]. Zu Beginn des 20. Jahrhunderts wurde von *Kipping* der Begriff der „Silicone“ definiert[12] und nach der Entwicklung des Müller-Rochow-Verfahrens[13] war der Grundstein zur großtechnischen Herstellung von Organochlorsilanen gelegt, die die Edukte zur Synthese von Organosiliziumverbindungen und siliziumorganischen Polymeren darstellen. In der heutigen Zeit finden Siliconharze, Siliconöle und Siliconelastomere Anwendung in den unterschiedlichsten Bereichen. So werden sie beispielsweise als Schmier- und Klebstoffe, als Dichtmassen oder als Imprägniermittel verwendet, finden aber auch in der Kosmetikindustrie oder in der Medizintechnik (z. B. als Herzklappen, Implantate und künstliche Haut) einen breiten Anwendungsbereich[10].

2.1 Präkeramische Polymere

Solche siliziumorganischen Polymere, die sich zur Herstellung von Keramiken über die Precursor-Route eignen und auch deshalb als präkeramische Polymere bezeichnet werden, sind die Ausgangsstoffe zur Herstellung von siliziumbasierten Keramiken. Diese Art von Keramiken wird als polymerabgeleitete Keramik (PDCs) bezeichnet. Die Bildung der Keramik erfolgt durch thermische Umwandlung der präkeramischen Polymere.

Die Natur der Precursoren hat dabei einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der Keramiken. Diese Prozessroute erwies sich als vielversprechend zur Herstellung keramischer Bauteile wie Fasern und Folien, Schichten, Schäume, Verbundwerkstoffe oder als Formkörper mit komplexer Geometrie[3,14]. Die Vorteile liegen in der Nutzung ihrer rheologischen Eigenschaften oder ihres Lösungsverhaltens für die Formgebung, in der latenten Reaktivität durch funktionelle Gruppen zur Gewinnung duroplastischer Materialien und in geringen Anteilen an Verdampfung durch Aufspaltung von Käfig- oder Ringstrukturen während der thermischen Behandlung[5]. Darüber hinaus stellt die thermische Umwandlung in kontrollierter Atmosphäre und unter definierten Bedingungen (z. B. inert: Argon, Helium; reaktiv: Sauerstoff, Stickstoff) einen vergleichsweise preiswerten Prozess dar. Die Wahl der Polymere beeinflusst die Mikrostruktur und indirekt die Form über die Schwindung des Bauteils. Die allgemeine Strukturformel ist in Abbildung 2.1 dargestellt.

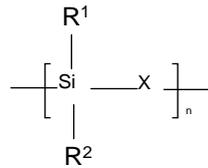


Abbildung 2.1: Allgemeine Strukturformel von siliziumhaltigen Polymeren

Die Vorstufen werden durch Variation der organischen Substituenten (R^1 , R^2) oder das Heteroatom (X) entsprechend klassifiziert (Abbildung 2.2). Die wichtigsten siliziumhaltigen Polymere sind Polysiloxane, Polysilane, Polycarbosilane, Polyborosilane und Polysilazane. Diese polymeren Vorstufen ermöglichen die Herstellung von verschiedenen Boriden, Carbiden, Nitriden, Oxiden und Siliziden.

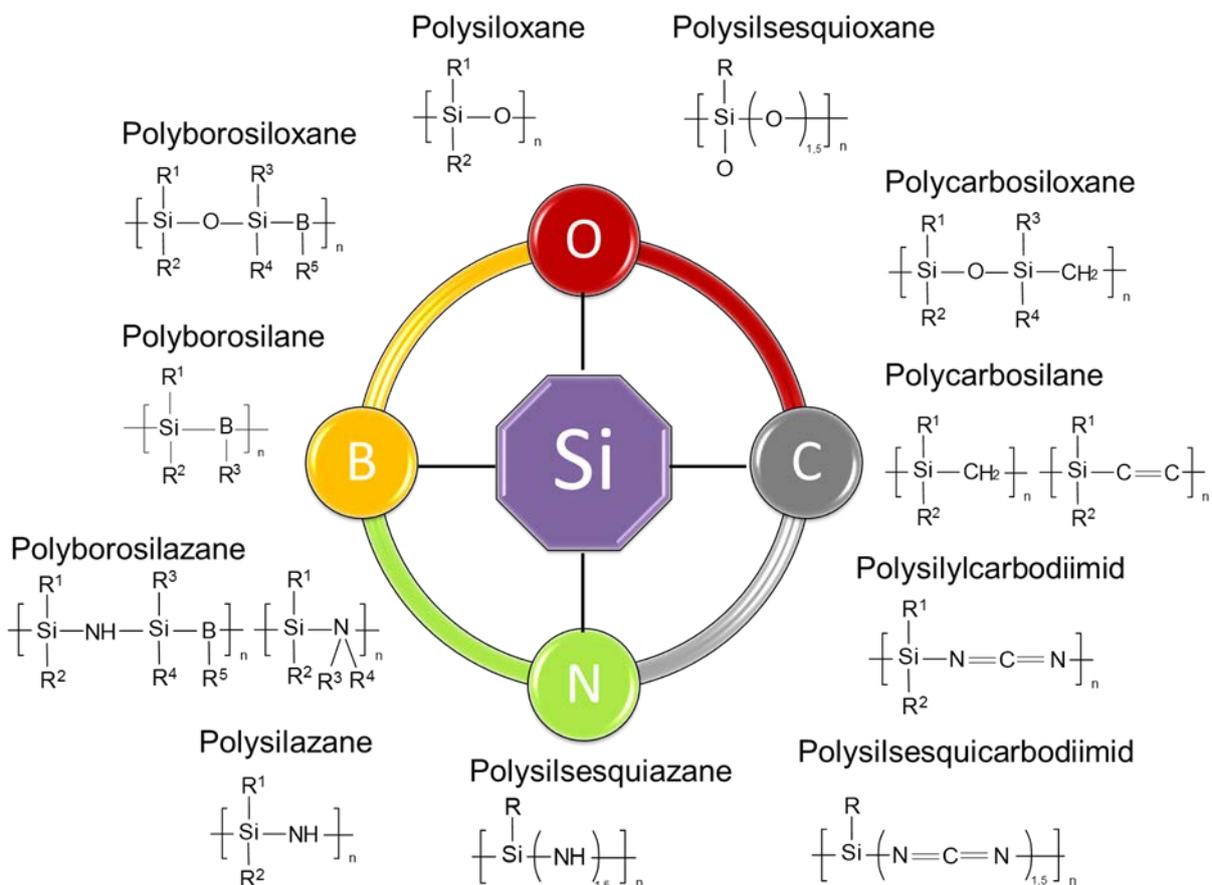


Abbildung 2.2: Einteilung der siliziumorganischen Polymere anhand ihrer funktionellen Gruppen (aus[5] entnommen und angepasst)

In [3-5] ist eine Übersicht der verschiedenen polymeren Vorstufen dargestellt. Werden zum Beispiel die organischen Gruppen R^1 und R^2 (z. B. OH-Gruppe oder OEt-Gruppe) ausgetauscht, ist eine Einflussnahme auf das Verhältnis von Silizium zum Kohlenstoff in der Keramik möglich. Gleichzeitig können die thermische Stabilität, die Löslichkeit, die rheologischen, elektrischen und optischen Eigenschaften sowie die keramische Ausbeute beeinflusst werden[3]. Der Grad der Vernetzung ist ausschlaggebend für die Struktur- ausbildung während der thermischen Umwandlung. Durch die Vermeidung von Depolymerisations- und Verdampfungsprozessen von niedermolekularen Spezies kann der Masseverlust während der Pyrolyse beeinflusst werden[5].

Füllstoffe

Neben den zuvor genannten Vorteilen weisen präkeramische Polymere für die Keramikherstellung auch Nachteile auf. Während der thermischen Umwandlung treten Schwindung sowie Poren- und Rissbildung auf[15]. Insbesondere die Herstellung kompakter Bauteile wird durch Volumenschwindungen von bis zu 50 % beeinträchtigt[16]. Während die Polymere eine Dichte von etwa 1 g cm^{-3} aufweisen, beträgt die Dichte der gesinterten Keramik etwa 2 g cm^{-3} bis 3 g cm^{-3} . Durch Zugabe inerte oder reaktiver Füllstoffe zum Polymersystem können Volumenveränderungen, die während der Pyrolyse auftreten, deutlich reduziert oder vollständig vermieden werden. In Abbildung 2.3: Wichtige Eigenschaften von Formteilen und Beschichtungen aus präkeramischen Polymeren durch Zugabe spezieller Füllstoffe (eigene Darstellung nach[4] ist eine Übersicht dargestellt, wie sich die Füllstoffe auf die Eigenschaften der Keramik auswirken.



Abbildung 2.3: Wichtige Eigenschaften von Formteilen und Beschichtungen aus präkeramischen Polymeren durch Zugabe spezieller Füllstoffe (eigene Darstellung nach[4])

Die Verwendung inerter (passiver) Füllstoffe, die als Platzhalter fungieren und nicht mit dem präkeramischen Polymer, mit seinen keramischen Reaktionsprodukten oder der Gasatmosphäre reagieren, trägt zu einer Verringerung der Volumenschwindung bei. Typische inerte Füllstoffe sind Al_2O_3 , SiC , SiO_2 , Si_3N_4 , B_4C , BN , Y_2O_3 und Zr_2O_3 . Die Partikelgrößen liegen im Bereich einiger Mikrometer bis hinein in den Nanometerbereich. Im Unterschied dazu können aktive Füllstoffe mit Spaltprodukten der Polymere oder mit reaktiver Pyrolyseatmosphäre (z.B. N_2 , CH_4 , NH_3) reagieren[3,16,17]. Während der Wärmebehandlung entstehen geschlossene und offene Poren, durch die die Spaltprodukte das Bauteil oder die Beschichtung verlassen. Gleichzeitig kann die Füllstoffoberfläche mit der Pyrolyseatmosphäre reagieren. Infolge der Reaktion zwischen Füllstoffteilchen, Polymer und Atmosphäre bilden sich neue Phasen, die zu einer Volumenzunahme führen können. Dieser Effekt wird als „Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis“ (AFCOP) bezeichnet[16,18].

Als aktive Füllstoffe kommen Übergangsmetalle (Ti, Cr, Mo, Nb, V, Zr), Metalle (Al), Halbmetalle (B, Si), Silizide (CrSi_2 , MoSi_2 , TiSi_2) oder Boride (TiB_2) zum Einsatz[19]. Wird in einem Polysiloxansystem ein metallischer Füllstoff verwendet, so reagiert dieser während der Pyrolyse mit den abgespaltenen Kohlenwasserstoffen oder mit der Pyrolyseatmosphäre. Es bildet sich eine Carbid-, Nitrid- oder Oxidkeramik. Es ist möglich, die Schwindung fast vollständig zu vermeiden, wenn passive oder aktive Füllstoffe eingesetzt werden; dabei ist die benötigte Volumenfraktion an aktiven Füllstoffen häufig geringer als bei der Verwendung von passiven Füllstoffen[17].

Wang et al.[20] zeigten, dass in Kombination von aktivem Füllstoff (ZrSi_2) und Polyhydromethylsiloxan (PHMS) eine dichte rissfreie Schutzschicht auf einer Nickel-Bases-Superlegierung (Inconel 617) hergestellt werden konnte. Die Schicht wurde mit Hilfe des Tauchbeschichtungsprozesses appliziert und bietet eine Oxidationsbeständigkeit von bis zu 200 Stunden bei 800 °C[20]. Ein neuer hochwarmfester Keramikklebstoff wurde mit dem inerten Füllstoff B_4C und dem modifizierten präkeramischen Polymer (V-PMS) zum Verbinden von SiC-Keramiken entwickelt. Die Vorteile dieses Klebstoffes liegen unter anderem bei einer geringen Aushärtetemperatur und einer großen Haftfestigkeit unter Sauerstoffatmosphäre sowie einer Scherfestigkeit von 50,8 MPa bei einer Temperatur von 1200 °C[21]. Der Einsatz von inerten oder aktiven Füllstoffen beeinflusst nicht nur die Schwindung und Riss- bzw. Porenbildung während der Pyrolyse, sondern bietet einen wesentlichen Beitrag zur Ausbildung der Mikrostruktur, der chemischen, physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Bauteils.

Werden Polymethoxymethylsiloxane (z. B. MSE-100 oder DMS-S12, Wacker Chemie AG) mit Wasser und einem Zinkkatalysator versetzt, so erfolgt die Vernetzung bereits bei Raumtemperatur. Die keramische Ausbeute betrug 54 Gew.-% bei einer Pyrolysetemperatur von 1000 °C in inerter Gasatmosphäre [22]. *Torrey et. al* haben sechs kommerziell erhältliche Polysilsesquioxane untersucht und zur Bestimmung der optimalen Prozessparameter zur Herstellung von Kompositkeramiken durch Tauchbeschichtung mit verschiedenen aktiven und inerten Füllstoffen versetzt. Die poly(hydrido-methylsiloxan) Derivat (PHMS-OH) zeigten eine hohe keramische Ausbeute in Luft (~ 85%) und eine vollständige Umwandlung bei einer thermischen Behandlung bei 700°C. Die Füllstoffe Cr, Fe, Ti und TiSi_2 zeigten eine vollständige Umwandlung zu Oxiden bei einer Heizrate von 1 °C / min mit einer einstündigen Haltedauer bei 800°C[23].

2.2 Herstellung siliziumhaltiger präkeramischer Polymere (Polysiloxane/Polysilsesquioxane)

Die Ausgangsstoffe zur Erzeugung von siliziumorganischen Polymeren sind monomere oder oligomere Edukte, die reaktive Seitenketten wie Si-Cl, Si-H, Si-C=C und Si-C≡C besitzen und überwiegend durch Substitution, Addition oder Eliminierung polymerisieren. Die chlorhaltigen Organosilane sind die wichtigsten Edukte zur Herstellung von präkeramischen Polymeren. Chlorsilane mit der Strukturformel R_xSiCl_{4-x} ($x=0-3$) sind die meistverwendeten Silane: sie sind kostengünstig, in industriellem Maßstab erhältlich und ihre chemischen Eigenschaften und ihre Reaktionsmechanismen sind bekannt[24]. In Abbildung 2.4 ist eine Übersicht der am häufigsten eingesetzten Synthesen zur Herstellung gebräuchlicher präkeramischer Polymere aus Chlorsilanen dargestellt.

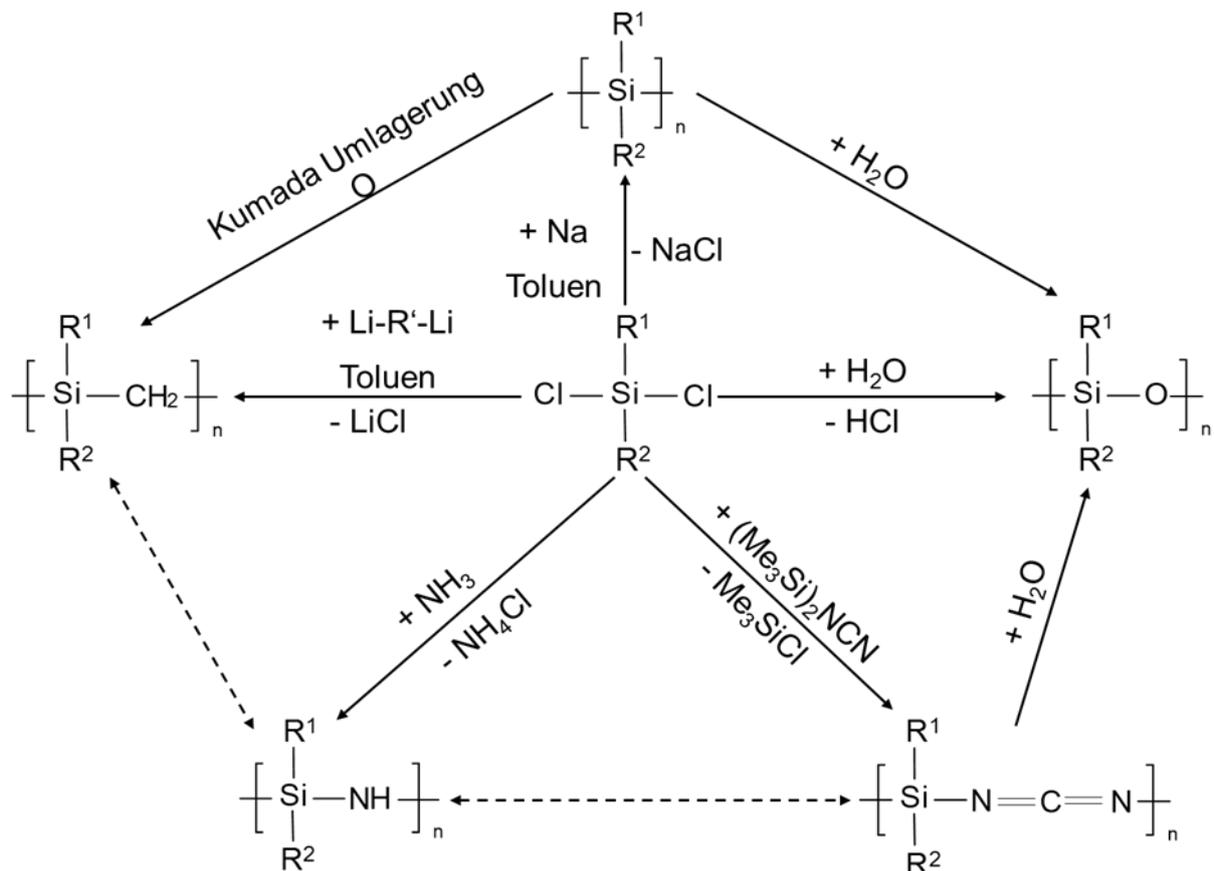


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung industriell durchgeführter Synthesen der am häufigsten hergestellten präkeramischen Polymere aus Chlorsilanen[5]

Die Polysiloxane besitzen in der Gruppe der präkeramischen Polymere eine Sonderstellung. Sie sind in großtechnischem Maßstab kostengünstig herstellbar, können an Luft verwendet werden und liefern eine hohe keramische Ausbeute. Polysiloxane werden aus Silan-Monomeren, die mono-[M], di-[D], tri-[T] oder tetra-[Q]-funktional vorliegen (vergleiche Abbildung 2.5)[25], hergestellt.

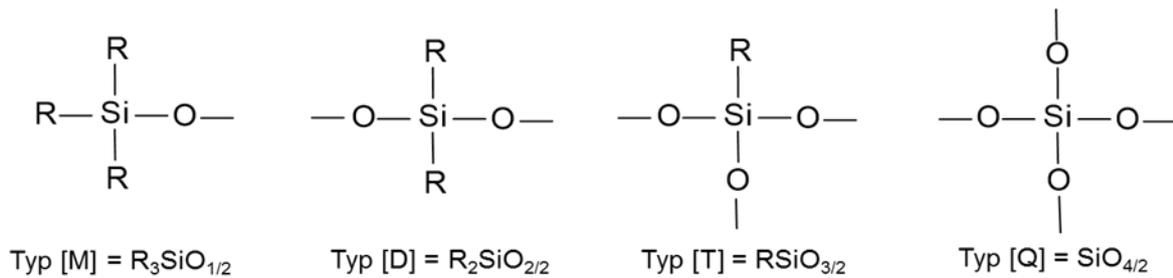
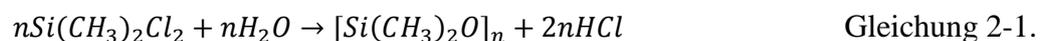


Abbildung 2.5: Siliziumorganische Grundbaueinheiten zur Herstellung von Polysiloxanen [23]

Die Polymerisation erfolgt typisch über die Hydrolyse, Kondensation, Hydrosilylierung und radikalische Vernetzung. Die entstehenden langkettigen bzw. räumlich vernetzten Oligomere oder Makromoleküle weisen spezifische Eigenschaften wie Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln oder einstellbare Viskosität auf. Je höher der Polymerisationsgrad ist, desto höher ist die Viskosität, desto weiter sinkt die Löslichkeit und desto höher kann die keramische Ausbeute nach thermischer Behandlung sein. Die einfachste Methode zur Herstellung von Polysiloxanen ist die Reaktion von Dichlordimethylsilan mit Wasser und ist in der nachstehenden Gleichung (Gleichung 2-1) dargestellt und führt zu linearen Polysiloxanen, auch als Silikonöl bekannt:



Vernetzte Siliconharze und Polysiloxane können mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses hergestellt werden, bei dem eine Kondensationsreaktion von Siliziumalkoxiden stattfindet[26,27]. Zur Herstellung von linearen und cyclischen Oligomeren, wird die Hydrolyse von Dichlororganosilanen durchgeführt[28]. Die am häufigsten verwendeten Silicone werden aus methyl- und phenyl-substituierten Dichlorsilanen synthetisiert[29]. Silicone mit der Summenformel [RSiO_{1,5}] werden als Polysilsesquioxane bezeichnet. Der Rest „R“ steht für Wasserstoff, Alkyl-, Alkylen-, Aryl- oder Arylen-Gruppen. Nichtlineare Polysiloxane („Silicone“) besitzen

zum Großteil Sesquioxan-Gruppen, während die nichtfunktionellen Polysilsesquioxane aus Phenyl- und Methylsilsesquioxenen und deren Copolymeren bestehen. Die organofunktionellen Silsesquioxane besitzen Vinyl-, Allyl-, Methacryl-, Amino- oder Epoxi-Gruppen[30]. Der unterschiedliche Aufbau der Polysilsesquioxane ist beispielhaft in Abbildung 2.6 dargestellt.

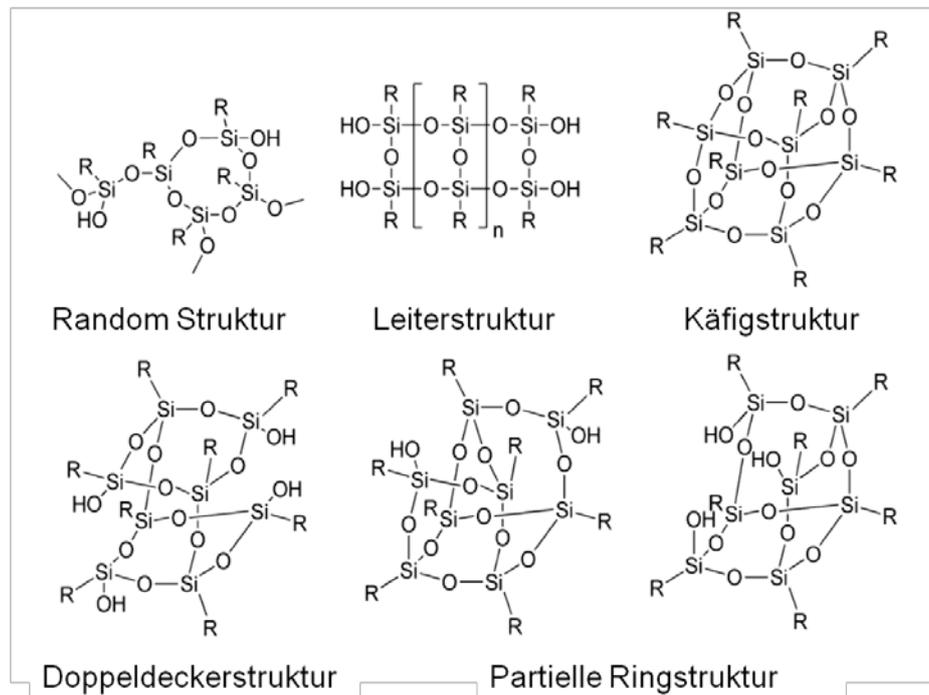


Abbildung 2.6: Strukturformeln möglicher Polysilsesquioxane[4]

2.3 Keramikherstellung aus präkeramischen Polymeren

2.3.1 Formgebung

Eine Vielzahl technischer keramischer Bauteile besteht aus Siliziumcarbid oder Siliziumnitrid. Die Herstellung von Formkörpern erfolgt überwiegend durch isostatisches Pressen, durch Direkt- oder Reaktionssintern und somit unter hohem technischem Aufwand und kostenintensiven Verfahren mit anschließender aufwendiger Nacharbeit[31]. Die Verwendung von präkeramischen Polymeren eröffnet dagegen völlig neue Wege zur Herstellung von keramischen Werkstoffen[2], bietet gleichzeitig Möglichkeiten zur Einflussnahme auf die Eigenschaften des Endproduktes und ermöglicht zusätzlich den ökonomischen Vorteil von Kosten- und Energieeinsparungen[32]. Bereits Ende der 50er Jahre des letzten Jahrhunderts gelang es, nichtoxidische SiC-Werkstoffe[33] aus Polycarbosilanen herzustellen[34]. Die erste technische Entwicklung war die SiC-Faser „NicalonTM“ in den 70er Jahren[35], welche auf die Arbeiten von *Yajima et al.*[36] zurückzuführen ist.

Zur Herstellung wurde ein Polycarbosilan verwendet, das mit Hilfe der Kondensation von Dichlordimethylsilan und anschließender Kumada-Umlagerung hergestellt wurde (siehe Abbildung 2.7)[37].

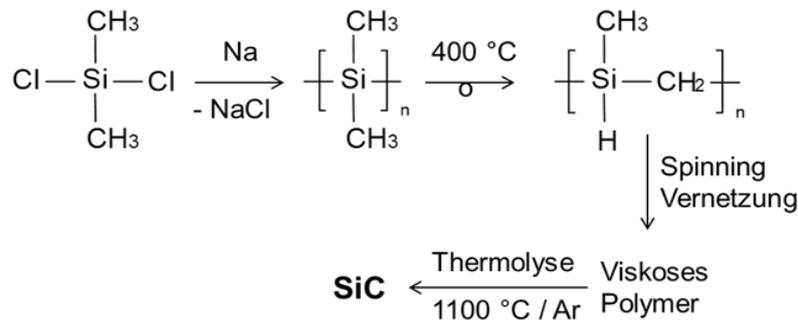


Abbildung 2.7: Synthetischer Weg zur Herstellung einer SiC-Keramik nach Yajima[3]

Die Herstellung von keramischen Bauteilen auf Basis präkeramischer Bauteile ist abhängig von der späteren Anwendung und den gestellten Anforderungen. Der erste Schritt ist die Homogenisierung des flüssigen oder pulverförmigen präkeramischen Polymers mit dem Füllstoff, dem Lösemittel und/oder dem Katalysator. Der nächste Schritt ist die Formgebung. Besonderheit bei den präkeramischen Polymeren ist die Anwendbarkeit einer Vielzahl von Verfahren aus der Polymerverarbeitungstechnik. In zahlreichen Arbeiten ist so demonstriert worden, dass sich Prozessrouten wie Warm- und Kaltpressen, Spritzgießen, Direktschäumen, Tauch- und Schleuderbeschichtung, Sprühen, Foliengießen, Extrudieren, Lasersintern, die Röntgenlithographie und spezielle Verfahren des Biotemplatings anwenden lassen[38]. Das für diese Arbeit wichtigste Verfahren ist das Tauchbeschichtungsverfahren, auf das in 0 ausführlich eingegangen wird.

Als nächster Schritt folgt die Wärmebehandlung, die in mehreren Schritten unterteilt sein kann.

2.3.2 Pyrolyse und Strukturbildung

Die Grundkörper auf Basis präkeramischer Polymere besitzen einen hohen Anteil an organischen Gruppen und vernetzen im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 300 °C, wobei auch ein Teil der Organik eliminiert wird. Der Grad der Vernetzung ist wichtig für eine hohe keramische Ausbeute[39]. Die organischen Bestandteile wandeln sich an Luft zu CO₂ und H₂O, während das im Polymer gebundene Silizium zu SiO₂ oxidiert. In Inert-

atmosphäre hingegen bilden sich Kompositkeramiken, deren Zusammensetzung eine Funktion des Ausgangsproduktes darstellt (vergleiche Abbildung 2.8). Wird ein Teil der organischen Bestandteile dem Festkörper entzogen, wandelt sich der größere Anteil in carbidische Phasen oder in freien Kohlenstoff um. Die Reaktionswege dieser komplex verlaufenden Prozesse sind vom eingesetzten Polymer abhängig und setzen bei Temperaturen oberhalb 400 °C ein. Die Keramik-Zusammensetzung als Funktion der Polymerzusammensetzung ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt[39].

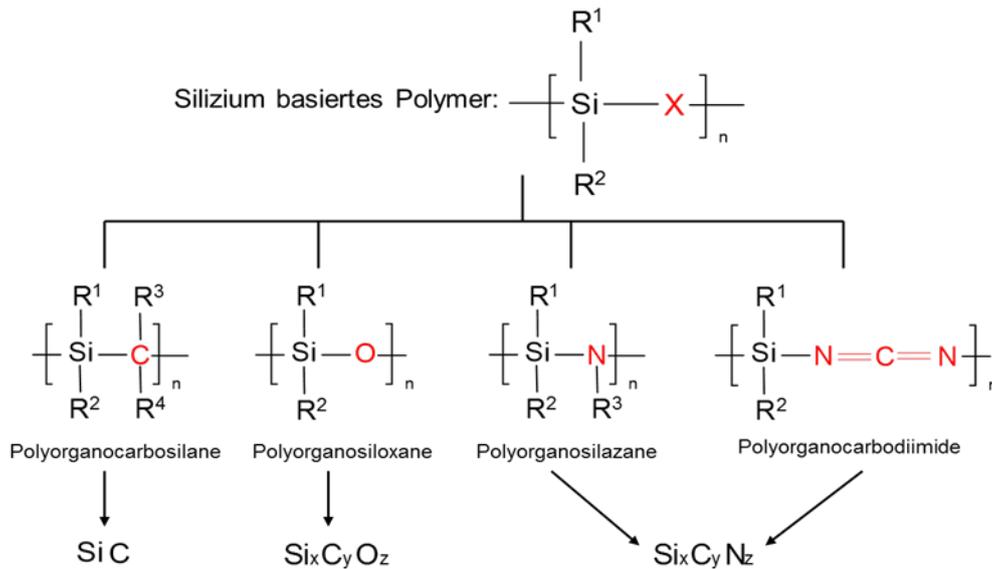
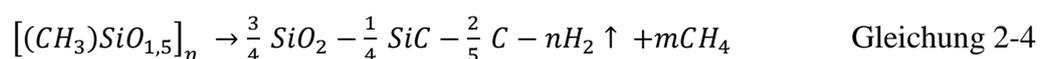
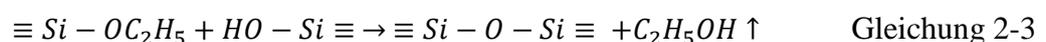
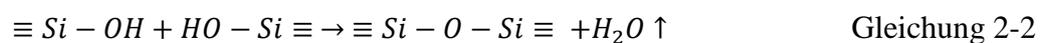


Abbildung 2.8: Allgemeine Strukturformel siliziumhaltige Polymere und der nach Pyrolyse erhaltenen Reaktionsprodukte nach[5]

Im Falle der Polysiloxane/-silsesquioxane erfolgt die Vernetzung ab Raumtemperatur und es bilden sich beispielsweise aus einer viskosen Polymerschmelze oder Polymerlösung Duromere. Dies erfolgt durch Kondensations- (Gleichung 2-2) und Additionsreaktionen (Gleichung 2-3), wobei Wasser und kurzkettige Kohlenwasserstoffe (z.B. Ethanol) abgespalten werden[22]. Steigt die Temperatur weiter, so erfolgt der Umbau der präkeramischen Polymere (ab etwa 400 °C) in eine amorphe/glasartige Struktur (Gleichung 2-4). Ab etwa 1100 °C finden Kristallisationsprozesse statt und es entsteht ein kristalliner Festkörper aus SiC und SiO₂ und freiem Kohlenstoff[2].



Wird ein Polysilsesquioxan verwendet, wandelt sich dieses oberhalb von 800 °C zu einem amorphen Siliziumoxycarbid (SiOC) um. Die keramische Ausbeute variiert zwischen 40 % und 90 % [30]. Findet die Pyrolyse bei Temperaturen über 1000 °C statt, entsteht freier Kohlenstoff, der nicht tetraedrisch in das SiO_xC_y -Netzwerk eingebunden ist. Dieser graphitisch vorliegende Kohlenstoff verleiht dem Pyrolysat seine schwarze Farbe, was zur Bezeichnung „schwarzes Glas“ führte. Freier Kohlenstoff kann bis zu 35 Ma% ($T \sim 1200$ °C) des Stoffsystems ausmachen [30]. Der freie Kohlenstoff kann zur Reaktion mit Carbidbildnern herangezogen werden, was in zahlreichen Arbeiten demonstriert wurde. So entstehen mit Nb als Füller zahlreiche NbC-Phasen [40], mit Si als Füllstoff bildet sich SiC [41], mit Ta als Füller können bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen TaC-Keramiken [42] hergestellt werden. Oberhalb 1200 °C erfolgen in füllstofffreien Systemen Kristallisations- und Umwandlungsprozesse, die zur Phasentrennung und Bildung von β -SiC und SiO_2 führen. Ab 1400 °C entstehen zusätzlich SiC_4 oder SiO_4 durch Bindungsumordnungen [43,44].

Damit können traditionelle Hochtemperatur-Sinterprozesse zur Herstellung von Keramiken bei Temperaturen von >1000 °C bis 2500 °C durch die Verwendung von präkeramischen Polymeren substituiert beziehungsweise ergänzt und Werkstoffe mit anderen Eigenschaften kostengünstiger produziert werden. Weiterhin können die Herstellungsrouten wie Pulver-, Schmelz-, CVD- und Sol-Gel-Prozesse ökonomischer gestaltet werden. Die Anwendungsbereiche erstrecken sich von Feuerfest-Materialien bis hin zu Elektro-, Medizin- und Sensorprodukten [5]. Eine große Rolle spielt die Herstellung von PDCs bei Beschichtungen, auf die in den folgenden Abschnitten detailliert eingegangen wird.

2.4 Beschichtungsverfahren

Für die Formgebung und die weitere Verarbeitung der präkeramischen Polymere ist es möglich, Techniken aus der Kunststoffverarbeitung beispielsweise das Pressen, Gießen, Spritzen, Imprägnieren, Foliengießen, Faserziehen und Beschichten anzuwenden. Eine detaillierte Übersicht ist in [4,5] zu finden.

Das Applizieren einer festen Schicht aus formlosen Stoffen auf ein Werkstück wird nach DIN 8580 als Beschichtung bezeichnet [45]. Das Aufbringen von Schichten auf Konsumgütern und Werkzeugen hat in der Geschichte der Menschheit eine lange Tradition. Bereits vor Christus wurden Gegenstände lackiert [9]. In der Epoche der Antike wurden Tonwaren, Steingut und metallische Werkzeuge lackiert [9]. In Deutschland wurde bereits im 18. Jahrhundert emailliertes gusseisernes Kochgeschirr hergestellt [46]. Nach heutigem Stand der Technik können auf Substraten metallische, nichtmetallisch-organische und nichtmetallisch-

anorganische Überzüge hergestellt werden[47], was eine große Materialbreite umfasst. Die Unterteilung der verschiedenen Beschichtungsarten wird in der Regel nach dem Aggregatzustand des Beschichtungsmediums klassifiziert und danach der Beschichtungsprozess gewählt. In Tabelle 2-1 ist eine Übersicht des jeweiligen Aggregatzustandes des Beschichtungssystems mit der zugehörigen Beschichtungstechnik aufgeführt. Beschichtungen haben nicht nur einen dekorativen Zweck, sondern verändern physikalische, chemische und tribologische Eigenschaften von Oberflächen. So kann eine Hartstoffbeschichtung aus SiC, Si₃N₄, Ti usw. zur Verringerung des Verschleißes und des Abriebes von beweglichen Bauteilen zu einer höheren Lebensdauer beitragen [48-50]. In Gasturbinen und Flugzeugtriebwerken finden Wärmedämmschichten aus TiB₂, WC, LaTi₂Al₉O₁₉ oder Yttrium stabilisiertem Zirkondioxid (YSZ) ihre Anwendung[51-54]. Für optoelektronische Anwendungen werden beispielsweise Beschichtungen aus Polysiloxanen und Polycarbosilanen hergestellt[55].

Tabelle 2-1: Aggregatzustand von Beschichtungssystemen und dazugehörige Beschichtungstechnik sowie relative Schichtstärken und Prozesskosten[56]

Aggregatzustand des Beschichtungsmediums	Beschichtungsart	Schichtstärken	Prozesskosten
gas- und dampfförmig	PVD, CVD	sehr dünn	sehr hoch
flüssig, fluiddispers ¹	Anstreichen, Spritzlackieren, Tauchbeschichtung, Auftragssintern, Rakeln, Schleuderbeschichtung	mittel bis dick	niedrig
pulverförmig	Elektrostatisches Pulverspritzen, Wirbelstromsintern, Flammspritzen	mittel bis dick	mittel
ionisiert	Galvanisieren, Elektrophorese	dünn	hoch

¹ Fluidispers sind Beschichtungssysteme, die in einer flüssigen Phase dispergierte Partikel enthalten.

2.4.1 Tauchbeschichtung

Ein großtechnisch angewandtes Beschichtungsverfahren ist die Tauchbeschichtung (engl. *dip-coating*). Dabei wird ein Werkstück in das Beschichtungssystem getaucht und mit einer definierten Ziehgeschwindigkeit herausgezogen (siehe Abbildung 2.9). Ein Vorteil der Tauchbeschichtung ist die Herstellung von sehr dünnen bis hin zu dicken homogenen Schichten, auch durch Mehrfachbeschichtung, im Bereich von 20 nm bis 100 μm [57]. Weiterhin sind Beschichtungen von komplexen geometrischen Bauteilen wie z. B. Hohlkörpern, Röhren und Fasern sowie großen Substraten mit reproduzierbaren Schichtdicken möglich. Die gewünschten Schichten können durch die Viskosität der Beschichtungssysteme und der Ziehgeschwindigkeiten aus dem Beschichtungssystem vielfältig gestaltet werden. Der theoretische Zusammenhang zwischen den chemischen und physikalischen Eigenschaften wie der Viskosität, der Oberflächenspannung und der Dichte des Beschichtungssystems und die Ziehgeschwindigkeit wurde bereits 1942 von Landau und Levich[58] beschrieben. In Gleichung 2-5 ist der Zusammenhang, der unter idealen Bedingungen und nur für solche Systeme gültig ist, die ein Newtonsches Fließverhalten aufweisen, also keine Änderung der Viskosität als Funktion der Scherrate zeigen, dargestellt:

$$h = 0,94 \frac{(n\mu v_0)^{2/3}}{(\rho g)^{1/2} \cdot \gamma_{LV}^{1/6}} \quad \text{Gleichung 2-5}$$

(h - Schichtdicke; v_0 - Ziehgeschwindigkeit; γ_{LV} - Oberflächenspannung der Flüssigkeit; ρ - Dichte der Flüssigkeit; μ - Viskosität der Flüssigkeit; g - Gravitationskonstante).

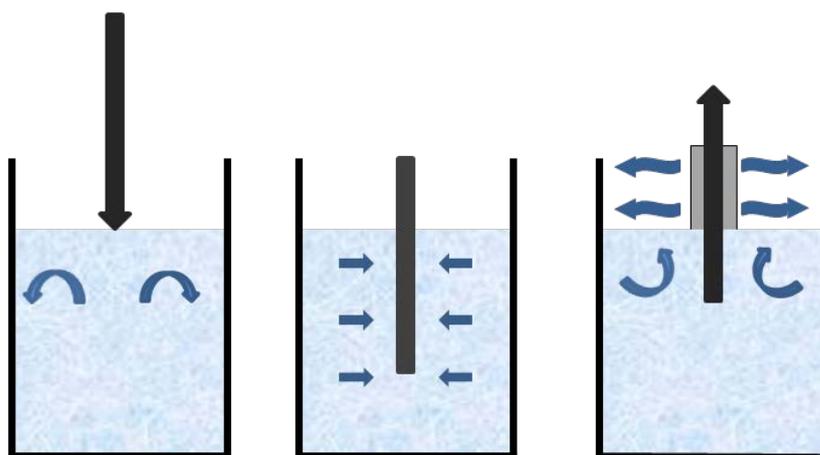


Abbildung 2.9: Drei Phasen des Tauchbeschichtungsprozesses, links: Eintauchen des Substrats in das Beschichtungsmedium; Mitte: Verweilen im Beschichtungssystem; rechts: Herausziehen des Substrats mit kontinuierlicher Ziehgeschwindigkeit

Ein wichtiger Aspekt der Beschichtungstechnik liegt in der vergleichsweise einfachen Herstellung und Handhabung des Beschichtungssystems, der vergleichsweise einfachen technischen Ausstattung. Ein Nachteil ist jedoch die große Menge an Beschichtungsstoff und eine mögliche Entsorgung. Weiterhin nachteilig ist die lange Herstellungszeit von sehr dünnen Schichten bezüglich der geringen Ziehgeschwindigkeit nach dem Modell von Landau-Levich. Weiterhin existiert eine kritische Schichtdicke, welche die Rissbildung und die Haftung auf dem Substrat nach der Pyrolyse entscheidend beeinflusst[59].

Tauchbeschichtung mit präkeramischem Polymersystem

Aufgrund der geringen Pyrolysetemperaturen von präkeramischen Polymeren, die bei etwa 800 °C liegen können, wird die Tauchbeschichtung bevorzugt für die Herstellung von Schutzschichten für metallische Werkstoffe angewandt. Hierbei kann die Schädigung durch den Wärmeeinfluss auf das Substrat minimiert werden. *Torrey et al.* hat ein Poly(hydridomethylsiloxane) mit TiSi_2 versetzt und durch Tauchbeschichtung eine 15 µm bis 25 µm dicke Schutzschicht auf rostfreiem Stahl generiert[59]. Arbeiten von *Günthner et al.* haben gezeigt, dass durch das Tauchbeschichten mit Polisilazanen und Zirconiumdioxid als aktiver Füllstoff rissfreie dichte Schichten bis 700 °C auf Baustahl hergestellt werden können[60]. Die kritische Schichtdicke wurde bei ca. 100 µm erreicht und bietet einen Schutz für Substrate bis etwa 700 °C. Anwendungen solcher Schichten auf metallischen Werkstoffen sind in Abgasanlagen und Müllverbrennungsanlagen denkbar[60]. *Kraus et al.* ist es mit Hilfe der Tauchbeschichtung gelungen, eine Keramiksicht aus dem Polycarbosilazan ABSE und einem inertem Füllstoff cBN mit einer Schichtstärke von 16µm bis 22 µm auf Edelstahl (1.4301) aufzubringen und zu pyrolysieren[61]. Die Schicht weist eine optimale Haftung auch nach Biegung des Substrates auf und besitzt gleichzeitig einen Korrosionsschutz bis 700 °C, woraus eine verlängerte Witterungsbeständigkeit resultiert[61]. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass polymer-abgeleitete Keramiken mit den verschiedensten Beschichtungsverfahren auf die unterschiedlichsten Substrate appliziert werden können. Durch Wahl der verwendeten präkeramischen Polymere können in Verbindung mit der großen Auswahl an Füllstoffen Beschichtungen mit den unterschiedlichsten Anforderungen hergestellt werden.

2.5 Schichthaftungsmechanismen

Die Tatsache, dass ein Stoff an einem anderen haften kann (Haftung), ist seit Jahrtausenden bekannt und wird als Adhäsion bezeichnet. Heutzutage wird dieses Phänomen zielgerichtet in der Technik angewandt, zum Beispiel beim Kleben oder beim Beschichten mit den verschiedensten industriellen Techniken. Der heutige Stand der Wissenschaft und die zahlreichen Untersuchungen zu dem Thema zeigen, dass das Phänomen Haftung sehr komplex ist und vielschichtige Wechselwirkungen auf atomarer und molekularer Ebene zu berücksichtigen sind. Es besteht jedoch immer noch die Schwierigkeit, die wirkenden Kräfte quantitativ zu ermitteln und zu beschreiben. Jedoch ist bekannt, dass die Wechselwirkungen zur Haftung nicht nur die Grenzfläche betreffen, sondern je nach Stoffsystem eine Größenordnung von mehreren Atomlagen bzw. Moleküllagen aufweisen. Die Beschreibung des Adhäsionsvorganges ist nur mit Bezugnahme auf der Oberfläche bzw. Grenzfläche möglich, die sich in einem bestimmten Zustand befindet und eine spezifische Struktur aufweist[62]. Nach *Bischof et al.* ist die Haftung definiert als Effekt, der auf zwischenmolekularen Wechselwirkungen an den Phasengrenzen fest/gasförmig, fest/flüssig oder fest/fest beruht und charakteristisch für die aufzubringende Kraft gegenüber einer trennenden Beanspruchung ist[62]. Dies wird durch die Gleichung 2-6 ausgedrückt:

$$\sigma_H = \frac{F_i}{A_w} \quad \text{Gleichung 2-6.}$$

Die Haftung σ_H ist dabei der Quotient aus der inneren Kraft pro Flächeneinheit F_i und der wahren Oberfläche A_w . Da es nicht möglich ist, die innere Kraft F_i experimentell zu bestimmen, wird die Verbundfestigkeit σ_V zu Hilfe genommen, die als Quotient der äußeren Kraft pro Flächeneinheit F_a und der geometrischen Oberfläche A_g definiert ist:

$$\sigma_V = \frac{F_a}{A_g} \quad \text{Gleichung 2-7.}$$

Die Charakterisierung erfolgt durch die mechanische Prüfung des Verbundes, wobei zwischen Adhäsions-, Kohäsions- und dem Mischversagen der Grenzfläche unterschieden wird[63]. Zusätzlich findet eine Bruchbeurteilung statt. Hierbei wird die Grenzflächenschicht (GFS) analysiert, die nicht die homogenen Strukturen der Volumenphase aufweist. Abhängig vom Stoffsystem erstrecken sich diese Bereiche über Schichten von ein bis zehn Nanometer. Ein vereinfachter Aufbau einer Grenzschicht ist am Beispiel des Verbundes zwischen Metall und Polymer in Abbildung 2.10 dargestellt.

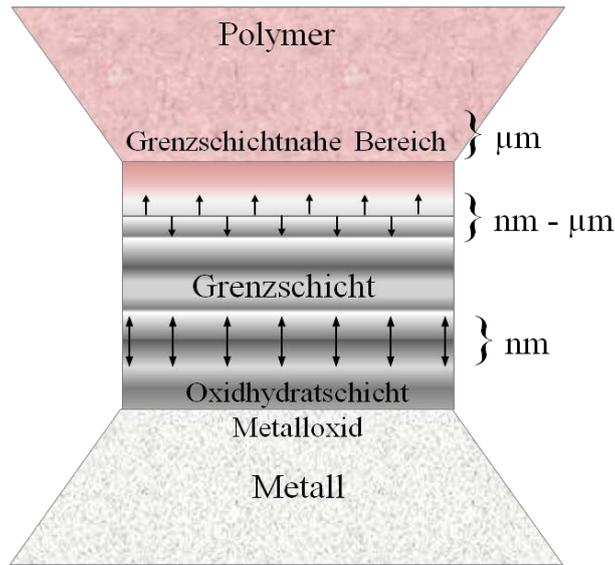


Abbildung 2.10: vereinfachte Darstellung der Grenzflächenschicht in einem Metall-Polymer-Verbund nach Bischof[64]

Wird nun die Grenzschicht kategorisiert, so ist es notwendig, Art, Reichweite und die wirkenden Energien zu erfassen. Abbildung 2.11 gibt eine Übersicht über mögliche Bindungen, Bindungsenergien, theoretisch ermittelte Adhäsionskräfte und tatsächlich vorliegende Haftkräfte.

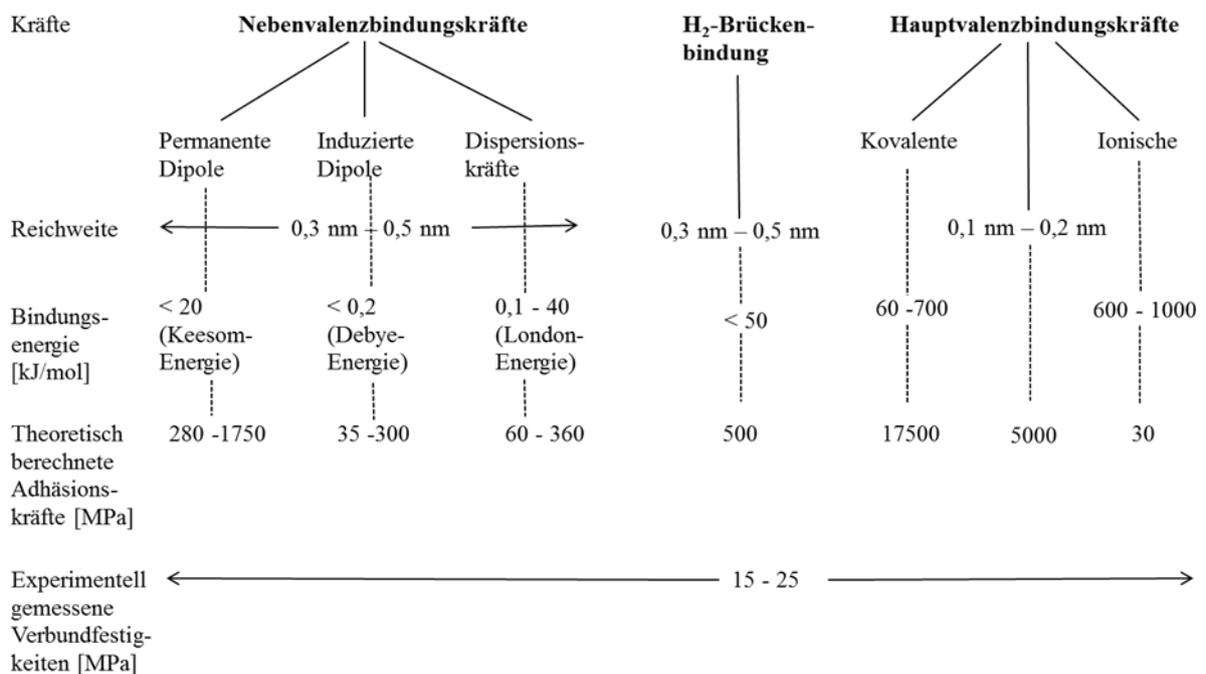


Abbildung 2.11: Mögliche Kräfte, die in der Grenzflächenschicht die Haftung eines Verbundes verursachen[64]

Bei der Betrachtung von theoretischen Reichweiten und Energien der Kräfte in Abbildung 2.11 wird deutlich, dass ein sehr enger Kontakt der beteiligten Stoffsysteme und zugleich die Ausbildung chemischer Bindungen Voraussetzung für eine hohe Verbundfestigkeit sind. Die theoretisch ermittelten Adhäsionskräfte weisen jedoch eine starke Abweichung zu den experimentell ermittelten Verbundfestigkeiten σ_V auf. Das ist darauf zurückzuführen, dass diese Kräfte dynamischer und irreversibler Natur sind[63]. Hieraus resultieren wiederum die unterschiedlichen Modelle für die Adhäsion. So wird beispielsweise zwischen verschiedenen Arten der Adhäsionskräfte unterschieden; a) die mechanische Adhäsion, die sich hauptsächlich auf rauen bzw. porösen Substratoberflächen ausbildet. Eine wichtige Einflussgröße hierbei ist die Art der Rauigkeit und die Benetzbarkeit der Oberfläche, die die mechanische Haftung beeinflusst. b) die spezifische Adhäsion; sie ist in chemische, physikalische und thermodynamische Adhäsion unterteilt (Abbildung 2.12). Dies ist notwendig, da ein Modell der mechanischen Verankerung für glatte Oberflächen nicht definiert ist und somit ein Sonderfall in der Beurteilung darstellt und in der Modellvorstellung ausgeschlossen wäre.

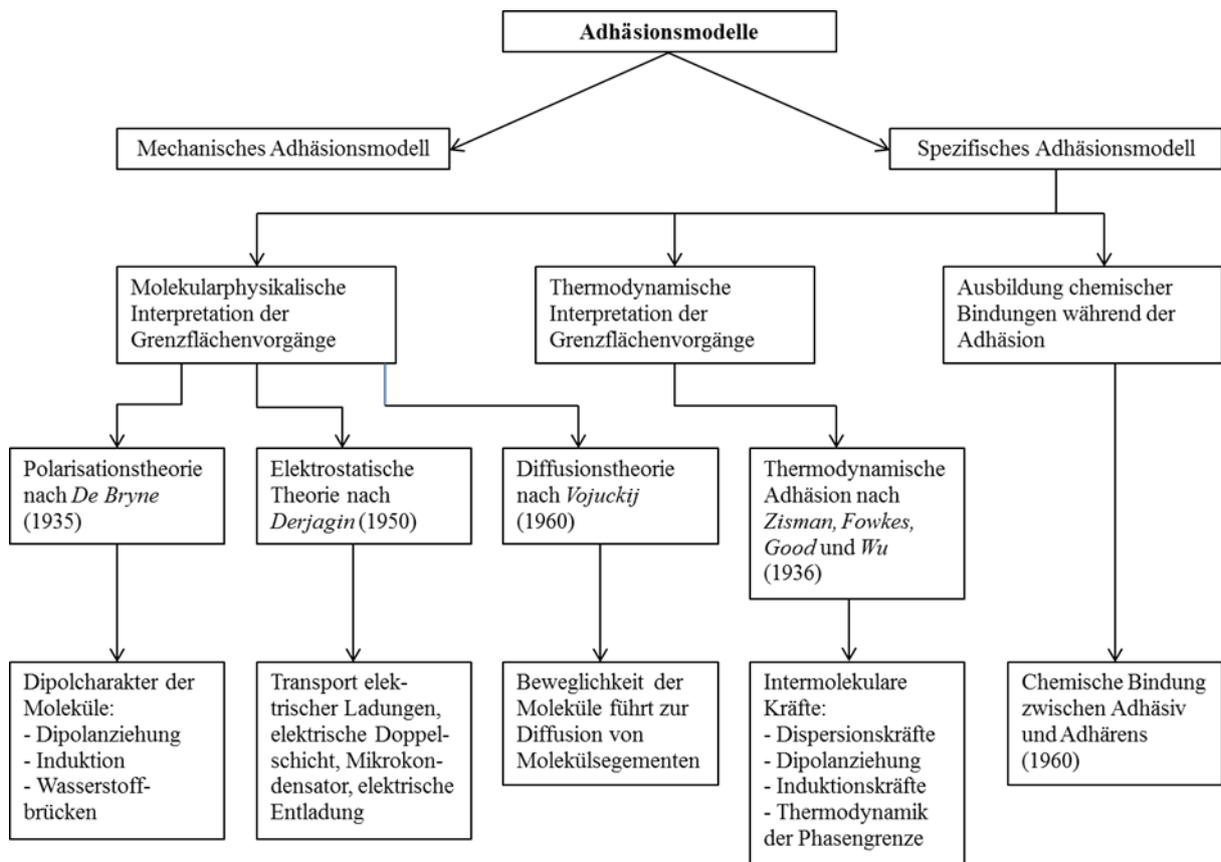


Abbildung 2.12: Adhäsionsmodelle nach Bischof[64,65]

(Adhäsiv = Beschichtungsmaterial; Adhärens = Substrat).

Trotz zahlreicher Modelle ist es bis heute nicht möglich, eine allgemeingültige Theorie der Adhäsion für alle Stoffsysteme aufzustellen. Ein entscheidender Grund liegt in den zahlreichen Einflussgrößen chemischer, mechanischer und physikalischer Natur, die den Verbund charakteristisch und speziell gestalten. Wichtige Parameter für das Beschichten einer Metalloberfläche mit einem Polymer sind zum Beispiel:

- die chemische, topographische und energetische Zustandsform der Metalloberfläche,
- die chemische Zusammensetzung und der molekulare Aufbau der Polymermoleküle, z. B. in Funktionalität, Molmasse, Strukturbeweglichkeit, Zustandsform usw.,
- die technischen Parameter des Herstellungsprozesses des Verbundes, wie zum Beispiel Temperatur, Zeit, Druck, Atmosphäre[64].

Die zuvor genannten Einflussgrößen sind in der folgenden Abbildung 2.13 dargestellt.

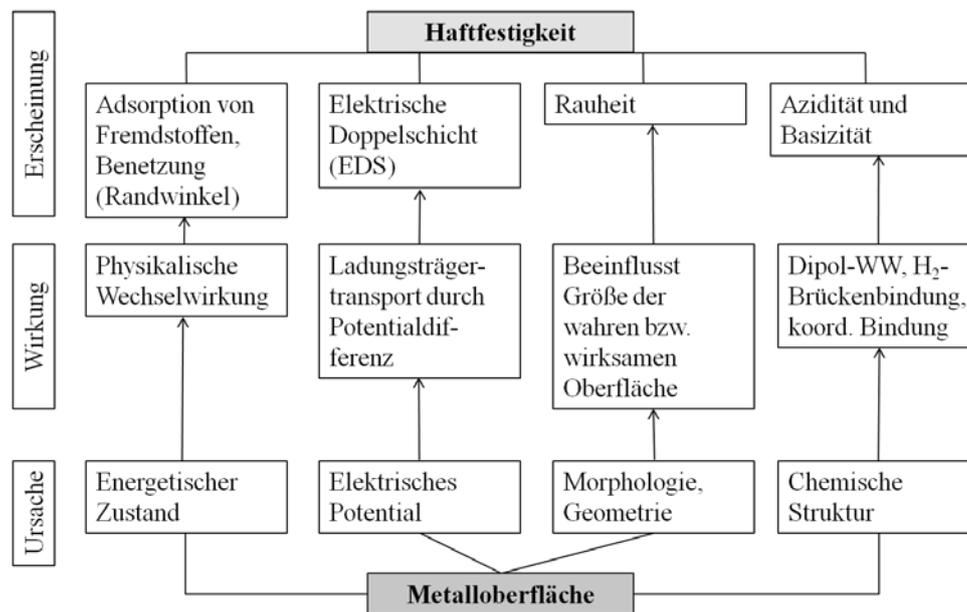


Abbildung 2.13: Einflussgrößen der Haftfestigkeit von einer Metalloberfläche ausgehend, nach Bischof[64].

Einen großen Einfluss in der Praxis hat die chemische Struktur der Metalloberfläche auf die Festigkeit des Verbundes. Aufgrund der atmosphärischen Bedingungen bildet sich bevorzugt eine dünne Oxid- bzw. Hydratschicht auf dem Metall, welche die Verbundfestigkeit erheblich beeinträchtigt.

2.6 Oberflächenspannung und Benetzung

Ein Wasserglas bis über den Rand zu befüllen, ohne dass das Wasser herabläuft, oder einen Wasserläufer über den Teich laufen sehen, ohne dass er untergeht, sind bekannte Effekte. Diese Erscheinungen beruhen auf der Oberflächenspannung des Wassers. Der Begriff der Oberflächenspannung wurde erstmalig von dem italienischen Mathematiker *Noccolo Cabeo* in seiner „Philosophia Magnetica“ (1629) verwendet. Im Jahr 1751 verfeinerte der ungarische Mathematiker *Johann Andreas von Segner*[66] die Definition und zu Beginn des 19. Jahrhunderts formulierte *Thomas Young* (1805)[67] die wohl bekannteste mathematische Gleichung (Young-Gleichung, $\gamma = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} \cos \theta$), die den Zusammenhang der verschiedenen Oberflächenspannungen an einer Grenzfläche beschreibt. Später wurde die Beschreibung von *Pierre Simon Laplace* (1806) und von *Siméon Denis Poisson* (1830) detaillierter dargestellt und als Young-Laplace-Gleichung definiert ($\Delta p = \gamma(1/R_1 + 1/R_2)$)[68]. Im Folgenden sollen die oben genannten Zusammenhänge detaillierter erläutert werden.

Flüssigkeiten sind isotrope Medien mit einem gleichförmigen Druck in der Volumenphase, wenn keine äußeren Kräfte einwirken [69]. Dieser Druck setzt sich zusammen aus dem kinetischen Druck p_{kin} , der durch die Bewegung der Moleküle vorherrscht und dem Kohäsionsdruck p_{koh} , der aus den zwischenmolekularen Wechselwirkungen entsteht. Diese beiden Drücke sind abhängig von der Teilchenzahldichte N/V bzw. von der molaren Stoffmengendichte c des Mediums. Werden nun die Wechselwirkungen der einzelnen Moleküle in einer Flüssigkeit betrachtet, so kompensieren sich die Kräfte und ergeben eine resultierende Kraft, deren Betrag Null ergibt. An der Grenzfläche der Flüssigkeit sind die Oberflächenmoleküle nicht von allen Seiten mit weiteren Nachbarn umgeben und es resultiert eine nach innen gerichtete Kraft senkrecht zur Oberfläche (vergleiche Abbildung 2.14).

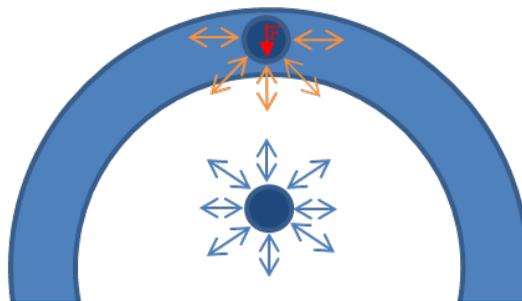


Abbildung 2.14: Vektorielle Darstellung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten in der Volumenphase und in der Grenzfläche mit der resultierenden, nach innen gerichteten Kraft, nach Dörfler[70]

2.6.1 Thermodynamische Betrachtungen

Wird die Oberfläche einer Flüssigkeit bei konstantem Volumen vergrößert, so ist es notwendig, Arbeit zu verrichten. In der thermodynamischen Betrachtung ist die Änderung der freien Enthalpie G abhängig von der Temperatur T , dem äußeren Druck p und der Grenzfläche A , Gleichung 2-8:

$$G = f(T, p, A) \quad \text{Gleichung 2-8.}$$

Unter isothermen und isobaren Bedingungen gilt für das totale Differential der freien Enthalpie Gleichung 2-9:

$$dG = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right)_{p,T} dA \quad \text{Gleichung 2-8.}$$

Erfolgt nun die differentielle Ableitung der freien Enthalpie nach der Grenzfläche A unter den vorausgesetzten Bedingungen, so wird folgender Ausdruck erhalten Gleichung 2-10:

$$dG_0 = \gamma dA \quad \text{Gleichung 2-9,}$$

wobei γ die Ober- bzw. Grenzflächenspannung darstellt und die differentielle Änderung der freien Oberflächen- oder Grenzflächenenthalpie mit dG_0 bezeichnet wird. Aus der letzten Gleichung ist zu schlussfolgern, dass die Grenzflächenspannung die reversible Arbeit darstellt, die aufzuwenden ist, um die Grenzfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern. Dieser Prozess läuft nicht freiwillig ab und die Änderung der freien Enthalpie ist größer null ($dG_0 > 0$). Wird die Oberfläche verkleinert, ergibt sich für die freie Enthalpie ein Wert kleiner null ($dG_0 < 0$) und der Prozess läuft freiwillig ab. Aus diesen thermodynamischen Betrachtungen folgt, dass eine Flüssigkeit stets die Kugelform annimmt, da diese bei gleichen Volumina die kleinste Oberfläche bzw. das kleinste Oberflächen/Volumenverhältnis im Vergleich zu den der Kugel abweichenden geometrischen Körpern aufweist. Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist dafür verantwortlich, dass die Grenzflächen-schicht als elastische Membran betrachtet werden kann. Diese Annahme ist grundlegend für die weiteren Betrachtungen wie zum Beispiel die Benetzungsvorgänge von Flüssigkeiten auf Festkörpern.

2.6.2 Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten

Die Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten ist durch direkte Messmethoden möglich. Diese sind in statische und dynamische Messverfahren unterteilt und in Tabelle 2-2 aufgelistet. Während der dynamischen Messung wird stets eine neue Oberfläche geschaffen, während bei der statischen Messung ein Kräftegleichgewicht vorherrscht. Die Bezeichnung Oberflächenspannung ist gleichbedeutend mit der Oberflächenenergie; für flüssige Medien

wird jedoch bevorzugt der Ausdruck *Oberflächenspannung* verwendet. Die Einheit der Oberflächenspannung im SI-System lautet $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ($\cong 1 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2} = 1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1} = 1 \text{ erg} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Tabelle 2-2: Statische und dynamische Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten[70]

Statische Messverfahren	Dynamische Messverfahren
Drahtbügelmethode nach Lenard	Tropfengewichtsmethode/Tropfenvolumenmethode
Ringmethode nach Du Noüy	Stalagmometermethode
Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy	Blasendruckmethode
Kapillaranstiegsmethode	
Methode des rotierenden Tropfens (Spinning Drop)	
Methode des liegenden Tropfens	
Methode des hängenden Tropfens (Pendant Drop)	

Die optische Methode des *hängenden Tropfens* (quasistatische Messmethode) beruht auf der geometrischen Form eines Flüssigkeitstropfens, der sich am unteren Rand einer Kapillare (in der Technik meist eine Spritzenkanüle mit geradem stumpfen Auslass) befindet (vergleiche Abbildung 2.15).

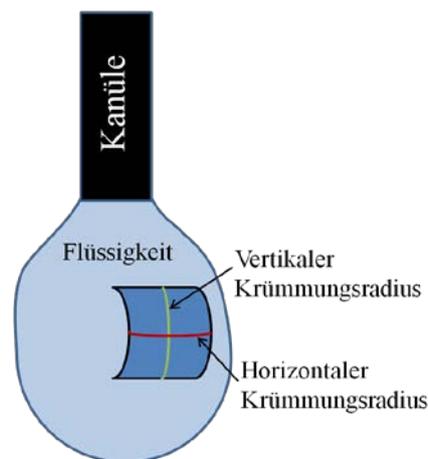


Abbildung 2.15: Bestimmung der Oberflächenspannung mit Hilfe des hängenden Tropfens (Pendant Drop Methode) nach[71]

Die Gestalt des Flüssigkeitstropfens hängt von seinem Gewicht und der einwirkenden Schwerkraft und von der Grenzflächenspannung ab. Die Oberflächenspannung ist dafür zuständig, dass der Tropfen eine sphärische Form annimmt, andererseits jedoch zieht die Gravitationskraft den Tropfen nach unten. Damit eine Bestimmung der Oberflächenspannung möglich ist, muss sich die Flüssigkeit im hydrostatischen Gleichgewicht befinden. Die Krümmung des Tropfens ändert sich entlang der Tropfenkontur abhängig von der Gravitationskraft zum Laplace-Druck, dieser erhöhte Druck im Inneren des Tropfens entsteht durch die unterschiedlichen Grenzflächenspannungen der umgebenden Phase (meist Luft) und der Flüssigphase und kann mittels der Young-Laplace-Gleichung (Gleichung 2-11) ermittelt werden[72]:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad \text{Gleichung 2-10.}$$

Δp bezeichnet den Laplace-Druck, γ die Grenzflächenspannung und R_1, R_2 sind die senkrecht aufeinander stehenden Hauptkrümmungsradien (siehe Abbildung 2.15). Die Schwerkraft und die damit verbundene Abweichung der Kugelgestalt hin zur Tropfenform wirkt sich ebenfalls auf die Hauptkrümmungsradien und somit auf den Innendruck aus (Gleichung 2-12):

$$\Delta p_{Hyd} = \Delta \rho * g * l \quad \text{Gleichung 2-11.}$$

Δp_{Hyd} ist der hydrostatische Druck, $\Delta \rho$ gibt die Dichtedifferenz zwischen den beiden Phasen an, g ist die Erdbeschleunigung und l ist der vertikale Abstand zwischen der Kanülenöffnung und dem Messpunkt. Daher ist zu berücksichtigen, dass sich der hydrostatische Druck in vertikaler Richtung ändert. Am Austrittspunkt der Kanüle nimmt der hydrostatische Druck den kleinsten Wert an und wächst in vertikaler Richtung zum Abstand der Kanüle an. Als Folge entsteht eine „birnenförmige“ Tropfenkontur. Die Verschiebung von der idealen Kugelform zur realen Tropfenform gibt das Verhältnis zwischen Gewichtskraft der Flüssigkeit und deren Oberflächenspannung an. Ist die Dichtedifferenz der umgebenden Atmosphäre und der Flüssigkeit bekannt, kann nach der Theorie von *Song* die Oberflächenspannung anhand der Tropfenform bestimmt werden[73,74]. Dabei wird die Tropfenkontur anhand eines Videobildes und der Kalibrierung des Maßstabes durch die Dimension der Kanüle mit Hilfe der Graustufenanalyse ermittelt. Im nächsten Schritt wird das numerische Verfahren nach *Song*[74] durchgeführt, das mit Hilfe eines Formparameters B (vergleiche Abbildung 2.16) und der bekannten Dichtedifferenz die Bestimmung der Oberflächenspannung erlaubt[47].

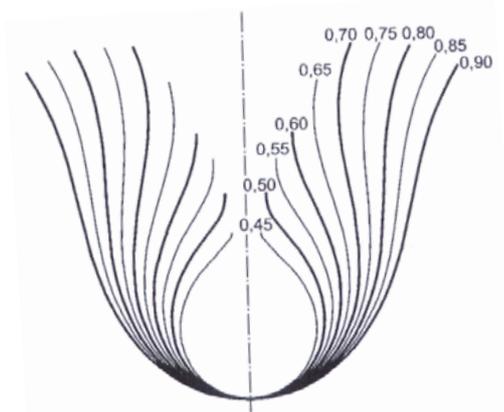


Abbildung 2.16: Grafische Anpassung des Parameters B nach Song[73],²

Der Vorteil dieser Methode im Unterschied zu den anderen in der Tabelle 2-2 aufgeführten Messmethoden ist das geringe Volumen an Flüssigkeit (etwa 20 μl - 60 μl), das zur Messung benötigt wird und die Anwendbarkeit in einem großen Druck- und Temperaturbereich bis etwa 690 bar und 400 $^{\circ}\text{C}$ [71]. Oberflächenspannungen sind im Bereich von $10^{-1} \text{ mN m}^{-1}$ bis 10^3 mN m^{-1} bestimmbar. Des Weiteren sind Messapparaturen erhältlich, mit denen Messungen und die zugehörigen Auswertungen vereinfacht durchgeführt werden können, wodurch der Zeitaufwand erheblich verkürzt wird. Zusätzlich können beispielsweise die zeitliche Veränderung der Oberflächenspannung erfasst und rheologische Eigenschaften der Flüssigkeit ermittelt werden[77].

2.6.3 Bestimmung der Oberflächenspannung von Festkörpern

Während die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messungen, wie im vorangegangenen Abschnitt beschrieben (2.6.2), direkt bestimmbar ist, kann die Oberflächenspannung von Festkörpern nur indirekt ermittelt werden. Ein großer Teil der zur Verfügung stehenden Messverfahren sind dynamischer Natur, wie zum Beispiel die Pulverkontaktwinkel-Methode, die Einzelfaser-Wilhelmy-Methode und die dynamische Wilhelmy-Methode[65,77].

In dieser Arbeit wurde die statische Methode des liegenden Tropfens (engl. *sessile drop*) angewandt, da mit dieser Methode neben der Oberflächenspannung von Festkörpern auch eine Aussage über das Benetzungsverhalten möglich ist.

² Gemäß DIN 55660-3 wird ein B-Parameter von 0,6 als ideal angenommen, um die Oberflächenspannung am hängenden Tropfen zu ermitteln [76]

Bereits zu Beginn des 19. Jahrhunderts definierte *Thomas Young* die Kontur eines Flüssigkeitstropfens auf einem idealen Festkörper, die mit dem Kontaktwinkel (auch als Benetzungswinkel oder Randwinkel bezeichnet) beschrieben werden kann. Dieser Winkel kann unter Vernachlässigung der rheologischen Eigenschaften durch die Grenzflächen-spannung und die Schwerkraft bestimmt werden[67]. Dabei ist die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit die aufzubringende mechanische Arbeit, um die Oberfläche um einen infinitesimalen Betrag zu vergrößern[78]. Der Sachverhalt zu dieser Definition ist in Abbildung 2.17 grafisch dargestellt.

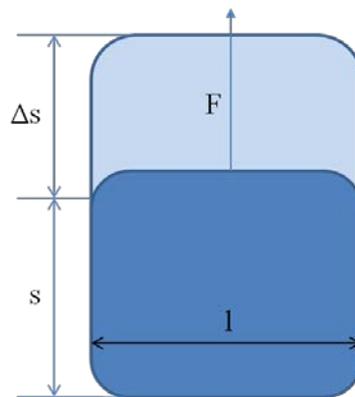


Abbildung 2.17: Grafische Darstellung zur Bestimmung der Oberflächenspannung, durch Vergrößerung der Fläche um den Betrag Δs und der aufzubringenden Kraft.

Die Fläche des Flüssigkeitsfilms wird mit $2A = l * s$ bestimmt. Der Faktor Zwei definiert die Oberfläche mit Vorder- und Rückseite. Wird nun die Fläche des Flüssigkeitsfilms um den Betrag Δs vergrößert, so ergibt sich für die Fläche folgender Ausdruck (Gleichung 2-13):

$$\Delta A = 2 * l * \Delta s \quad \text{Gleichung 2-12.}$$

Die Arbeit, die verrichtet werden muss, um die neue Fläche zu erhalten, ist wie folgt definiert (Gleichung 2-14):

$$\Delta W = \gamma * \Delta A = \gamma * 2 * l * \Delta s = F * \Delta s \quad \text{Gleichung 2-13.}$$

Somit ist die Oberflächenspannung indirekt bestimmbar.

2.6.3.1 Betrachtungen zu idealen glatten Oberflächen

Wird ein Tropfen auf eine feste Oberfläche aufgebracht, so wird der Festkörper benetzt und es entsteht ein Gleichgewicht zwischen Festkörper, Flüssigkeit und umgebender Gasphase. Wird nun der Tripelpunkt (Dreiphasenpunkt) des statischen Kontaktwinkels (Gleichgewichtswinkel) betrachtet und eine Tangente an diesem Punkt angelegt, so entsteht ein Kräftegleich-

gewicht der Grenzflächenspannungen der beteiligten Medien (siehe Abbildung 2.18).

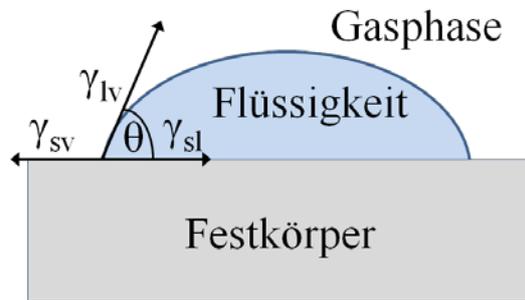


Abbildung 2.18: Graphische Darstellung des Kontaktwinkels auf einem Festkörper nach[79]

Die vektorielle Beschreibung ist durch die Young'sche Gleichung (Gleichung 2-15) formuliert:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \quad \text{Gleichung 2-14,}$$

mit γ_{sv} als Oberflächenenergie des Festkörpers, γ_{sl} als Grenzflächenspannung zwischen Flüssigkeit und Festkörper, γ_{lv} als Oberflächenspannung der Flüssigkeit und θ als Kontaktwinkel. Werden Werkstoffe mit niedrigen Oberflächenenergien betrachtet, ist γ_{sv} gleichzusetzen mit der Oberflächenspannung des Festkörpers γ_s im Vakuum ($\gamma_{sv} = \gamma_s$). Können die Wechselwirkungen der Moleküle an der Oberfläche zwischen benetzender Flüssigkeit und der umgebenden Gasphase vernachlässigt ($\gamma_{lv} = \gamma_l$) werden, vereinfacht sich die Young'sche Gleichung wie folgt, Gleichung 2-16:

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_l \cos \theta \quad \text{Gleichung 2-15.}$$

Der Kontaktwinkel beschreibt das Benetzungsverhalten bei unterschiedlicher Oberflächenspannung der Substratoberfläche. Eine vollständige Benetzung entspricht einem Kontaktwinkel von 0° ; dieser Zustand wird auch als Spreitung bezeichnet. Eine unvollständige Benetzung liegt bei einem Kontaktwinkel kleiner 90° vor, während Zustände mit einem Winkel größer 90° als nichtbenetzend bezeichnet werden. In Abbildung 2.19 sind die Benetzungsstadien in der Unterteilung nach hydrophil und hydrophob grafisch dargestellt. Bei der Betrachtung des Kontaktwinkels wird stets die Annahme getroffen, dass keine Reaktionen, Korrosionsvorgänge, Lösungsvorgänge usw. zwischen beiden Medien (flüssig/fest) stattfinden.

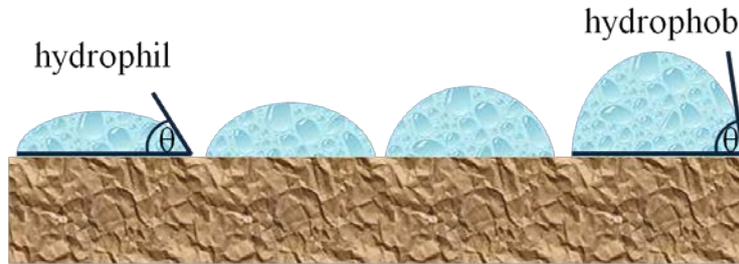


Abbildung 2.19: Grafische Darstellung des Kontaktwinkels bei unterschiedlichem Benetzungsverhalten; von hydrophil (links) nach hydrophob (rechts).

Die vorhandenen Kräfte in der Grenzfläche zwischen benetzender Flüssigkeit und dem Substrat sind überwiegend den van-der-Waals-Kräften zuzuordnen [64]. Diese beschreiben die folgenden Wechselwirkungen zwischen den Molekülen:

- polare Keesom-Wechselwirkung,
- Debye-Wechselwirkung zwischen polaren und unpolaren Molekülen und
- unpolare London-Dispersionswechselwirkung [80].

Die Arbeit, die verrichtet werden muss, um zwei Phasen voneinander zu trennen, entspricht der Adhäsionsarbeit und wird nach *Dupré* folgendermaßen beschrieben, Gleichung 2-17:

$$W_{ad} = \gamma_s + \gamma_l - \gamma_{sl} \quad \text{Gleichung 2-16.}$$

Wird die Dupré-Gleichung mit der Young-Gleichung kombiniert, ergibt sich die Dupré-Young-Gleichung (Gleichung 2-18)[62]:

$$W_{ad} = \gamma_l + \gamma_l \cos\theta = \gamma_l(1 + \cos\theta) \quad \text{Gleichung 2-17.}$$

In den Jahren von 1969 und 1970 haben *Owens, Wendt, Rabel und Kaelble* eine Methode (OWRK-Methode), die die Bestimmung der freien Oberflächenenergie eines Festkörpers unter der Annahme, dass nur polare und disperse Wechselwirkungen vorherrschen, entwickelt[81,82]. In diesem Modell wird die Adhäsionsarbeit in einen polaren und einen dispersen Anteil aufgeteilt, Gleichung 2-19:

$$W_{ad} = W_{ad}^p + W_{ad}^d \quad \text{Gleichung 2-18.}$$

Gleichermaßen kann bei der Oberflächenspannung zwischen einem polaren und einem dispersen Anteil unterschieden werden, Gleichung 2-20 und Gleichung 2-21:

$$\gamma_l = \gamma_l^p + \gamma_l^d \quad \text{Gleichung 2-19,}$$

und

$$\gamma_s = \gamma_s^p + \gamma_s^d \quad \text{Gleichung 2-20.}$$

Wird die Adhäsionsarbeit als Funktion der einzelnen polaren und dispersen Anteile der Oberflächenspannung aufgefasst, so ergibt sich dabei folgender Ausdruck, Gleichung 2-22:

$$W_{ad} = f(\gamma_l^p, \gamma_s^p) + f(\gamma_l^d, \gamma_s^d) \quad \text{Gleichung 2-21.}$$

Die OWRK-Methode berücksichtigt die genannten Wechselwirkungen, indem sie als verdoppelte Summe der geometrischen Mittelwerte der dispersen und polaren Spannungskomponenten der einzelnen Medien in die folgende Gleichung (Gleichung 2-23) eingehen:

$$\gamma_{sl} = \gamma_s + \gamma_l - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^p * \gamma_l^p} + \sqrt{\gamma_s^d * \gamma_l^d} \right) \quad \text{Gleichung 2-22.}$$

Im nächsten Schritt wird die Young-Gleichung in Gleichung 2-23 eingesetzt (Gleichung 2-24):

$$\gamma_l(1 + \cos\theta) = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^p * \gamma_l^p} + \sqrt{\gamma_s^d * \gamma_l^d} \right) \quad \text{Gleichung 2-23.}$$

Wird die Gleichung 2-24 der allgemeinen Geradengleichung $y = mx + b$ angepasst, ergibt sich folgender Ausdruck (Gleichung 2-25):

$$\frac{\gamma_l(1+\cos\theta)}{2\sqrt{\gamma_l^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} * \sqrt{\frac{\gamma_l^p}{\gamma_l^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad \text{Gleichung 2-24.}$$

Nach Durchführung einer linearen Regression (vergleiche Abbildung 2.20) ist es möglich, die polaren und die dispersen Anteile des Festkörpers zu bestimmen, und durch die Addition der einzelnen Spannungskomponenten ist die gesamte Oberflächenspannung γ_s ermittelbar[72].

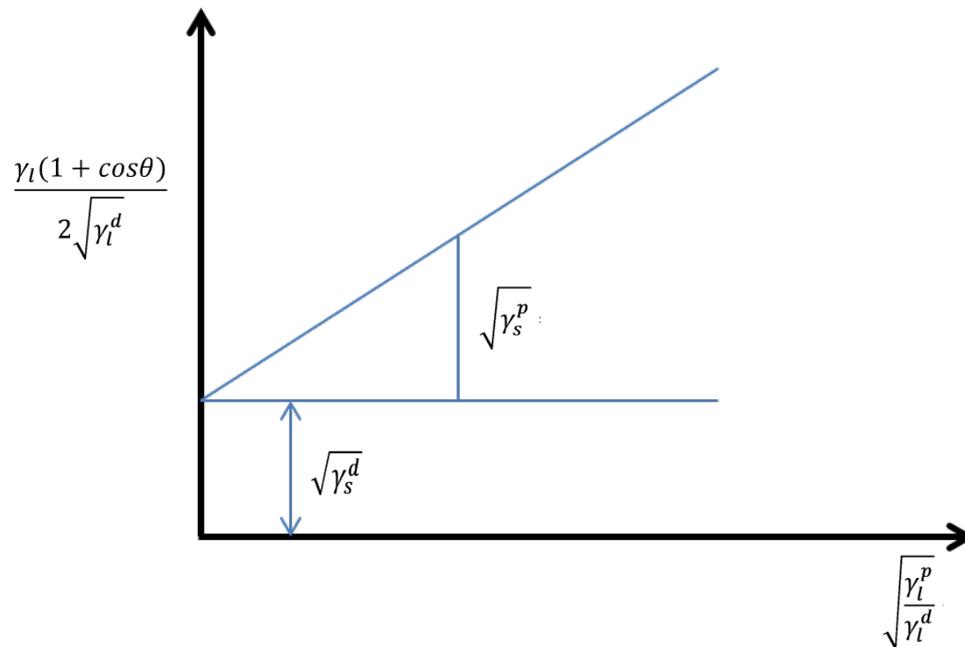


Abbildung 2.20: Grafische Darstellung der Auswertung zur Ermittlung der Oberflächenspannung nach der OWRK-Methode; aus dem Quadrat der Steigung ist der polare Anteil (γ_s^p) und aus dem Quadrat der Ordinatenachse der disperse Anteil (γ_s^d) der Oberflächenspannung des Festkörpers bestimmbar, und die Summe der Wechselwirkungsanteile ergibt die Oberflächenspannung des Festkörpers[72].

Die oben beschriebene OWRK-Methode zur Bestimmung der Oberflächenspannung ist nicht die einzige, die in der Praxis angewandt wird. In der nachstehenden Tabelle 2-3 ist eine Übersicht über die gebräuchlichsten Auswertemethoden, den resultierenden Informationscharakter und Anwendungsbeispielen sowie die minimale Anzahl an Testflüssigkeiten, die zur Bestimmung der Oberflächenspannung notwendig sind, gegeben. Die Anzahl an Testflüssigkeiten (siehe 3. Spalte in Tabelle 2-3) ergibt sich aus der Gleichung des jeweiligen Modells und der polaren und dispersen Anteile der Testflüssigkeiten und Anwendungsgebiete. In dieser Arbeit wurde die OWRK-Methode angewandt.

Tabelle 2-3: Übersicht der verschiedenen Auswertemethoden des Kontaktwinkels und Bestimmung der Oberflächenspannung[83].

Methode	Information	Min. Anzahl an Flüssigkeiten für die Modellberechnung	Anwendung	Stoffbeispiele
Zisman[84]	kritische Oberflächenenergie	2	nichtpolare Flüssigkeiten	PE, PTFE, Wachse
Fowkes[85]	disperse Anteile der freien Oberflächenenergie	1	nichtpolare Systeme	PE, PTFE, Wachse
OWRK[81]	disperse und polare Anteile der freien Oberflächenenergie	2	universell	Polymere, Aluminium, Beschichtung, Lacke, usw.
Extended Fowkes[86]	disperse, polare und HH-Brücken-Anteile der freien Oberflächenenergie	3	spezifische Fragen zu Oberflächeneigenschaften	plasma- oder korona-behandelte Polymere
Wu (Harmonic Mean)[87]	disperse und polare Anteile der freien Oberflächenenergie	2, mind. 1 polare Flüssigkeit	niederenergetische Systeme	organische Lösungen, Polymere, organische Pigmente
Säure-Base-Theorie[88]	disperse und Säure-Base-Anteile der freien Oberflächenenergie	3	spezifische Fragen zu Oberflächeneigenschaften	biologische Systeme
Equation of State theory[89]	freie Oberflächenenergie	1	universell	Polymere, Aluminium, Beschichtung, Lacke, usw.
Schultz 1 (Polar Drop Phase)[90]	disperse und polare Anteile der freien Oberflächenenergie	2	hochenergetische Systeme	Metall, Glas
Schultz 2 (Polar Bulk Phase)[91]	disperse und polare Anteile der freien Oberflächenenergie	2	hochenergetische Systeme	Polymere, Aluminium, Beschichtung, Lacke, usw.

2.6.3.2 Betrachtungen zu realen rauen Oberflächen

Die bisherigen Betrachtungen wurden unter der Voraussetzung durchgeführt, dass es sich um ideale glatte Oberflächen handelt. In der Realität sind solche Idealzustände nur selten anzutreffen; in der Regel handelt es sich um inhomogene, strukturierte Oberflächen, die eine Abweichung zum mikroskopischen Kontaktwinkel nach Young aufweisen. Der Winkel, der sich auf real betrachteten Oberflächen messen lässt, wird als makroskopischer Kontaktwinkel bezeichnet. Ein großer Einflussfaktor ist die Rauheit des Feststoffes, der über der mittleren Rautiefe R_a definiert wird. In Abbildung 2.21 ist der Unterschied des gemessenen Kontaktwinkels auf einer rauen Oberfläche im Vergleich zur wahren Oberfläche (schwarze waagerechte Linie) dargestellt. Da nach heutigem Stand der Messtechnik nur der sichtbare makroskopische Kontaktwinkel θ_{ap} (engl. *apparent contact angle*) erfasst werden kann, ist es notwendig, Korrelationen zur wahren Oberfläche und dem aktuellen mikroskopischen Kontaktwinkel θ_{ac} (engl. *actual contact angle*) herzustellen[92].

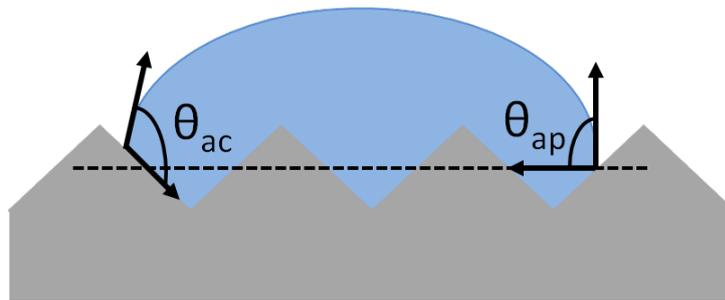


Abbildung 2.21: Mikroskopischer Kontaktwinkel θ_{ac} und der messbare makroskopische Kontaktwinkel θ_{ap} nach[50]

Wenzel hat bereits in den 40er Jahren des letzten Jahrhunderts den Kontaktwinkel und die raue Oberfläche zueinander in Bezug gesetzt[93]. Dabei wird das mittlere Verhältnis der Projektionsfläche zur realen Oberfläche erfasst (Gleichung 2-26 [92]):

$$\cos(\theta_r) = \frac{\text{Fläche der rauen Oberfläche}}{\text{Fläche der glatten Oberfläche}} \cos(\theta) = r * \cos(\theta) \quad \text{Gleichung 2-25.}$$

Hierbei nimmt der Kontaktwinkel nach Wenzel (θ_r), mit zunehmender Rauigkeit für hydrophobe Oberflächen ($\theta > 90^\circ$) höhere und für hydrophile Oberflächen ($\theta < 90^\circ$) niedrigere Werte an. Diese Betrachtung ist jedoch nur für homogen raue Oberflächen zutreffend und wurde zum Beispiel von *Busscher et al.*[94] untersucht und eingeschränkt. Neuere Experimente ergaben, dass es sich um Winkel kleiner 60° bzw. größer 86° handeln

muss, damit die Theorie von Wenzel Gültigkeit besitzt. Liegen die Benetzungswinkel zwischen 60° und 86° , übt die Rauheit keinen Einfluss auf das Benetzungsverhalten aus. Weiterhin ist zu beachten, dass diese Theorie nur für R_a -Werte größer $0,1 \mu\text{m}$ gilt; bei kleineren Rauheiten ist der Effekt des Kontaktwinkels nach Wenzel θ_r nicht mehr nachweisbar[94]. *Werner et al.* haben den Einfluss der Rauheit weitergehend untersucht und definiert, dass r stets > 1 sein muss ($r = 1$ steht für ideal glatte Oberflächen)[95]. In der Theorie von Wenzel wird die Annahme getroffen, dass Flüssigkeit in das Rauheitsprofil eindringt und die Rauheitsflanken vollständig benetzt (homogene Benetzung, siehe Abbildung 2.22, links) werden. Nach Gleichung 2-26 ist es theoretisch möglich, im Fall eines sehr großen Rauheitsfaktors ($r \gg 1$) die Oberfläche vollständig zu be- ($\cos\theta_r > 1$) oder zu entnetzen ($\cos\theta_r < -1$)[96]. Diese theoretische Schlussfolgerung ist in der Praxis bislang nicht belegt.

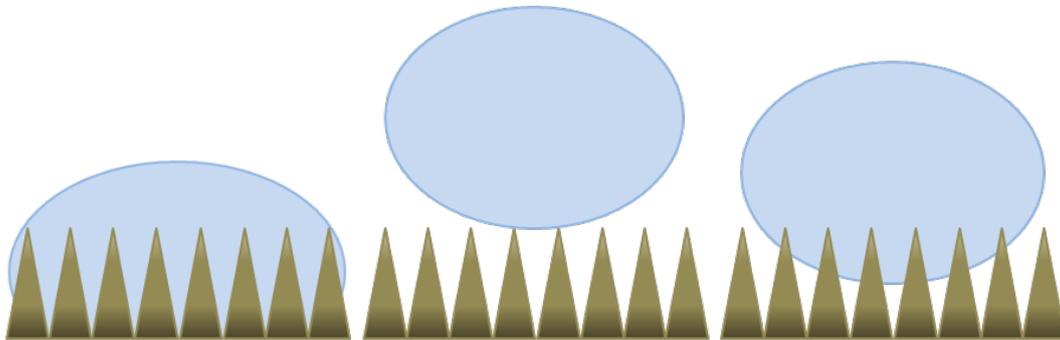


Abbildung 2.22: links: Homogene Benetzung nach Wenzel; Mitte: heterogene Benetzung nach Cassie-Baxter; rechts: Benetzung nach Kubiak aus[97] und angepasst.

Einige Jahre nach der Theorie von *Wenzel* haben *Cassie* und *Baxter* das oben genannte Modell weiterentwickelt und die Rauheit, die chemische Heterogenität und das Benetzungsverhalten zueinander in Bezug gesetzt. In ihrem Modell wird davon ausgegangen, dass sich der Flüssigkeitstropfen auf den Rauheitsspitzen ausbreitet und in den Rauheitstälem Luft einschließt (heterogene Benetzung, Abbildung 2.22, mittig). Werden hydrophobe Oberflächen betrachtet, kann zum Beispiel Wasser durch seine eigene hohe Oberflächenspannung nicht zwischen den Strukturen der rauen Oberfläche eindringen und diese vollständig benetzen[96]. Es ist zu berücksichtigen, dass sich ein Kontaktwinkel zwischen Wassertropfen und Luft (180°) sowie Wasser und Festkörper (θ) ausbildet und somit eine Grenzschicht zwischen fest und gasförmig vorliegt. Dieser Sachverhalt wird mit Gleichung 2-27 nach *Cassie* und *Baxter* beschrieben[98]:

$$\cos\theta_{CB} = f \cos\theta + (1 - f)\cos 180^\circ = f(\cos\theta + 1) - 1 \quad \text{Gleichung 2-26.}$$

In zahlreichen Folgeuntersuchungen hat sich jedoch gezeigt, dass auch das Cassie-Baxter-Modell nur in engen physikalischen und chemischen Grenzen Gültigkeit aufweist[99-101]. Ist die Feststoffoberfläche leicht hydrophob und strukturiert, so ist ein als Cassie-Baxter-Stadium bezeichneter Zustand als metastabil anzusehen[102]. Findet zum Beispiel eine Kondensation oder eine Verdunstung der Flüssigkeit statt oder herrscht ein erhöhter Außendruck, dringt die Flüssigkeit in die Strukturen ein und es findet ein Übergang zum Wenzel-Regime statt[103,104]. *Marmur et al.* haben diesen Übergang mit Hilfe der Thermodynamik in eine mathematische Beziehung gebracht[105]. *Kubiak et al.* (Abbildung 2.22, rechts) verknüpften die Theorien von Wenzel und Cassie-Baxter und erstellten ein einfaches Modell, in dem das Rauheitsprofil in einer 2D-Ansicht betrachtet wird. Dieses Modell ist auf eine breite Palette industriell relevanter Materialien (z. B. Aluminium, Eisen, Kupfer, Keramik und Kunststoffe) im homogenen und anisotropen Zustand anwendbar[106]. *Milne et al.* haben die Gleichung und die Gültigkeit der Cassie-Baxter-Theorie genauer untersucht und herausgefunden, dass die Gleichung nicht für alle Rauheitsprofile (spitz-² oder pfostenförmig) gültig ist[107].

Weiterhin haben *Bico et al.*[108] und *Quéré et al.*[96] weitere mögliche Benetzungsszenarien auf rauen hydrophilen Oberflächen definiert. Hierbei kann sich zum einen ein Flüssigkeitsfilm ausbilden, während die Flüssigkeit in das Rauheitsprofil eindringt, aber die Rauheitsspitzen unbenetzt bleiben (Abbildung 2.23 links). Zum anderen kann die Flüssigkeit nur unvollständig in das Rauheitsprofil eindringen und zusätzlich die Tropfenform erhalten, wobei in diesem Beispiel eine flüssig/fest Grenzfläche vorliegt (Abbildung 2.23 rechts).

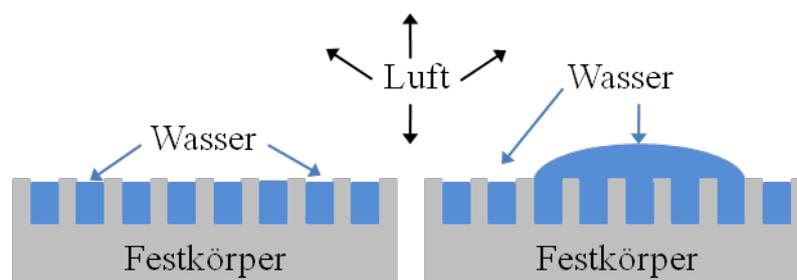


Abbildung 2.23: Neuere Betrachtungen des Benetzungsverhaltens auf strukturierten Oberflächen; links: vollständiges Eindringen der Flüssigkeit in das Rauheitsprofil und Nichtbenetzung der Rauheitsspitzen; rechts: zusätzliche Tropfenbildung auf dem Flüssigkeitsfilm, der sich im Rauheitsprofil befindet, nach[108]

Aufgrund der Vielfalt an Untersuchungen, Modellerweiterungen und Publikationen wird auf die Arbeiten von *H. Immink* [102], *Whyman et al.*[109] und *Marmur et al.*[105] verwiesen, in denen eine Übersicht über den aktuellen Forschungsstand gegeben wird.

Umfassende Aussagen über die tatsächliche Einflussgröße der Rauheit auf den Kontaktwinkel können auch heutzutage noch nicht modellhaft abgebildet werden. Sicher ist jedoch, dass zwischen dem mikroskopischen und dem makroskopischen Kontaktwinkel unterschieden werden muss. Der mikroskopische Kontaktwinkel ist nur von den chemischen Zusammensetzungen der Phasen, der Temperatur und dem vorherrschenden Druck abhängig und nicht von der Oberflächentopographie. Im Unterschied dazu ist der makroskopische Kontaktwinkel stark von der Oberfläche beeinflussbar und steht direkt im Bezug zum örtlichen Rauheitsprofil, was an einem Beispiel einer Feststoffoberfläche gezeigt wurde[101].

Eine weitere Modellvorstellung beschreibt eine Kontaktwinkelhysterese. Dabei wird der Kontaktwinkel gemessen, während sich das Tropfenvolumen vergrößert, bis die Kontaktlinie anfängt, sich zu verlängern. Der Winkel wird als „fortschreitender Kontaktwinkel“ (engl. *advancing contact angle*) (vergleiche Abbildung 2.24) bezeichnet. Wird das Volumen des Tropfens im Anschluss verringert bis sich die Kontaktlinie zurückzieht, so wird der Rückzugswinkel (engl. *receding contact angle*) (vergleiche Abbildung 2.24) erhalten. Die Differenz zwischen den beiden Winkeln ergibt die Kontaktwinkelhysterese. *Kwok* und *Neumann* haben in ihren Untersuchungen festgestellt, dass auf glatten Oberflächen der Vorrückwinkel vergleichbar mit den Werten des Young-Winkels ist; eine genaue Größe für eine glatte Oberfläche ist jedoch bislang nicht definiert[110].

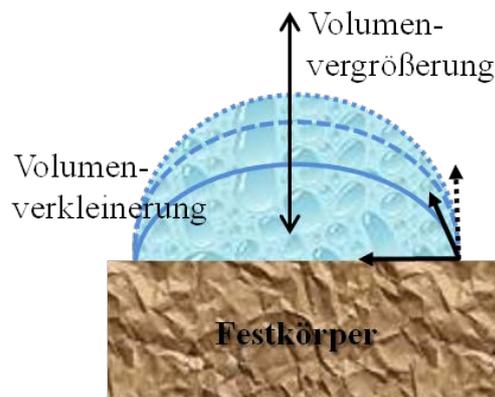


Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Kontaktwinkelhysterese nach[92].

3. Experimentelle Methoden

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die verwendeten Ausgangsmaterialien vorgestellt und die Auswahl der Substrate begründet. Es folgen Erläuterungen zur Oberflächenpräparation der Substratwerkstoffe und zur experimentellen Durchführung des Tauchbeschichtungsverfahrens. Teil 3 hat die Beschreibung der Charakterisierungsmethoden zum Inhalt.

3.1 Auswahl der Ausgangsstoffe

3.1.1 Präkeramisches Beschichtungssystem

Das präkeramische Beschichtungssystem bestand aus einem komplex aufgebauten Beschichtungssystem mit zwei siliziumorganischen Polymeren, zwei Lösemitteln auf der Basis von Silan und dem monomeren Alkohol sowie zwei Katalysatoren. Zusätzlich wurde ein inerter Füllstoff verwendet. Alle Komponenten und ihre Eigenschaften sowie Hersteller sind in Tabelle 3-1 aufgelistet. Die Auswahl der präkeramischen Polymere, Lösemittel, Füllstoff und Katalysator und deren Anteile wurde [8,111] entnommen.

Als präkeramische Polymere wurden ein Polymethylphenylvinylsilsesquioxan (PMPS) mit dem Handelsnamen „Silres H62C“ und ein Polymethylsilsesquioxan „Silres MK“ (PMS) eingesetzt. Beide Polymere wurden von der Firma Wacker Chemie GmbH bezogen und unterscheiden sich in der Kettenlänge (mittlere Molmasse) und im Aggregatzustand, sind wasserunlöslich und nicht miteinander mischbar. Das Silikonharz „Silres MK“ ist ein Feststoff und besitzt als Grundbaustein Oligomere mit einem geringen Anteil an reaktiven Ethoxy- und Hydroxygruppen, die bei der Kondensation Wasser und Ethanol abspalten[112]. Das „Silres H62C“ ist ein flüssiges Gemisch aus „H62A“ und „H62B3“ im Verhältnis 10:1. Das Gemisch besteht aus oligomeren Methylphenylpolysilsesquioxanen, besitzt einen Platinkatalysator und zusätzlich Vinyl- und Hydrogensiloxangruppen, die für die Vernetzung (Additionsvernetzung) unter Wärmeeinfluss verantwortlich sind[112]. Der Vernetzungsmechanismus und das chemische und physikalische Verhalten der Polymere wurden in [113,114] beschrieben.

Die Vernetzung der Polymere wurde mit Hilfe zweier Katalysatoren realisiert. Neben dem PMPS bereits vom Hersteller beigemengten Platin-Katalysator (begünstigt Vernetzung bei T_e 80 °C) wurde dem Schlickersystem Ölsäure (Vernetzung von PMPS bei Raumtemperatur) und Aluminiumacetylacetonat, das die Vernetzung von PMS bei T_e 110 °C katalysiert, zugegeben.

Weiterhin wurde dem Beschichtungssystem Methanol und Methyltriethoxysilan (MTES) zugegeben, beide dienen als Lösemittel.

Tabelle 3-1: Zusammensetzung und Eigenschaften der Komponenten des präkeramischen Beschichtungssystems

Stoff	Formel	Eigenschaften	Hersteller
Polymethylphenyl- vinylsilsesquioxan (PMPS, „Silres H62“)	$[(C_6H_5)_{0.44}(CH_3)_{0.24}(C_2H_3)_{0.16}H_{0.16}SiO_{1.5}]_n$ 28,1 % Si, 17,7 % O, 48,2 % C, 6,0 % H	flüssig, präkeram. Polymer, $\rho = 1,13 \text{ g cm}^{-3}$	Wacker Chemie GmbH, München, Deutschland
Polymethylsilsesqui- oxan (PMS, „Silres MK“)	$[CH_3SiO_{1.5}]_n$ 30,8 % Si, 52,7 % O, 13,2 % C, 3,3 % H	Pulver, $d_{50} = 25$ μm , präkeram. Polymer, $\rho = 1,1 \text{ g cm}^{-3}$	Wacker Chemie GmbH, München, Deutschland
Methyltriethoxysilan (MTES)	$[(C_2H_5O)_3SiCH_3]$	flüssig, Silikonharz, Lösemittel, $\rho = 0,89 \text{ g cm}^{-3}$	ABCR GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Methanol (MeOH)	CH_3OH	flüssig, Lösemittel, $\rho = 0,79 \text{ g cm}^{-3}$	Carl Roth GmbH & Co. KG, Karlsruhe, Deutschland
Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2, C_{17}H_{33}COOH$	flüssig, Katalysator, $\rho = 0,89 \text{ g cm}^{-3}$	VWR, Darmstadt, Deutschland
Aluminiumacetyl- acetonat	$C_{15}H_{21}AlO_6, Al(C_5H_7O_2)_3$	Pulver, Katalysator, $\rho = 1,21 \text{ g cm}^{-3}$	Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland
Siliziumcarbid (SiC SM07)	SiC	Pulver, inerte Füllstoff, $d_{50} = 1,3 - 1,7 \mu\text{m}$, $\rho = 3,21 \text{ g cm}^{-3}$	ESK-SiC GmbH, Frechen, Deutschland

Als inerte Füllstoff wurde Siliziumcarbid mit einem mittleren Korndurchmesser von 1,3 μm bis 1,7 μm verwendet. Die Partikelgröße wurde in Anlehnung an [8] gewählt. Zusätzlich wurden weitere Füllstoffe, die in Tabelle 3-2 aufgelistet sind, für die Untersuchungen verwendet. Ziel war es, den Einfluss von Füllstoffart, Partikelform und -größe auf die Strukturbildung der Beschichtung zu untersuchen.

Tabelle 3-2: Füllstoffe und ihre Eigenschaften sowie Herstellerdaten

Füllstoff	Eigenschaften	pH – Wert in Wasser	Hersteller
Aluminiumoxid Al_2O_3	$d_{50} = 0,5 - 3 \mu\text{m}$, $\dot{A} = 3,9 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{BET} = 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	7,9 - 8,7	Almatis GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Silizium Si	$d_{50} = 4 - 6 \mu\text{m}$, $\dot{A} = 2,3 \text{ g cm}^{-3}$	5,5 - 5,7	Elkem, Düsseldorf, Deutschland
Siliziumcarbide SiC	$d_{50} = 0,5 - 6 \mu\text{m}$, $\dot{A} = 3,2 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{BET} = 7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	5,5 - 5,6	ESK – SiC GmbH, Frechen , Deutschland
Siliziumoxid SiO_2	$d_{50} = 1,5 \mu\text{m}$, $\dot{A} = 2,2 \text{ g cm}^{-3}$	9,3	ABCR GmbH & Co.KG, Karlsruhe, Deutschland
Siliziumnitrid Si_3N_4	$d_{50} = 1,1 \mu\text{m}$, $\dot{A} = 3,4 \text{ g cm}^{-3}$, $\text{BET} = 4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$	4,2	H.C.Starck GmbH, Goslar, Deutschland

3.1.2 Substratwerkstoffe

Als Substratwerkstoffe wurden Kupfer, eine Eisen-Chrom-Aluminium-Legierung (FeCrAl) und Aluminiumoxid verwendet. Die Zusammensetzung, Probengröße und ausgewählte weitere Angaben sind in Tabelle 3-3 aufgelistet.

Bei der Oxidkeramik handelt es sich um ein 96 %iges Aluminiumoxid der Firma Kerafol. Der Werkstoff wurde mit Wachstumshemmern gesintert, zeichnet sich durch eine hohe Festigkeit und Härte, Temperaturbeständigkeit, Korrosionsbeständigkeit auch bei hohen Temperaturen sowie gute Wärmeleitfähigkeit aus (vergleiche Tabelle 3-3).

Der FeCrAl-Werkstoff, von der Firma Goodfellow GmbH, wurde mittels pulvermetallurgischer Verfahren hergestellt. Die Besonderheit der hochwarmfesten, eisenbasierten Legierung ist der hohe Anteil an Chrom und Aluminium, wodurch sich an Luft bei hohen Temperaturen eine stabile Oxidschicht ausbildet. Diese Schutzschicht ermöglicht Einsatztemperaturen bis etwa 1300 °C bei hoher Lebensdauer. Sie besitzt eine gute Warm- und Kriechfestigkeit im Vergleich zu herkömmlichen FeCrAl-Legierungen und ist somit auch einsetzbar in Bereichen, in denen hohe Formstabilität notwendig ist. Dieser Legierungstyp ist auch unter der Bezeichnung „Kanthal“ bekannt und findet Einsatz als Katalysatorträgermaterial in der Automobilbranche oder als Heizleiter in Hochtemperaturöfen in der Keramik-, Glas-, Stahl- und Elektroindustrie.

Beim Kupfersubstrat handelt es sich um ein desoxidiertes Kupfer (99,9 % Reinheit), das eine hohe Wasserstoffbeständigkeit sowie Schweiß- und Hartlötbarkeit besitzt. Anwendungsgebiete sind durch das gute Umformverhalten z. B. Rohrleitungen in der Wasser- und Gasinstallation, Heizung- und Klimatechnik und im Anlagenbau. Weiterhin wird der Werkstoff im Bauwesen als Dach- und Wandverkleidung verwendet, in der Apparatebautechnik sowie überall dort eingesetzt, wo keine hohen Anforderungen an die elektrische Leitfähigkeit gestellt werden.

Tabelle 3-3: Verwendete Substratmaterialien, ausgewählte Eigenschaften, Probengröße und Herstellerangaben

Material	Zusammensetzung	Eigenschaften	Probengröße	Hersteller
Aluminium-oxid	96 % \pm -Al ₂ O ₃ , (Korund)	Tape, weiß, $\rho = 3,78 \text{ g cm}^{-3}$, Ts = 2050 °C, max. Einsatztemp. H 1700 °C, » = $24 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	20 mm x 40 mm x 0,5 mm	KERAFOL Keramische Folien GmbH, Eschenbach, Deutschland
FeCrAl-Legierung	72,6 % Fe, 22 % Cr, 4,8 % Al, 0,3 % Si, 0,3 % Y	pulvermetallurgische Legierung, grau, $\rho = 7,22 \text{ g cm}^{-3}$, Ts = (1380 – 1490) °C, max. Einsatztemp. H 1300 °C, » = $16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	20 mm x 40 mm x 2,5 mm	Goodfellow GmbH, Huntingdon, England
Kupfer (Cu-DHP)	99,9 % Cu, Restphosphor 0,014 % bis 0,04 %	desoxidiert, gewalzt, rotbraun, $\rho = 8,96 \text{ g cm}^{-3}$, Ts = 1083 °C, max. Einsatztemp. H 950 °C, » = $305 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	20 mm x 40 mm x 1 mm	k. A.

3.1.3 Präparationsverfahren der Substratwerkstoffe

Ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit war es, den Einfluss der Substratchemie und der Oberflächenbeschaffenheit auf die Ausbildung der polymeren Strukturen der Beschichtungen zu untersuchen. Dafür wurden vor der Beschichtung und Vernetzung eine Vielzahl an Präparationsmaßnahmen an der Substratoberfläche durchgeführt. Ziel war es, Präparationsvorgänge zu definieren, mit denen reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden konnten und mit den zur Verfügung stehenden Messmethoden charakterisiert werden konnten. Das Aluminiumoxid wurde einer Wärmebehandlung unterzogen, um ein Kornwachstum an der Oberfläche zu erzeugen. Die metallischen Substrate wurden neben der Wärmebehandlung

zusätzlich chemisch und mechanisch vorbehandelt, um eine topographische Struktur auf die Oberfläche aufzubringen. In Tabelle 3-4 sind die einzelnen Präparationsschritte aufgelistet. Die Wahl der verschiedenen Präparationsarten beruht auf der Erzeugung unterschiedlicher topographischer Strukturen auf der Oberfläche der Substratwerkstoffe. Ziel war es, Oberflächen mit geringen und großen Rauheiten herzustellen sowie die Erscheinung der Topographie zu beeinflussen. Während bei dem Schleifprozess ein riefenartiges Relief auf der Oberfläche mit unterschiedlichen Höhen und Tiefen in Abhängigkeit der verwendeten Körnung des Schleifpapiers erzeugt wurde, konnten durch die Anwendung von Ätzmitteln und verschiedenen Poliermethoden Oberflächen mit einer geringen Rauheit erzeugt werden. Für die Präparationsarten, bei denen die Endstufe nicht das Nassschleifen darstellte, wurde die Bearbeitungsschicht auf den metallischen Werkstoffen durch Nassschleifen mit dem SiC-Papier der Körnung 500, 800 und 1200 entfernt. Während des Präparationsvorganges wurde der Materialabtrag mit Hilfe eines Auflichtmikroskops (Firma Zeiss, Typ Jenaphot 2000, Software AxioVision 4.1) kontrolliert und im Anschluss mit einem Weißlichtkonfokalmikroskop charakterisiert (siehe Abschnitt 3.3.3).

Ziel der Wärmebehandlung der Substratproben war ein Wachstum des Korngefüges der Werkstoffe. Eine gezielte Einstellung und Vergrößerung der Oxidschicht auf dem FeCrAl-Werkstoff war nicht Ziel, weshalb die Wärmebehandlung unter Inertatmosphäre stattfand. Tabelle 3-5 gibt einen Überblick zu den Bedingungen der Wärmebehandlungen der Substratwerkstoffe. Die Bestimmung der Korngröße des wärmebehandelten Gefüges erfolgte mittels metallographischer Untersuchungen. Die metallischen Proben wurden vor der Analyse mit SiC-Schleifpapieren der Körnung 800, 1200 und 2400 händisch geschliffen und anschließend mit einer Diamantsuspension (Partikelgröße 3 μm , Struers GmbH, Willich, Deutschland) poliert. Zur Darstellung der Korngrenzen wurden die metallischen Substrate mit den aus der Literatur bekannten Ätzmitteln (siehe Tabelle 3-4) präpariert[115]. Im Anschluss wurden je Wärmebehandlung fünf lichtmikroskopische Aufnahmen mit einer 100x Vergrößerung (Auflichtmikroskops, Firma Zeiss, Typ Jenaphot 2000, Software AxioVision 4.1) angefertigt und nach dem Linienschnittverfahren ausgewertet[116,117].

Tabelle 3-4: Präparationsverfahren für die metallischen Substrate

Präparationsart	Material, Eigenschaften, technische Parameter		Zeit	Hersteller
Schleifen	Siliziumcarbidpapier, Korngröße 120, 220, 320, 1200	Nassschleifen, halbautomatisch	1 bis 20 min	Struers GmbH, Willich, Deutschland
Polieren	Diamantsuspension, Partikelgröße 9 µm, 1 µm, 0,1 µm	MD-Napp-Polierscheibe, Schmiermittel DP-Lubricant Green	20 bis 35 min	Struers GmbH, Willich, Deutschland
Elektrolytisches Polieren	U = 40 V I = 70 A Poliergerät „Struers Polectrol“	<u>FeCrAl</u> : Elektrolyt A2-1, (65 – 85) Vol.-% Ethanol, (10 – 15) Vol.-% 2-Butoxy- Ethanol,(5 – 15) Vol.-% Wasser	20 s	Struers GmbH, Willich, Deutschland
		<u>Cu</u> : Elektrolyt D2 (15 - 35) Vol.-% Phosphorsäure, (15 – 25) Vol.-% Ethanol, < 10 Vol.-% Propan-1-ol (50 - 70) Vol.-% Wasser < 1 Vol.-% Harnstoff		
OPS Polieren	kolloidale Silizium- dioxidsuspension, Teilchengröße 0,04 µm	Wasserbasiert, pH = 9 – 10 1 Vol.-% Wasserstoffperoxid, 1 Vol.-% Ammoniaklösung (25 %-ig)	30 bis 60 min	Struers GmbH, Willich, Deutschland
Ätzen	FeCrAl	100 ml Wasser, 100 ml Isopropanol, 40 g Eisenchlorid, 10 ml Salzsäure	20 s bei RT	
	Kupfer	50 ml Essigsäure, 30 ml Salpetersäure, 10 ml Salzsäure, 10 ml Phosphorsäure	20 s bei RT	

Tabelle 3-5: Parameter der Wärmebehandlung der Substratwerkstoffe

Substratmaterial	Wärmebehandlung [°C]	Haltezeit [h]	Aufheizrate [k min ⁻¹]	Atmosphäre	Ofentyp
Aluminiumoxid	1600	4, 8, 16, 24	3	Luft	Kammerofen „HTL 04/18“ (Thermconcept, Bremen, Deutschland)
FeCrAl	900, 1000, 1100, 1200	24	3	Argon	Rohrofen „HTRH 70-600/18“ (Gero, Neuhausen, Deutschland)
Cu-DHP	150, 200, 400, 600, 800	1 bis 2	3	Argon	Rohrofen „HTRH 70-600/18“ (Gero, Neuhausen, Deutschland)

3.2 Substratbeschichtung nach dem Tauchverfahren

3.2.1 Herstellung des präkeramischen Beschichtungssystems

Das verwendete Beschichtungssystem bestand aus zwei präkeramischen Polymeren und wurde mit einem Füllstoff versetzt. Die einzelnen Komponenten und ihr Volumenverhältnis sind in der Tabelle 3-6 aufgelistet. Das Gemisch wurde in einem verschließbaren Gefäß angesetzt und unter ständigem Rühren gemäß den in Tabelle 3-6 angegebenen Zeitintervallen hergestellt. Im Anschluss wurde der Schlicker über weitere 18 Stunden gerührt und unmittelbar vor der Beschichtung im Ultraschallbad für 10 Minuten dispergiert, um restliche Agglomerate zu deagglomerieren.

Tabelle 3-6: Volumenverhältnis der Komponenten für das füllstoffbeladene Beschichtungssystem; zeitlicher Ablauf der Komponentenzugabe zum System

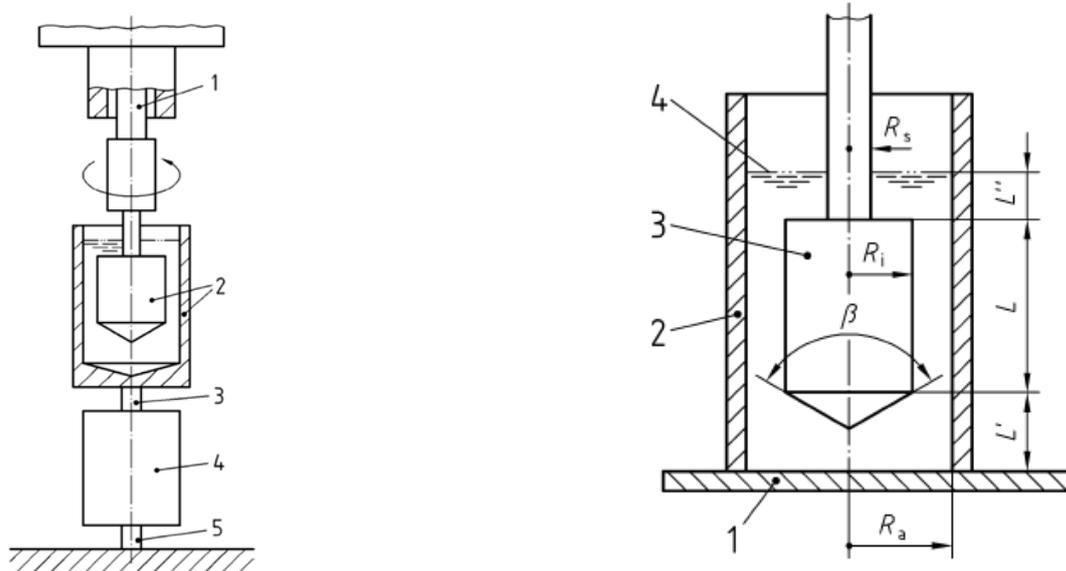
Komponenten	Menge in Vol. - %	Zeitpunkt der Komponentenzugabe [min]	Bemerkung
PMPS (Silres H62C)	9,2	00:00 – 00:05	-
MTES	8,1	00:05 – 00:15	-
PMS (Silres MK)	9,2	00:15 – 02:25	langsam hinzugeben
Methanol	53,8	02:25 – 02:55	-
Siliziumcarbid (SiC SM07)	18,1	02:55 – 03:15	langsam hinzugeben
Ölsäure	1,1	03:15 – 03:20	-
Aluminiumacetylacetat	0,6	03:20	-

3.2.2 Rheologische Eigenschaften der Beschichtungsschlicker

Die Rheologie beschreibt das Deformations- und Fließverhalten von fluiden Medien[118]. Diese Eigenschaften spielen bei der Verarbeitungstechnik und Anwendung, zum Beispiel in der Lack- und Beschichtungsindustrie, in der Kolloidchemie, in der Lebensmitteltechnik und in der Verfahrenstechnik eine bedeutende Rolle. Eine grundlegende Größe ist die Viskosität eines Systems, die stets als Funktion der Scherrate und Deformationsrate darstellt. Eine rheologische Kennzahl Viskosität lässt Rückschlüsse auf die Verarbeitbarkeit, Applikation und Ausbildung der Schichtdicke der Beschichtung zu. Ziel war es, mit Hilfe der rheologischen Eigenschaften des Beschichtungssystems die Strukturbildung der Beschichtung auf dem Substrat zu erläutern. Weiterhin sollte überprüft werden, ob das Modelle von Landau-Levich (siehe Gleichung 2-5), welches für Newtonsche Flüssigkeiten Gültigkeit hat, auch auf dieses Beschichtungssystem übertragbar ist.

Die Messung erfolgte mit einem Rotationsviskosimeter vom Typ Physica MCR 301 (Firma Anton Paar Germany GmbH, Ostfildern, Deutschland) und die erhaltenen Daten wurden mit der zugehörigen Software RHEOPLUS 32 v3.40 ausgewertet. Der Messanordnung besteht aus einem Searle-Rotationsviskosimeter mit rotierendem Innenzylinder. Sein Aufbau ist in Abbildung 3.1 (links: Messaufbau; rechts: Sensorsystem) dargestellt. Als Messkopf wurde ein konzentrischer Zylinder vom Typ CC 27 verwendet. Gemessen wurde im Rotationsmodus mit einer Scherrate von $0,1 \text{ s}^{-1}$ bis 100 s^{-1} , wobei das Drehmoment automatisch ermittelt wurde.

Eine detaillierte Beschreibung des Messvorganges, der physikalische Hintergrund und die geometrischen Verhältnisse der Apparatur sind im Gerätehandbuch und der DIN 53019 1/3 dokumentiert[119-121].



Legende:

- 1 Achse des Drehmomentaufnehmers des Viskosimeters
- 2 Messsystem zur Erzeugung eines Drehmomentes
- 3 Messachse des Drehmomentnormals
- 4 Drehmomentnormal
- 5 Starre Achse des Drehmomentnormals

Legende:

- 1 Boden des Messgefäßes
- 2 Außenzylinder
- 3 Innenzylinder
- 4 Füllhöhe
- R_i Messkörperradius; R_a Messbecherradius
- R_s Schaftradius
- β Kegelwinkel; l Länge des zylindrischen Teils

Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des konzentrischen Messzylinders im Searle-Rotationsviskosimeter (links); Geometrie des Zylindermesssystems (rechts) [118,120]

3.2.3 Der Tauchbeschichtungsprozess

Vor der Tauchbeschichtung (engl. *dip-coating*) wurden die oberflächenbehandelten Substrate mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und mit Heißluft getrocknet. Nach Einspannung der Substrate im Tauchbeschichter (Lineareinheit mit Spindeltrieb und Kugelgewindenvorschub LES 4, isel Germany AG, Eichenzell, Deutschland) erfolgte der programmgesteuerte Tauchprozess mit definierter Ziehgeschwindigkeit. Die Ziehgeschwindigkeiten variierten von 4 mm s^{-1} bis 30 mm s^{-1} . In Abbildung 3.2 ist der Tauchbeschichtungsprozess beispielhaft mit einem Aluminiumoxidsubstrat abgebildet. In ausgewählten Experimenten wurde der Beschichtungsprozess in einer Handschuhbox (Eigenbau) unter gesättigter Methanolatmosphäre durchgeführt, um den Einfluss der Methanolverdampfung auf den Strukturbildungsprozess zu untersuchen.

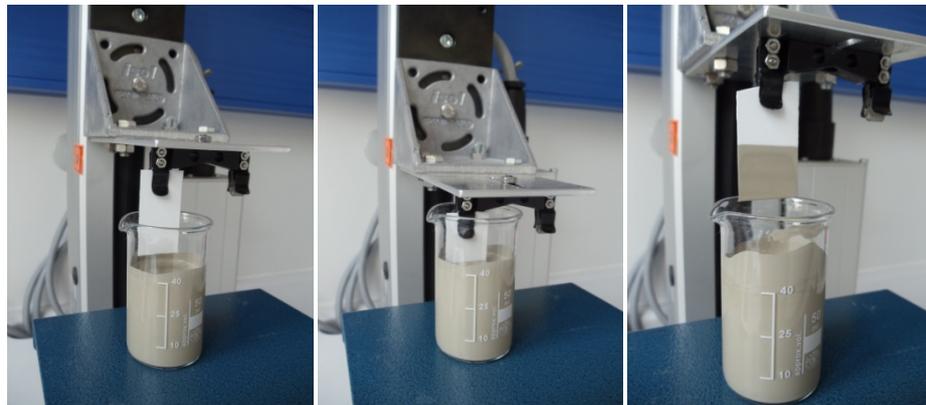


Abbildung 3.2: Der Tauchbeschichtungsprozess beispielhaft an einem Aluminiumoxidsubstrat mit einem SiC gefüllten präkeramischen Beschichtungssystem; links: vor dem Eintauchen; Mitte: kurzzeitiges Verharren des Substrats beim Eintauchen, rechts: Substrat nach dem Herausziehen aus dem Beschichtungssystem mit konstanter Ziehgeschwindigkeit.

Im Anschluss an die Tauchbeschichtung wurden die Proben für 24 Stunden an Luft getrocknet und anschließend über 24 Stunden bei 110 °C vernetzt. Danach erfolgte an ausgewählten Proben die Pyrolyse in verschiedenen Atmosphären im Temperaturbereich von 600 °C bis 1500 °C . Wenn nicht anders erwähnt, erfolgte die Pyrolyse nach dem in Tabelle 3-7 dargestellten Temperaturprofil. Mit „Standard“ gekennzeichnete Proben wurden in Argon (Ar 4.8) pyrolysiert; in ausgewählten Experimenten wurde Stickstoff 5.0 bzw. Luft als Atmosphäre gewählt. Ziel war es, den Einfluss der Pyrolyseatmosphäre sowie der Pyrolyse-

temperatur auf den Strukturbildungsprozess des präkeramischen Beschichtungssystems zu untersuchen.

Tabelle 3-7: Standardtemperaturprofil zur Pyrolyse der Beschichtung

Temperatur [°C]	Aufheizrate [K min ⁻¹]	Haltezeit [h]
Raumtemperatur-400	1	1
400-800	1	1
800-1100	2	2
1100-Raumtemperatur	3	

Abbildung 3.3 zeigt eine Übersicht über die einzelnen Prozessschritte von der Schlickerherstellung bis hin zur Pyrolyse.

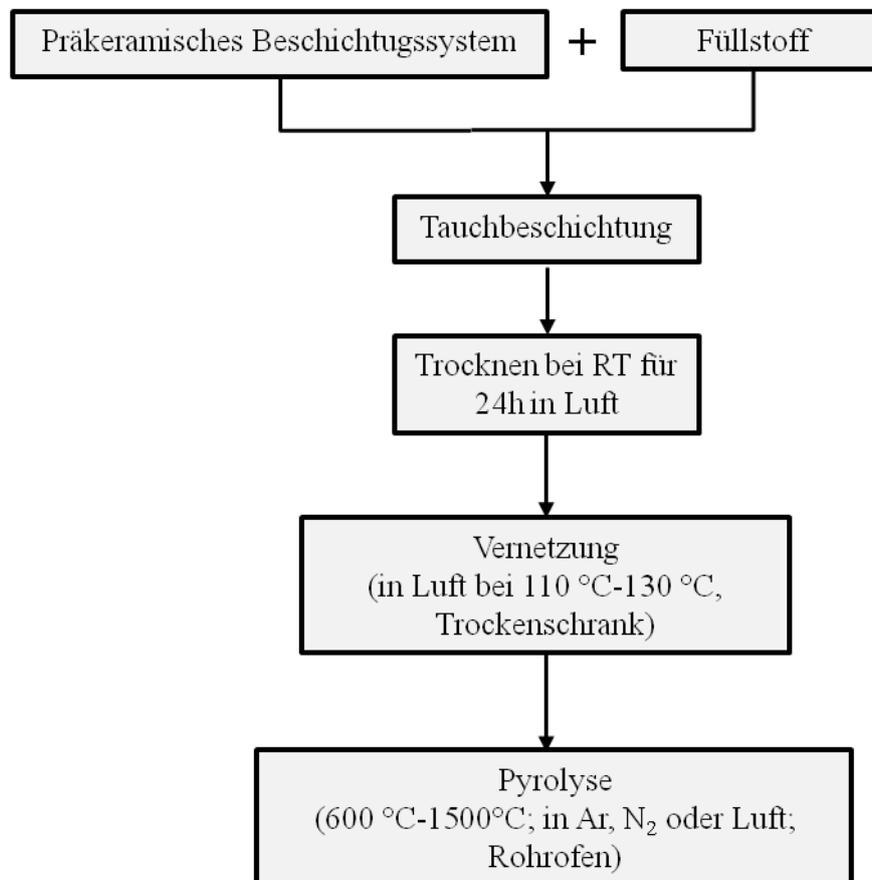


Abbildung 3.3: Allgemeines Prozessschema zur Herstellung von Beschichtungen

3.3 Bestimmung von oberflächencharakteristischen und topographischen Eigenschaften der Substrate

3.3.1 Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Ermittlung der Oberflächenspannung der verwendeten Substrate wurde mit Hilfe der Methode des liegenden Tropfens (*sessile drop*) durchgeführt. Die mathematische Beschreibung erfolgte in Kapitel 2.6.3. Das verwendete optische Kontaktwinkel-Messgerät „OCA 20“ (OCA = Optical Contact Angle Measuring System), vergleiche Abbildung 3.4 der Firma DataPhysics Instruments GmbH (Filderstadt, Deutschland) mit der Software SCA 20 und der beheizbaren Kammer TPC 150 erlaubt Messungen im Temperaturbereich von - 30 °C bis 160 °C. Die Messungen erfolgten nach DIN 55660-1/2[47,72].

Bei diesem Verfahren werden verschiedene Prüfflüssigkeiten mit einem definierten Volumen mit Hilfe einer Dosiervorrichtung des Messgerätes auf der zu untersuchenden Oberfläche abgesetzt. Im Anschluss wird mit einer eingebauten Kamera ein Bild aufgenommen und durch Anlegen einer Tangente im Dreiphasenpunkt der statische Kontaktwinkel bestimmt und mit Hilfe der Funktion von Young-Laplace angepasst[68]. Im Anschluss wird die freie Oberflächenenergie nach der OWRK-Methode (Kapitel 2.6.3), mit den polaren und den dispersen Anteilen bestimmt. In der nachstehenden Tabelle 3-8 sind die Eigenschaften der verwendeten Prüfflüssigkeiten aufgelistet. Die Messbedingungen wurden weitgehend konstant gehalten (Luftfeuchte etwa 45 %, Raumluft) und mittels einer Temperiereinrichtung eine Temperatur von 23 °C ± 1 °C eingestellt[47,72].

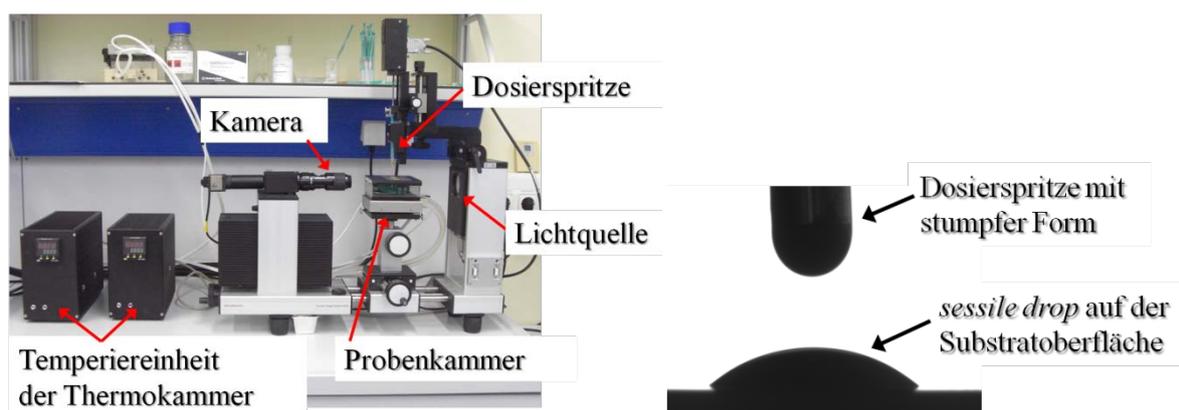


Abbildung 3.4: Optisches Kontaktwinkelmessgerät OCA-20 mit Thermokammer TPC 150 (links); Kanüle mit stumpfer Form und der *sessile drop* auf der Substratoberfläche (rechts)

Tabelle 3-8: Verwendete Prüfflüssigkeiten und ihre Oberflächenspannungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie der Substrate, nach Ström[47,72]

Prüfflüssigkeit	Oberflächenspannung γ_l in mN m^{-1}	disperser Anteil γ_l^d in mN m^{-1}	polarer Anteil γ_l^p in mN m^{-1}	Tropfenvolumen in μl
Wasser (H ₂ O)	72,8	21,8	51,0	3 - 5
Ethylenglykol (C ₂ H ₆ O ₂)	47,7	30,9	16,8	3 - 5
Diiodmethan (CH ₂ I ₂)	50,8	50,8	0	1 - 2

Zu Beginn der Messung wurden die Substrate mit destilliertem Wasser und Isopropanol gereinigt und im warmen Luftstrom getrocknet. Die Prüfflüssigkeiten wurden den Umgebungsbedingungen angepasst und in eine Feindosierspritze (Injekt F, B. Braun Melsungen AG, Deutschland) gefüllt. Die Kanüle vom Typ Sterican mit stumpfer Form (vergleiche Abbildung 3.4) wurde von derselben Firma bezogen (Abmessungen 0,8 mm x 22 mm).

Zur Bestimmung der Oberflächenspannung des präkeramischen Schlickersystems wurde die Methode zur Ermittlung der Kontur des hängenden Tropfens (*pendant drop*) angewandt. Der mathematische und der physikalische Sachverhalt ist in Kapitel 2.6.2 beschrieben und die Messeinheit in Abbildung 3.4 dargestellt. Mit Hilfe dieser Methode konnten nicht nur die freien Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten, sondern auch die polaren und dispersen Anteile der Oberflächenenergien bestimmt werden. Hierfür wurde die zu untersuchende Flüssigkeit wieder in die bereits erwähnte Spritze „Injekt F“ gefüllt und eine Kanüle der Abmessung 1,2 mm x 40 mm verwendet. Der Grund für den Wechsel der Kanüle liegt in der Messmethode. Nur wenn eine ausreichend große Kanülenöffnung für das viskose System verwendet wird, bildet sich die „birnenförmige“ Tropfenkontur aus, welche zur Bestimmung der Oberflächenspannung notwendig ist; es handelt sich um ein optisches Messverfahren [73]. Beinhaltete das zu untersuchende Beschichtungssystem Methanol, so wurde ein Gefäß mit Methanol in die Prüfkammer beigestellt, um den Fehler aufgrund des hohen Dampfdruckes des Lösemittels und der damit einhergehenden Veränderung der Schlickereigenschaften durch Methanolverdampfung zu minimieren.

3.3.2 Ermittlung des Benetzungsverhaltens

Das Benetzungsverhalten des präkeramischen Beschichtungssystems auf den Substraten wurde ebenfalls mit dem Messgerät OCA 20 untersucht. Hierfür wurde das Beschichtungssystem wieder in die Dosierspritze Injekt F gefüllt. Aufgrund der höheren Viskosität des präkeramischen Systems wurde eine größere Kanüle mit den Abmessungen von 1,2 mm x 40 mm (Sterican, B. Braun Melsungen AG, Deutschland) verwendet. Das Tropfenvolumen betrug 1 μl bis 4 μl und wurde mittels automatischer Dosiervorrichtung auf der Substratoberfläche abgesetzt. Um eine mögliche Fehlerquelle während der Messung zu minimieren, wurde ein Gefäß mit Methanol in die Messkammer positioniert und der Kontaktwinkel zeitnah nach dem Absetzen vermessen. Die weiteren Prüfbedingungen wie Reinigung der Substratoberfläche, Temperatur und Luftfeuchte wurden, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, umgesetzt.

3.3.3 Ermittlung der topographischen Eigenschaften der Substrate

Zur Charakterisierung der topographischen Eigenschaften der Substrat- bzw. der Beschichtungs Oberfläche wurde die konfokale Mikroskopie angewandt. Dieses Verfahren beruht auf der axialen, chromatischen Dispersion von weißem Licht. Ein Vorteil dieser Messmethode gegenüber der Tastschnittverfahren liegt im berührungslosen Messprinzip, welches besonders bei sehr glatten Proben (z. B. durch Ätzen und Polieren präparierter Oberflächen) seine Anwendung findet. Bei herkömmlichen Tastschnittverfahren kann durch die Tastspitze die Oberfläche beschädigt werden und zum Beispiel Kratzer auf der Oberfläche verursachen. Des Weiteren ist die Messgenauigkeit von der Geometrie der Tastspitze abhängig und für sehr kleine Rauheiten ungeeignet. Zusätzlich kann durch die Verwendung weißen Lichtes eine Farbabbildung gewonnen werden.

Das Prinzip eines konfokalen Mikroskops ist in Abbildung 3.5 dargestellt: Ein von einer Lichtquelle (1) ausgehender, modulierter Lichtstrahl durchquert die Lochblende (2) der Lichtquelle. Mit Hilfe einer achromatischen Objektivlinse (4) wird der Lichtstrahl auf der Oberfläche (5) fokussiert. Der von der Oberfläche reflektierte Lichtstrahl wird an einem halbdurchlässigen Spiegel (3) umgelenkt und durch eine Lochblende, die Diskriminationslochblende (6), welche nur das fokussierte Licht zur Lochblende durchlässt (a), zum Detektor (7) zurückgesendet. In der modernen Messtechnik wird dies mit einem digitalen Sensor ermöglicht. Die Intensität des Messsignals hängt vom Abstand der vertikalen beweglichen Objektivlinse (8) zur Oberfläche ab. Dadurch ist es möglich, Höhenunterschiede auf der

Oberfläche zu messen[122]. Das Messgerät der Firma Alicona (Infinite Focus IFM 3.1.1, Alicona Imaging GmbH, Grambach, Österreich) arbeitet mit dieser Focus-Variation. Dabei wird in vorgegebenen Abständen die Oberfläche in x-y-Richtung vermessen und kontinuierlich der Abstand zur Probe variiert und das reflektierte Licht über die Präzisionsoptik auf einen digitalen Sensor projiziert[123]. Das verwendete Objektiv IFM-G4-100x ermöglicht eine vertikale Auflösung von 10 nm und eine laterale Auflösung von maximal 700 nm. Um die Reflexionen der metallischen Substrate zu minimieren, wurde polarisiertes Licht verwendet. Die Bildgröße betrug 145 μm x 110 μm mit einer Grenzwellenlänge von 25 μm . Die integrierte Software ermittelt die standardisierten Profilkennwerte und die Flächenparameter.

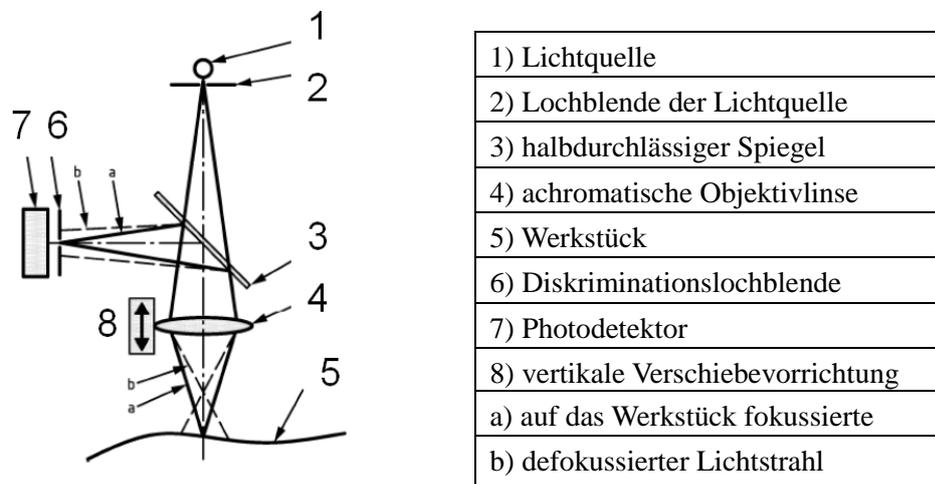


Abbildung 3.5: Messprinzip eines konfokalen Mikroskops, nach^[124]

Die Rauheits- und Flächenkennwerte wie R_a und S_a wurden den Normen DIN EN ISO 4287[125], DIN EN ISO 4288[126], DIN EN ISO 13565-2[127] und dem Normentwurf DIN EN ISO 25178-2[122] entnommen. In der vorliegenden Arbeit wurde der arithmetische Mittenrauwert R_a einer festgelegten Länge (vergleiche Gleichung 3-1) und der arithmetische Mittelwert der Höhe einer definierten Fläche (vergleiche Gleichung 3-2) zur Beurteilung herangezogen.

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |z(x)| dx \quad \text{Gleichung 3-1,}$$

$$S_a = \frac{1}{A} \int_A |z(x, y)| dx dy \quad \text{Gleichung 3-2.}$$

Zusätzlich wurde zur Charakterisierung der Beschichtung auf dem Substrat die Materialanteilkurve (vergleiche Abbildung 3.6) betrachtet. Die Auswertung dieser Kurve nach Abbott ist in der DIN EN ISO 13565[127] ausführlich beschrieben. Mit Hilfe der Kurve kann eine Aussage getroffen werden, wie groß der Materialanteil des Kernbereiches (S_k) und wie hoch der Anteil an herausragenden Spitzen (S_{pk}) oder Tälern (S_{vk}) ist. Der Materialanteil S_{mr1} [in %] beschreibt den Kernbereich ohne herausragende Spitzen und der S_{mr2} den Kernbereich ohne tiefe Täler (siehe Abbildung 3.6). Alle hier aufgezählten Kennwerte wurden mit Hilfe der integrierten Software des Infinite Focus IFM 3.1.1 nach DIN EN ISO 4287[125], DIN EN ISO 4288[126] und DIN EN ISO 13565-2[127] ermittelt.

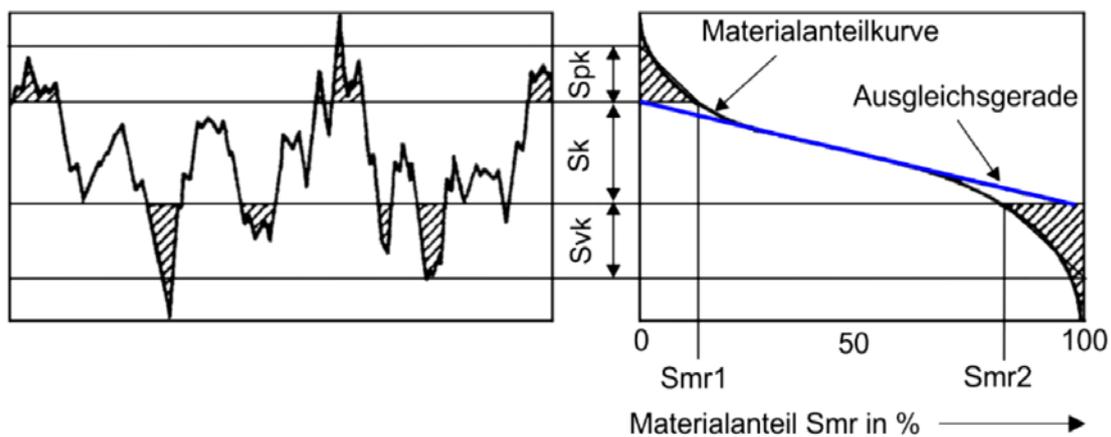


Abbildung 3.6: Bestimmung von Flächenparametern mit Hilfe der Abbott-Kurve[127]

Gemäß DIN EN ISO 4288[126] wird zu Beginn eine Testmessung durchgeführt, um die Profillänge und Grenzwellenlänge der Folgemessungen zu bestimmen. Dies wurde an einer FeCrAl-Probe mit der Vorbehandlung P1200-Schliff durchgeführt. Der ermittelte R_a -Wert betrug < 100 nm. Nach DIN 4288 erfolgte danach die Messung an drei verschiedenen Positionen mit jeweils fünf Einzelmessstrecken mit einer Länge von $\sim 0,25$ mm. Die daraus resultierende Gesamtlänge von 1,25 mm und der erhebliche Zeitaufwand für die große Probenanzahl war Anlass, die Messungen nur in Anlehnung an die DIN-Vorgaben durchzuführen. Es wurde die Oberfläche von jeder Probe an fünf festgelegten Positionen (Abbildung 3.7) vermessen und dafür vier Positionen mit dem Bildausschnitt von $145 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$ und einem Bildausschnitt von $290 \mu\text{m} \times 110 \mu\text{m}$ zur Auswertung betrachtet. Diese diagonale Anordnung der Messfelder sollte zugleich einen Verlauf des Profils über die gesamte Fläche darstellen.

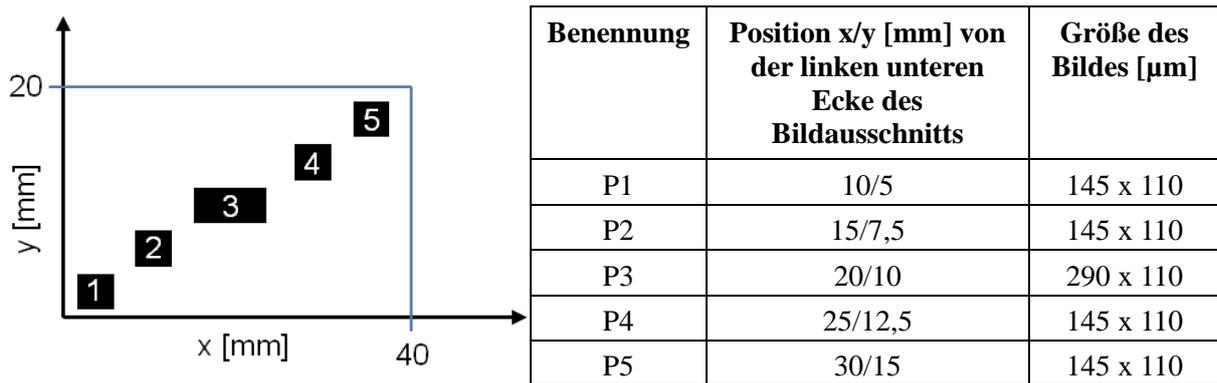


Abbildung 3.7: Messpositionen für die Flächenanalyse mittels Konfokalmikroskopie

3.4 Untersuchung der Mikrostruktur der Beschichtungen

3.4.1 RAMAN-Mikroskopie

Die Raman-Spektroskopie wird zunehmend auch in Form der Raman-Mikroskopie zur Charakterisierung von Werkstoffen, aber auch zur Prozesskontrolle in vielen stoffumwandelnden Industriezweigen eingesetzt[128,129]. Ein besonderer Fokus wurde in den letzten Jahren auf Polymere, Komposite und anorganische Materialien wie Glas und Keramiken gelegt. Die Raman-Spektroskopie liefert Informationen zu molekularen Strukturdetails, wie zum Beispiel die chemische Zusammensetzung und die räumliche Anordnung von Molekülen und kann zur Messung von Bindungskräften herangezogen werden[129].

Die Raman-Messung wird berührungslos durchgeführt und beruht auf dem Raman-Effekt, der 1928 von dem indischen Physiker *Chandrasekhara Venkata Raman* experimentell nachgewiesen wurde[130]. Der Raman-Effekt entsteht durch Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung und den Valenzelektronen in Molekülen. Die Messergebnisse geben Auskunft über die Schwingungs- und Rotationszustände der vorliegenden Moleküle bzw. Kristalle. Die benötigte Wellenlänge zur Anregung der Probe befindet sich im sichtbaren Bereich und ermöglicht die Verbindung der Spektroskopie mit der Lichtmikroskopie[131]. Vorteile dieser Mikroskopie im Vergleich zur IR-Spektroskopie, die gleichermaßen Schwingungs- und Rotationszustände misst, sind der Wegfall von Probenpräparation und die Anwesenheit von Wasser in den Proben.

Zur Anregung der Probe wird ein monochromatischer Laserstrahl (im sichtbaren Bereich) verwendet. Der Großteil des Laserlichtes durchstrahlt die Probe, ein sehr kleiner Teil des

Lichtes wird in alle Raumrichtungen gestreut. Dieser Anteil heißt Rayleigh-Streuung; es handelt sich um eine elastische Streuung der Lichtquanten an den Molekülen der Probe, die dieselbe Frequenz wie der Laser aufweist (siehe Abbildung 3.8, Mitte). Die Raman-Streuung wird unelastisch gestreut und macht nur einen sehr kleinen Teil (etwa 10^{-6} %)[129] der reflektierten Photonen aus. Die Streuung wird durch das Deformationsvermögen der Elektronenhülle der Moleküle zum Zeitpunkt des Schwingungsvorgangs und die damit einhergehende Polarisierbarkeit von Molekülen verursacht. Die Deformation beruht auf der periodischen Verschiebung der Bindungselektronen der Moleküle und verursacht die Schwingungen. Physikalisch kann der Vorgang wie folgt erklärt werden: Das zu untersuchende Material wird durch die Photonen des Laserstrahls in einen energetisch angeregten Zustand versetzt (siehe N_1 in Abbildung 3.8). Die Probe emittiert die Photonen und der energetisch angeregte Endzustand befindet sich über dem energetischen Ausgangszustand (siehe Abbildung 3.8, oben). Wird die Rayleigh-Streuung bewertet, würde der Endzustand wieder dem Ausgangszustand entsprechen. Die Differenz vom Ausgangszustand zum Endzustand nach der Emittierung ist der Anteil an Energie, der vom Molekül benötigt wird, um die mechanische Schwingung durchzuführen. Die abgestrahlten Photonen, deren Verlauf als Stokes-Streuung bezeichnet wird (siehe Abbildung 3.8, links), haben deshalb eine größere Wellenlänge als die Anti-Stokes-Streuung. Zusätzlich kann die Schwingungsenergie der Moleküle an die Photonen abgegeben werden, wenn sich diese im thermisch angeregten Zustand befinden. Diese Streuung wird als die Anti-Stokes-Streuung bezeichnet und weist eine kürzere Wellenlänge (siehe Abbildung 3.8, rechts) auf. Bei Raumtemperatur befindet sich jedoch nur etwa 1 % [132] der Moleküle im angeregten Zustand (Gesetz nach Boltzmann) und somit ist die Anti-Stokes-Linie deutlich schwächer im Spektrum zu erkennen im Vergleich zur Stokes-Linie. Der Frequenzunterschied wird in Wellenzahlen relativ zur Laserfrequenz angegeben, wobei die Wellenzahl des Lasers auf null normiert wird. Dieser Effekt wird als Raman-Shift bezeichnet und der wesentliche Unterschied zwischen Stokes- und Anti-Stokes Verschiebung ist das Vorzeichen, die Beträge der Verschiebung sind gleich (siehe Abbildung 3.8, unten). Werden Moleküle bei Raumtemperatur betrachtet, so befinden sich die Moleküle im Schwingungs-Grundzustand (N_0 in Abbildung 3.8) und die Stokes-Streuung ist intensiver, als die Anti-Stokes-Streuung [133]. In Abbildung 3.8 sind die Streuung der Photonen und die Intensitäten der Banden in einem typischen Raman-Spektrum skizziert.

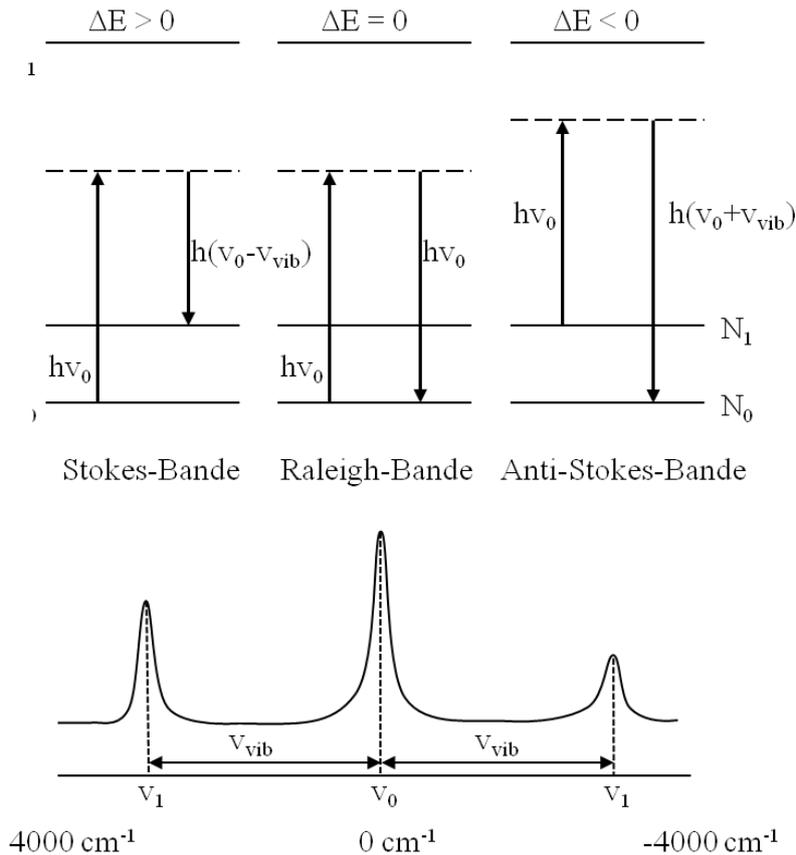


Abbildung 3.8: oben: Schematische Darstellung der Energien gestreuter Photonen durch den Raman-Effekt; unten: Intensitäten der Raman-Banden im Spektrum; links: Stokes-Bande, Mitte: Raleigh-Bande, rechts: Anti-Stokes-Bande (N_0 =Schwingungsgrundzustand, N_1 =erster angeregter Schwingungszustand, --- = virtuelle Niveau) [129,132]

Quantenmechanisch kann der Vorgang des Zusammenstoßes zwischen Photon und Molekül wie folgt beschrieben werden (siehe Gleichung 3-3bis Gleichung 3-4):

$$h\nu_0 + E_0 = h\nu_1 + E_1 \quad \text{Gleichung 3-3,}$$

mit

$$\nu_1 = \nu_0 \pm \nu_{vib} \quad \text{Gleichung 3-4.}$$

Aus den vorangestellten Gleichungen lässt sich die Energieänderung des Moleküls folgendermaßen beschreiben (vergleiche Gleichung 3-5):

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h(\pm\nu_{vib}) \quad \text{Gleichung 3-5,}$$

mit kv_0 Energie des Photons vor dem Zusammenstoß, kv_1 der Energie des Photons nach dem Zusammenstoß, E_0 und E_1 sind die jeweiligen Energien vor und nach dem Zusammenstoß und ν_{vib} beschreibt die Schwingungsfrequenz des angeregten Zustandes[129].

Für die Untersuchung der Probenserie wurde ein konfokales Raman-Mikroskop der Firma WITec (Typ „alpha 300 R“, Ulm, Deutschland) mit der Mess-Software „WITec Control“ und der Auswerte-Software „WITec Projekt 2.08“ verwendet. Das Gerät ist mit den Objektiven 20 x, 50 x, 100 x und einem grünen Laser der Wellenlänge 532 nm ausgestattet. Die Proben (vergleiche Tabelle 3-6 und Tabelle 5-1) wurden mit Hilfe einer Pipette auf einen Objektträger gegeben und im Raman-Mikroskop analysiert.

3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Charakterisierung der Schichten wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ XL 30 ESEM-FEG der Firma FEI (Eindhoven, Niederlande) verwendet. Die Vorteile des Gerätes sind die hohe Auflösung (etwa 2 nm), die große Schärfentiefe im Vergleich zu herkömmlichen Lichtmikroskopen und die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung durch die energiedispersive Röntgenstrahlanalyse (EDX).

Die Funktion des Messgerätes basiert auf einem Elektronenstrahl, der die Probe zeilenförmig abrastert. Dabei emittiert eine Elektronenkanone einen Elektronenstrahl, der durch den Wehnelt-Zylinder fokussiert wird und durch magnetische Linsen gebündelt die Probe zeilenweise abtastet. Die entstehenden Wechselwirkungen (emittierte und reflektierte Elektronen) mit der Oberfläche der Probe werden als Signal erfasst und als optische Abbildung dargestellt[134].

Die untersuchten Proben wurden mit Hilfe eines leitfähigen kohlenstoffhaltigen Klebers auf einen Probenträger aufgebracht und mit einer wenige Nanometer dicken Goldschicht bedampft. Für die Herstellung eines Querschliffs wurden die Proben getrennt und mit Hilfe eines Wasserstrahl-Vakuums eingebettet. Das Einbettmittel, ein Harz-Härter Gemisch im Verhältnis 39 zu 100 (EpoThin Epoxy Hardener 20-8142-064; EpoThin Epoxy Resin 20-8140-128, Firma Buehler GmbH, Düsseldorf, Deutschland) wurde in die Probe hineingegeben. Im Anschluss wurden die Proben mit SiC-Schleifpapier P120 (Buehler, Deutschland) nass geschliffen und abschließend mit Diamantsuspension (Partikelgröße zwischen 1 μm und 3 μm) auf einer Polierscheibe mit dem Schmiermittel DP-Lubricant Green (Struers GmbH, Willich, Deutschland) poliert.

3.5 Röntgenbeugungsanalyse (XRD)

Zur Texturanalyse der metallischen Substrate wurde die Methode des Vierkreisgoniometers verwendet. Die Textur eines metallischen Gefüges ist beispielsweise abhängig vom Umformprozess und von der Art der Wärmebehandlung. Um den Ausgangszustand des Gefüges und die Orientierung des Gefüges nach einer Wärmebehandlung zu beurteilen, wird die räumliche Intensitätsverteilung der Interferenz der Röntgenstrahlung detektiert. Für die Texturanalyse der Kupferstruktur (Kupfer-DHP) und der Phasenanalyse der FeCrAl-Struktur wurde ein Vierkreisgoniometer von der Firma Seiffert (XRD 3000 PTS, Ahrensburg Deutschland) verwendet.

Zur Charakterisierung der Beschichtungen wurde ein Röntgendiffraktometer der Firma PANalytical (Typ Empyrean, Almelo, Niederlande) und zur Auswertung der Diffraktogramme die Software Highscore Plus verwendet. Ziel der Untersuchungen der beschichteten Substrate war es, die Phasenbestandteile der Schichten auf metallischen und nichtmetallischen Substraten nach der Vernetzung und der Pyrolyse zu beurteilen. Eine der Fragestellungen lautete, welchen Einfluss haben die Pyrolysetemperatur und Atmosphäre auf das Beschichtungssystem. Unter Kenntnis der Zusammensetzung der Probe kann das Beugungsspektrum mit charakteristischen Beugungsdiagrammen aus einer Datenbank verglichen werden. Die Parameter der Röntgenbeugungsmessungen sind in Tabelle 3-9 aufgelistet.

Tabelle 3-9: Parameter der Röntgenbeugungsanalysen

	Texturanalyse des Kupfers	Phasenanalyse vom FeCrAl	Phasenanalyse der Schichten
Gerät	XRD 3000 PTS	XRD 3000 PTS	Empyrean von Panalytical
Software	k. A.	k. A.	Highscore Plus
Anode	Chrom	Chrom	Kupfer
$\lambda_{k\pm 1}$	0,228975 nm	0,228975 nm	1,5406
K ₂ -Filter	V	V	1,3922500
Beschleunigungsspannung der Röntgenröhre, U _B	30 kV	40 kV	40 kV
Röntgenstrom I	40 mA	30 mA	40 mA
Beugungswinkel 2θ	66,503 °	20 – 160 °	10 – 80 °
Polarwinkel $\tilde{\epsilon}$	0 – 70°	-	-
Detektor	positionssensitiver Detektor	positionssensitiver Detektor	-

3.6 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (BET)

Zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Pulvern oder Schichten wurde die Stickstofftieftemperatur-Gasadsorptionsanalyse herangezogen. Dazu wurden Adsorptionsisothermen aufgenommen, die den Zusammenhang von adsorbierter Gasmenge und vorherrschendem Gasdruck bei konstanter Temperatur beschreiben, siehe Gleichung 3-6:

$$n = f_T(p) \quad \text{Gleichung 3-6.}$$

Hierbei gibt n die Anzahl der adsorbierten Stickstoffteilchen an und p ist der vorherrschende Gleichgewichtsdruck bei konstanter Temperatur. Als *Adsorption* wird die Anhaftung einer Substanz an einer Oberfläche bezeichnet. Der adsorbierte Stoff wird vor der Adsorption als *Adsorptiv* und nach der Adsorption als *Adsorbat* bezeichnet. Die adsorbierende Fläche ist das *Adsorbens*. Der Prozess der Adsorption ist reversibel und der Umkehrprozess wird als *Desorption* bezeichnet. Die Adsorptions- und Desorptionsisotherme ergeben zusammen eine Hysterese[135]. Die am meisten verwendeten Modelle zur Beschreibung der Adsorptionsisotherme gehen auf *Langmuir* sowie auf *Brunauer, Emmet* und *Teller* (kurz BET-Methode) zurück[136]. Aufgrund der eingeschränkten Gültigkeit der Theorie von *Langmuir*, die nur bei Chemiesorption und somit bei Ausbildung einer Monolage des Adsorptives gültig ist, wird auf dieses Verfahren hier nicht weiter eingegangen. In den Jahren von 1938 bis 1940 wurde das Modell von *Langmuir* durch *Brunauer* erweitert und in fünf verschiedene Typen von Adsorptionsisothermen eingeteilt[137]. Seine Betrachtungen beruhen auf der Physisorption und berücksichtigen, dass auch eine Ausbildung von mehreren Adsorptionslagen möglich ist. In den 80er Jahren des letzten Jahrhunderts hat die International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) eine Erweiterung dieser Theorie vorgenommen, um die spezifische Oberfläche noch detaillierter anhand resultierender Adsorptionsisothermen zu beschreiben [138]. Die folgende Gleichung ist die linearisierte BET-Adsorptions-Gleichung, die zur Auswertung der Adsorptionsdaten verwendet wird (siehe Gleichung 3-7):

$$\frac{p/p_0}{n_a[1-(p/p_0)]} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} * \frac{p}{p_0} \quad \text{Gleichung 3-7.}$$

Hierbei ist p der Gleichgewichtsdruck der Adsorption, p_0 ist der Sättigungsdampfdruck des Adsorptivs, n_a beschreibt die spezifische, adsorbierte Gasmenge, n_m ist die spezifische Monoschichtkapazität des Adsorbats und C ist der BET-Kennwert[139].

Zur graphischen Bestimmung der Adsorptionsisotherme wird als Ordinate die adsorbierte Gasmenge n_a gegen den jeweiligen Relativdruck p/p_0 auf der Abszisse aufgetragen (vergleiche Abbildung 3.9). Die vorherrschende Monoschichtkapazität n_m , die für jede Oberfläche charakteristisch ist, kann aus der BET-Gleichung (Gleichung 3-7) berechnet werden[139].

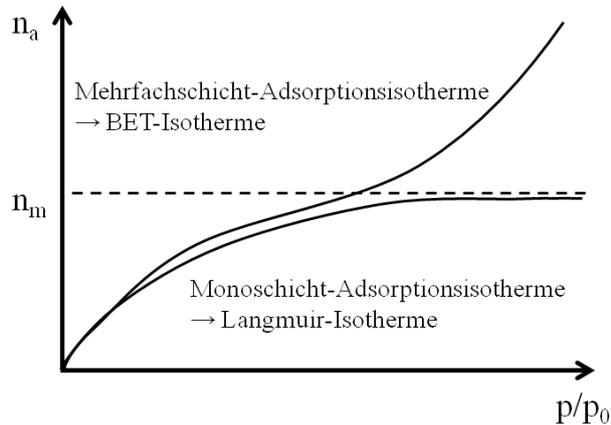


Abbildung 3.9: Graphische Darstellung der Adsorptionsisothermen nach Langmuir und Brunauer[140]

Die Auswertung erfolgte nach DIN ISO 9277[139] anhand der Mehrpunktbestimmung in der diskontinuierlichen Arbeitsweise. Dafür wird als Ordinate $(p/p_0)/n_a[1 - (p/p_0)]$ gegen p/p_0 auf der Abszisse aufgetragen (siehe Abbildung 3.10).

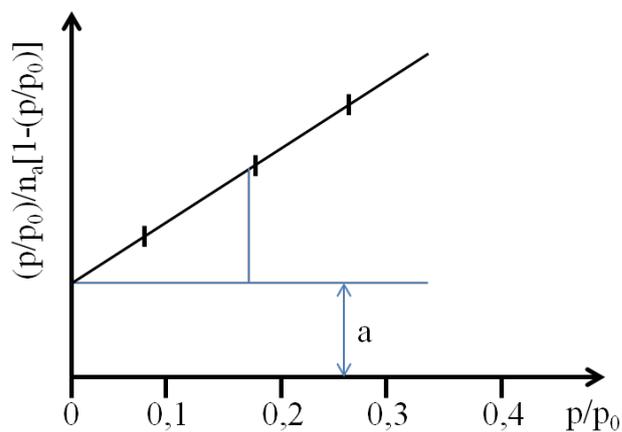


Abbildung 3.10: BET-Diagramm nach der Mehrpunktbestimmung[139]

Im Abschnitt der Relativdrücke von 0,05 bis 0,3 müssen die Messpunkte eine Gerade ($y = a + bx$) mit einem positiven Ordinatenabschnitt $a = 1/(n_m C)$ ergeben. Die Steigung $b = \Delta y/\Delta x = (C - 1)/(n_m C)$ und der Ordinatenabschnitt a sind graphisch oder durch lineare Regression ermittelbar. Mit Hilfe der Parameter der Geradengleichung können die Monoschichtkapazität n_m und der BET-Kennwert C folgendermaßen berechnet werden (siehe Gleichung 3-8):

$$n_m = \frac{1}{a+b} \quad C = \frac{b}{a} + 1 \quad \text{Gleichung 3-8.}$$

Die spezifische Oberfläche a_s wird auf die Probenmasse bezogen und kann aus der Monoschichtkapazität n_m und der Fläche des adsorbierten Moleküls a_m ermittelt werden (Gleichung 3-9):

$$a_s = n_m a_m L \quad \text{Gleichung 3-9.}$$

Bei der Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorptions-Methode zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche, beruhen die Adsorption und die Desorption auf van-der-Waals-Kräften zwischen Stickstoff und der Oberfläche der Probe zur Ausbildung einer Monolage. Der Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls bei $T=77$ K (Siedetemperatur des Stickstoffs) beträgt $a_m = 0,162 \text{ nm}^2$. Daraus folgt für a_s (in $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), Gleichung 3-10:

$$a_s = 9,76 \cdot 10^4 n_m \quad \text{Gleichung 3-10.}$$

Nach dieser Methode wurden die Oberflächen der unpyrolysierten und pyrolysierten Proben bestimmt. Dazu wurde ein Messsystem des Typs ASAP 2010 V2.00 A der Firma Micromeritics GmbH (Aachen, Deutschland) verwendet. Die beschichteten Al_2O_3 -Substrate wurden vor der Messung in kleine Stücke gebrochen oder die Beschichtung vom Substrat entfernt und als Pulver gemessen. Zu Beginn fand das Ausheizen bei einer Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ für 2 h bei einem Druck von 0,27 Pa bis 0,53 Pa zur Desorption von atmosphärischen Bestandteilen statt. Die Temperatur während der Messung betrug etwa 77,35 K. Es wurde bei Relativdrücken von p/p_0 zwischen 0,05 und 0,3 gemessen. Die Messdauer zur Ermittlung der Adsorptionsdaten betrug pro Messpunkt 10 s. Weiterführende Informationen zur Theorie und Messung sind in DIN ISO 9277[139] und in [141] dokumentiert.

4. Ergebnisse – Eigenschaften behandelter Substrate

In der Literatur wird häufig darauf hingewiesen, dass die Oberfläche der zu beschichtenden Substrate eine wesentliche Rolle für die Haftung spielt (siehe beispielsweise [62,64,142]). In den meisten Fällen wird die Oberfläche daher vor dem Beschichtungsprozess gereinigt. Metallische Werkstoffe werden oft mit Säuren oder Laugen oder abrasiv vorbehandelt, zum Beispiel durch Sandstrahlverfahren oder Schleifen. In der vorliegenden Arbeit sollte als ein Teilaspekt der Einfluss der Oberflächentopographie auf die Ausbildung der Strukturen der Beschichtung untersucht werden. Dafür wurden die verwendeten Substrate vor der Beschichtung einer Wärmebehandlung unterzogen, um ein Kornwachstum zu erhalten, oder die Oberfläche wurde chemisch und mechanisch präpariert und die Rauheit wurde in die Untersuchungen mit einbezogen.

4.1 Rauheit der Substratoberflächen

Zu Beginn der Untersuchungen der Oberflächenbehandlung wurde eine Wärmebehandlung (siehe Kapitel 3.1) durchgeführt. Das Aluminiumoxidsubstrat wurde bei 1600 °C in einem Kammerofen an Luft bis 24 Stunden ausgelagert. Im Anschluss erfolgte die Korngrößenbestimmung mittels Lichtmikroskopie. Dafür wurden etwa 300 Körner je Probe ausgemessen. Es wurde eine Vergrößerung des mittleren Korndurchmessers von 2,6 µm auf 5,5 µm nach der Wärmebehandlung beobachtet. Dieser geringe Anstieg der Korngröße wurde auf das Herstellungsverfahren der Substrate zurückgeführt. Vom Hersteller wird dem Aluminiumoxid ein Wachstumshemmer (Magnesiumoxid) zugesetzt, um Kornwachstum bei höheren Temperaturen zu minimieren und die gewünschten Eigenschaften bei hohen Temperaturen zu erhalten.

Als nächstes ist das Korngefüge der metallischen Substrate untersucht worden. Dazu wurde das Kupfersubstrat unter Schutzgasatmosphäre von 150 °C bis 600 °C und das FeCrAl-Substrat bei 900 °C bis 1200 °C wärmebehandelt. Die mittlere Korngröße wurde für Kupfer nach DIN EN ISO 2624 [117] und für FeCrAl nach DIN EN ISO 643 [116] bestimmt. Der mittlere Korndurchmesser der Kupferprobe lag zu Beginn bei 4,6 µm und vergrößerte sich auf 23,7 µm bei einer maximalen Wärmebehandlungstemperatur von 600 °C. Die Korngröße der pulvermetallurgisch hergestellten Eisenchromaluminiumlegierung stieg von 27,7 µm auf 171,3 µm nach einer Wärmehandlung bei 1200 °C. Der Verlauf des Kornwachstums als Funktion der Wärmebehandlungstemperatur ist in Abbildung 4.1 dargestellt. Die unterschiedlichen Haltezeiten je Probenmaterial sind in Tabelle 3-5 im Abschnitt 3.1.3 aufgeführt.

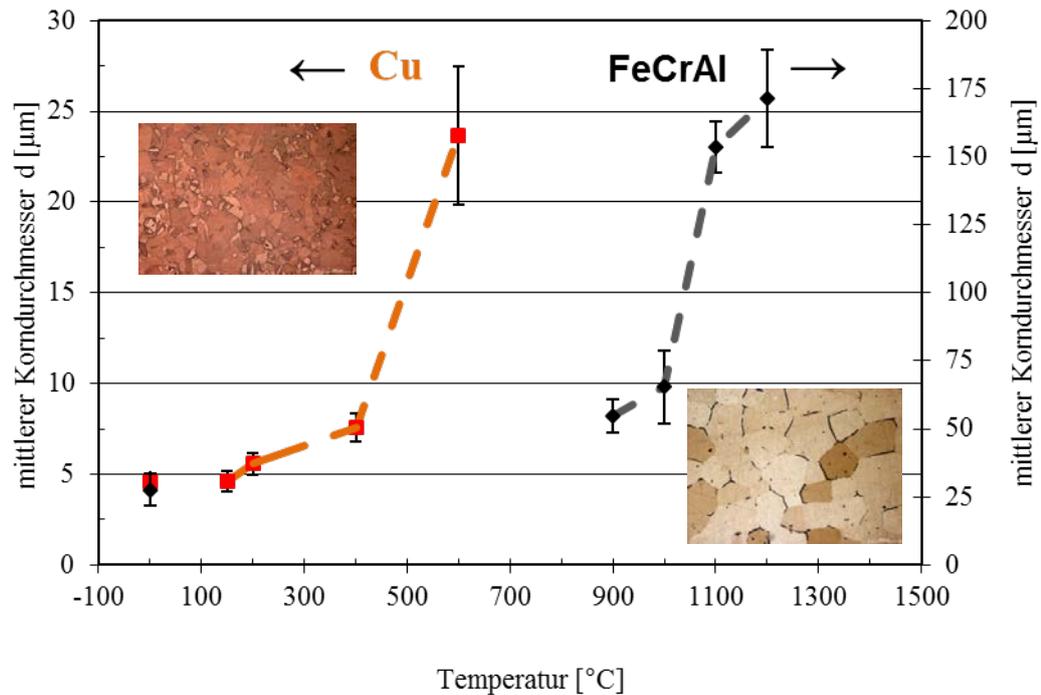


Abbildung 4.1: Mittlerer Korndurchmesser metallischer Substratwerkstoffe (Kupfer links, FeCrAl rechts) im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen[143]

Für die Behandlung der Substratoberfläche wurden drei chemische Polierverfahren (saures Ätzen, oxidisches Ätzen, elektrolytisches Polieren) und vier mechanische Schleifverfahren (*P120* [SiC $d_{50} = 125 \mu\text{m}$], *P220* [SiC $d_{50} = 68 \mu\text{m}$], *P320* [SiC $d_{50} = 46 \mu\text{m}$], *P1200* [SiC $d_{50} = 15 \mu\text{m}$]) ausgewählt. Die Vorgehensweise ist in Tabelle 3-4 in Kapitel 3.1.3 beschrieben. Zu Beginn wurde die Reproduzierbarkeit untersucht. Dafür wurden 16 FeCrAl-Proben mit dem Schleifpapier P1200, nass (mit Wasser) händisch (halbautomatisch) geschliffen. Im Anschluss wurde der Flächenrauwert (S_a) der Proben mit einem Weißlichtkonfokalmikroskop (siehe Kapitel 3.3.3) gemessen. Die Ergebnisse der FeCrAl-Proben sind in Abbildung 4.2 grafisch dargestellt. Die Standardabweichung bezieht sich auf 5 diagonal angeordnete Messpositionen (siehe Abbildung 3.7), die für jede Probe gleich gewählt wurden. In der Grafik ist zu erkennen, dass auch mit händischem Schleifen reproduzierbare Ergebnisse erzielt werden können. Die S_a -Werte der FeCrAl-Proben liegen zwischen 45 nm und 54 nm, der Mittelwert beträgt $S_a = 50 \text{ nm}$, in Abbildung 4.2 ist die Streubreite der S_a -Werte gut zu erkennen.

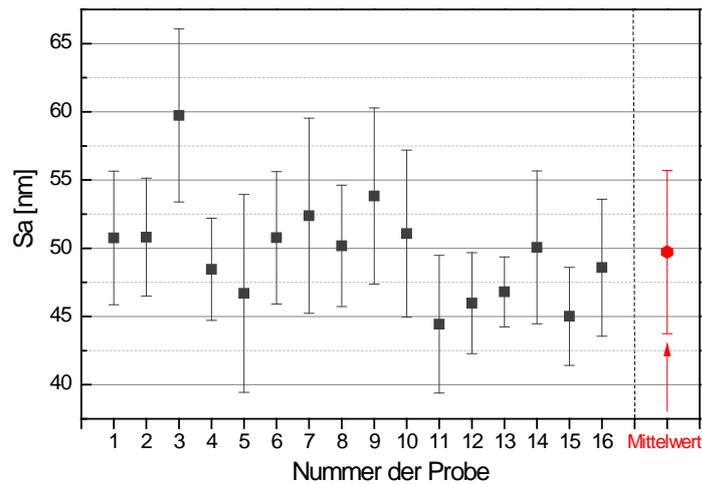


Abbildung 4.2: Sa-Werte von 16 FeCrAl-Proben im Lieferzustand (ohne Wärmebehandlung), nach Vorbehandlung mit Schleifpapier der Körnung P1200, zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des händischen Schleifens[144]

In der Literatur wird meist der Mittenrauwert (Ra) zur Charakterisierung der Oberfläche verwendet[145]. Die zu beurteilende Oberfläche ist charakteristisch geprägt zum Beispiel durch Riefen, die durch Abrieb entstehen. In der vorliegenden Arbeit wurden unterschiedliche Topographien der Oberfläche erzeugt. In der nachstehenden Abbildung 4.3 ist zur Verdeutlichung die Oberfläche von FeCrAl in der Falschfarbendarstellung und dem dazugehörigem Höhenprofil dargestellt. Dabei wurde in Abbildung 4.3 (vergleiche links) die Oberfläche mit einer oxidischen Poliersuspension (OP-S) präpariert, in der Mitte ist die Oberfläche einer geätzten Probe dargestellt und das rechte Bild zeigt die Oberfläche einer geschliffenen Probe (P1200). Es ist ein deutlicher Unterschied in den Oberflächenstrukturen als Funktion der Vorbehandlung zu erkennen. Die Oberfläche der OP-S behandelten Probe kann als „glatt“ und gleichmäßig bezeichnet werden, während die geätzte Oberfläche „pickelartig“ erscheint. Die geschliffene Oberfläche weist deutlich sichtbare Schleifriefen auf.

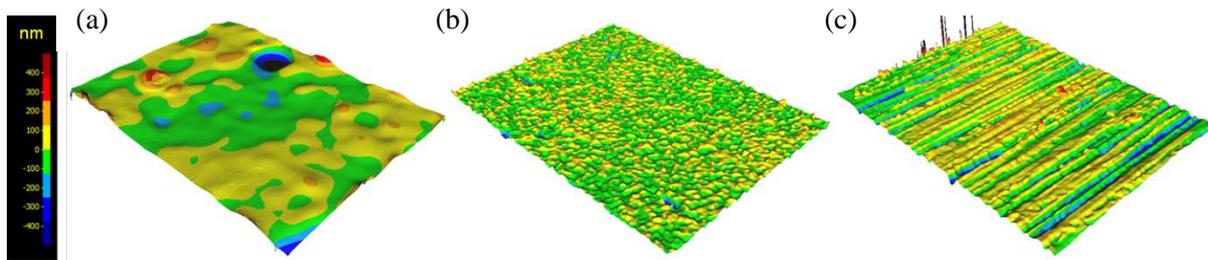


Abbildung 4.3: Falschfarbendarstellung der unterschiedlich behandelten FeCrAl-Oberfläche, Höhenprofil: +/- 500 nm; a) OP-S Verfahren, b) geätzt und c) mit P1200 geschliffen

Aufgrund dieser Unterschiede wurde neben dem Mittenrauwert (R_a) zusätzlich der Flächenrauwert (S_a) gemessen. Die vergleichende Darstellung erfolgt in Abbildung 4.4. Es ist zu erkennen, dass die S_a - und die R_a -Werte ähnliche Verläufe aufzeigen und somit zu Vergleichsbetrachtungen herangezogen werden können. Die Härte (FeCrAl ~ 230 Hv; Cu-DHP $\sim 40-65$ Hv) des Substratmaterials hat einen großen Einfluss in Bezug zur Größe der Rauheitswerte. Bei der vergleichenden Betrachtung der Mittenrauwerte und Flächenrauwerte für Kupfer und FeCrAl fällt auf, dass die Rauheitswerte für das weiche Kupfersubstrat (P120, $S_a = 490$ nm) im Durchschnitt etwa dreimal größer sind als die R_a - bzw. S_a -Werte der FeCrAl-Proben (P120, $S_a = 170$ nm) bei gleicher Probenpräparation. Die Werte der geätzten und OP-S behandelten Probe liegen für Kupfer ebenfalls höher (47 nm), als bei FeCrAl (20 nm). Zusätzlich ist der Verlauf der Rauheitswerte in Abhängigkeit der Vorbehandlung der Oberfläche zu betrachten. Je geringer der Korndurchmesser des Schleifpapiers war, desto niedriger sind die R_a - bzw. S_a -Werte. Die niedrigsten Rauheit wurden mit dem chemischen Verfahren und Polierverfahren erzielt, die Rauheitswerte lagen deutlich unter 100 nm.

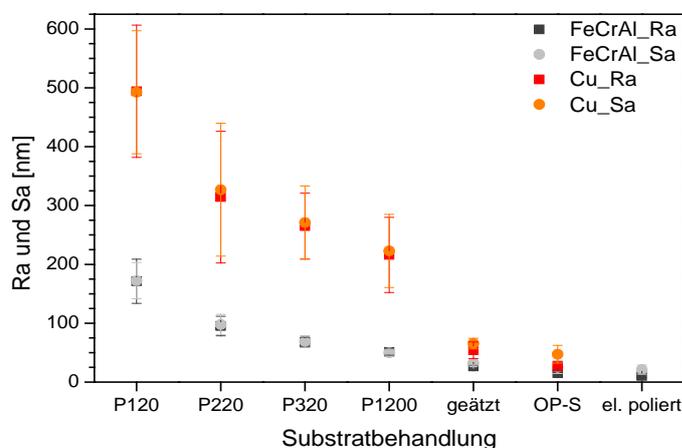


Abbildung 4.4: Rauheitswerte (R_a und S_a) der Kupfer- und der FeCrAl-Proben als Funktion der Oberflächenbehandlung[144]

4.2 Oberflächenphysikalische Eigenschaften der Substrate

4.2.1 Aluminiumoxid

Wenn das Benetzungsvermögen eines Werkstücks berücksichtigt werden muss, spielt die Oberflächenspannung eine wichtige Rolle. Diese oberflächenphysikalische Eigenschaft ermöglicht eine erste Einschätzung, ob sich ein Werkstoff mit einer Beschichtung versehen lässt. Hierfür wurde die *sessile drop*-Methode gewählt und die Bestimmung der freien Oberflächenspannung mit dispersen und polaren Anteilen erfolgte nach der OWRK-Methode (siehe Kapitel 3.3.1 und 3.3.2). Nach DIN 55660-1/2[47,72] wurden dafür drei unterschiedliche Testflüssigkeiten verwendet: Wasser, Ethylenglykol und Diiodmethan.

Zunächst wurde die Temperatur in der Prüfkammer schrittweise von 20 °C bis 50 °C erhöht, um den Einfluss der Umgebungstemperatur zu beurteilen. Darüber hinaus wurde die Messung in methanolhaltiger Atmosphäre durchgeführt, um den Einfluss des Lösemittels auf die Substratoberfläche und die Ausbildung der Beschichtung zu untersuchen. Das Lösemittel Methanol ist Bestandteil des Beschichtungssystems und spielt bei der Strukturbildung der Beschichtung eine maßgebliche Rolle. In Abbildung 4.5 ist der Verlauf der Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten, die Oberflächenspannung des Substrates und der Kontaktwinkel des Beschichtungsmediums an Luft (Laboratmosphäre, vergleiche Abbildung 4.5 oben) und in methanolhaltiger Atmosphäre (vergleiche Abbildung 4.5 unten) dargestellt.

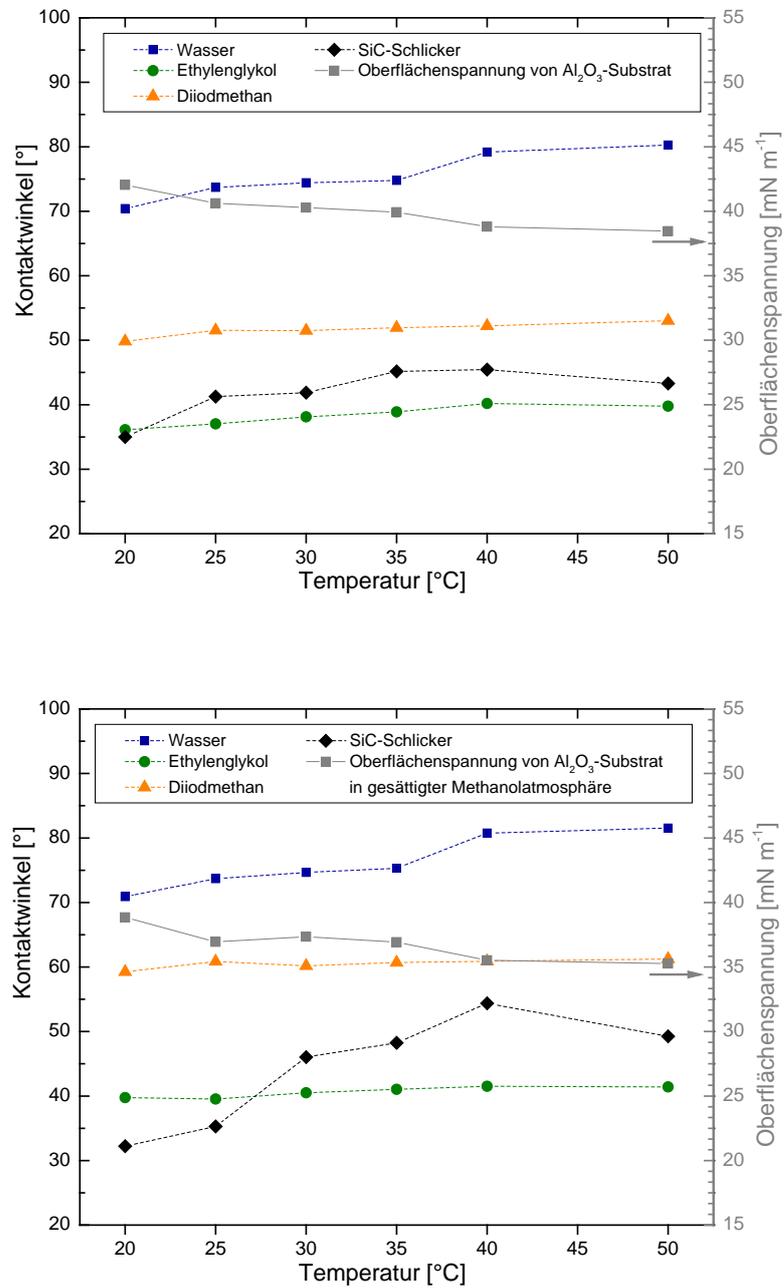


Abbildung 4.5: Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten und des Beschichtungssystems im Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C in Laboratmosphäre (oben) und in methanol-gesättigter Atmosphäre (unten) sowie die resultierende Oberflächenspannung des Aluminiumoxid-Substratwerkstoffes.

Die Kontaktwinkel von Wasser steigen von 70° bei 20°C auf 80° bei 50°C an. Der Kontaktwinkel von Ethylenglykol steigt von 36° auf 40° unter Laborbedingungen und in methanolhaltiger Atmosphäre von $39,5^\circ$ auf $41,5^\circ$ im gewählten Temperaturbereich an. Das Ergebnis für Diiodmethan zeigt deutliche Unterschiede: während unter Laborbedingungen der Kontaktwinkel von Diiodmethan von 50° auf 53° ansteigt, ist ein Anstieg des Kontaktwinkels unter Lösemittelatmosphäre von 59° auf 61° gemessen worden. Diiodmethan besitzt nur disperse Eigenschaften und hat einen polaren Anteil von 0 mN m^{-1} [47,72], woraus geschlossen wird, dass die Laboratmosphäre nur Einfluss auf die dispersen Wechselwirkungen ausübt. Der Anstieg des Benetzungswinkels von Ethylenglykol ist daher auch auf den größeren dispersen Anteil im System zurückzuführen. Die Oberflächenspannung sinkt von 42 mN m^{-1} bei 20°C auf $38,5\text{ mN m}^{-1}$ bei 50°C in Laboratmosphäre. In methanolhaltiger Atmosphäre sinkt die Oberflächenspannung von 38 mN m^{-1} bei Raumtemperatur auf 35 mN m^{-1} bei 50°C . Daraus resultiert ein sich verschlechterndes Benetzungsverhalten der Oberfläche von Aluminiumoxid mit steigender Temperatur, was durch die Messung des Kontaktwinkels vom Beschichtungsmedium bestätigt wurde. Der Benetzungswinkel steigt mit steigender Temperatur. Darüber hinaus ist ein Unterschied im Benetzungsverhalten in der entsprechenden Beschichtungsatmosphäre erkennbar. Werden die Kontaktwinkel für $T = 20^\circ\text{C}$ betrachtet, sind sie annähernd gleich groß (30° bis 32°). Bei $T = 40^\circ\text{C}$ ergibt sich in Luft ein Benetzungswinkel von 45° und in Methanolatmosphäre ein Benetzungswinkel von 54° . Die Benetzung in methanolhaltiger Atmosphäre wird demnach mit zunehmender Temperatur erschwert. Die Ergebnisse vom Beschichtungssystem bei 50°C sind als kritisch zu betrachten, da die Verdampfungsrate des Methanols bei dieser Temperatur bereits einen hohen Wert annimmt; der Siedepunkt des Methanols liegt bei $64,7^\circ\text{C}$.

Weiterhin wurde der Einfluss der Vorbehandlungsmethoden der Substrate auf das Benetzungsverhalten untersucht. Für das Aluminiumoxidsubstrat wurde nur die Wärmebehandlung gewählt, da eine mechanische Präparation für die vorliegenden Substrate, aufgrund einer Dicke von nur $0,5\text{ mm}$, zur Zerstörung der Proben führen könnte. Die Temperatur der Wärmebehandlung wurde so gewählt, dass Kornwachstum des Gefüges erfolgte (Temperatur = 1600°C , Haltezeit = 0 bis 24 Stunden, in Luft). In Abbildung 4.6 ist der Verlauf der Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten, die resultierende Oberflächenspannung und ihre Anteile als Funktion der Haltedauer bei 1600°C sowie die Korngröße des Substrates dargestellt.

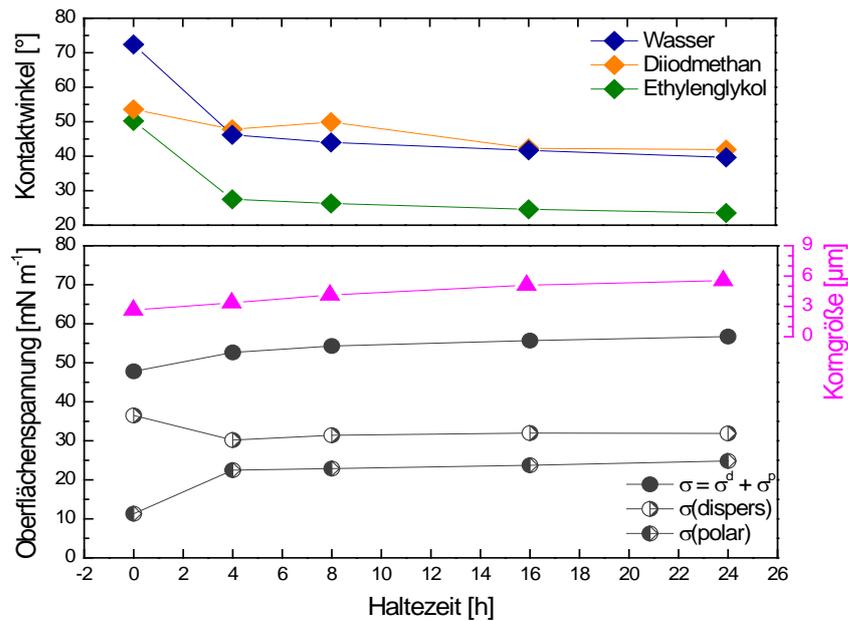


Abbildung 4.6: Kontaktwinkel (oben), Oberflächenspannung und Korngröße (unten), als Funktion der Dauer der Wärmebehandlung des Aluminiumoxid-Substrats an Luft.

Die Werte bei $t = 0$ h repräsentieren den Lieferzustand des Substratwerkstoffes. Der Kontaktwinkel von Wasser auf dem Al_2O_3 -Substrat beträgt 72° , für Diiodmethan 54° und für Ethylenglykol 50° im Ausgangszustand. Daraus resultiert eine Oberflächenspannung von 48 mN m^{-1} mit einem polaren Anteil von 11 mN m^{-1} und einem dispersen Anteil von 37 mN m^{-1} . Die vergleichsweise großen Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten lassen den Schluss zu, dass die Benetzung auf dieser Oberfläche nicht optimal ist; der niedrige polare Anteil deutet auf ein schlechtes Benetzungsverhalten mit polaren Medien hin. Bereits nach einer Wärmebehandlung von 4 h bei 1600°C sinken die Kontaktwinkel von Wasser (46°) und Ethylenglykol (28°) deutlich, der Kontaktwinkel von Diiodmethan (48°) nur geringfügig. Die Oberflächenspannung steigt um 4 mN m^{-1} , der polare Anteil steigt jedoch um 11 mN m^{-1} . Der deutliche Anstieg des polaren Anteils weist auf eine bessere Benetzung mit polaren Medien hin, die ab einer Wärmebehandlungsdauer von 4 Stunden in ein Plateau läuft; längere Wärmebehandlungen beeinflussen die Benetzungsfähigkeit nicht nachweislich. Die Oberflächenspannung nimmt nur maximal von 53 mN m^{-1} auf 57 mN m^{-1} zu. Es ist zu beachten, dass eine chemische Reinigung der Oberfläche mit Isopropanol durchgeführt wurde. Trotz der Reinigung sind diese deutlichen Unterschiede in der Oberflächenspannung aufgetreten, daraus kann geschlussfolgert werden, dass sich Medien mit geringen polaren Wechselwirkungen auf der Oberfläche befinden, welche sich nur durch hohe Temperaturen entfernen lassen.

4.2.2 Eisenchromaluminiumlegierung und Kupfer

Die Oberflächenbehandlung der metallischen Substrate erfolgte wie unter Kapitel 3.1.3 nach unterschiedlichen Methoden. In Abbildung 4.7 sind die Oberflächeneigenschaften (Oberflächenspannung mit dispersem und polarem Anteil, Sa-Wert) für den Werkstoff FeCrAl und in Abbildung 4.8 für den Werkstoff Kupfer dargestellt. Zunächst wird der Verlauf der Werte von links nach rechts, also von sehr glatter Oberfläche zu relativ rauer Oberfläche behandelt. Es ist eine Abnahme der Oberflächenspannung und des polaren Anteils für den FeCrAl-Werkstoff deutlich zu erkennen (siehe Abbildung 4.7). Die Oberflächen, die chemisch vorbehandelt wurden, zeigten Oberflächenspannungen von 44 mN m^{-1} bis 47 mN m^{-1} (el. Poliert, OP-S, geätzt); die Werte für die mechanisch vorbehandelten Oberflächen liegen zwischen 38 mN m^{-1} und 41 mN m^{-1} (P1200, P320, P220). Die größeren Werte der Oberflächenspannungen für die chemisch vorbehandelten Proben können auf die Bildung von korrosiven Schichten zurückgeführt werden. Diese Annahme wird durch die annähernd konstanten polaren Anteile gestützt. Werden die mechanisch präparierten Oberflächen betrachtet, ist eine Abnahme der Oberflächenspannungen mit Zunahme der Rauheit zu erkennen. Hierbei verändert sich der disperse Anteil, während der polare Anteil annähernd konstant bei etwa 8 mN m^{-1} bleibt. Die Abweichung der Oberflächenspannung und des dispersen Anteils für die Probe mit sehr rauer Oberfläche (Vorbehandlung mit SiC-Papier P120) (siehe Abbildung 4.7) ist auf die Ausbildung der Tropfenform der Testflüssigkeiten, welche keine ideale Kugelform zeigt, sondern sich eher verzerrt länglich darstellt, zurückzuführen. Dies ist wiederum auf die Topographie der Substratoberfläche zurückzuführen, die eine Spreitung³ der Testflüssigkeit und somit die Abweichung von der Kugelform hervorruft. Für diese Messserie wird geschlussfolgert, dass sich chemisch vorbehandelte Oberflächen gut benetzen lassen, wobei dies bevorzugt mit polaren Medien erfolgt. Für mechanisch präparierte Oberflächen sollten demnach die Schleif- und Polierverfahren so gewählt werden, dass sich glatte Oberflächen, also solche mit niedrigen Ra- und Sa-Werten ausbilden. Hierbei spielen die polaren und dispersen Wechselwirkungen bei der Wahl der Beschichtungssysteme eine weniger starke Rolle. Sind die Randbedingungen wie beispielsweise die maximale Rauheit berücksichtigt, so ist die Beschichtung mit den verschiedensten polaren und dispersen Beschichtungsstoffen für die hier untersuchten Werkstoffe möglich.

³ Spreitung HAusbreitung einer Flüssigkeit auf der Oberfläche

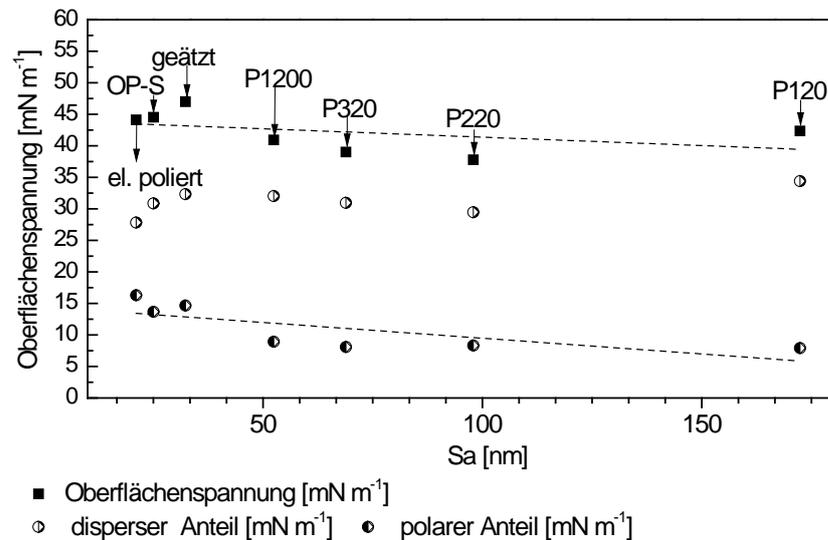


Abbildung 4.7: Oberflächenspannung mit dispersem und polarem Anteil einer FeCrAl-Probe (thermisch nicht behandelt)

In Abbildung 4.8 ist die Oberflächenspannung (disperser Anteil, polarer Anteil und die Summe) für Kupferproben, die oberflächenbehandelt wurden, mit den zugehörigen Sa-Werten dargestellt. Zunächst ist keine Tendenz der Rauheitsänderung als Funktion der Oberflächenbehandlungsmethode zu erkennen. Die Größenordnung der Oberflächenspannung und der verschiedenen Anteile ist gleich der Ergebnisse für die FeCrAl-Substrate. Lediglich die Oberfläche, die geätzt wurde, zeigt eine Abweichung zu kleineren Werten im polaren Anteil der Oberflächenspannung (4 mN m^{-1}). Das verwendete Ätzmittel (siehe Kapitel 3.1.3) bildet eine korrosive Schicht aus, die bereits mit dem bloßen Auge durch Farbveränderungen wahrnehmbar ist. Diese Schicht kann jedoch nicht mit Lösungsmitteln wie Isopropanol entfernt werden. Die Benetzungsfähigkeit der mechanisch vorbehandelten Oberflächen (P120 u. P220) konnte mit der *sessile drop*-Methode nicht untersucht werden. Die außerordentlich raue Oberfläche führte zur Spreitung der Testflüssigkeit. Zur Messung des Benetzungsverhaltens sind andere Methoden heranzuziehen. Aufgrund eingeschränkter Vergleichbarkeit der Methoden untereinander wurden keine weiteren Untersuchungsverfahren für diese Proben herangezogen.

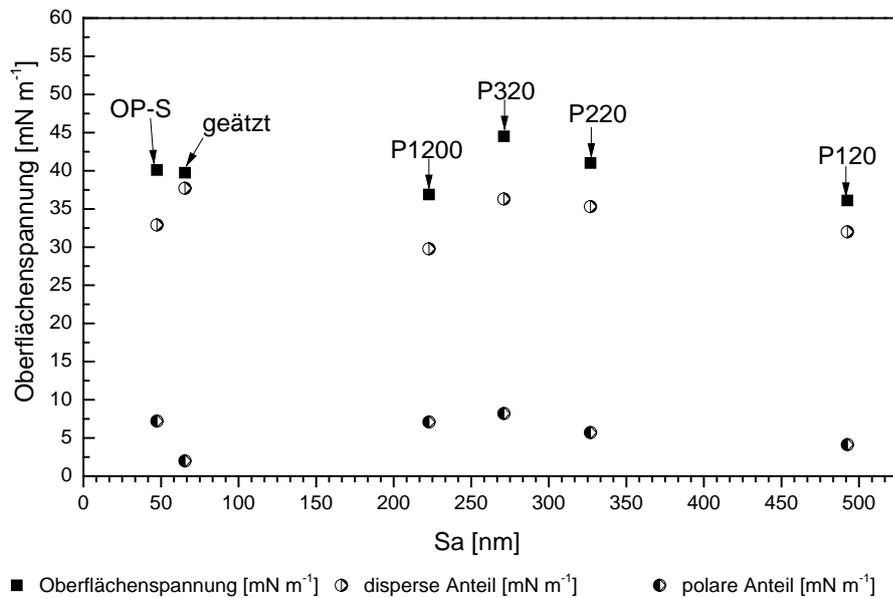


Abbildung 4.8: Oberflächenspannung mit polarem und dispersem Anteil des oberflächenbehandelten Kupferwerkstoffs (nicht wärmebehandelt)

In Abbildung 4.9 ist der Benetzungswinkel der methanolhaltigen Beschichtungssuspension in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung und der verwendeten Polierlösung dargestellt. Ziel war es, den Einfluss der Korngröße des Werkstoffs auf das Benetzungsverhalten durch das Beschichtungssystem darzustellen. Zusätzlich wurden die wärmebehandelten Proben mit drei verschiedenen Poliersuspensionen (0,1 μm , 1 μm , 10 μm) bearbeitet, um die Oberflächentopographie mit dem Benetzungsverhalten des Beschichtungstoffes zu beurteilen. Der Benetzungswinkel auf der Eisenchromaluminiumoberfläche betrug 26° bzw. 33°. Der Kontaktwinkel auf der Kupferoberfläche hat einen Wert zwischen 32° und 42°. Daraus lässt sich ableiten, dass sich die Beschichtung auf FeCrAl leichter applizieren lassen sollte, da der Benetzungswinkel kleinere Werte annimmt. Im Hinblick auf das Benetzungsvermögen konnte keine Abhängigkeit der Wärmebehandlung und des damit einhergehenden Kornwachstums des Gefüges der beiden Werkstoffe nachgewiesen werden (siehe Verlauf auf der vertikalen Achse in Abbildung 4.9). Weiterhin ist kein signifikanter Unterschied im Benetzungswinkel für die Vorbehandlung mit der Polierlösung mit einer Korngröße von 0,1 μm und 1 μm für beide Werkstoffe gemessen worden. Die gemessenen Werte der Kontaktwinkel liegen für die jeweilige Legierungsart im Fehlerbereich, da immer eine Verdampfung eines Teils des Methanols während der Messung stattfindet. Der Kontaktwinkel des Beschichtungssystems auf der mit 10 μm großen Partikel polierten Oberfläche zeigt ähnliche Werte für beide Werkstoffe (siehe rechts in Abbildung 4.9). Für die FeCrAl-Proben wurden die maximalen

Benetzungswinkel und für Kupfer die geringsten Benetzungswinkel gemessen. Wie bereits in den vorangegangenen Kapiteln diskutiert, sind die Rauheitswerte für Kupfer bei gleicher Präparation größer im Vergleich zu FeCrAl, was auf die unterschiedlichen Härten der Werkstoffe zurückgeführt wurde. Daraus lässt sich ableiten, dass der Benetzungswinkel zwar für beide Werkstoffe im gleichen Größenbereich liegt, der Rauheitswert für FeCrAl aber geringer ist als für Kupfer. Die gemessene Oberflächenspannung auf der polierten, wärmebehandelten Substratoberfläche befindet sich in der gleichen Größenordnung wie für die Oberflächenspannung der mechanisch und chemisch vorbehandelten Oberflächen. Für FeCrAl wurde eine Oberflächenspannung im Bereich von 41 mN m^{-1} bis 46 mN m^{-1} eingestellt, die Oberflächenspannung für die Kupferproben lag zwischen 35 mN m^{-1} und 46 mN m^{-1} .

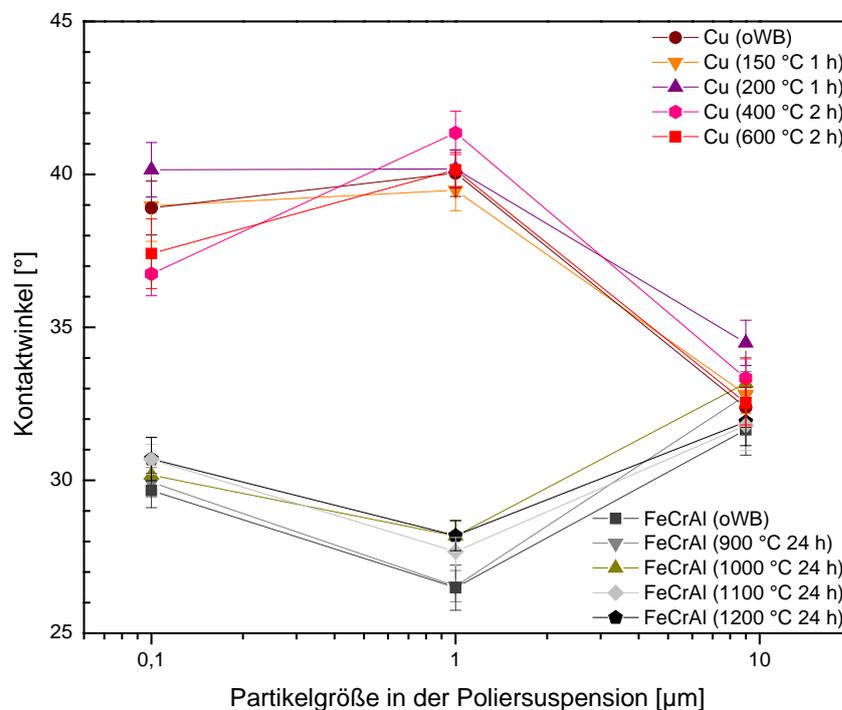


Abbildung 4.9: Kontaktwinkel des methanolhaltigen Beschichtungsstoffes auf polierten wärmebehandelten FeCrAl- und Cu-Proben[143]

Für die bisher erzielten Ergebnisse ist festzuhalten, dass Messungen der Oberflächenspannung von mechanisch und chemisch vorbehandelten Oberflächen bevorzugt mit der sessile drop-Methode durchgeführt werden können. Mit dieser Methode steht eine schnell durchführbare Möglichkeit zur Abschätzung des Beschichtungsvermögens der hier untersuchten Substrate zur Verfügung. Bei der Oberflächenbehandlung muss jedoch beachtet werden, dass sich keine groben Oberflächenstrukturen, zum Beispiel durch Riefenbildung, ausbilden, da diese zu einer

Spreitung der Testflüssigkeiten führen und die Messung unmöglich machen. Das Heranziehen der in Kap. 2.6.3 dargestellten Theorien zur Benetzung und deren Verknüpfung der Rauheitswerte mit den gefundenen Kontaktwinkeln war in dieser Arbeit nicht möglich. 1.) die Rauheiten, die nach der Theorie von Wenzel [97] vorliegen müssten, wären um Größenordnungen größer, als die in dieser Arbeit gefundenen Rauheiten. 2.) die Ra- und die Sa-Werte der Proben in dieser Arbeit sind nach der Theorie von Wenzel, Cassie und Baxter[97] als sehr gering zu bewerten und die Oberfläche als ideal glatt anzusehen. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, für welche Rahmenbedingungen die Theorien entwickelt wurden. Es ist ein Trend zu erkennen, in dem die Anzahl der Veröffentlichungen mit den Theorien von Wenzel, Cassie und Baxter in den letzten Jahren extrem angestiegen ist. Dieses Phänomen wurde von Gao und McCarthy[146] eingehend untersucht. Die Veröffentlichungen werden meist in Zusammenhang mit der Thematik von „superhydrophober“ Oberfläche erwähnt und als Gesetzmäßigkeit angenommen, obwohl in Publikationen auf die „Ungültigkeit“ der Theorien hingewiesen wurde[100,147,148]. In eigenen Untersuchungen zeigen Gao und McCarthy[146], dass das Benetzungsverhalten durch die Wechselwirkungen zwischen Flüssigkeit und Substrat im Bereich der Dreiphasenlinie bestimmt wird und das Modell von Wenzel mit seinem vereinfachten Rauheitsfaktor nicht pauschal als gültig angenommen werden kann. Zu demselben Schluss kamen auch Yang *et al.* [149] und bereits 2001 konnte Palzer *et al.* [101] keinen mathematischen Bezug zwischen dem Kontaktwinkel und dem Ra-Wert der Oberfläche feststellen. Sie entwickelten ein Modell, das auf Ergebnisse von Rye *et al.*[150] aufbaute und die tatsächlichen Rauheitsprofile komplexer beschreibt sowie die Neigung der Rauheitsflanken und den Laplace-Druck der Tropfen berücksichtigt [101]. Weiterführende Untersuchungen sind daher notwendig, um ein geeigneteres Modell mit allgemeiner Gültigkeit herleiten zu können. Zusammenfassend lässt sich für diese Arbeit festhalten, dass die bislang gefundenen Zusammenhänge eine physikalisch-mathematische Theorie mit einem empirischen Charakter tragen.

5. Eigenschaften des Beschichtungsschlickers und der Schichten

Nachdem im vorangestellten Kapitel Substrate, ihre Topographie und ihre oberflächenphysikalischen Eigenschaften untersucht wurden, werden im Anschluss das Beschichtungssystem und die erzielten Schichten betrachtet. Zunächst werden die Eigenschaften gefüllter und ungefüllter Systeme, die bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert wurden, betrachtet. Es folgen Untersuchungen zu den Oberflächenspannungen und zum Benetzungsverhalten. Anschließend folgen die Ergebnisdiskussion der Schichtcharakterisierung mit den Methoden Rasterelektronenmikroskopie, Weißlichtkonfokalmikroskopie, Raman-Spektroskopie und Röntgenfeinstrukturanalyse sowie die Beschreibung der Entstehung der Mikrostrukturen der Schichten.

5.1 Rheologische Eigenschaften des präkeramischen Beschichtungssystems

5.1.1 Füllstofffreie Systeme

Da die Qualität von Beschichtungen unter anderem von der Viskosität des Beschichtungssystems abhängig ist, wurden Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften des Schlickers durchgeführt. Als erstes wurden die füllstofffreien Systeme (Zusammensetzung: siehe Tabelle 5-1) im Temperaturbereich von 5 °C bis 50 °C und einer Scherrate $\dot{\gamma}$ von 1 s⁻¹ bis 100 s⁻¹ gemessen. Die Wahl der Messparameter ergab sich dabei durch die Parameter des Tauchbeschichtungsprozesses (Ziehgeschwindigkeit des Tauchprozesses, Temperatur) und der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Komponenten (z. B. die Viskosität der Ausgangsstoffe, Temperatur).

Tabelle 5-1: Zusammensetzung der füllstofffreien Beschichtungssysteme Comp 1 bis Comp 4

Name	PMS [Vol - %]	PMPS [Vol - %]	MTES [Vol - %]	Viskosität [Pa s] bei 20 °C und $\dot{\gamma}=10 \text{ s}^{-1}$ (Viskosität ist scherratenunabhängig)
Comp 1	33,3	33,3	33,3	0,1
Comp 2	60	20	20	4,0
Comp 3	20	60	20	0,2
Comp 4	20	20	60	0,007

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 5.1 und im Anhang 7 dargestellt. Die Beschichtungssysteme Comp 1 bis Comp 4 bestehen aus zwei präkeramischen Polymeren (PMPS und PMS) und Methyltriethoxysilan (MTES) mit unterschiedlichen Volumenanteilen, wie in [111] beschrieben. Unabhängig vom Wert der Viskosität zeigen alle vier Schlicker

Newtonsches Fließverhalten, wobei die Viskosität mit steigender Temperatur erwartungsgemäß sinkt. Die Viskosität bei 20 °C wurde zweimal gemessen, einmal zu Beginn mit steigender Temperaturrampe (dunkelblau gestrichelte Linie) und erneut während der Abkühlung (türkis punkt-gestrichelter Graph). Damit sollte ein Hinweis erhalten werden, ob sich durch Erwärmung auf 50 °C und anschließende Abkühlung das System wieder in den Ausgangszustand zurückversetzen lässt. Dies wurde für alle vier Systeme bestätigt. Für Comp 1 bei $T = 20\text{ °C}$ beträgt die Viskosität etwa $0,1\text{ Pa s}$, für Comp 2 beträgt $\eta = 4\text{ Pa s}$, Comp 3 $\eta = 0,2\text{ Pa s}$ und für Comp 4 wurde eine Viskosität von 7 mPa s gemessen (vergleiche Anhang 7).

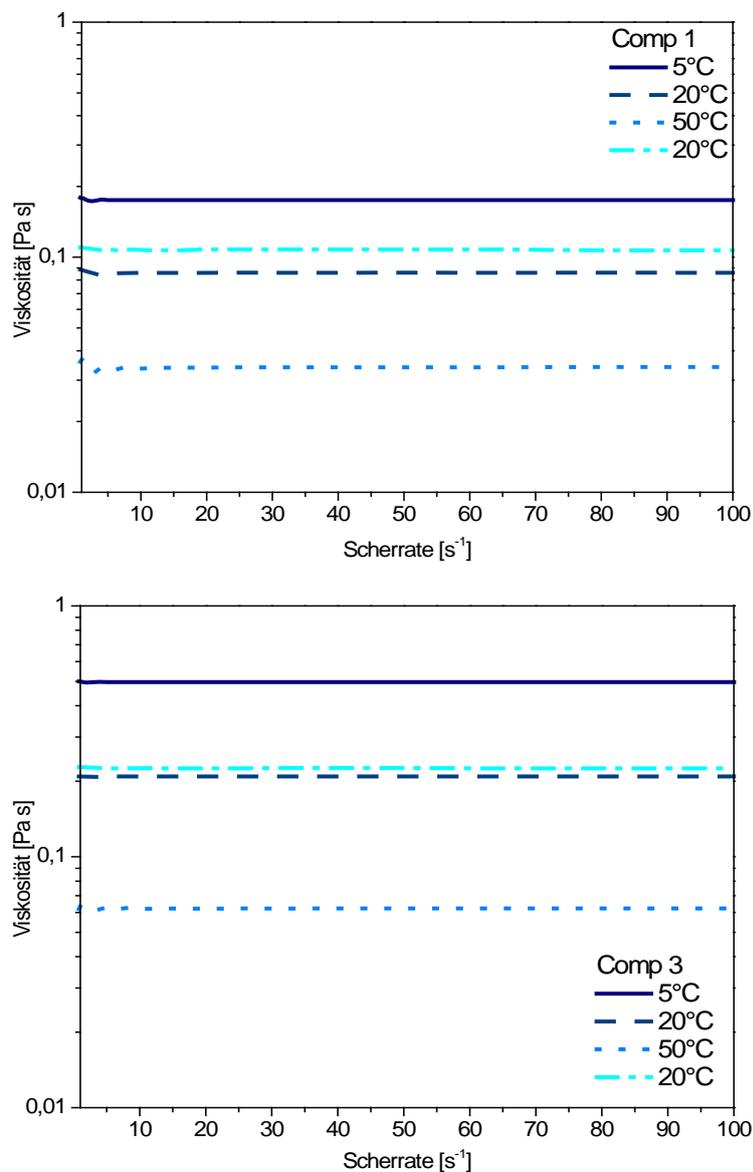


Abbildung 5.1: Viskosität über Scherrate der ungefüllten Beschichtungssysteme Comp 1 und Comp 3 bei Temperaturen von 5 °C, 20 °C und 50 °C

In Tabelle 5-2 und Abbildung 5.2 sind die Comp-Schlicker für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Es ist zu erkennen, unabhängig welche Temperatur betrachtet wird, dass die Viskosität von Comp 2 \rightarrow 3 \rightarrow 1 \rightarrow 4 sinkt. Die maximale Viskosität von etwa 26 Pa s wurde bei 5 °C für Comp 2 erhalten; diese Probe weist die höchste Konzentration an PMS auf. Die niedrigste Viskosität von 4 mPa s bei T = 50 °C wurde für Comp 4 gemessen; diese Probe weist die höchste Konzentration an MTES auf. Zur Beurteilung des Schlickers und seine physikalischen Eigenschaften auf die Ausbildung netzartiger Oberflächenstrukturen, ist die Viskosität für 50 °C in Abbildung 5.2 dargestellt. Es zeigt sich keine Strukturveränderung trotz Temperaturerhöhung auf 50 °C, was den Schluss zulässt, dass bis zu dieser Temperatur keine Vernetzung erfolgt. In der Praxis bedeutet das, dass eine Prozesstemperatur für diese Systeme bis 50 °C gewählt werden könnte.

Tabelle 5-2: Gemessene Viskosität der füllstofffreien Schlicker bei 5 °C, 20 °C und 50 °C im Bereich der Scherrate von $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$

Name	Viskosität [Pa s] bei T=5 °C	Viskosität [Pa s] bei T=20 °C (Aufheizkurve)	Viskosität [Pa s] bei T=20 °C (Abkühlkurve)	Viskosität [Pa s] bei T=50 °C
Comp 1	0,175	0,086	0,105	0,034
Comp 2	26,1	4,75	4,81	0,514
Comp 3	0,497	0,21	0,22	0,062
Comp 4	0,009	0,007	0,007	0,004

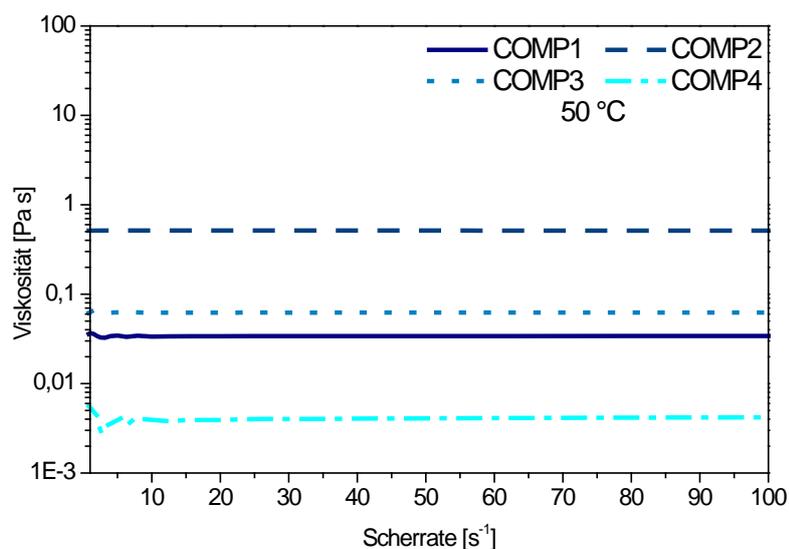


Abbildung 5.2: Viskosität von Comp 1 bis Comp 4 über Scherrate bei T = 50 °C

Abbildung 5.3 zeigt den Einfluss der Temperatur ($T = 5\text{ °C} - 50\text{ °C}$) auf die Viskosität beispielhaft für das System Comp 1. Die Scherrate wurde erhöht von 1 s^{-1} auf 10 s^{-1} und 100 s^{-1} , jedoch hat sich keine Veränderung der Viskosität ergeben. Demnach verhalten sich die Systeme Comp 1 bis Comp 4 scherratenunabhängig und stellen somit Newtonsche Flüssigkeiten dar.

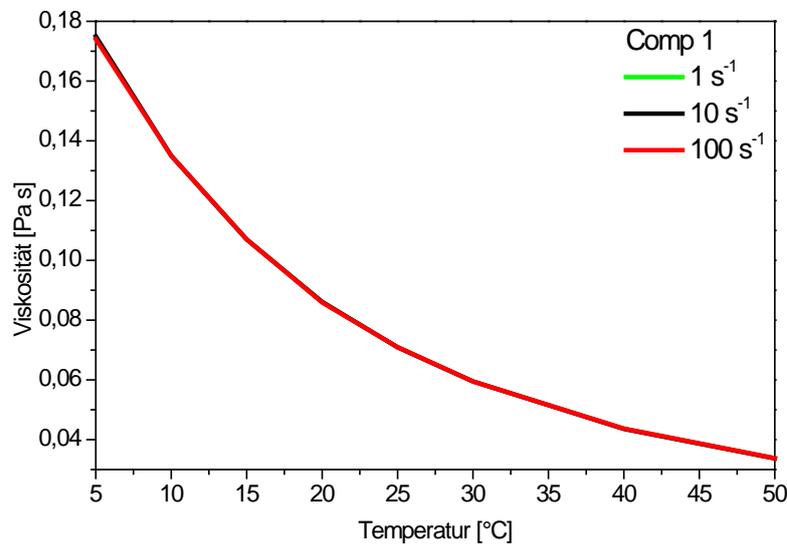


Abbildung 5.3: Viskosität als Funktion der Temperatur des füllstofffreien Schlickers Comp 1

5.1.2 Füllstoffhaltige Systeme

Neben dem füllstofffreien Schlicker wurden die füllstoffbeladenen Systeme rheologisch untersucht. Die Herstellung der füllstoffbeladenen Schlicker wurde in Kapitel 3.2.1 beschrieben und die Zusammensetzungen sind in Tabelle 3-6 aufgeführt. Für die rheologischen Untersuchungen wurde eine Auswahl der Schlicker mit den Füllstoffen SiC (SM07), Si (HQ), Gemisch aus SiC + Si (Verhältnis 1:3) und Al_2O_3 (CT 1200 SG, CT 3000 SG) getroffen (siehe Tabelle 5-3).

Tabelle 5-3: Füllstoffe und ihre Korndurchmesser, Bezeichnungen und Herstellerangaben

Füllstoff	Korndurchmesser [μm]	Bezeichnung	Hersteller
Aluminiumoxid Al_2O_3	$d_{50} = 0,8\ \mu\text{m}$, $d_{50} = 1,5\ \mu\text{m}$	CT 3000 SG CT 1200 SG	Almatis GmbH, Düsseldorf, Deutschland
Silizium Si	$d_{50} = 6\ \mu\text{m}$	HQ	Elkem, Düsseldorf, Deutschland
Siliziumcarbid SiC	$d_{50} = 1,5\ \mu\text{m}$	SM07	ESK – SiC GmbH, Frechen , Deutschland

Der Temperaturbereich der rheologischen Messungen betrug wie bei den füllstofffreien Systemen 5 °C bis 50 °C und es erfolgten ebenso Wiederholungsmessungen der Abkühlkurve bei 20 °C. In Abbildung 5.4 und Anhang 8 ist die Viskosität der füllstoffbeladenen Systeme als Funktion der Scherrate von 1 s⁻¹ bis 100 s⁻¹ für verschiedene Temperaturen dargestellt. Die Temperatur betrug 5 °C, 20 °C, 50 °C und die Abkühlkurve wurde bei 20 °C aufgenommen.

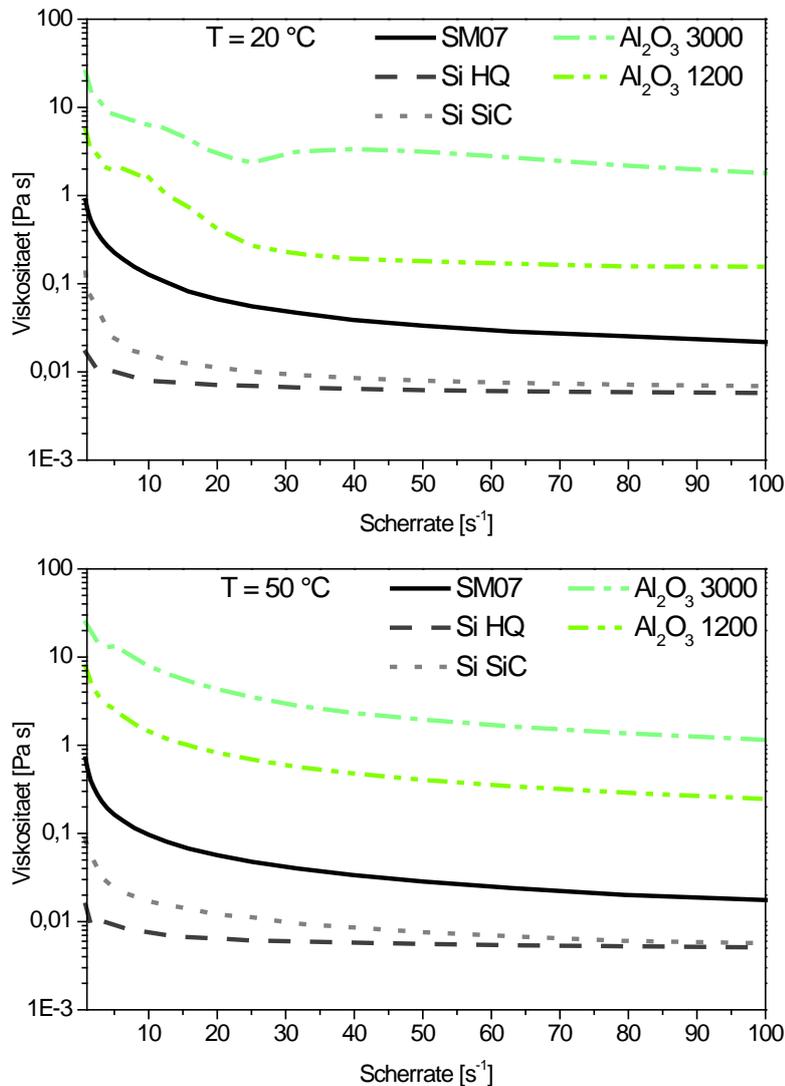


Abbildung 5.4: Scherratenabhängige Viskosität füllstoffbeladener Beschichtungssysteme bei T = 20 °C und 50 °C (Bezeichnung siehe Tabelle 5-3)

Es wurde ein strukturviskoses, scherverdünnendes Viskositätsverhalten und somit ein deutlicher Unterschied zu den füllstofffreien Systemen ausgemacht. Unabhängig von der Temperatur zeigen die Beschichtungssysteme mit Aluminiumoxid als Füllstoff die höchsten Viskositäten, darauf folgen die Schlicker mit Siliziumcarbid als Füllstoff, im Anschluss die Systeme aus Siliziumcarbid und Silizium. Die niedrigste Viskosität weist der Schlicker mit

dem Füllstoff Silizium „HQ“ auf. Beschichtungen mit dem Schlickersystem mit Aluminiumoxid als Füllstoff führten nicht zu netzartigen Beschichtungen. Beschichtungssysteme mit Silizium weisen eine Viskosität bei 10 s^{-1} von $0,13 \text{ Pa s}$ ($T = 20 \text{ °C}$) und von $0,006 \text{ Pa s}$ bei $T = 50 \text{ °C}$ auf (vergleiche Abbildung 5.4). Diese Messergebnisse zeigen den gleichen Verlauf wie die in [151] dargestellten Ergebnisse. Der dort beschriebene Beschichtungsschlicker enthielt die Füllstoffe Silizium und Siliziumcarbid (Si : SiC zu 30 : 10) jedoch kein Methanol. Die Messung wurde ebenfalls bei 20 °C durchgeführt und wies ein Plateau bei einer Scherrate von 8 s^{-1} bis 100 s^{-1} mit einer Viskosität von $\cdot \text{ H } 2 \text{ Pa s}$ auf. Vergleichend wurde in der vorliegenden Arbeit auch der methanolfreie Schlicker rheologisch untersucht, siehe Abbildung 5.5 rechts (graue Linie). Für eine Scherrate von 10 s^{-1} wurde eine Viskosität von etwa 6 Pa s ermittelt und ist somit um 4 Pa s größer als in [151]. Es ist zu beachten, dass der Schlicker methanolfrei ist, jedoch nur Siliziumcarbid als Füllstoff und kein Gemisch aus Silizium und Siliziumcarbid enthält. Für den methanolhaltigen Schlicker mit dem Füllstoffgemisch Si + SiC wurden Viskositäten von $0,01 \text{ Pa s}$ (100 s^{-1} , 20 °C) bis $0,007 \text{ Pa s}$ (100 s^{-1} , 50 °C) gefunden, was auf den Lösemiteleinfluss auf die Viskosität verweist. Da die Anwesenheit von Methanol im Beschichtungssystem mehrfach diskutiert wurde, muss im Vorgriff auf diese Ergebnisse erwähnt werden, dass nur methanolhaltige Systeme zu strukturierten Beschichtungsflächen führten. Dies wird in den nachfolgenden Kapiteln im Detail diskutiert.

Als weitere Einflussgröße auf die Viskosität des Beschichtungssystems wurde die Korngröße, hier in Form des Füllstoffs Al_2O_3 , untersucht. Dafür wurde Al_2O_3 -Pulver mit den Partikelgrößen mit d_{50} -Werten von $0,8 \text{ }\mu\text{m}$ (CT 3000 SG), $1,5 \text{ }\mu\text{m}$ (CT 1200 SG), $1,7 \text{ }\mu\text{m}$ (CT 530 SG) und $3,8 \text{ }\mu\text{m}$ (CT 800 FG) verwendet. In Abbildung 5.5 (links) wurde die Viskosität bei 100 s^{-1} betrachtet. Die Viskosität steigt mit sinkendem Partikeldurchmesser. So zeigt der Schlicker mit dem Füllstoff „CT 530 SG“ eine Viskosität von $0,11 \text{ Pa s}$ und der Füllstoff „CT 3000 SG“ eine $\cdot = 1,8 \text{ Pa s}$. Der Viskositätsverlauf des Füllstoffs „CT 800 FG“ ($\cdot = 0,3 \text{ Pa s}$) entspricht nicht einem erwarteten Wert kleiner $0,1 \text{ Pa s}$, siehe Abbildung 5.5 (links). Abbildung 5.5 (rechts) zeigt den direkten Vergleich der Viskosität bei $T = 20 \text{ °C}$ für den Schlicker mit SiC (SM07) als Füllstoff mit und ohne Methanol sowie ein aluminiumoxidgefülltes System mit ähnlicher Partikelgröße (CT 1200 SG) wie die des Schlickers mit SiC. Die größte Viskosität für 100 s^{-1} betrug 6 Pa s für den methanolfreien Ansatz, danach folgte der Aluminiumoxid-Schlicker mit $0,16 \text{ Pa s}$. Die niedrigste Viskosität wies der Siliziumcarbid-Schlicker mit $0,02 \text{ Pa s}$ auf. Es muss berücksichtigt werden, dass

auch bei Raumtemperatur ein undefinierter Anteil des Lösemittels Methanol während der Messung verdampft. Dieser unerwünschte Effekt wurde durch Wechsel des Messsystems auf einen zylindrischen Sensor minimiert. Dieses Messsystem ist jedoch für füllstoffhaltige Suspensionen ungeeignet. Vergleiche mit [152] zeigten ähnliche Ergebnisse: In der Arbeit wurden zwei präkeramische Polymere (Polymethoxymethylsilsesquioxan: MSE-100, Dimethylpolysiloxan: DMS-S12) mit Siliziumcarbid versetzt und es wurde eine Viskosität von 0,04 Pa s bei einer Scherrate von 100 s^{-1} gefunden. Diese Ergebnisse sind in der gleichen Größenordnung wie die in Abbildung 5.5 (rechts für den Schlicker mit SiC (SM07) als Füllstoff) dargestellt und zeigen zugleich dasselbe scherverdünnende Verhalten.

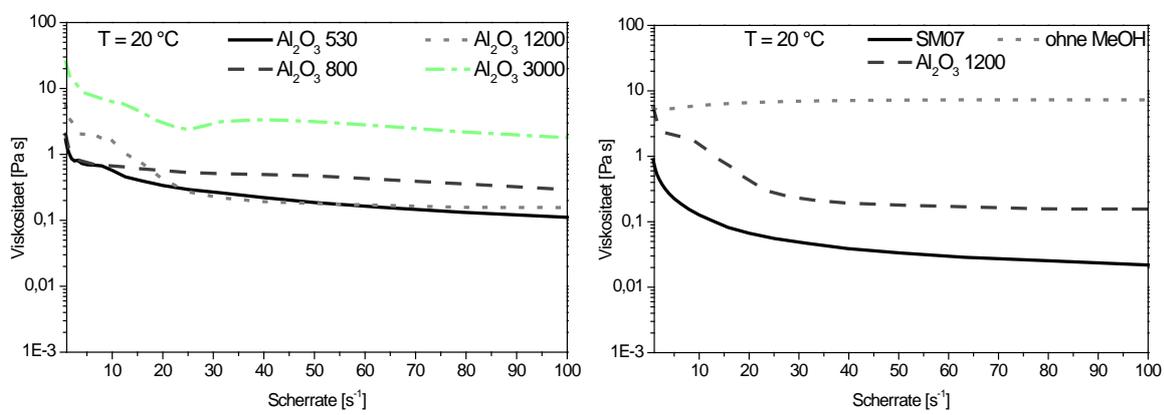


Abbildung 5.5: Viskosität als Funktion der Scherrate bei 20 °C für Schlicker mit unterschiedlich großen Aluminiumoxidpartikeln (links) und vergleichend SiC-Schlicker, Al₂O₃-Schlicker und methanolfreie Schlicker (rechts)

5.1.3 Oberflächenphysikalische Eigenschaften der Beschichtung

Um den Mechanismus der Strukturbildung im Ansatz zu verstehen, wurden verschiedene Schlicker mit unterschiedlichen Füllstoffen untersucht. Dafür wurde die Oberflächenspannung einzelner Komponenten der verwendeten Schlicker nach der *pendant drop*-Methode und der Benetzungswinkel der Schlickerkomponenten auf unterschiedlichen Substraten nach der *sessile drop*-Methode bestimmt (Kap. 3.3). In Tabelle 5-4 ist die Oberflächenspannung der Schlickerkomponenten und der zugehörige Kontaktwinkel auf Aluminiumoxid-Substrat, Si-Wafer und zusätzlich auf Teflon (PTFE) zusammengestellt. Es wurde ein deutlicher Anstieg des Kontaktwinkels mit Zunahme der Oberflächenspannung gefunden. Der Kontaktwinkel für PMPS ist vergleichsweise groß und lässt auf eine schlechte Benetzung schließen. PTFE wurde als Substrat gewählt, da es einen sehr hohen Anteil an dispersen Wechselwirkungen aufweist;

die Oberflächenspannung betrug 18 mN m^{-1} . Aluminiumoxidsubstrat sollte den Vergleich zum Füllstoff Al_2O_3 sowie der Si-Wafer das Silizium als Füllstoff im füllstoffgeladenen Beschichtungssystem darstellen. Auffällig ist die vollständige Spreitung des Methanols auf dem Si-Wafer, woraus eine vollständige Benetzung abgeleitet wurde.

Tabelle 5-4: Oberflächenspannung des präkeramischen Polymers PMPS, Methanol und MTES sowie zugehöriger Benetzungswinkel auf PTFE, Aluminiumoxid- und Si-Substrat (Wafer) bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Stoff	Oberflächenspannung [mN m^{-1}]	Kontaktwinkel auf PTFE [$^\circ$]	Kontaktwinkel auf Al_2O_3 [$^\circ$]	Kontaktwinkel auf Si-Wafer [$^\circ$]
MTES	19,4	25,5	-	-
Methanol	21,7	47,0	25,4	0
PMPS	26,2	59,3	57,7	68

Beschichtungssysteme – füllstofffrei:

Zunächst wurden Polymer-/Lösungsmittelgemische in Anlehnung an [8,111] untersucht, die aus zwei präkeramischen Polymeren und dem Lösemittel Methyltriethoxysilan (MTES) bestanden. Die Volumenanteile der Komponenten sind mit der zugehörigen Oberflächenspannung und dem Benetzungswinkel auf Aluminiumsubstrat (bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$) in Tabelle 5-5 aufgeführt. Zuerst wurde die Oberflächenspannung von PMPS mit $26,2 \text{ mN m}^{-1}$ und MTES mit $19,4 \text{ mN m}^{-1}$ (Tabelle 5-4) ermittelt. Die Oberflächenspannung von PMS konnte nicht ermittelt werden, da es sich um einen pulverförmigen Feststoff handelt. Es wurde gefunden, dass die drei Systeme (Comp 1, Comp 3 und Comp 4) ähnliche Oberflächenspannungen aufweisen (19 mN m^{-1} bis 21 mN m^{-1}), unabhängig von den Volumina ihrer Einzelkomponenten. Der Kontaktwinkel der Systeme, der auf dem keramischen Substrat erhalten wurde, könnte eine erste Erklärung für die gefundenen Strukturen (siehe Abbildung 5.6) liefern. Das Comp 1 System mit dem Volumenverhältnis 1:1:1 von PMS:PMPS:MTES weist den größten Kontaktwinkel (58°) auf und bildet eine Matrix mit großen Inseln (Abbildung 5.6 links). Das Gemisch Comp 3 zeigt eine ähnliche Struktur, jedoch mit zusätzlichen Inseln innerhalb der Matrix. Es weist den zweitgrößten Kontaktwinkel von etwa 47° auf. Die Struktur der Schicht aus dem System Comp 4 zeigt eine deutlich homogenere Verteilung von kleinen Inseln in der Matrix (Abbildung 5.6 rechts) und weist zugleich den kleinsten Benetzungswinkel von rund 29° auf. Kleine Kontaktwinkel weisen auf eine gute Benetzbarkeit der Substrate hin.

Tabelle 5-5: Oberflächenspannung der füllstofffreien Benetzungssysteme und der zugehörige Kontaktwinkel auf Aluminiumsubstrat.

Name	PMS [Vol - %]	PMPS [Vol - %]	MTES [Vol - %]	Oberflächenspannung [mN m ⁻¹]	Kontaktwinkel auf Al ₂ O ₃ [°]
Comp 1	33,3	33,3	33,3	20,9	58,2
Comp 3	20	60	20	21,1	47,3
Comp 4	20	20	60	18,9	29,3

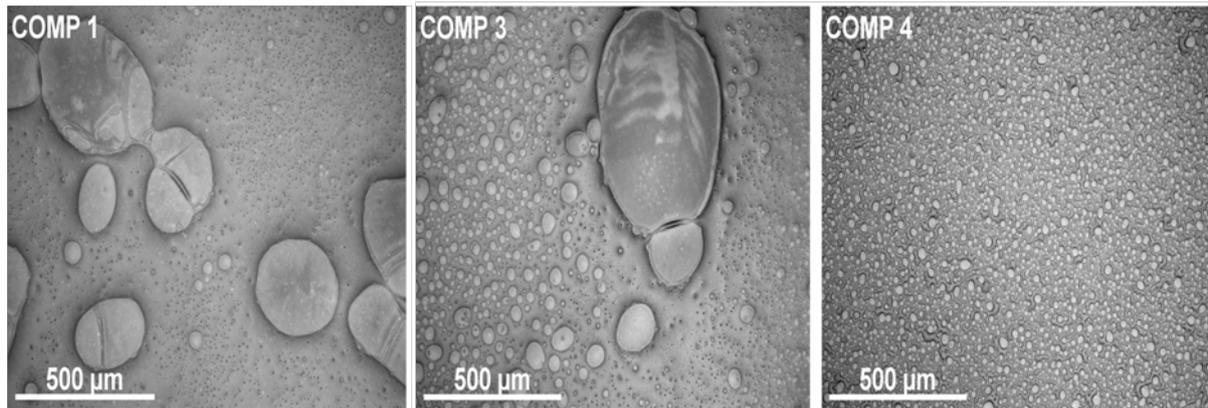


Abbildung 5.6: Struktur der Beschichtung mit Comp 1, Comp 3 und Comp 4 (aus[111,153])

Beschichtungssysteme – füllstoffhaltig:

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Beschichtungssysteme mit Füllstoffen (Tabelle 5-6) diskutiert. Die Variationen von Füllstoffen und deren Korngrößen sollten es erlauben, Hinweise auf den Entstehungsmechanismus der Oberflächenstrukturen zu liefern. Netzartige Strukturen konnten mit den Füllstoffen Silizium, Siliziumcarbid, Siliziumnitrid oder mit deren Gemischen erzeugt werden. Da Aluminiumoxid ein häufig verwendeter Füllstoff in der Technik ist und in verschiedenen Korngrößen bezogen werden kann, wurde dieser als Vergleichsfüllstoff verwendet. Die d_{50} -Werte der verwendeten Al₂O₃-Pulver lagen zwischen 0,5 µm und 7 µm. Die Oberflächenspannung der Schlicker mit Aluminiumoxid als Füllstoff liegt im Bereich von 10,9 mN m⁻¹ bis 12,6 mN m⁻¹. Die Beschichtungssysteme mit Siliziumcarbid oder Silizium weisen Oberflächenspannungen von > 20 mN m⁻¹ auf. Methanolfreie, SiC-gefüllte Systeme zeigen Oberflächenspannungen um 16,8 mN m⁻¹ und füllstofffreie Schlicker um 9,5 mN m⁻¹; beide Systeme ergaben keine netzartige Oberflächenstruktur. Wird der Standardansatz (Füllstoff SiC $d_{50} = 1,7$ µm; vergleiche Tabelle 3-1) mit Aluminiumoxidpartikeln ersetzt, sinkt die Oberflächenspannung bei Erhöhung des Al₂O₃-Anteils und die Neigung zur Ausbildung der netzartigen Strukturen nimmt ab. Bis zu einem Volumenanteil von 90 Vol.- % an Aluminiumoxid liegt die Oberflächenspannung über

20 mN m⁻¹ und nach der Beschichtung wurden netzartige Strukturen gefunden. Darüber hinaus wurde der Füllstoff Siliziumoxid und Siliziumnitrid verwendet. Die Oberflächenspannung bei beiden Systemen betrug etwa 21 mN m⁻¹ und auch in diesem System wurden netzartige strukturierte Schichten erhalten. Die Kontaktwinkel zeigten hingegen eine große Streuung, sie variierten von 14° (Füllstoff Si) bis 43° (Füllstoff Al₂O₃). Die am häufigsten ermittelten Winkel der Beschichtungssysteme mit den unterschiedlichen Füllstoffen lagen zwischen 25° und 35° (vergleiche Tabelle 5-6). Als Fazit dieser Untersuchungen lässt sich folgendes festhalten: der Füllstoff Silizium kann elementar oder in einer seiner Verbindungen (SiC, SiO₂, Si₃N₄) vorliegen, und die Oberflächenspannung der Systeme muss zwischen 20 mN m⁻¹ und 22 mN m⁻¹ betragen. In diesem Eigenschaftensfenster bilden sich netzartige Strukturen auf der Substratoberfläche aus. Aus diesen Ergebnissen wurde der Schluss gezogen, dass für die Schlickereigenschaften wie Oberflächenspannung und Benetzungsverhalten die oberflächenchemischen Eigenschaften, denen Si und Al zugeordnet werden können, verantwortlich sein müssen.

Tabelle 5-6: Beschichtungssysteme mit verschiedenen Füllstoffen, Oberflächenspannung, Kontaktwinkel auf Aluminiumoxidsubstrat bei Raumtemperatur; Partikeldurchmesser (d_{50}) der Füllstoffe; Bildung (+) und keine Bildung (-) von netzartigen Strukturen

Füllstoff	Partikeldurchmesser [μm]	Oberflächenspannung [mN m^{-1}]	Standardabweichung	Kontaktwinkel auf Al_2O_3	Netzstruktur (+), Keine Netzstruktur (-)
Al_2O_3	2,9	10,9	1,0	32,1	-
Al_2O_3	2,2	12,6	0,7	34,8	-
Al_2O_3	1,5	11,5	0,7	43,4	-
Al_2O_3	0,5	11,7	0,5	-	-
99 % SiC + 1 % Al_2O_3	1,5 + 1,7	22,2	0,3	28,6	+
95 % SiC + 5 % Al_2O_3	1,5 + 1,7	22,0	0,3	27,0	+
90 % SiC + 10 % Al_2O_3	1,5 + 1,7	21,3	0,1	26,9	+
75 % SiC + 25 % Al_2O_3	1,5 + 1,7	22,1	0,2	32,7	+
50 % SiC + 50 % Al_2O_3	1,5 + 1,7	22,0	0,1	20,1	-
10 % SiC + 90 % Al_2O_3	1,5 + 1,7	17,2	1,1	-	-
Al	6,9	17,7	0,9	32,7	-
SiC	1,1	20,7	0,2	28,1	+
SiC	1,7	21,0	0,2	33,4	+
SiC	5,4	19,7	0,5	-	+/-
SiC	5,9	20,7	0,2	20,2	+
30 % Si + 10 % SiC	6,4 + 1,7	21,7	0,2	19,8	+
Si	6,0	20,6	0,5	25,6	+
Si	6,4	19,7	0,1	14,3	+
SiO_2	1,5	20,7	0,1	10,6	+
Si_3N_4	1,1	20,7	0,3	28,0	+
SiC, ohne MeOH	1,7	16,8	0,2	-	-
System Füllstofffrei	-	9,5	0,2	-	-

Um den Einfluss der oberflächenphysikalischen Eigenschaften der Substratoberfläche weiter zu untersuchen, wurden mittels des Doktor-Blade-Verfahrens SiC-haltige PDC-Substrate hergestellt. Diese Substrate wurden nach[151] in einem methanolfreien Ansatz hergestellt. Die PDC-Substrate wurden nach der Vernetzung bei 110 °C in Luft-, Argon- oder Stickstoff-Atmosphäre bei 1100 °C pyrolysiert. Auf den Tapes wurde der Kontaktwinkel mit verschiedenen Testflüssigkeiten gemessen und die Oberflächenspannung und ihr disperser und polarer Anteil berechnet (vergleiche Abbildung 5.7). Zunächst wurde ein außerordentlich

hoher Benetzungswinkel für Wasser auf der Oberfläche ($T = 110\text{ °C}$) des vernetzten Substrats gefunden. Mit einem Wert von 120° kann die Oberfläche als nichtbenetzend bzw. hydrophob eingestuft werden. Die Benetzungswinkel mit Ethylenglykol und Diiodmethan (Abbildung 5.7) sind ebenfalls hoch, etwa doppelt so groß wie auf Aluminiumoxid und auf den metallischen Substraten, vergleiche Kapitel 4.2. Daraus resultiert auch die deutlich geringere Oberflächenspannung von 14 mN m^{-1} mit einem polaren Anteil von Null. Nach der Pyrolyse der Tapes verringerten sich die Benetzungswinkel und die Oberflächenspannung stieg an. Für Pyrolyse in Stickstoff betrug der Benetzungswinkel für Wasser 93° , für Ethylenglykol 56° und für Diiodmethan 60° . Die Oberflächenspannung stieg auf 39 mN m^{-1} mit einem dispersen Anteil von 35 mN m^{-1} und einem polaren Anteil von 4 mN m^{-1} an. Die Kontaktwinkel für Wasser und Ethylenglykol sind für die in Luft und Argon pyrolysierten Tapes annähernd gleich groß, lediglich der Kontaktwinkel für Diiodmethan weicht geringfügig (im Vergleich: 51° für in Argon pyrolysierte Tape und 56° für in Luft pyrolysierte Tape) ab. Die daraus ermittelten Oberflächenspannungen der in Argon pyrolysierten Tapes beträgt 37 mN m^{-1} mit einem dispersen Anteil von 29 mN m^{-1} bzw. 8 mN m^{-1} als polaren Anteil. Die ermittelten Oberflächenspannungen der in Luft pyrolysierten Tapes betragen 35 mN m^{-1} mit einem dispersen Anteil von 25 mN m^{-1} bzw. 10 mN m^{-1} polaren Anteil. Aus diesen Ergebnissen wurde geschlussfolgert, dass die Pyrolyseatmosphäre Luft und Argon keine signifikanten Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche hervorruft. Die Werte der Oberflächenspannung nach der Pyrolyse in Stickstoff mit einem polaren Anteil von 4 mN m^{-1} fällt vergleichsweise niedrig aus und ließ den Schluss zu, dass eine Beschichtung mit polaren Medien nicht ideal sein sollte. Im Anschluss wurde der Benetzungswinkel vom Beschichtungssystem mit SiC als Füllstoff auf den vernetzten und pyrolysierten Tapes gemessen. Dieser Winkel hatte eine Größe von 33° bis 37° . Dieser annähernd konstante Benetzungswinkel beruht auf den dispersen und polaren Anteilen der Oberflächenspannung des Beschichtungsschlickers.

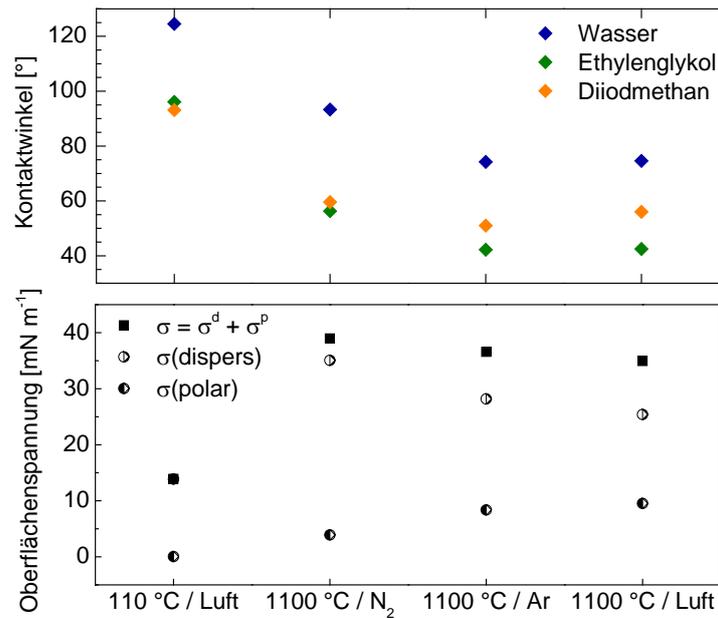


Abbildung 5.7: Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten (Wasser, Diiodmethan und Ethylenglykol) auf einem vernetzten und auf in verschiedenen Atmosphären pyrolysiertem PDC-Substrat (oben); Oberflächenspannung mit dispersen und polaren Anteilen (unten).

5.2 Eigenschaften der Beschichtung

5.2.1 Morphologische Eigenschaften

Beschichtungen ohne definierte Struktur

Neben den in Tabelle 5-6 aufgeführten Proben mit netzartigen Oberflächen wurde für Vorversuche eine Beschichtung ohne Struktur hergestellt. Diese wurde in Anlehnung an den in [151] beschriebenen Ansatz durch Eliminierung des Lösungsmittels Methanol im Beschichtungssystem erzielt. Dies erfolgte ebenfalls über den Dip-Coating Prozess (Parameter siehe Kapitel 3.2.3). In Abbildung 5.8 ist eine Falschfarbendarstellung der Oberfläche der Beschichtung dargestellt. Die Beschichtung erfolgte mit einer Ziehgeschwindigkeit von 4 mm s^{-1} (links) und mit $v = 30 \text{ mm s}^{-1}$ (rechts). Es ist zu erkennen, dass sich ein von der Ziehgeschwindigkeit unabhängiges Oberflächenprofil ausbildet, beide Profile sind sich ähnlich. Die Farbskala zeigt eine Höhendifferenz von etwa $5 \text{ }\mu\text{m}$ über die gemessene Fläche auf beiden Proben. Der arithmetische Mittelwert der Höhe der gewählten Fläche (S_{av}-Wert) beträgt für die linke Probe $0,53 \text{ }\mu\text{m}$ und für die rechte Probe $0,66 \text{ }\mu\text{m}$; der Materialanteil, der die Last trägt (S_{mr2} aus der Materialanteilkurve nach DIN EN ISO 13565, Abbildung 3.6), beträgt für die mit 4 mm s^{-1} gezogene Probe $88,9 \%$ und für die mit 30 mm s^{-1}

gezogene Probe 89,4 %. Diese Werte können als gleichwertig betrachtet werden, wenn die Messungenauigkeit bei optischen Messverfahren berücksichtigt wird.

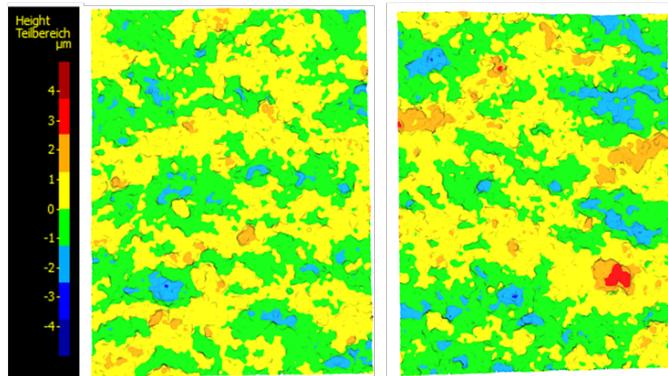


Abbildung 5.8: Falschfarbendarstellung der bei 110 °C vernetzten Beschichtungsfläche auf Aluminiumoxidsubstrat (methanolfreier Ansatz); 4 mm s⁻¹ Ziehgeschwindigkeit (links); 30 mm s⁻¹ Ziehgeschwindigkeit (rechts); der Höhenbereich beträgt +/- 5 µm

Außerdem wurden PDC-Substrate mit der Zusammensetzung wie oben beschrieben, mittels Doctor-Blade-Verfahren (rakeln) hergestellt. An diesen Proben konnten ebenfalls keine netzartigen Strukturen (Abbildung 5.9) ausfindig gemacht werden. Die Messskala der Höhe weist eine Differenz von +/- 2 µm auf, was die Schlussfolgerung auf relativ glatte Oberflächen zulässt. In der nachstehenden Tabelle 5-7 sind die topographischen Kennwerte der vernetzten und gesinterten PDC-Substrate dargestellt. An diesen Proben war keine signifikante Veränderung der Oberfläche durch die Pyrolyse festzustellen. In[151] wurden Ra-Werte von 0,55 µm bis 0,6 µm ermittelt, die im Vergleich zu den Messergebnissen in dieser Arbeit (siehe Tabelle 5-7 Sa-Wert) geringfügig höher sind. Dieser geringe Unterschied kann auf das Herstellungsverfahren, hier auf den Einfluss der Klinge des Rakels und die Viskosität des Schlickers zurückgeführt werden. Demzufolge können die Werte aus der Literatur zu Vergleichsbetrachtungen herangezogen werden.

Tabelle 5-7: Topographische Kennwerte von durch Rakeln hergestellten PDC-Substraten

Topographischer Kennwert	Vernetzte PDC-Substrat bei 100 °C in Luft (a)	Gesintert in Luft bei 1100 °C (b)	Gesintert in Argon bei 1100 °C (c)	Gesintert in Stickstoff bei 1100 °C (d)
Sa [µm]	0,20	0,18	0,15	0,07
S _{mr2} [%]	89,9	90,6	91,0	89,9

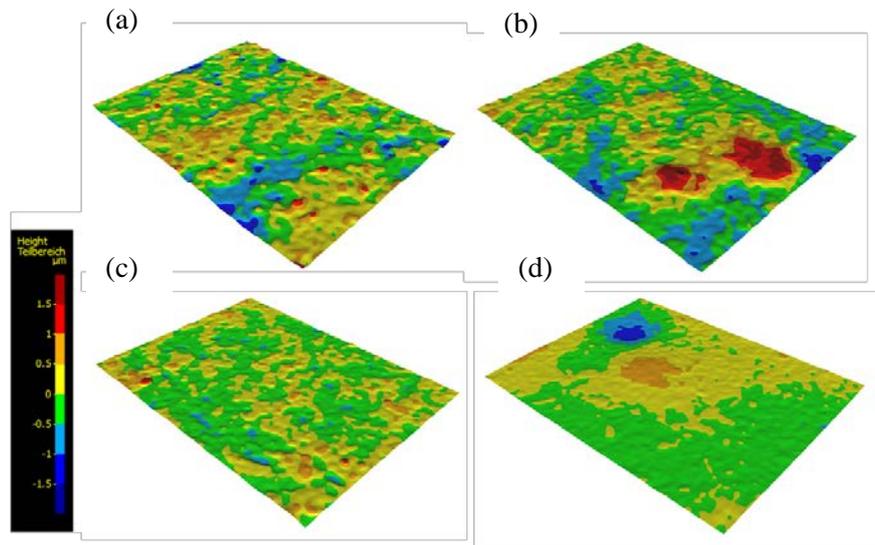


Abbildung 5.9: Falschfarbendarstellung von PDC-Substraten a) im vernetzten Zustand ($T=110\text{ °C}$) und nach Pyrolyse in b) Luft, c) Argon, d) Stickstoff bei 1100 °C

Nachfolgend wird die Mikrostruktur der PDC-Substrate visuell betrachtet. Abbildung 5.10 zeigt die Oberfläche einer methanolfreien, füllstoffbeladenen Schicht auf Aluminiumoxid. Abbildung a) zeigt die Oberfläche nach Vernetzung bei 110 °C in Luft; es sind planare Strukturen und einzelne Füllstoffpartikel auf der Oberfläche zu erkennen. Die Oberfläche der gesinterten Probe in Abbildung 5.10 b) bis d) zeigt eine schuppenförmige Struktur. Das in Stickstoff gesinterte PDC-Substrat (d) zeigt eine deutlich gröbere schuppenartige Oberfläche mit Strukturen, die in den Raum hineinragen. Es sind keine SiC-Partikel an der Oberfläche sichtbar.

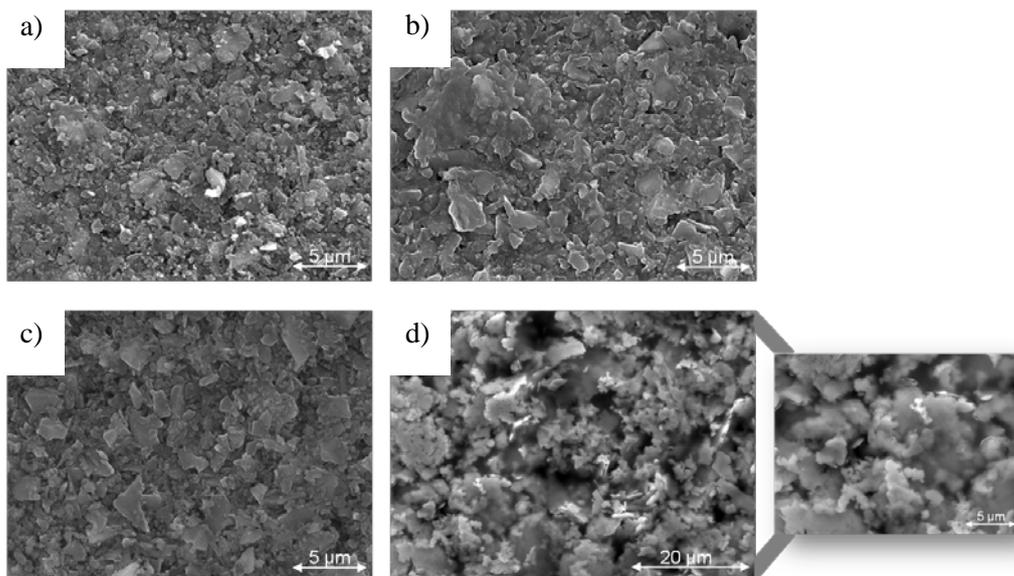


Abbildung 5.10: Mikrostruktur der methanolfreien, füllstoffbeladenen hergestellten PDC-Substrate a) vernetzt bei 110 °C in Luft, b) pyrolysiert in Luft bei 1100 °C , c) pyrolysiert in Argon bei 1100 °C , d) pyrolysiert in Stickstoff bei 1100 °C

Strukturierte Beschichtungen auf Aluminiumoxid-Substrat

Während die Oberflächentopographie der methanolfreien hergestellten Schichten als unstrukturiert angesehen werden kann, ist die Oberfläche der SiC-gefüllten Beschichtung mit deutlich ausgeprägten, netzartigen Strukturen in Abbildung 5.11 zu erkennen. Die Höhenskala umfasst +/- 10 μm und die Höhe der Struktur beträgt etwa 8 μm . Die oberflächentopographische Analyse für die vernetzte Schicht ($T = 110\text{ }^\circ\text{C}$) ergab einen Sa-Wert von 1,7 μm und einen Smr2-Wert von 69,3 %. Nach Pyrolyse bei 1100 $^\circ\text{C}$ in Argon wurde ein Sa-Wert von 1,9 μm und ein Smr2-Wert von 79,4 % gefunden. Der arithmetische Mittelwert (Sa) der Fläche kann als konstant angesehen werden, während der Smr2-Wert, der den Materialanteil der zu tragenden Last repräsentiert, nach der Pyrolyse als geringfügig erhöht betrachtet werden muss.

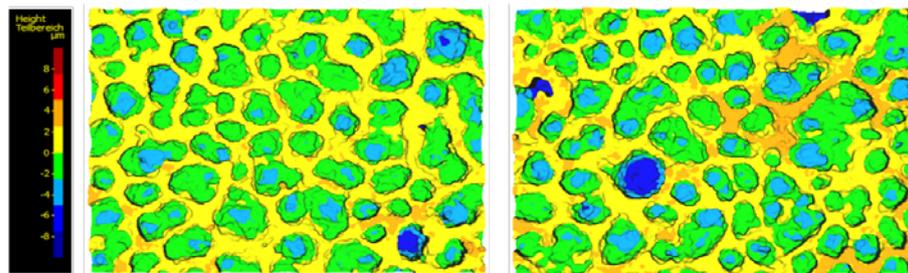


Abbildung 5.11: Falschfarbendarstellung eines beschichteten Al_2O_3 -Substrats mit SiC gefüllter Beschichtung, links: nach Vernetzung bei 110 $^\circ\text{C}$; rechts: nach Pyrolyse in Argon bei 1100 $^\circ\text{C}$

In weiterführenden Untersuchungen wurde der Einfluss der Substratoberfläche auf die Strukturbildung untersucht. Hierzu wurde das Al_2O_3 -Substrat einer Wärmebehandlung an Luft bei 1600 $^\circ\text{C}$ für vier bis 24 Stunden unterzogen. In der Abbildung 5.12 sind die Höhenprofile in der Falschfarbendarstellung von zwei unterschiedlich behandelten Substraten, die mit zwei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten beschichtet wurden, abgebildet. Die Schichtstrukturen weisen eine Höhe von etwa 6 μm auf. Abbildungen a) und b) zeigen die Beschichtung auf einem unbehandelten Al_2O_3 -Substrat, Abbildungen c) und d) zeigen die Beschichtung auf ein Al_2O_3 -Substrat, das für 24 h bei 1600 $^\circ\text{C}$ vorbehandelt wurde. Die Beschichtungen a) und c) sind jeweils mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm s^{-1} und die Abbildung b) und d) mit jeweils 20 mm s^{-1} erzeugt worden. Anhand der Farbdarstellung sind keine Unterschiede in der Oberflächenmorphologie zu erkennen, unabhängig von der Vorbehandlung oder von der Ziehgeschwindigkeit. Die Sa-Werte liegen zwischen 1,1 μm und 1,4 μm , der Smr2-Wert liegt im Durchschnitt bei rund 71 %.

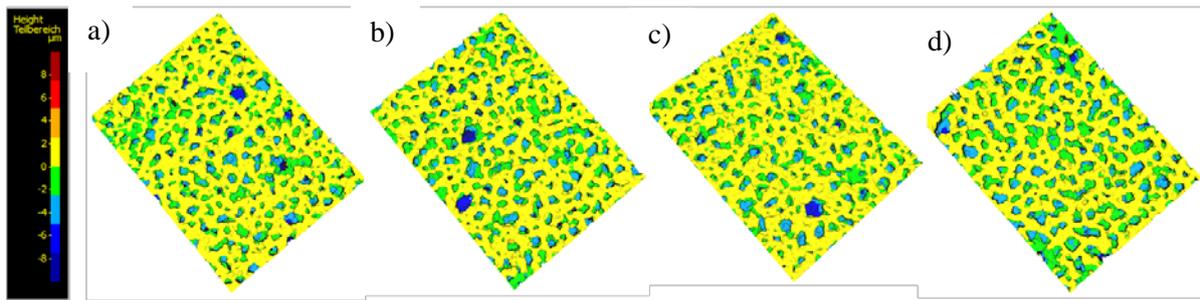


Abbildung 5.12: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Schichtoberfläche auf Al_2O_3 -Substrat mit unterschiedlicher Substrat-Vorbehandlung und unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeit

- a) unbehandeltes Substrat, Ziehgeschwindigkeit 10 mm s^{-1}
- b) unbehandeltes Substrat, Ziehgeschwindigkeit 20 mm s^{-1}
- c) vorbehandeltes Substrat bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, Ziehgeschwindigkeit 10 mm s^{-1}
- d) vorbehandeltes Substrat bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, 24 h, Ziehgeschwindigkeit 20 mm s^{-1}

Im Anschluss wurde der Einfluss der thermischen Umwandlung auf die Schlickerstruktur untersucht. Dazu wurde Al_2O_3 -Substrat mit dem Beschichtungssystem mit Füllstoff SiC mit einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm s^{-1} beschichtet. Im Anschluss wurde beschichtetes Substrat in Temperaturbereichen von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ in 100°C -Schritten in Luft, in Argon und in Stickstoff pyrolysiert. Rauheitsmessungen mittels konfokalem Weißlichtmikroskop zeigten keine Veränderung der netzartigen Struktur. Pyrolysetemperatur und Pyrolyseatmosphäre zeigten unabhängig voneinander ebenso keinen Einfluss auf die netzartige Struktur. Exemplarisch ist in Abbildung 5.13 das Höhenprofil einer in Stickstoff bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (links) und bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ (rechts) pyrolysierten Probe dargestellt. Die arithmetischen Rauheitswerte der Flächen liegen zwischen $1 \text{ } \mu\text{m}$ und $2 \text{ } \mu\text{m}$, die durchschnittliche Höhe beträgt etwa $6 \text{ } \mu\text{m}$. Damit lässt sich festhalten, dass die Schichtstrukturen nach der Vernetzung stabil sind und auch nicht durch Pyrolyseatmosphäre oder Pyrolysetemperatur hinsichtlich ihrer Form beeinflusst werden.

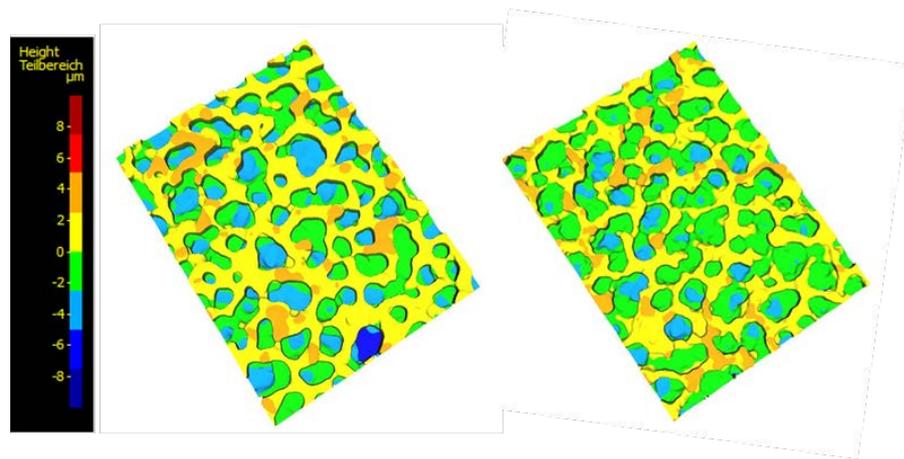


Abbildung 5.13: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Schichtoberfläche auf Al₂O₃-Substrat; links: 600 °C, rechts: 1400 °C (beide in Stickstoff)

In Abbildung 5.17 ist die Oberfläche eines SiC gefüllten Schlickers auf einem Al₂O₃-Substrat, das mit einer Ziehgeschwindigkeit von 23 mm s⁻¹ hergestellt wurde, dargestellt. Es ist die netzartige Struktur zu erkennen, die auch nach der Pyrolyse (T=1100 °C) (Abbildung 5.17 rechts) erhalten bleibt.

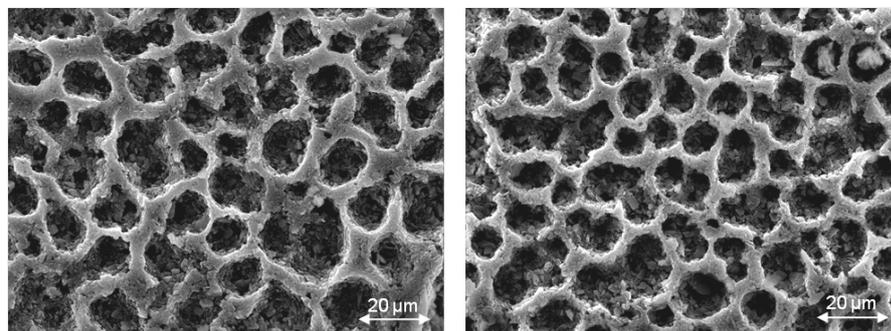


Abbildung 5.14: Netzartige Struktur der Oberfläche der SiC gefüllten Beschichtung auf Al₂O₃-Substrat nach Vernetzung bei 110 °C (links) und Pyrolyse bei 1100 °C in Argon (rechts)

Strukturierte Beschichtungen auf metallischen Substraten

Im folgenden Abschnitt wird die Oberflächentopographie der Beschichtungen auf vorbehandelten metallischen Substraten (FeCrAl und Cu-DHP) vorgestellt und diskutiert. In Kapitel 4.1 wurde bereits die Oberflächentopographie der metallischen Substrate als Funktion ihrer Vorbehandlung gezeigt. Aufgrund der großen Vielfalt an Versuchsreihen (Substratvorbehandlung, Ziehgeschwindigkeit), erfolgt die Ergebnisdarstellung in diesem Abschnitt exemplarisch; weitere Ergebnisse sind im Anhang 1 und 2 zu finden.

Die Topographie der Beschichtung ist ähnlich der auf dem keramischen Substrat, jedoch sind die Strukturen a) feiner und b) unregelmäßiger, wobei keine signifikanten Unterschiede mit Bezug auf die Vorbehandlung gefunden wurden. In Abbildung 5.15 ist die Beschichtung auf einer geschliffenen FeCrAl-Probe (Vorbehandlung P120 und P220) bei jeweils zwei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten dargestellt. Auf den ersten Blick kann keine Veränderung durch die Vorbehandlung wahrgenommen werden. Abbildung 5.15 e) und f) (FeCrAl-Substrat) sowie Abbildung 5.16 rechts (Cu-Substrat) zeigen Oberflächen, die beim Tauchprozess in Methanolatmosphäre generiert wurden. Hier ist eine Verbreiterung der Stege zu erkennen und die Sa-Werte sind mit $0,5\ \mu\text{m}$ bis etwa $0,8\ \mu\text{m}$ etwas niedriger als bei den Proben in Laboratmosphäre. Jedoch ist bei näherer Betrachtung des arithmetischen Rauheitswertes der Fläche S_a (siehe Abbildung 5.17), ein Anstieg für steigende Ziehgeschwindigkeit von etwa $0,9\ \mu\text{m}$ bis auf $2\ \mu\text{m}$ zu verzeichnen. Ein Einfluss des Substratmaterials, Cu-DHP oder FeCrAl-Legierung, konnte nicht nachgewiesen werden. Die Rauheitswerte von geschliffenen nicht beschichteten Oberflächen sind für Kupfer größer als für FeCrAl (siehe Abbildung 4.4). In Abbildung 5.17 ist jedoch keine Veränderung der Rauheitswerte der Schichten zu erkennen.

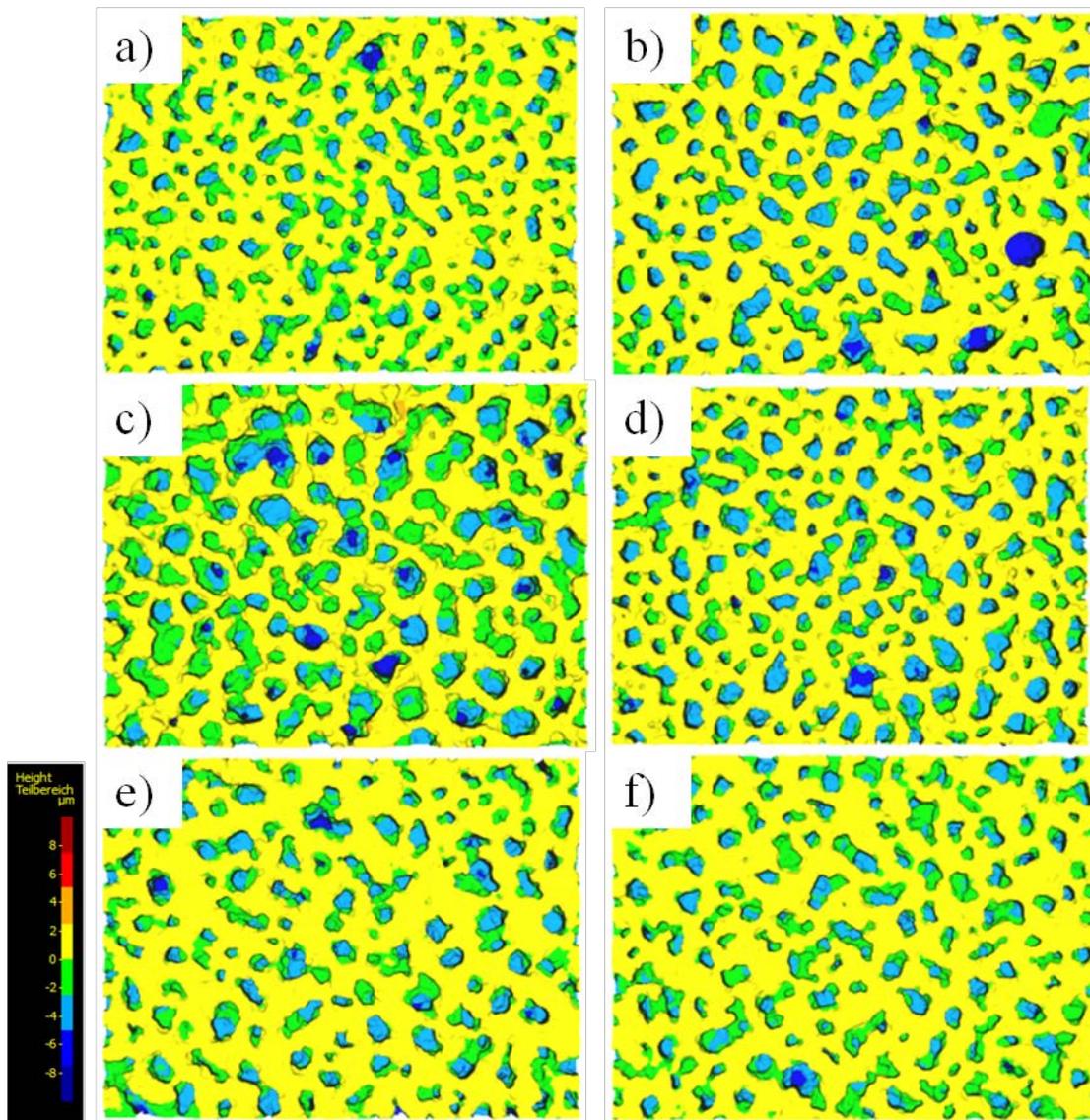


Abbildung 5.15: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Oberfläche der Beschichtung auf vorbehandeltem FeCrAl-Substrat; Substratoberfläche mit einer Rauheit von SaP₁₂₀ H172 µm und SaP₂₂₀ H98 µm

- | | | | |
|----|--|----|---|
| a) | FeCrAl, P120, $v=10 \text{ mm s}^{-1}$, Luft; | b) | FeCrAl, P120, $v=20 \text{ mm s}^{-1}$, Luft |
| c) | FeCrAl, P220, $v=10 \text{ mm s}^{-1}$, Luft; | d) | FeCrAl, P220, $v=20 \text{ mm s}^{-1}$, Luft |
| e) | FeCrAl, P120, $v=20 \text{ mm s}^{-1}$, Methanol; | f) | FeCrAl, P220, $v=20 \text{ mm s}^{-1}$, Methanol |

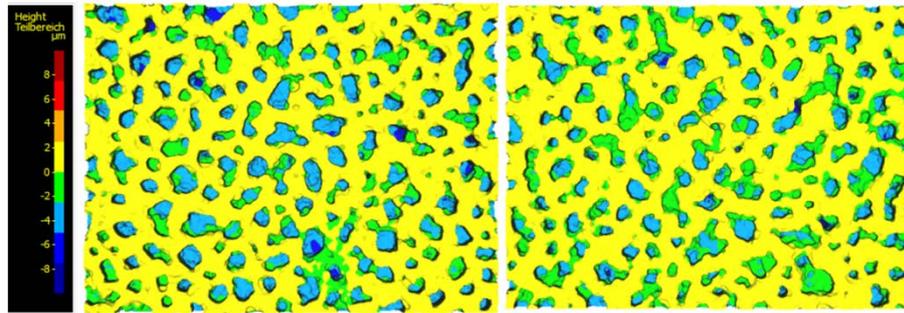


Abbildung 5.16: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Beschichtung auf vorbehandeltem Kupfer, links: Cu, P120, $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$, gedippt in Luft; rechts: Cu, P120, $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$, gedippt in Methanol; Substratoberfläche mit einer Rauheit von $Sa_{P120} \text{ H493 } \mu\text{m}$

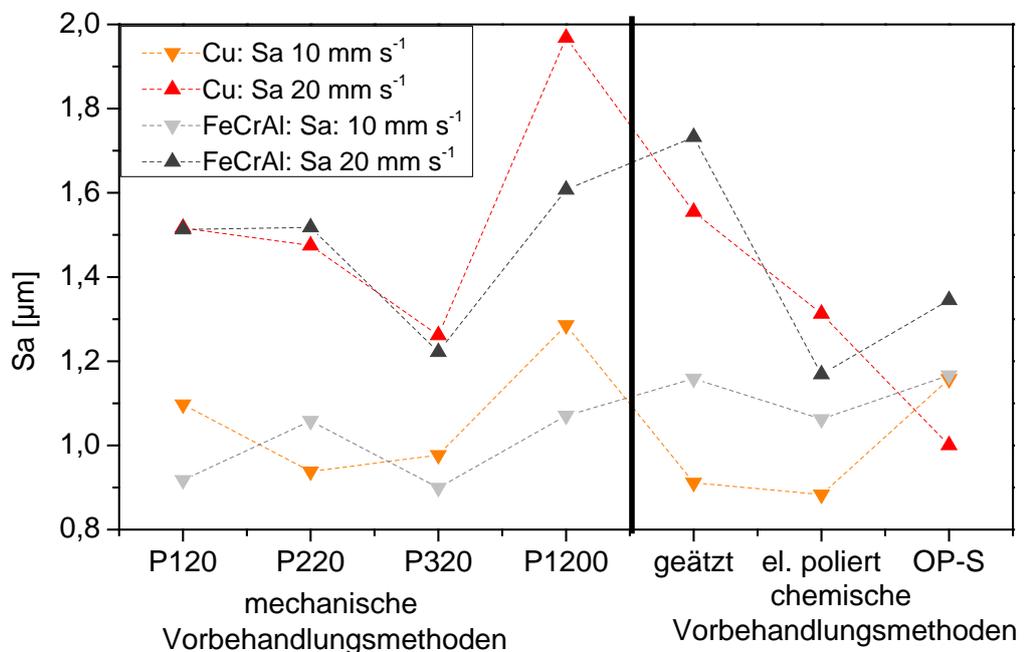


Abbildung 5.17: Sa-Werte der Oberfläche der präkeramischen Beschichtung auf unterschiedlich vorbehandeltem FeCrAl-Substrat und Cu-Substrat zwei verschiedener Ziehgeschwindigkeiten

Im Anschluss wird die Struktur der Schicht auf dem Kupfersubstrat nach einer Wärmebehandlung diskutiert. Dazu wurde das Substrat mit einer Poliersuspension, die $1 \mu\text{m}$ großen SiC-Partikeln als Abrasiv beinhaltet, behandelt. Im Anschluss wurde der Tauchprozess mit einer Ziehgeschwindigkeit von 23 mm s^{-1} durchgeführt, bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft vernetzt und bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ über 2 h in Stickstoff pyrolysiert. In Abbildung 5.18 (links) ist die Oberfläche der vernetzten Schicht dargestellt. Die netzartigen Strukturen auf der Oberfläche mit

geschlossenen schmalen Stegen sind deutlich erkennbar. Abbildung 5.18 (rechts) zeigt die pyrolysierte Oberfläche nach Pyrolyse bei 800 °C in Stickstoff. Es ist deutlich erkennbar, dass die Oberfläche weitere Poren in den Stegen aufweist und somit eine bimodale Porenverteilung vorliegt.

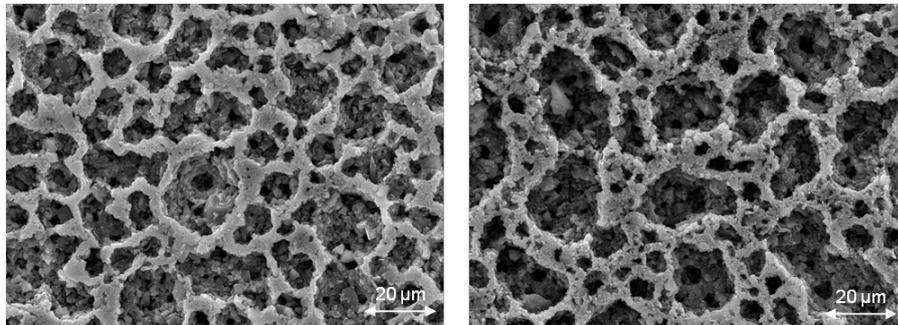


Abbildung 5.18: Unterschiede der Struktur der Beschichtung auf poliertem Kupfersubstrat nach Vernetzung (110 °C) (links) und nach Pyrolyse bei 800 °C bei 2 h in Stickstoff (rechts)

Topographie der Oberfläche und Maschenweite

Zur weiteren Charakterisierung der netzartigen Struktur wurde die Maschenweite der Netzstrukturen bestimmt. Dafür wurden REM-Aufnahmen angefertigt und die maximale Länge (Durchmesser) der Maschen bestimmt und ein Mittelwert gebildet. Es wurden etwa 100-200 Maschen wie folgt ausgewertet (siehe Abbildung 5.19).

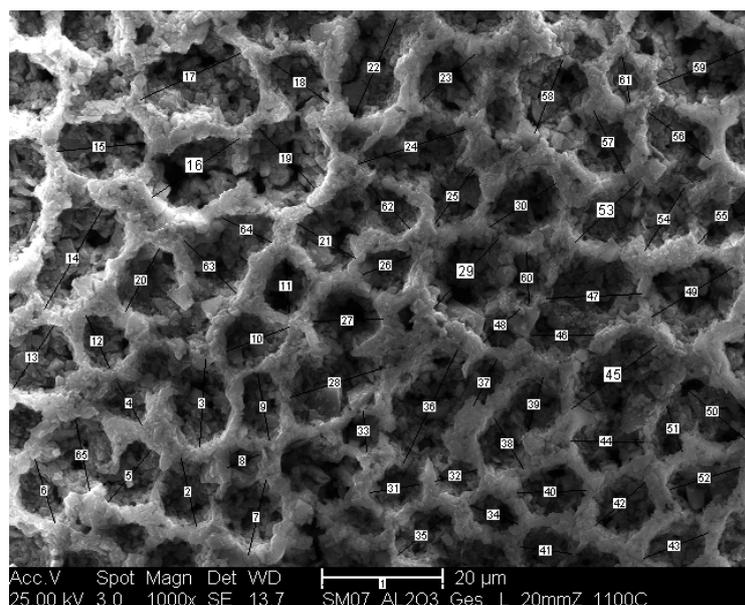


Abbildung 5.19: Bestimmung der Maschenweite von netzartigen Strukturen

Die Maschenweite (d) der Netzstruktur beträgt im vernetzten Zustand $13,8 \mu\text{m}$ und nach der Pyrolyse ($1100 \text{ }^\circ\text{C}$ in Argon) $12,1 \mu\text{m}$; die Standardabweichung beträgt $3 \mu\text{m}$. Werden die Unterschiede der Maschenweite vor und nach der Pyrolyse betrachtet, so sind diese aufgrund der großen Standardabweichung als nicht signifikant anzusehen.

Nachfolgend wurde das Modell der Halbkugel zur Bestimmung des Volumens (siehe Gleichung 5-1) angewandt:

$$V = \frac{2}{3}\pi r^3 = \frac{2}{3}\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \quad \text{Gleichung 5-1.}$$

Das Volumen dieser angenommenen Halbkugel mit dem jeweiligen maximalen Durchmesser (d), berechnet nach Gleichung 5-1, ergibt ein durchschnittliches Volumen einer Halbkugel von $688,1 \mu\text{m}^3$ für die „Netzporen“ im vernetzten Zustand und $463,8 \mu\text{m}^3$ im pyrolysierten Zustand. Die Differenz der Volumina, nach dem Modell der Halbkugel, zeigt einen Unterschied, der auf den Einfluss der Wärmebehandlung zurückgeführt werden kann. Die Volumina können als maßgebende Größe für spätere Anwendung, wie zum Beispiel die Belegung mit Aktivkomponenten, herangezogen werden.

Um den Einfluss der Pyrolyseatmosphäre und Pyrolysetemperatur auf die Eigenschaften der Netzstruktur der Oberfläche zu untersuchen, wurden Aluminiumoxidsubstrate mit dem SiC-gefüllten Ansatz mit einer Ziehgeschwindigkeit von 30 mm s^{-1} beschichtet und mit einem Temperaturprogramm von $600 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ in $100\text{-}^\circ\text{K}$ -Schritten in unterschiedlichen Pyrolyseatmosphären (Luft, Argon, Stickstoff) pyrolysiert. Die Auswertung der Flächenparameter, wie sie im vorangegangenen Abschnitt geschildert wurde, hat keine Unterschiede im Strukturerehalt als Funktion der Pyrolyseparameter gezeigt, was mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie bestätigt wurde. Beispiele von Ergebnissen sind in Abbildung 5.20 exemplarisch für die Pyrolyse an Luft bei drei verschiedenen Temperaturen und zwei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten dargestellt, weitere Ergebnisse sind im Anhang 3 und 6 zu finden. Es ist, so wie vor der Pyrolyse, wieder die netzartige Struktur zu erkennen. Die Strukturen weisen eine gleichmäßige Verteilung der Netze mit ähnlichen Höhen zwischen der tiefsten Stelle auf dem Substrat und der Stegkante auf.

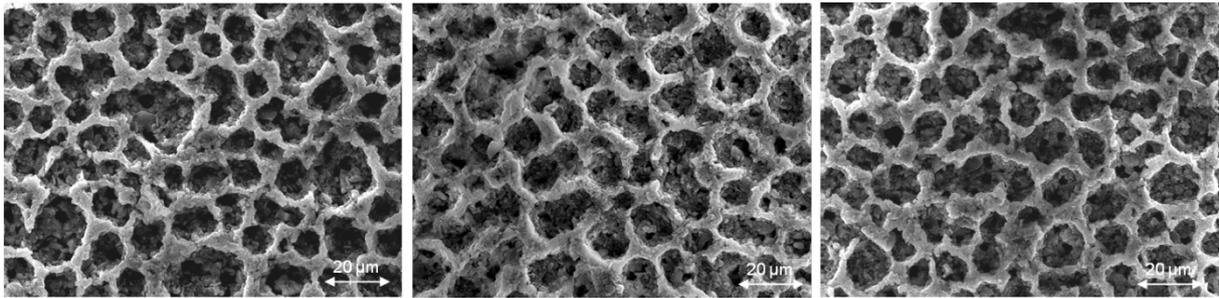


Abbildung 5.20: Netzartige Struktur der Schichtoberfläche auf Aluminiumoxid nach Pyrolyse in Luft; links: $T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 10 \text{ mm s}^{-1}$; Mitte: $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 10 \text{ mm s}^{-1}$; rechts: $T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$

Der Einfluss der Oberfläche des Substrates in Form seiner Mikrostruktur (Korngröße und Ausrichtung) wurde untersucht, indem die Aluminiumoxidsubstrate bis zu 24 Stunden in Luft bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ausgelagert wurden. Dadurch konnten anhaftende atmosphärische Verunreinigungen entfernt sowie ein Kornwachstum angeregt werden, vergleiche Kapitel 4.2.1. Die Korngröße der Aluminiumoxidpartikel des Substrats besaßen im Ausgangszustand eine Korngröße von $2,6 \text{ }\mu\text{m}$ und nach einer Wärmebehandlung (WB) von 24 h eine Größe von $5,5 \text{ }\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 5.21).

Für die mittlere Maschenweite der Netzstrukturen ist eine Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit des Tauchprozesses erkennbar. Für höhere Ziehgeschwindigkeiten wurden größere mittlere Maschenweiten ermittelt (siehe Abbildung 5.21). Im Bezug zur Standardabweichung, die beträgt $2,0 \text{ }\mu\text{m}$ bis $2,8 \text{ }\mu\text{m}$, ist die Veränderung der Maschenweiten jedoch vernachlässigbar gering, der Anstieg der beiden Geraden beträgt nach linearer Regression für die Maschenweite mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm s^{-1} beträgt $R^2 = 0,2505$ und für 20 mm s^{-1} beträgt $R^2 = 0,1584$.

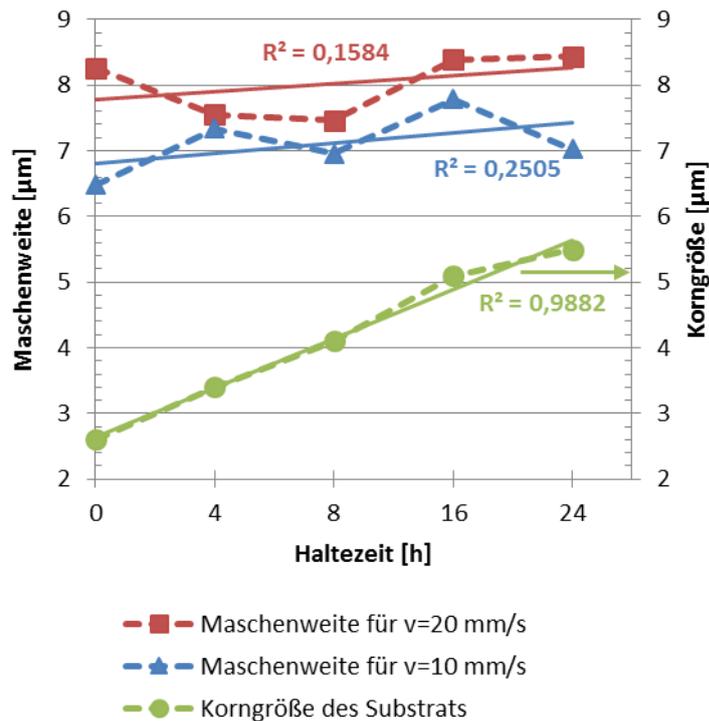


Abbildung 5.21: Mittlere Maschenweite der netzartigen Oberflächenstruktur der Beschichtung auf vorbehandeltem Aluminiumoxidsubstrat (1600 °C in Luft)

Wird daraus jedoch anstatt der Maschenweite das Volumen einer Halbkugel ermittelt (siehe Gleichung 5-1), sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Darüber hinaus wird ein Anstieg des Volumens der angenommenen Halbkugel in Abhängigkeit der Dauer der Wärmebehandlung wahrgenommen (siehe Abbildung 5.22). Die Differenz der Volumina für die Ziehgeschwindigkeiten von 10 mm s^{-1} und von 20 mm s^{-1} bei vier Stunden Auslagerung bei 1600 °C ergab etwa 13 µm^3 , bei einer Auslagerung von 24 Stunden ergab das Volumen rund 65 µm^3 und somit eine Vergrößerung des „Netzporenvolumens“. Der Unterschied zwischen vernetzter und pyrolysierte Struktur ist jedoch auf dem unbehandelten Substrat am größten, die Differenz für die mittlere Maschenweite beträgt rund $1,8 \text{ µm}$; die Differenz des Volumens etwa $77,8 \text{ µm}^3$.

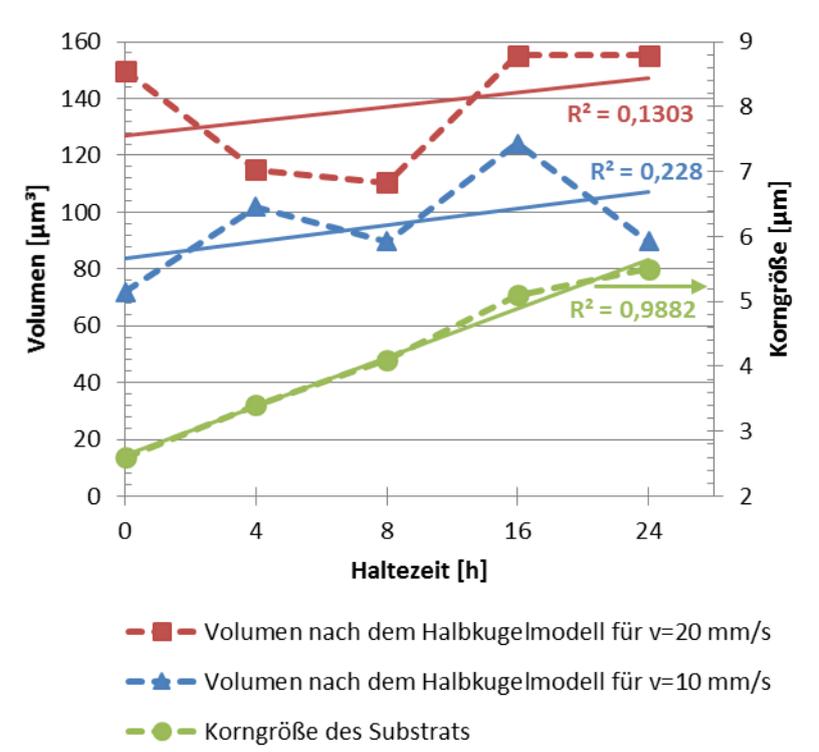


Abbildung 5.22: Volumen der netzartigen Strukturen („Netzporen“) nach dem Halbkugelmodell, Aluminiumoxidsubstrat bei 1600 °C in Luft ausgelagert

Für die Mikrostruktur in Abbildung 5.23, in der die Schicht auf einem unbehandelten Al_2O_3 -Substrat (a) und (c) und einem für 24 h ausgelagerten Substrat (b) und (d) dargestellt ist, wird kein signifikanter Unterschied in der Form der netzartigen Struktur ersichtlich; es ist lediglich die Änderung der Maschenweite in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit zu erkennen. Es kann ansatzweise eine Tendenz zu größeren Maschen mit zunehmender Korngröße des Substrats erkannt werden. Um eine eindeutige Aussage treffen zu können, müssen weiterführende Untersuchungen mit Substraten mit deutlich größeren Korngrößen durchgeführt werden.

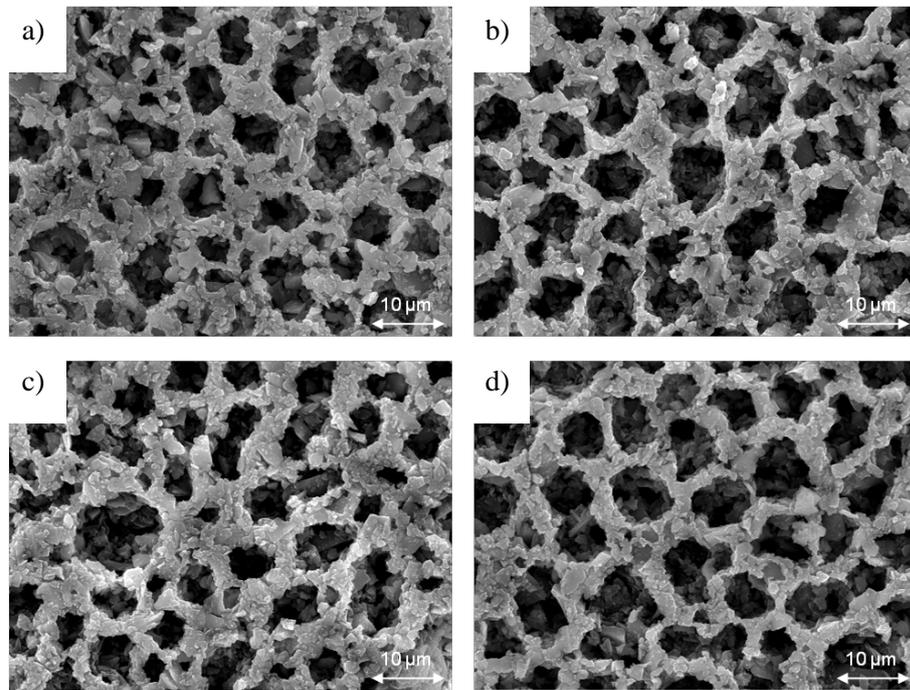
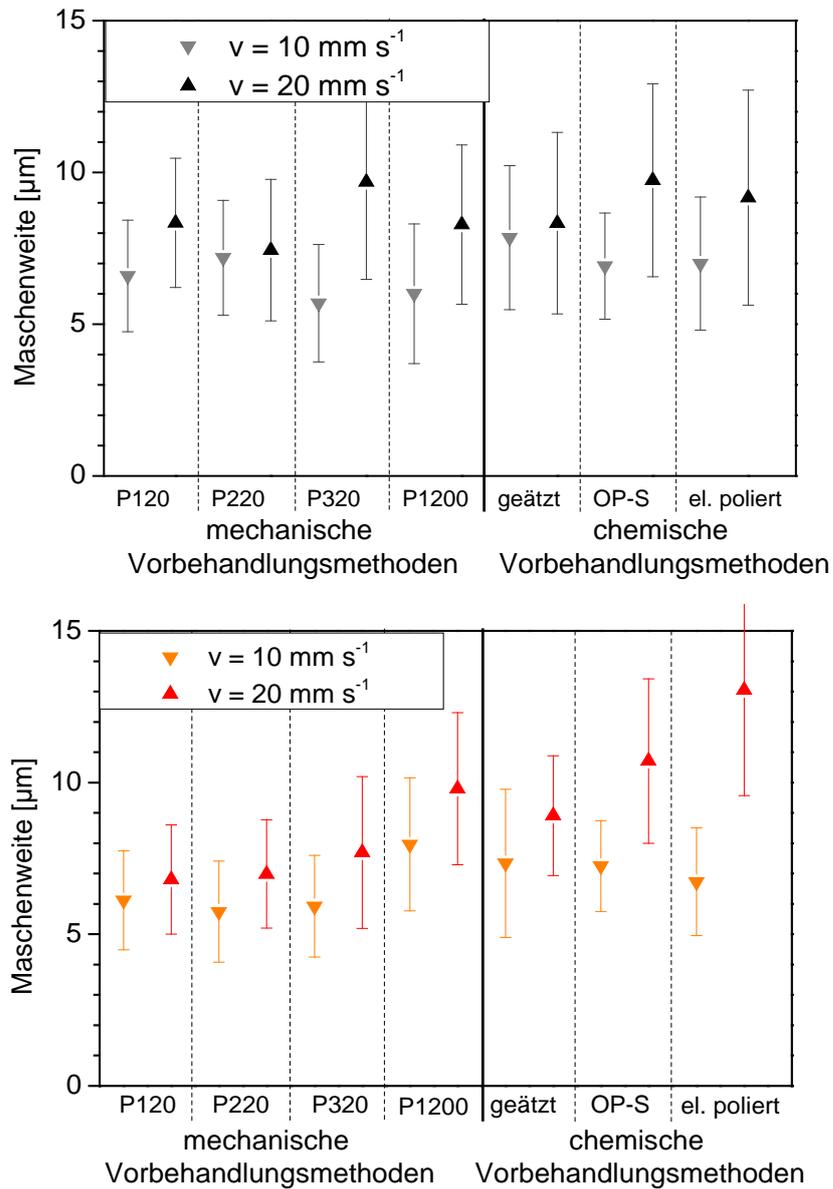


Abbildung 5.23: REM-Aufnahme der Schicht auf Aluminiumoxidsubstrat; a) Al_2O_3 , ohne WB, $v = 10 \text{ mm s}^{-1}$, Luft; b) Al_2O_3 , ohne WB, $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$, Luft; c) Al_2O_3 , bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ WB für 24 h, $v = 10 \text{ mm s}^{-1}$, Luft; d) Al_2O_3 , bei $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ WB für 24 h, $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$, Luft.

Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss der Topographie der Substratoberfläche auf die Maschenweite der netzartigen Strukturen diskutiert. Es wurde vermutet, dass sich in den Rauheitstälern der Substratoberfläche SiC-Partikel, die sich im Beschichtungsmedium befinden, ablagern oder auf sehr glatten Oberflächen die Entmischung der Polymere beeinflussen. Für Beschichtungen auf FeCrAl-Oberflächen wurde ein kleinster Wert der mittleren Maschenweite von $5,7 \text{ }\mu\text{m}$ und ein größter Wert von $9,7 \text{ }\mu\text{m}$ gefunden (siehe Abbildung 5.24 oben). Für Beschichtungen auf Kupfer beträgt die kleinste Maschenweite $5,7 \text{ }\mu\text{m}$ und die größte Maschenweite $13 \text{ }\mu\text{m}$ (siehe Abbildung 5.24 unten). Weiterhin zeigt sich in Abbildung 5.24 ein leichter Anstieg der mittleren Maschenweite mit sinkender Rauheit der Kupferoberfläche bei $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$.

In Abbildung 5.24 ist ein geringer Anstieg der mittleren Maschenweite bei Erhöhung der Ziehgeschwindigkeit zu erkennen; dies wurde auch für Beschichtungen auf Aluminiumoxid beobachtet. Aufgrund der großen Schwankung der Maschenweite (die maximale Standardabweichung betrug etwa $3,5 \text{ }\mu\text{m}$ für die metallischen Substrate) sind die Unterschiede jedoch wenig signifikant.



Sa der Oberfläche in μm	P120	P220	P320	P1200	gätzt	OP-S	elektrolytisch Poliert
FeCrAl	172,4	97,9	68,9	49,7	32,3	25,0	21,1
Cu-DHP	492,5	326,9	271,1	222,8	65,4	47,4	-

Abbildung 5.24: Mittlere Maschenweite der Netzstruktur auf FeCrAl-Substrat (oben) und auf Cu-Substrat (unten) bei zwei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten (10 mm s^{-1} und 20 mm s^{-1}).

Dicke der Schichten

Anschließend wurde die Schichtdicke in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit untersucht. Zur Bestimmung der Schichtdicken wurden Querschliffe angefertigt. Exemplarisch ist in Abbildung 5.25 der Querschliff einer Beschichtung auf einem metallischen Substrat (FeCrAl, vorbehandelt mit der Körnung P1200, Ziehgeschwindigkeit 20 mms^{-1} , vernetzt bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ an Luft) dargestellt. Es wurden mindestens je drei Lichtmikroskopaufnahmen erstellt und 50 Messpunkte ausgewertet.

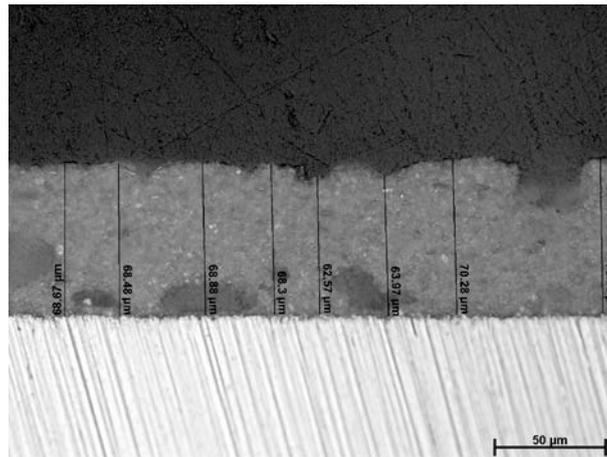


Abbildung 5.25: Bestimmung der Dicke der Schicht im Querschliff (FeCrAl-Probe, vorbehandelt mit Körnung P1200, Zusammensetzung siehe Tabelle 3-1, Ziehgeschwindigkeit 20 mms^{-1} , bei $110 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft vernetzt).

Dafür wurden Aluminiumoxidplatten mit den Abmessungen $100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ mit neun verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten von 2 mm s^{-1} bis 30 mm s^{-1} beschichtet, die Schichten vernetzt und mittels Lichtmikroskopie charakterisiert. Für die niedrigste Ziehgeschwindigkeit (2 mm s^{-1}) ergab sich eine Schichtdicke von $13,6 \text{ }\mu\text{m}$ und für die höchste Ziehgeschwindigkeit (30 mm s^{-1}) eine Schichtdicke von $45,5 \text{ }\mu\text{m}$ (Abbildung 5.26). Signifikante Änderungen der netzartigen Schicht wurden hierbei nicht gefunden. Es wurden in jeder Versuchsreihe netzartige Strukturen festgestellt. Somit lassen sich auch vergleichsweise dünne Beschichtungen mit netzartig strukturierten Oberflächen generieren.

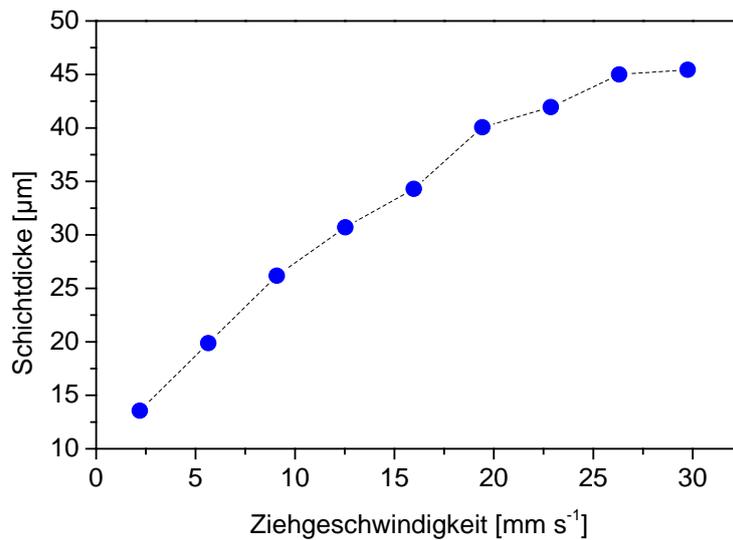


Abbildung 5.26: Dicke der Schicht (SiC-gefüllt) auf Aluminiumoxidsubstrat in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit bei der Tauchbeschichtung; die Proben wurden bei 110 °C vernetzt.

Die Substratoberflächen der metallischen Substrate wurde auf unterschiedliche Weise vorbehandelt und die erhaltene Topographie (Kapitel 4.1) und das Benetzungsverhalten (Kapitel 4.2) charakterisiert. Die Ausbildung der Beschichtung auf diesen Oberflächen ist Inhalt dieses Abschnitts. Die Schichtdicke wurde an Querschliffen im Lichtmikroskop ermittelt. Beide metallischen Substrate FeCrAl und Kupfer zeigten unabhängig vom Material einen ähnlichen Einfluss der Ziehgeschwindigkeit auf die Schichtdicke. Damit ist die Schichtdicke nur von der Ziehgeschwindigkeit und von der Rauheit der Substratoberfläche jedoch nicht vom Substratmaterial abhängig. Die Schichtdicken als Funktion der Ziehgeschwindigkeit der Cu- und FeCrAl-Substrate sind in Abbildung 5.27 dargestellt; es ist folgende Tendenz zu erkennen: je glatter die Oberfläche des Substrats ($S_a < 100$ nm), umso größer ist der Einfluss der Ziehgeschwindigkeit. Werden die metallischen Substrate mechanisch mit SiC-Schleifpapier (Körnung von P120 und P220, $S_a > 100$ nm) präpariert, resultiert eine Schichtdicke von 20 µm bis 40 µm. Für die mechanische Vorbehandlung mit der Schleifkörnung P320 bis P1200 sowie für die chemisch vorbehandelten Substrate (glatte Oberfläche $S_a < 100$ nm) wurden Schichtdicken zwischen 40 µm und 70 µm bei gleicher Ziehgeschwindigkeit gefunden.

Nachdem festgestellt wurde, dass sich die Verdampfung des Lösemittels Methanol negativ auf den Beschichtungsvorgang ausübt, erfolgten weitere Untersuchungen unter gesättigter Methanol-Argon-Atmosphäre in einer geschlossenen Handschuhbox. Diese Beschichtungsprozesse wurden für die metallischen Substrate FeCrAl und Cu nach Vorbehandlung mit der

Körnung P120 und P220 durchgeführt; die Ergebnisse sind in Abbildung 5.27 dargestellt. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit den Ergebnissen der Proben, die in Luft beschichtet wurden und zeigen Schichtdicken von 17 μm bis 35 μm . Da die Pyrolyse die Struktur der Schicht nicht signifikant beeinflusst (siehe Kapitel 5.2.1), wurde auf die Pyrolyse der kompletten Probenreihe auf metallischen Substraten verzichtet. Es wurden zwei ausgewählte beschichtete Proben, ein Kupfer-Substrat (2 h in Stickstoff bei 800 $^{\circ}\text{C}$) und ein beschichtetes FeCrAl-Substrat (900 $^{\circ}\text{C}$ für 2 h in Argon), pyrolysiert. Die Schichtdicken zeigten eine Abnahme von etwa 1 μm und liegen damit im Erwartungsbereich. Somit kann angenommen werden, dass die Schichtdicken im gewählten Temperaturbereich der Pyrolyse annähernd konstant sind.

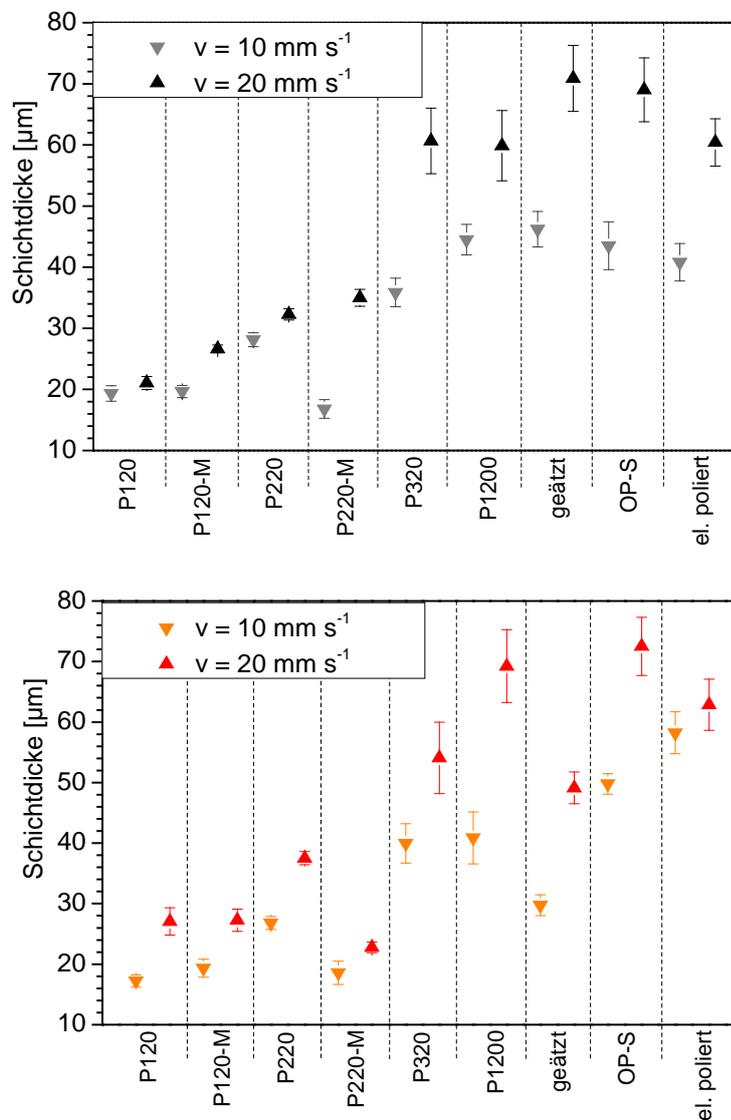


Abbildung 5.27: Dicke der Schichten auf FeCrAl (oben) und auf Cu-DHP (unten) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Substratoberfläche

Die Möglichkeit zur Berechnung der Dicke der Schicht der Beschichtung wäre von Vorteil. Die Überprüfung der Gültigkeit der Landau-Levich-Gleichung[58], vergleiche Abschnitt 2.4.1, unter der Annahme einer Scherrate von 100 s^{-1} [154] hat für das SiC-gefüllte System für unterschiedliche Ziehgeschwindigkeiten eine große Streubreite der berechneten Schichtdicken ergeben, die bis auf eine Ausnahme eine größere Abweichung von den experimentellen Werten aufweisen. Eine solche Abweichung zeigt folgendes Ergebnis: Für die Ziehgeschwindigkeit von 10 mm s^{-1} ergibt sich eine Schichtdicke von $56,3 \text{ }\mu\text{m}$ und für eine Ziehgeschwindigkeit von 20 mm s^{-1} eine Dicke der Schicht von $89,4 \text{ }\mu\text{m}$, nach Gleichung 2-5. Die gemessenen Schichtdicken auf den metallischen Substraten (Abbildung 5.27) und auf dem nichtmetallischen Substrat (Abbildung 5.26) können nur teilweise die errechnete Schichtdicke nach Landau-Levich bestätigen. Die Schichtdicke der Beschichtung auf Aluminiumoxidsubstrat (siehe Abbildung 5.26) beträgt etwa die Hälfte im Vergleich zu den errechneten Ergebnissen, unabhängig mit welcher Geschwindigkeit die Beschichtung auf das Substrat aufgebracht wurde. Die Dicke der Schicht der Beschichtung auf FeCrAl mit einer Oberflächenrauheit kleiner 100 nm , ist ca. $10 \text{ }\mu\text{m}$ geringer bei $v = 10 \text{ mm s}^{-1}$ und etwa $20 \text{ }\mu\text{m}$ bei $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$. Lediglich die Schichtdicke der Beschichtung, die auf einer elektrolytisch vorbehandelten Kupferoberfläche mit einer Ziehgeschwindigkeit von 10 mm s^{-1} erzeugt wurde, kann das Ergebnis bestätigen. Dieses Fazit zeigt, dass die theoretische Modelldarstellung auf das in dieser Arbeit untersuchte System keine Anwendung findet. Dies liegt zum einen daran, dass kein Newtonsches Beschichtungssystem vorliegt und zum anderen, dass dieses Beschichtungssystem aus präkeramischen Polymeren vielfältige Einflussfaktoren besitzt, wie das Verdampfungsverhalten des Lösemittels Methanol und die Strukturbildung der Oberfläche der Beschichtung. Ideale Systeme mit Newtonschen Eigenschaften sind jedoch in der angewandten Technik nur selten zu finden, besonders in den neuen Anwendungsfeldern der keramischen Beschichtungen mithilfe von PDC's. Neueste Erkenntnisse sind von *Bordia et al.*[155] zusammengefasst worden.

Polymerbeschichtungen mit weiteren Füllstoffen

Um die Ausbildung der Porenstruktur erklären zu können, wurden weitere Füllstoffe untersucht. Es wurde Aluminium, Borcarbid, Bornitrid, Graphit, Siliziumdioxid, Siliziumnitrid und Zirkoniumoxid verwendet. Die Partikelgröße (d_{50}) der Füllstoffe betrug etwa $1,5 \text{ }\mu\text{m}$, um einen direkten Vergleich zum Ansatz mit Siliziumcarbid (SiC-SM07) durchführen zu können. Aufgrund der Vielzahl an Untersuchungen und Ergebnissen wird an dieser Stelle nur auf vereinzelte Ergebnisse Bezug genommen.

Abbildung 5.28 zeigt die Beschichtung auf Aluminiumoxid-Substrat mit Siliziumnitrid als Füllstoff für zwei verschiedene Ziehgeschwindigkeiten ($v_1 = 10 \text{ mm s}^{-1}$ oben, $v_2 = 20 \text{ mm s}^{-1}$ unten). Es ist wieder eine deutliche netzartige Oberflächenstruktur zu erkennen, die der Struktur mit dem Füllstoff Siliziumcarbid ähnelt. Die Ziehgeschwindigkeit übt den gleichen Einfluss bei SiC als Füllstoff aus: je höher die Geschwindigkeit während des Herausziehens aus dem Beschichtungsmedium ist, desto größer ist die Maschenweite der netzartigen Struktur auf der Oberfläche (vergleiche Abbildung 5.26 und Abbildung 5.27). Aus [152] ist bekannt, dass sich mit Si_3N_4 -Nanofüllern „wurmartige“ Strukturen bilden und diese durch Mehrfachbeschichtung in Löcher umgewandelt werden können.

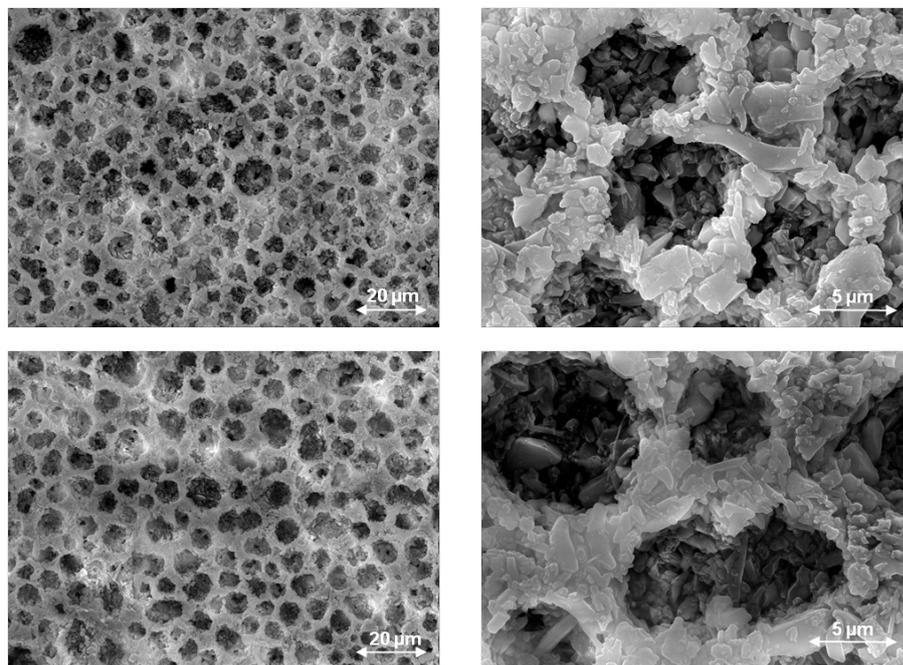


Abbildung 5.28: Oberflächenstruktur von Beschichtung mit Siliziumnitrid als Füllstoff nach Vernetzung; oben: $v = 10 \text{ mm s}^{-1}$; unten: $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$

Beschichtungen mit dem Füllstoff Siliziumdioxid führen ebenfalls zu strukturierten Oberflächen. Einige Ergebnisse für diese Serie von Untersuchungen sind in Abbildung 5.29 dargestellt. Die REM-Aufnahmen belegen, dass sich auch in SiO_2 -Systemen Oberflächenstrukturen ausbilden. Um den Einfluss des pH-Wertes zu untersuchen, wurde in einem Ansatz ein pH-Wert von etwa 5,5 durch Zugabe von 3 Tropfen Essigsäure eingestellt. Bei den Ansätzen (ohne Essigsäure $\text{pH}=9,3$; mit Essigsäure $\text{pH}=5,5$) bildete sich eine netzartige Struktur ähnlich wie mit SiC als Füllstoff aus.

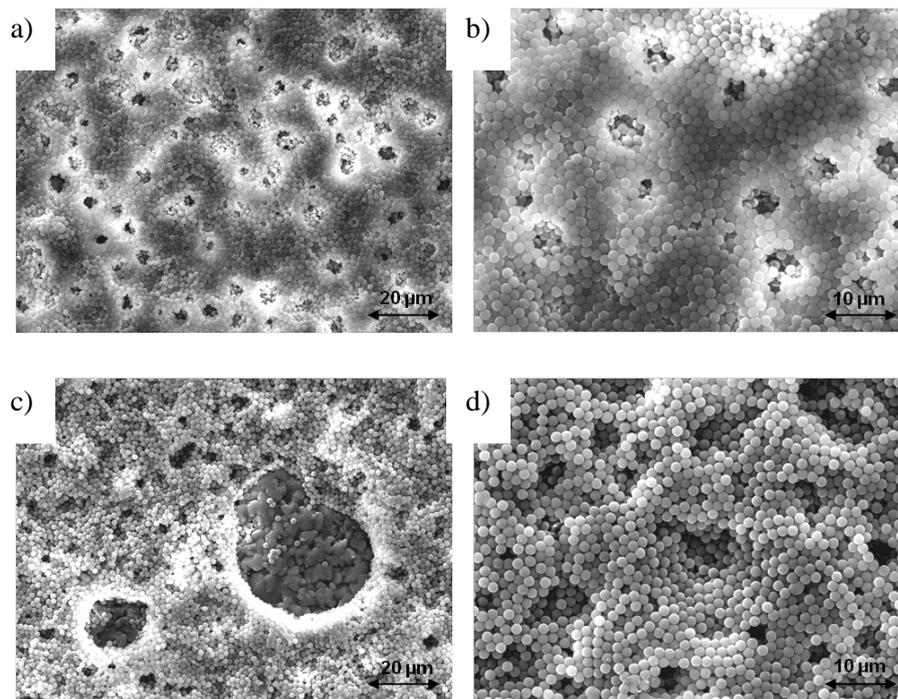


Abbildung 5.29: Oberflächenstruktur der Beschichtung mit Siliziumdioxid als Füllstoff
a) + b) pH=9,3; c) + d) nach Zugabe von Essigsäure pH=5,5

Betrachtet man die Oberflächenspannung der füllstoffbeladenen Beschichtungsschlicker in Tabelle 5-6, beträgt diese etwa 20 mN m^{-1} bis 22 mN m^{-1} für die Füllstoffvarianten, die netzartige Beschichtungen ergeben. Das Element Silizium ist in jeder strukturierten Beschichtungsoberfläche mit enthalten. Der pH-Wert ist jedoch von Füllstoffsystem zu Füllstoffsystem unterschiedlich. So hat der Füllstoff Silizium und Siliziumcarbid in Wasser einen pH-Wert von 5,5-5,7, für Siliziumnitrid $\text{pH} = 4,2$ und für Siliziumoxid $\text{pH} = 9,3$ bzw. mit Essigsäure versetzt von ebenfalls 5,5. Somit kann der pH-Wert keinen Einfluss auf die Ausbildung der netzartigen Struktur ausüben, da sowohl für saure als auch basische Systeme strukturierte Beschichtungsoberflächen gefunden wurden.

5.3 Spezifische Oberfläche

Ziel der Herstellung der netzartigen Strukturen auf planaren Substraten war die Erhöhung der spezifischen Oberfläche der Substrate, was mit der Ausbildung der Oberflächenstrukturen gegeben ist. An dieser Stelle wird nun der Einfluss der Beschichtungs- und Pyrolyseparameter auf die Größe der spezifischen Oberfläche diskutiert. Es wurde ein Aluminiumoxidsubstrat mithilfe eines Lasers in gleichgroße Stücke getrennt und die spezifische Oberfläche mittels Stickstoff-Tieftemperatur-Adsorption ermittelt. Die sich anschließende Beschichtung wurde mit Ziehgeschwindigkeiten von 2 mm s^{-1} bis 30 mm s^{-1} mit dem SiC-System (vergleiche Tabelle 3-6) durchgeführt. Nach dem die Adsorptionsmessung zur Bestimmung der

spezifischen Oberfläche an den vernetzten noch nicht pyrolysierten Schichten erfolgte, wurden die gleichen Proben bei 1100 °C in Argon pyrolysiert und erneut analysiert. Die spezifische Oberfläche dieser Probenserie ist als Funktion der Ziehgeschwindigkeit in Tabelle 5-8 dargestellt. Werden jeweils die Proben bei einer Ziehgeschwindigkeit und somit bei gleichbleibender Schichtdicke miteinander verglichen, so erhöht sich die spezifische Oberfläche durch Pyrolyse. Dies kann auf die Bildung von zusätzlicher Porosität in dem System zurückgeführt werden, die durch den Umbau von Polymer zur PDC entsteht^[145]. Für Proben im vernetzten Zustand ist für $v = 30 \text{ mm s}^{-1}$ mit $71 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ die größte spezifische Oberfläche gefunden worden. Bei pyrolysierten Proben lag der größte Wert für $v = 26 \text{ mm s}^{-1}$ bei $112 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, was gleichfalls einer Probe mit größter Schichtdicke entspricht. Diese Werte der spezifischen Oberfläche unterliegen größeren Schwankungen, da die absolut genaue Probenmenge sehr gering war. Um die Genauigkeit der Ergebnisse zu steigern, sollten in weiterführenden Untersuchungen größere Probenmengen charakterisiert werden. Prinzipiell zeigen die Ergebnisse jedoch, dass es möglich ist, mit netzartiger Strukturierung der Oberfläche aus präkeramischen Polymeren eine BET-Oberfläche von über $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ zu erhalten.

Tabelle 5-8: Spezifische Oberflächen von SiC-gefüllten Schichten auf Aluminiumoxidsubstrat nach Vernetzung und nach Pyrolyse, bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten

Ziehgeschwindigkeit [mm s ⁻¹]	spezifische Oberflächen in m ² g ⁻¹ (vernetzt bei 100 °C in Luft)	spezifische Oberflächen in m ² g ⁻¹ (gesintert in Luft bei 1100 °C)
2	45	47
6	23	40
9	57	77
13	60	102
16	19	100
19	46	53
26	49	112
30	71	98

5.4 RAMAN-Spektroskopie

Zur Interpretation und Zuordnung der Spektren des SiC gefüllten Schlickers wurden zunächst die Raman-Spektren der Ausgangsstoffe einzeln erfasst und als Wasserfalldarstellung in Abbildung 5.30 dargestellt. Die Intensitäten der Peaks des Beschichtungssystems sind im Verhältnis der Peaks der Ausgangsstoffe deutlich geringer und wurden daher vergrößert dargestellt (Abbildung 5.30 oben, rechts). Die Zuordnung der Peaks der Einzelkomponenten (PMPS, PMS) erfolgte an Hand von [75,157]. Die Peaks bei 1000 cm^{-1} und 1595 cm^{-1} konnten dem Phenylring des H62C zugeordnet werden. Die vier Peaks im Bereich von 2845 cm^{-1} bis 3050 cm^{-1} wurden den organischen Gruppen, die im MTES, MK und H62C enthalten sind, zugeordnet. *Ionescu et al.* [114] haben ebenfalls das Polymer PMS-MK gemessen, jedoch mit einem Laser der Wellenlänge 633 nm , und es zeigt eine leichte Verschiebung der Banden. Weiterhin wurde in [114] nur ein schwacher Peak bei rund 2900 cm^{-1} gefunden, während mit grünem Laserlicht deutlich zwei Peaks bei 2900 cm^{-1} und 2970 cm^{-1} in dieser Untersuchung gemessen wurden. Die unterschiedlichen Ringschwingungen des Polymethylphenylvinylsiloxans (H62C) sind dem Wellenbereich von 500 cm^{-1} bis 1600 cm^{-1} zuzuordnen.

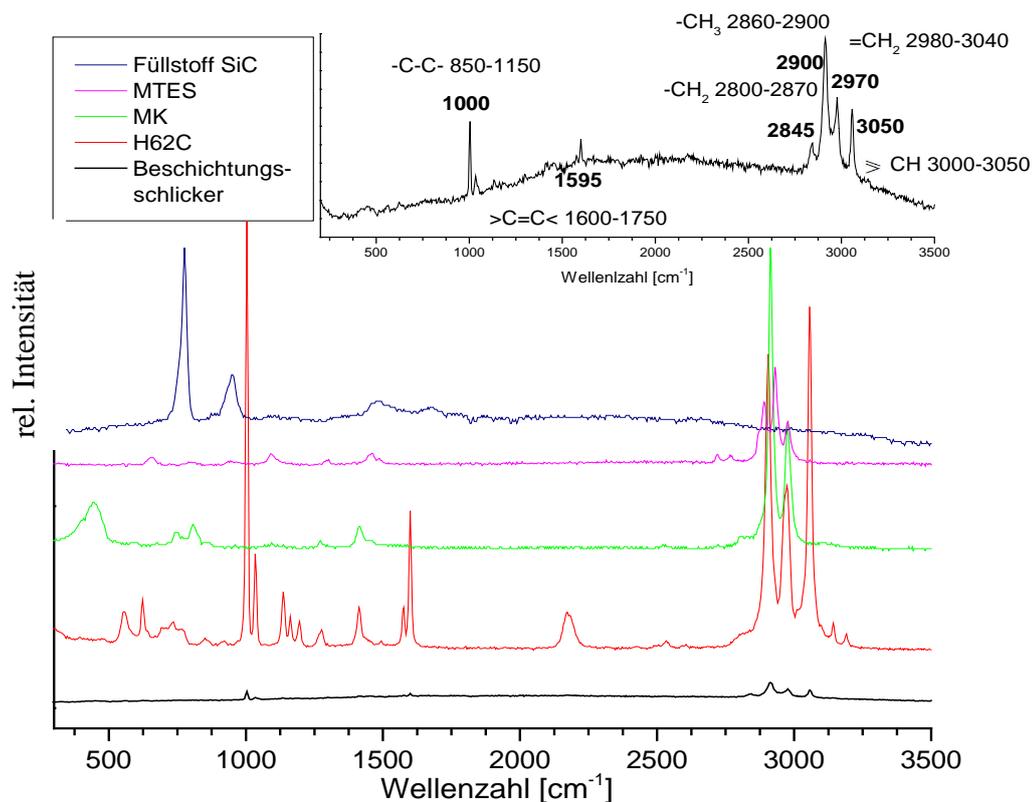


Abbildung 5.30: RAMAN-Spektrum der Einzelkomponenten (vergleiche Tabelle 3-1) und des SiC-gefüllten Beschichtungssystems (oben rechts)

Bei dem hier zunächst diskutierten System handelt es sich um die Einzelkomponenten des Systems mit PMPS, PMS und MTES (vergleiche Kapitel 5.1.1). Die Oberflächenstrukturen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Es sollte herausgefunden werden, ob anhand der Raman-Spektroskopie eine Aussage, bezüglich Entmischungs- oder Entnetzungsvorgängen, die in [153] postuliert wurden, getroffen werden können. Es war bereits möglich, am System „Comp 4“ einen Unterschied der Verteilung der beiden Polymere PMS und PMPS mithilfe einer EDX Analyse des Kohlenstoffgehaltes zu identifizieren (siehe Abbildung 4 in [111]). Am Porengrund wurde ein höherer Kohlenstoffgehalt als in der Matrix gefunden, was als ein Indiz für eine Entmischung angesehen wurde; PMPS weist einen höheren Kohlenstoffgehalt auf als PMS. Die Messungen mittels Raman-Mikroskopie erwiesen sich jedoch als schwierig umsetzbar, da die füllstofffreien Systeme eine farblose Mischung darstellen und die Oberflächenstrukturen im Raman-Mikroskop kaum zu erkennen waren. Dennoch wurde eine Messung für die Systeme Comp 1 und 3 an Pore und Matrix durchgeführt. Die Spektren sind in Abbildung 5.31 und im Anhang 9 dargestellt. Das präkeramische Polymer „H62C“ besitzt zwei charakteristische Peaks in Wellenzahlen von 980 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} . Diese Peaks wurden bei beiden Systemen Comp 1 und Comp 3 in der Matrix und in der Pore gefunden. Die Peakintensitäten wurden nicht zur Interpretation herangezogen, da die Laserintensität und Positionierung händisch nachjustiert werden muss. Trotz Messung mit nahezu gleichbleibender Intensität sind die Spektrenintensitäten nicht miteinander vergleichbar. Im zweiten charakteristischen Wellenbereich von 2800 cm^{-1} und 3100 cm^{-1} konnten ebenfalls keine Unterschiede ausgemacht werden. Es wurden ebenfalls Peaks gefunden, die die Präsenz von MK und H62C anzeigen. Zwar finden sich Unterschiede in den Spektren von Pore und Matrix; an dieser Stelle trägt die Raman-Mikroskopie jedoch ohne weiteren Aufwand nicht zur Klärung der Strukturbildung bei.

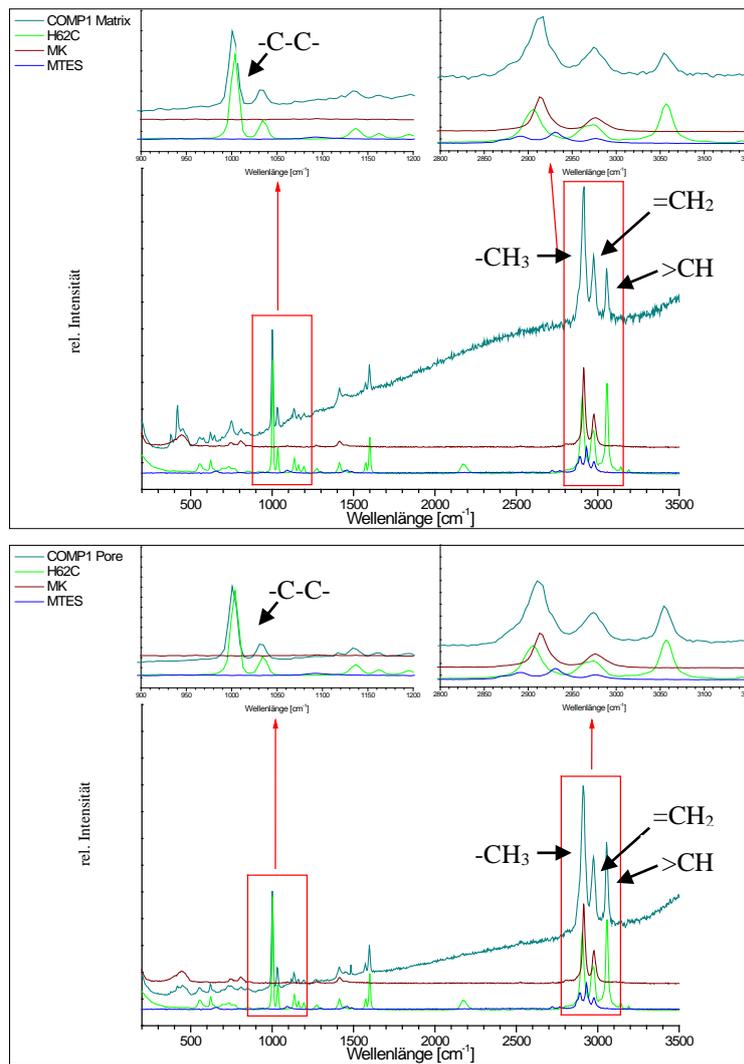


Abbildung 5.31: Ramanspektren der füllstofffreien, vernetzten Proben, die mit dem System Comp 1 beschichtet wurden; oben: Matrix von Comp 1, unten: Pore von Comp 1

5.5 Phasenanalyse

Zur Ermittlung der vorliegenden Phasen nach der Pyrolyse wurde eine röntgen-diffraktometrische Phasenanalyse durchgeführt. In Abbildung 5.32 sind die Diffraktogramme von $2\theta = 20^\circ$ bis $2\theta = 80^\circ$ für den reinen Füllstoff SiC, die Schicht nach Vernetzung und die Schicht nach der Pyrolyse in Argon bei 1100°C , dargestellt. Zunächst wurde nur Siliziumcarbid, hier in zwei verschiedenen Modifikationen (Moissanite 6H und 4H) im Diffraktogramm, identifiziert. Weitere Phasen wurden nicht gefunden. Das steht im Einklang mit [158,159], in der die Kristallisation von SiO_2 und Kohlenstoff erst bei Temperaturen oberhalb von 1300°C [158] erfolgt.

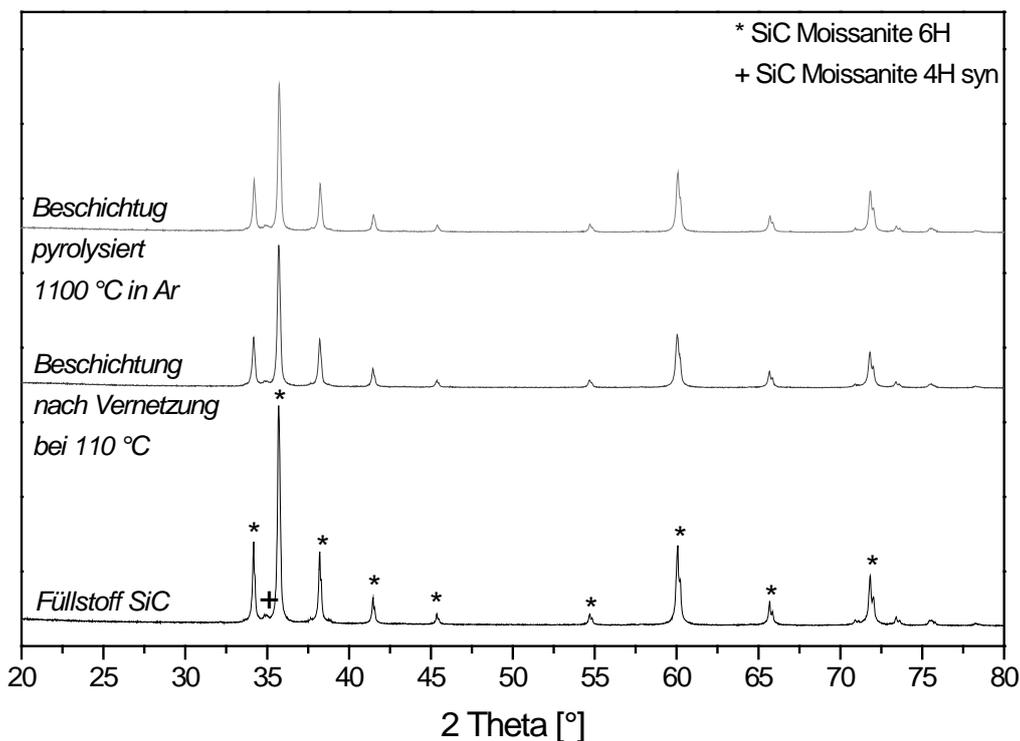


Abbildung 5.32: Röntgendiffraktogramme des SiC-Füllstoffes und der Beschichtung nach Vernetzung bei 110°C und nach Pyrolyse bei 1100°C in Argon

Der Einfluss der Pyrolyseatmosphäre wurde ebenfalls bis zu einer Pyrolysetemperatur von 1100°C untersucht. Dazu wurden die gleichen Proben in Luft, Stickstoff und Argon bei 1100°C pyrolysiert. Anschließend wurden die pyrolysierten Schichten vom Substrat entfernt und aufgemahlen und mittels XRD charakterisiert. Die Diffraktogramme (vergleiche Abbildung 5.33) zeigten die gleichen, dem SiC zugeordneten Reflexe, wie die der Proben in Abbildung 5.23. Die Sinteratmosphäre übte somit keinen Einfluss auf die Bildung kristalliner

Phasen bei der gewählten Temperatur aus. Diese Zusammensetzung der Beschichtung wurde in [151] beschrieben. Hier wurde ebenfalls nach Pyrolyse in Argonatmosphäre nur SiC gefunden. Bei Pyrolyse in Stickstoff trat zusätzlich Si_2ON_2 auf, jedoch lag die Pyrolysetemperatur mit $1600\text{ }^\circ\text{C}$ deutlich höher als in den eigenen Untersuchungen[160]. Bei $T = 1100\text{ }^\circ\text{C}$ fand noch keine Phasenumwandlung in Stickstoffatmosphäre statt.

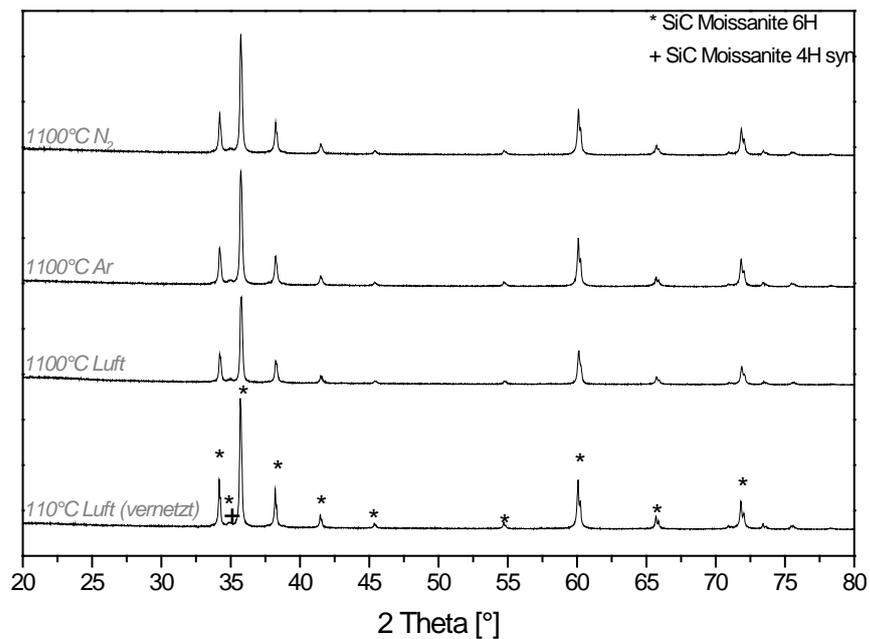


Abbildung 5.33: Röntgendiffraktogramm einer SiC-gefüllten Schicht, nach Vernetzung und nach Pyrolyse in Luft, Argon, Stickstoff bei $1100\text{ }^\circ\text{C}$

6. Zusammenfassende Diskussion der Ergebnisse

6.1 Füllstofffreie polymere Beschichtungssysteme

Die füllstofffreien Beschichtungssysteme bestanden aus den Komponenten MTES als Lösungsmittel und Viskositätsmodifizierer, MK als kohlenstoffarmem, festem präkeramischen Polymer und H62C als kohlenstoffreichem, flüssigem präkeramischen Polymer in vier unterschiedlichen Zusammensetzungen; die Polymere sind ohne Vermittler nicht miteinander mischbar (siehe Tabelle 5-1, S.73). Die Einzelkomponenten und die vier Gemische zeigten newtonsches Fließverhalten, wobei mit zunehmender Temperatur im untersuchten Scherratenbereich die Viskosität erwartungsgemäß abnahm (vergleiche Abbildung 5.1, Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3, S.74-76). Die Oberflächenspannungen lagen zwischen 19 mN m^{-1} und 21 mN m^{-1} (siehe Tabelle 5-5, S.81) und damit ähnlich niedrig, wie die der füllstoffhaltigen Beschichtungssysteme, die mit Silizium oder Siliziumcarbid beladen waren (vergleiche Tabelle 5-6, S.83). Die Porenstruktur der resultierenden Schichten der füllstofffreien Gemische wurde in der Reihenfolge Comp 1 – Comp 3 – Comp 4 (vergleiche Abbildung 5.6, in Kapitel 5.1.3, S. 81) zunehmend feiner. Gleichgerichtet damit sinkt der Kontaktwinkel dieser Gemische auf Aluminiumoxidsubstrat (siehe Tabelle 5-5, S. 81), was als Hinweis auf eine bessere Benetzung interpretiert wurde.

6.2 Füllstoffhaltige polymere Beschichtungssysteme - Oberflächenspannung und Benetzungsverhalten

Die Charakterisierung der füllstoffhaltigen Systeme erfolgte mit besonderem Blick auf die Einflüsse der chemischen Zusammensetzung und der Topographie der Substratmaterialien. Dazu wurden a) Wärmebehandlungen durchgeführt, um die Korngröße des Substratwerkstoffs zu verändern und b) die Oberflächen der Metallsubstrate chemisch oder mechanisch poliert, um die Rauheiten gezielt einzustellen. Bei der mechanischen Behandlung wurden die Substrate halbautomatisch geschliffen und die Reproduzierbarkeit wurde durch Messungen der Ra- und der Sa-Werte bestätigt (vergleiche Abbildung 4.2, S. 62). Für das Kupfersubstrat wurden in Abhängigkeit des verwendeten Schleifmediums Rauheiten von 490 nm bis 47 nm erzielt und für FeCrAl lagen die Sa-Werte zwischen 170 nm und 20 nm (siehe Abbildung 4.4, S. 63).

Die Oberflächenspannung der Substrate wurde durch die *sessile-drop*-Methode bestimmt und die polaren/dispersen Anteile mit der OWRK-Methode ermittelt. Für FeCrAl wurde ein konstanter polarer Anteil von 8 mN m^{-1} für die mechanisch präparierten Oberflächen gemessen, wobei die Oberflächenspannung mit abnehmender Rauheit anstieg (vergleiche

Abbildung 4.7, S. 69). Die Messung der Oberflächenspannungen auf Kupfersubstraten war hingegen beeinträchtigt: Aufgrund der größeren Rauheit erfolgte Spreitung der Messflüssigkeitstropfen, was zu einer länglichen Tropfenform führte und die Auswertung erschwerte bzw. unmöglich machte. Als alternative Messmethode bietet sich hierfür die Bestimmung der Kontaktwinkelhystere an. Dabei wird der Fortschrittswinkel und der Rückzugswinkel des Mediums vom Substrat gemessen[105]. Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit den zuvor ermittelten Messwerten schien dies jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht sinnvoll.

Auf chemisch präparierter Kupfersubstrat-Oberfläche wurde ein auffällig kleiner, polarer Anteil von nur 4 mN m^{-1} ermittelt (siehe Abbildung 4.8, S. 70). Dieser vergleichsweise niedrige Wert wurde hypothetisch auf die Ausbildung von Korrosionsschichten zurückgeführt; dies sollte jedoch in weiterführenden Arbeiten bestätigt, auf jeden Fall jedoch bei Verwendung metallischer Substrate, deren Oberfläche chemisch poliert wird, berücksichtigt werden.

Der Aluminiumoxid-Substratwerkstoff wurde durch eine Wärmebehandlung bei 1600 °C über vier bis 24 h vorbehandelt. Im Lieferzustand wies die Oberflächenspannung einen niedrigen polaren Anteil von 11 mN m^{-1} und hohe Benetzungswinkel für Wasser (72 °) und Ethylenglykol (50 °) auf (siehe Abbildung 4.6, S. 67). Nach der Wärmebehandlung, wobei sich die Dauer dieses Prozesses nur unwesentlich bemerkbar machte, stieg der polare Anteil der Oberflächenspannung und die Benetzungswinkel von Wasser und Ethylenglykol sanken. Die Benetzungswinkel von Diiodmethan blieben über die gesamte Versuchsreihe nahezu konstant, was auf rein polare Wechselwirkungen auf der Al_2O_3 -Oberfläche hinweist. Daraus wurde geschlussfolgert, dass Verunreinigungen auf der Aluminiumoxidoberfläche nicht durch Lösemittel, wie sie bei der Vorreinigung eingesetzt wurden (Isopropanol) entfernt werden können, sondern eine Wärmebehandlung notwendig ist. Dieser Effekt könnte eine Rolle für die Beschichtung mit polaren Medien spielen und sollte Gegenstand weiterführender Untersuchungen sein. Hilfreich wäre in diesem Zusammenhang auch die Offenlegung der Substratherstellung und -zusammensetzung durch Substrathersteller oder Lieferanten.

Untersuchungen des Benetzungsverhaltens des siliziumcarbidhaltigen Beschichtungssystems haben einen deutlichen Einfluss von Prozesstemperatur und -atmosphäre gezeigt. Je höher die Temperatur während der Messung der Kontaktwinkel war (20 °C bis 50 °C), desto schwächer war das Benetzungsverhalten in Form des Kontaktwinkels ausgeprägt. Der Kontaktwinkel von Wasser und des siliziumcarbidhaltigen Beschichtungssystems nahm mit zunehmender

Temperatur zu (siehe Abbildung 4.5, S. 65). Bei Messungen des Kontaktwinkels des siliziumcarbidhaltigen Beschichtungssystems in gesättigter Methanolatmosphäre (Messtemperatur $T = 40\text{ °C}$) vergrößerte sich der Kontaktwinkel von 45° bei Messung an Luft auf 54° bei Messung in Methanol und zeigte damit eine zunehmend geringere Benetzung an.

Die Versuchsreihe, in der ausgewählte Substrate in gesättigter Methanolatmosphäre beschichtet wurden, sollte Aufschluss auf den Einfluss des bei der Beschichtung an Luft verdampfenden Lösungsmittels geben. Gefunden wurde eine Oberflächenspannung von 38 mN m^{-1} (bei einer Messtemperatur von $T = 20\text{ °C}$). Die Oberflächenspannung bei Messung an Luft betrug hingegen 42 mN m^{-1} , was zu kleineren netzartigen Poren mit breiteren Stegen auf der Beschichtungsoberfläche führte (siehe Abbildung 5.15, S. 92).

Das siliziumcarbidhaltige Beschichtungssystem zeigte strukturviskoses Verhalten, wobei im Vergleich zum aluminiumoxidhaltigen System bei gleicher Scherrate und gleicher Temperatur niedrigere Viskositäten auftraten (vergleiche Abbildung 5.4, S. 77).

Die Oberflächenspannungen Si-, SiC-, SiO₂- und Si₃N₄-gefüllten Beschichtungssysteme lagen zwischen 20 mN m^{-1} und 22 mN m^{-1} , während bei aluminiumoxidgefüllten Systemen unter vergleichbaren Versuchsbedingungen Oberflächenspannungen von 11 mN m^{-1} bis 13 mN m^{-1} ermittelt wurden (siehe Tabelle 5-6, S. 83). Während mit den mit Si- und Si-Verbindungen gefüllten Systemen netzartige Schichten entstanden, wurde dies bei Al₂O₃-gefüllten Systemen nicht bzw. im Gemisch mit Si-haltigen Füllstoffen nur bis zu einem Mischungsanteil von bis zu 25 Vol.-% Al₂O₃ beobachtet. Bei weiter abnehmendem Anteil an Si-haltigen Füllstoffen sank die Oberflächenspannung auf Werte von unter 19 mN m^{-1} ; bei Oberflächenspannungen von kleiner als 19 mN m^{-1} wurde die Bildung netzartiger Strukturen nicht mehr beobachtet. Diese Ergebnisse legen den Schluss nahe, dass die Oberflächenspannung maßgeblich von der Art des partikulären Füllstoffs beeinflusst wird. So wurde in Referenz [153] postuliert, dass die Art der Oberflächen-Hydroxylgruppen des Füllstoffs die Strukturbildung maßgeblich beeinflusst. Folglich sollten künftige Untersuchungen der Natur der Wechselwirkungen zwischen diesen Oberflächengruppen und den Komponenten des Beschichtungssystems gewidmet werden.

Bei den Untersuchungen der füllstoffhaltigen Beschichtungssysteme zeigte sich darüber hinaus, dass für die Ausbildung der Netzstrukturen Methanol, und zwar mit einem Anteil zwischen 50 Vol.-% und ~60 Vol.-%, notwendig ist. Die Porentiefen lagen dabei zwischen $6\text{ }\mu\text{m}$ bis $8\text{ }\mu\text{m}$ (gemessen vom oberen Rand der Stege), vergleiche Abschnitt 5.2.1, S. 89. Die netzartigen Strukturen sind auf metallischen Substraten im Vergleich zu solchen auf

keramischen Substraten deutlich feiner. Maschenweiten und Sa-Werte nehmen mit steigender Ziehgeschwindigkeit des Substrats aus dem Beschichtungssystem zu. Die niedrigsten Schichtdicken betragen $14\ \mu\text{m}$ (vergleiche Abbildung 5.26, S. 102).

Die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Schicht wurden bisher nur ansatzweise erfasst. Es kann jedoch an dieser Stelle schon festgehalten werden, dass eine große Vielzahl unterschiedlicher Substrate mit netzartigen Schichten versehen werden kann. Darüber hinaus erlauben die erfassten Abhängigkeiten, die Schichtdicken als Funktion der Ziehgeschwindigkeiten grob abzuschätzen bzw. eine Tendenz anzugeben.

Füllstoffhaltige polymere Beschichtungssysteme – Substratoberfläche und Netzstruktur

Nach der Bestimmung der Oberflächenspannung des wärmebehandelten Aluminiumoxid-Substrats (Temperatur betrug $1600\ \text{°C}$ bis maximal 24 h) erfolgte die Beschichtung mit SiC-gefülltem Beschichtungssystem. Obwohl ein Anstieg des polaren Anteils der Oberflächenspannung auf der Substratoberfläche und ein Kornwachstum von anfänglich $2,6\ \mu\text{m}$ auf $5,5\ \mu\text{m}$ nach der Wärmebehandlung des Substrats gemessen wurde (vergleiche Abbildung 5.12, S. 89 und Abbildung 5.12, S. 89), wurde kein signifikanter Einfluss der Oberflächenbeschaffenheit auf die Form der Netzstruktur gefunden. Hingegen korrelierte die Ziehgeschwindigkeit geringfügig mit der Maschenweite beziehungsweise mit dem Porenvolumen der Netzstruktur (vergleiche Abschnitt 5.2.1, S. 85 und Abbildung 5.22, S. 98). Die Differenz der Porenvolumina für Ziehgeschwindigkeiten von $10\ \text{mm s}^{-1}$ und von $20\ \text{mm s}^{-1}$ bei einer Korngröße von $5,5\ \mu\text{m}$ (nach Wärmebehandlung über 24 Stunden bei $1600\ \text{°C}$) betrug etwa $+65\ \mu\text{m}^3$ für die bei $1100\ \text{°C}$ pyrolysierten, beschichteten Substrate. Im Vergleich dazu: bei einer Ziehgeschwindigkeit von $10\ \text{mm s}^{-1}$ für beide Substrate, einmal nicht wärmebehandelt (Korngröße = $2,6\ \mu\text{m}$) und einmal maximal wärmebehandelt (Korngröße = $5,5\ \mu\text{m}$), ergab sich eine Differenz des Porenvolumens von $+78\ \mu\text{m}^3$ nach Pyrolyse der netzartigen Strukturen bei $1100\ \text{°C}$ (vergleiche Abbildung 5.21, S. 97). Demnach lässt sich das Porenvolumen des Entmischungs- bzw. Entnetzungs-Netzwerks mit Hilfe der Ziehgeschwindigkeit des Substrats aus dem Beschichtungssystem, und zu einem geringeren Anteil durch eine gezielte Wärmebehandlung des Substratwerkstoffs, steuern.

Die Rauheit der metallischen Substrate wurde ebenfalls mit Blick auf die Ausbildung netzartiger Strukturen untersucht. Es wurde die Annahme getroffen, dass sich die Füllstoffpartikel (in diesem Beispiel das SiC) in den Rauheitstätern ablagern. Für den Substratwerkstoff Kupfer konnte mit sinkender Rauheit ein geringfügiger Anstieg der Maschenweite der netzartigen Struktur gefunden werden (siehe Abbildung 5.24, S. 100). Für FeCrAl konnte dieser Effekt hingegen nicht nachgewiesen werden und die relativ hohe

Standardabweichung bei den Untersuchungen der Maschenweite lässt den Schluss zu, dass die Rauheit in dieser Versuchsreihe keinen signifikanten Einfluss auf die Größe der Netzstruktur ausübt. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die maximale Rauheit von FeCrAl etwa um ein Drittel niedriger ist als diejenige für Kupfer. Somit ist dieser Einflussfaktor deutlich geringer. Lediglich ein Einfluss der Ziehgeschwindigkeit konnte für beide metallischen Substratwerkstoffe nachgewiesen werden: mit steigender Ziehgeschwindigkeit nahm die mittlere Maschenweite, so wie auch beim Aluminiumoxid-Substrat, zu.

Netzstrukturausbildung füllstoffhaltiger Beschichtungssysteme: Zusammenfassende Bemerkungen

Die bislang identifizierten Einflussgrößen, mit denen die Netzstrukturbildung in partikelgefüllten Beschichtungssystemen gesteuert werden können, sind schematisch in Abbildung 6.1 dargestellt. Einschränkend wird festgehalten, dass es sich bei den partikulären Füllstoffen um Si-haltige Füllstoffe handelt; mit Aluminiumoxid als Füllstoff setzt keine Netzbildung ein. Ein Einfluss der Natur der Oberfläche-OH-Gruppen wurde postuliert.

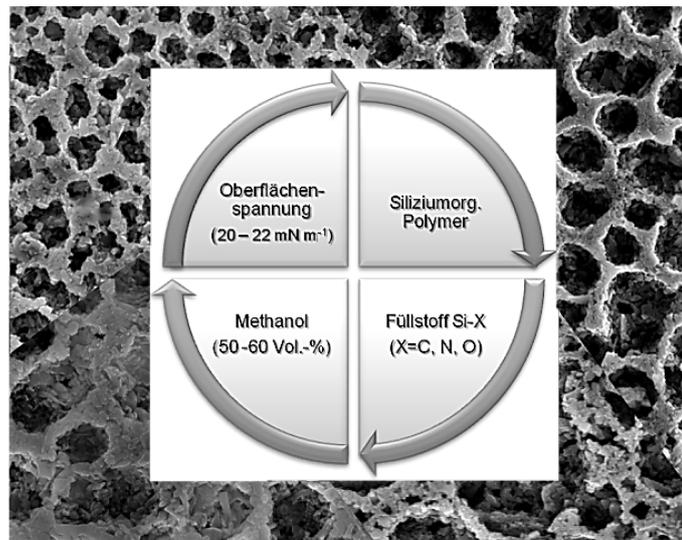


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Einflussgrößen der Netzstrukturausbildung

Ein großer Teil der Abhängigkeiten, wie sie hier im Zusammenhang mit den Benetzungs- und oberflächenenergetischen Eigenschaften dargestellt wurden, wurden bereits in Ref.[153] identifiziert. Demgemäß muss ein zur Netzstrukturausbildung befähigtes Beschichtungssystem mindestens ein siliziumorganisches Polymer, idealerweise 53,8 Vol.-% Methanol und einen siliziumhaltigen Füllstoff (Si, Si₃N₄, SiC, SiO₂) mit einer Partikelgröße von 1 µm bis

3 μm enthalten. Die Oberflächenspannung dieses Systems liegt ideal zwischen 20 mN m^{-1} bis 22 mN m^{-1} . Nach jetzigem Kenntnisstand hat die Mikrostruktur der Substratoberfläche bezüglich Rauheit, Korngröße und Orientierung, keinen signifikanten Einfluss auf die Ausbildung und Größe der netzartigen Struktur. Es konnten auf sehr glatten Oberflächen (zum Beispiel Aluminiumoxidsubstrat oder elektrolytisch polierter FeCrAl-Oberfläche) sowie auf rauen Oberflächen (Kupfer mit P120 halbautomatisch geschliffen, $S_a \sim 490 \text{ nm}$) Netzstrukturen erzeugt werden, deren Maschenweite sich nicht um Größenordnungen unterschied. Darüber hinaus ließen sich alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Substratwerkstoffe (PTFE, Aluminiumoxid, polymerabgeleitetes Keramiksubstrat, Kupfer, FeCrAl, Aluminiumlegierungen, div. Stähle, Fensterglas) mit Netzstrukturen versehen.

Füllstoffhaltige polymerabgeleitete Schichten mit Netzstruktur

Die auf Substrat generierten Beschichtungen ließen sich unter Erhalt ihrer netzartigen Strukturen in keramische Schichten mit teilweise sehr guter Haftung überführen. Dabei trat eine der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung geschuldete Schwindung auf. Die Netzstrukturen waren nach Pyrolyse bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ unabhängig von der Pyrolyseatmosphäre noch intakt (siehe Abbildung 5.11, Abbildung 5.13 und Abbildung 5.20, S. 88/90/96).

Mit der Polymer-zu-Keramik-Umwandlung geht die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche (SSA) einher. So konnten SSA-Werte nach Pyrolyse ausgewählter füllstoffhaltiger Schichten auf Substrat (nach Entfernung vom Substrat) von bis zu $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ermittelt werden, vergleiche Abschnitt 5.3, S. 106.

Bei SiC-gefüllten Systemen, die keine Netzstrukturen ausbildeten und als Substratwerkstoff für Beschichtungen verwendet wurden, vergleiche dazu Abschnitt 5.2.1, S. 85, wurde ein deutlicher Einfluss von Pyrolyseatmosphäre und -temperatur auf die Kontaktwinkel der DIN-Messflüssigkeiten gefunden (siehe Abbildung 5.7, S. 85): mit steigender Temperatur nimmt der Kontaktwinkel als Funktion der Pyrolyseatmosphäre ab, gleiches gilt für die Oberflächenenergie. Jedoch muss hier differenzierter betrachtet werden.

6.3 Potentielle technische Anwendungen

Ein wichtiges Kriterium für die Anwendung von Beschichtungen ist ihre Haftung auf verschiedenen Werkstoffen, um in späteren Anwendungen die mechanische Integrität zu gewährleisten. Darüber hinaus sind die thermische und die elektrische Leitfähigkeit des Substrats oft wichtige Anwendungseigenschaften. Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Substrate mit dem SiC-gefüllten System (Kunststoffe wie PTFE, Glasob-

jektträger, polymerabgeleitete Keramikssubstrate, Substrate aus Aluminiumoxid und Siliziumcarbid, Si-Wafer, ausgewählte Aluminiumlegierungen und Stähle) beschichtet. Auf allen Substraten war es möglich, Beschichtungen mit guter Haftung zu generieren. Dies eröffnet die Möglichkeit von Anwendungen auf solchen Gebieten wie der heterogenen Katalyse, der Adsorption, dem Ionenaustausch, der Wärmespeicherung, der Wärmeumwandlung und in der Trenntechnik. So wurde beispielsweise das Thema Brennstoffzelle in den vergangenen Jahren wieder vermehrt bearbeitet, jedoch ist das Problem der alkalischen Vergiftung unzureichend gelöst[161]: Untersuchungen mit porösen SiC Membranen, die mittels Tape-Casting hergestellt wurden, zeigten eine gute Filtrationswirkung (50 % bis 65 % aller Kaliumionen wurden über eine Zeit von 150 Stunden zurückgehalten) für Alkaliionen[162]. Aufgrund der deutlich größeren, aber planaren Oberfläche netzartiger Keramikstrukturen könnte hier die Verwendung als Filter erfolgen.

Eigene Voruntersuchungen haben gezeigt, dass sich auf netzartigen Beschichtungen Zeolithe mittels trägergestützter Zeolithkristallisation nach angepasster Synthese gemäß [163] aufwachsen lassen. Dabei kann das Pyrolyse-Regime (Temperatur, Haltedauer, Pyrolyse-atmosphäre) genutzt werden, um die Löslichkeiten der zum Zeolith umgebauten Komponente des Trägermaterials gezielt einzustellen, was wiederum die Kristallitgröße des zu synthetisierenden Molsiebs beeinflusst.

Die Vergrößerung der spezifischen Oberfläche, wie dies in dieser Arbeit demonstriert wurde, kann genutzt werden, um Funktionskomponenten, beispielsweise für die Wärmespeicherung, zu beherbergen. Mit einer solchen Anordnung – planarer Träger mit großer spezifischer Oberfläche + Funktionskomponente – ist die Entwicklung neuartigen Reaktionscontainers für Stofftrennung, Stoff- und Wärmeumsatz möglich.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Inhalt dieser Arbeit war es, Zusammenhänge zwischen planaren Substraten und polymeren Beschichtungssystemen, die zur Bildung von netzartigen Strukturen durch Entnetzung und Entmischung befähigt sind, aufzudecken und zur Steuerung der Netzstrukturen zu nutzen. Dazu wurde ein Beschichtungssystem aus zwei präkeramischen Polymeren, die nicht miteinander mischbar sind, einem Lösemittel, partikulären Füllstoffen und Prozesshilfsmitteln entwickelt und mittels Tauchbeschichtung auf ausgewählte Substrate appliziert. Der Ausgangshypothese, die Beschaffenheit der Substratoberfläche beeinflusst die Netzstrukturausbildung, folgend, wurde die Substratoberfläche verändert: eine Versuchsreihe war der Veränderung der Oberflächenrauheit durch chemische und mechanische Polierprozesse und eine weitere Versuchsreihe war der Veränderung der Korngröße durch Wärmebehandlung gewidmet.

Während die Veränderung der Oberflächenrauheit einen kleinen aber merklichen Einfluss auf die Netzmaschenweiten ausübt (die Maschenweite nimmt bei sonst gleichen Versuchsbedingungen mit zunehmender Rauheit ab), wurde für den Einfluss der Korngröße der Substratwerkstoffe ein kaum registrierbarer Einfluss auf die Maschenweite gefunden.

Als hilfreich hat sich bei den durchgeführten Untersuchungen erwiesen, kollektive physikalische Größen wie den Kontaktwinkel zwischen Substrat und Beschichtungssystem zu messen und daraus ableitbare Größen wie die Oberflächenspannung für die Interpretation der Ergebnisse heranzuziehen. Als wichtiges Ergebnis kann in diesem Zusammenhang die Eingrenzung des Oberflächenspannungsbereichs, innerhalb dessen die Netzstrukturausbildung erfolgt – die Werte liegen zwischen 20 mN m^{-1} bis 22 mN m^{-1} , bei einer Oberflächenspannung von kleiner als 19 mN m^{-1} erfolgt keine Ausbildung netzartiger Strukturen mehr – betrachtet werden. Dies gilt einschränkend für Si-haltige Füllstoffe, bevorzugt mit Partikelgrößen zwischen $1 \mu\text{m}$ und $3 \mu\text{m}$. Die Verwendung von Aluminiumoxid-Füllstoffen, die in einem großen Partikelgrößenfeld untersucht wurde, führte hingegen nicht zur Ausbildung von Netzstrukturen.

Beschichtete Substrate zeigten nach einer Wärmebehandlung in definierter Atmosphäre (Stickstoff, Argon oder Luft), abgesehen von einer erwarteten Schwindung, keine Änderungen der Netzstruktur bis zum untersuchten Temperaturbereich von $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. An zu polymerabgeleiteten Keramiken umgewandelten Schichten wurden spezifische Oberflächen von bis zu $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ gemessen. Oberflächen von polymerabgeleiteten Substraten, die keine Netzstrukturen ausbildeten, zeigten eine Abhängigkeit der Oberflächenenergien und der Benetzungswinkel von der Pyrolysetemperatur und der Pyrolyseatmosphäre.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass sich netzartige Strukturen mit Maschenweiten im Mikrometerbereich durch Entnetzung und Entmischung aus präkeramischen Polymeren herstellen und in Keramiken umwandeln lassen. Daraus sind neuartige Anwendungen im Bereich des Stoff- und Wärmeumsatzes und der Stofftrennung ableitbar. In weiterführenden Untersuchungen sollten daher die folgenden Punkte näher untersucht werden: der Zusammenhang zwischen dem Füllstoff Aluminiumoxid und die Netzausbildung; der Größenbereich, in dem sich die Maschenweiten und Porentiefen variieren lassen; die Größenordnung der Porosität, die sich in den Stegen der Netzstrukturen einstellen lässt und die Haftung der Schichten. Darüber hinaus könnten vollständig ausbrennbare Polymere, für die Entmischung verwendet und somit die Porosität auf definierter Ebene beeinflusst werden.

8. Literaturverzeichnis

- [1] E. Müller, H.-P. Martin: *Nichtoxidkeramik aus siliciumorganischen Polymeren* in Journal für praktische Chemie Chemiker Zeitung, 1997, Vol. 339, 401–413.
- [2] P. Greil: *Polymer Derived Engineering Ceramics* in Advanced Engineering Materials, 2000, Vol. 2, 339–348.
- [3] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Klonczynski: *Silicon-Based Polymer-Derived Ceramics* in Journal of the Ceramic Society of Japan, 2006, Vol. 114, 425–444.
- [4] P. Colombo, R. Riedel, G. D. Sorarù, H.-J. Kleebe (Eds.): *Polymer derived ceramics*, DEStech Publications, Lancaster, 2010, XI, 476 S.
- [5] P. Colombo, R. Riedel, G. M. Riedel, G. D. Sorarù: *PolymerDerived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics* in J. Am. Ceram. Soc., 2010, Vol. 93, 1805–1837.
- [6] M. Schulz: *Polymer derived ceramics in MEMS/NEMS – a review on production processes and application* in Advances in Applied Ceramics, 2009, Vol. 108, 454–460.
- [7] J. Grossenbacher, M. Gullo, R. Grandjean, T. Kiefer, J. Brugger: *Sub micrometer ceramic structures fabricated by molding a polymer-derived ceramic* in Microelectronic Engineering, 2012, Vol. 97, 272–275.
- [8] E. Stern, M. Heyder, F. Scheffler: *Micropatterned Ceramic Surfaces by Coating with Filled Pre ceramic Polymers* in J. Am. Ceram. Soc., 2009, Vol. 92, 1–5.
- [9] F. Scheffler, J. D. Torrey, in *Polymer derived ceramics* ; Eds.: P. Colombo, R. Riedel, G. D. Sorarù, H.-J. Kleebe. in Polymer derived ceramics, DEStech Publications, Lancaster, 2010, 358–368.
- [10] N. Auner: *Organosilicium-Chemie: Vom Molekül zum Werkstoff* in Journal für praktische Chemie Chemiker Zeitung, 1995, Vol. 337, 79–92.
- [11] C. Friedel, J. Crafts: *Ueber einige neue organische Verbindungen des Siliciums und das Atomgewicht dieses Elementes* in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 1863, Vol. 127, 28–32.
- [12] F. Kipping, L. Lloyd: *Organic Derivatives of Silkon. Triphenylsilicol and Alkyloxysilicon Chlorides*. in J. Chem. Soc., 1901, Vol. 79, 449–459.
- [13] E. Rochow: *The Direct Synthesis of Organosilicon Compounds* in Journal of the Amerecian Chemical Society, 1945, Vol. 67, 963–965.
- [14] R. Riedel, I.-W. Chen, E. Ionescu (Eds.): *Modern Trends in Advanced Ceramics*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2008.

- [15] C. A. Lewinsohn, P. Colombo, I. Reimanis, Ö. Ünal: *Stresses Occurring during Joining of Ceramics Using Preceramic Polymers* in J. Am. Ceram. Soc., 2001, Vol. 84, 2240–2244.
- [16] P. Greil: *Active-Filler-Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymers* in J. Am. Ceram. Soc., 1995, Vol. 78, 835–848.
- [17] J. D. Torrey, R. K. Bordia, in *Polymer derived ceramics* ; Eds.: P. Colombo, R. Riedel, G. D. Sorarù, H.-J. Kleebe. in Polymer derived ceramics, DEStech Publications, Lancaster, 2010, 329–341.
- [18] T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow, P. Greil: *Microstructure Development of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis* in J. Am. Ceram. Soc., 1993, Vol. 76, 207–213.
- [19] P. Greil: *Near Net Shape Manufacturing of Polymer Derived Ceramics* in Journal of the European Ceramic Society, 1998, Vol. 18, 1905–1914.
- [20] K. Wang, M. Günthner, G. Motz, R. K. Bordia: *High performance environmental barrier coatings, Part II: Active filler loaded SiOC system for superalloys* in Journal of the European Ceramic Society, 2011, Vol. 31, 3011–3020.
- [21] X. Wang, J. Wang, H. Wang: *Synthesis of a novel preceramic polymer (V-PMS) and its performance in heat-resistant organic adhesives for joining SiC ceramic* in Journal of the European Ceramic Society, 2012, Vol. 32, 3415–3422.
- [22] M. Scheffler, R. K. Bordia, N. Travitzky, P. Greil: *Development of a rapid crosslinking preceramic polymer system* in Journal of the European Ceramic Society, 2005, Vol. 25, 175–180.
- [23] J. D. Torrey, R. K. Bordia, C. H. Henager, Y. Blum, Y. Shin, W. D. Samuels: *Composite polymer derived ceramic system for oxidizing environments* in Journal of Materials Science, 2006, Vol. 41, 4617–4622.
- [24] G. Mera, R. Riedel, in *Polymer derived ceramics* ; Eds.: P. Colombo, R. Riedel, G. D. Sorarù, H.-J. Kleebe. in Polymer derived ceramics, DEStech Publications, Inc. Lancaster, Pa, 2010, 51–89.
- [25] W. Noll: *Chemie und Technologie der Silicone*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1960.
- [26] F. Babonneau, K. Thorne, J. Mackenzie: *Dimethyldiethoxysilane/Tetraethoxysilane Copolymers: Precursors for the Si-C-O System* in Chemistry of Materials, 1989, Vol. 1, 554–558.
- [27] H. Zhang, C. Pantano: *Synthesis and Characterization of Silicon Oxycarbide Glasses* in J. Am. Ceram. Soc., 1990, Vol. 73, 958–963.

- [28] H.-H. Moretto, M. Schulze, G. Wagner (Eds.): *Ullman's encyclopedia of industrial chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [29] R. H. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki: *Silsesquioxanes* in *Chemical Reviews*, 1995, Vol. 95, 1409–1430.
- [30] C. Müller: *Neuartige Oxidationsschutzbeschichtungen für poröse Keramiken ausgehend von gefülltem Silizium-Polymer*, VDI-Verl., Düsseldorf, 1999, VI, 152.
- [31] H. Hoppert: *Verbundkonstruktionen: Keramik-Metall und Keramik-Kunststoff*, Gesellschaft für Technische Keramik mbH, Siegburg, 2004, 91-100.
- [32] P. Sartori, W. Habel: *Direktsynthesen, Modifizierungen und Anwendungsmöglichkeiten von Poly(carbosilanen)* in *Journal für praktische Chemie Chemiker Zeitung*, 1996, Vol. 338, 197–205.
- [33] G. Fritz, B. Raabe: *Bildung siliciumorganischer Verbindungen*. in *Anorganische und allgemeine Chemie*, 1956, Vol. 286, 149–167.
- [34] F. W. Ainger, J. M. Herbert (Eds.): *The Preparation of Phosphorus-Nitrogen Compounds as Non-Porous Solids*, Academic Press, New York, 1960.
- [35] S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori: *Continuous Silicon Carbide Fiber of high Tensile Strength* in *Chemistry Letters*, 1975, Vol. 4, 931–934.
- [36] S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, M. Iimura: *Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus* in *Journal of Materials Science*, 1978, Vol. 13, 2569–2575.
- [37] Y. Hasegawa, K. Okamura: *Synthesis of continuous silicon carbide fibre* in *Journal of Materials Science*, 1983, Vol. 18, 3633–3648.
- [38] V. Bakumov, E. Kroke, in *Polymer derived ceramics*; Eds.: P. Colombo, R. Riedel, G. D. Sorarù, H.-J. Kleebe. in *Polymer derived ceramics*, DEStech Publications, Lancaster, 2010, 309–329.
- [39] V. Belo, R. Corriu, D. Leclercq, P. Mutin, A. Vioux: *Organosilicon gels containing silicon-silicon bonds, precursors to novel silicon oxycarbide compositions* in *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1992, Vol. 144, 287–297.
- [40] M. Scheffler, P. Greil: *Polymer/filler derived NbC composite ceramics* in *Journal of Materials Science*, 2003, Vol. 38, 4925–4931.
- [41] Q. Wei, E. Pippel, J. Woltersdorf, M. Scheffler, P. Greil: *Interfacial SiC formation in polysiloxane-derived Si–O–C ceramics* in *Materials Chemistry and Physics*, 2002, Vol. 73, 281–289.
- [42] A. Mikhalskiy: *Polymerabgeleitete Keramiken im System Si-O-C(-N)-Ta*, Dissertation, Magdeburg, 2013, 138.

- [43] E. Radovanovic, M. Gozzi, M. Goncalves, I. Yoshida: *Silicon oxycarbide glasses from silicone networks* in Journal of Non-Crystalline Solids, 1999, Issue 1, 37–48.
- [44] M. Scheffler, T. Gambaryan-Roisman, T. Takahashi, J. Kaschta, P. Muenstedt, P. Buehler, P. Greil: *Pyrolytic Decomposition of preceramic organo Polysiloxanes* in Ceram. Trans., 2000, Vol. 115, 239–250.
- [45] DIN 8580: *Fertigungsverfahren - Begriffe, Einteilung*, 2003, 5.
- [46] J. Grünwald: *The Theory and Practice of Enamelling on Iron and Steel*, Charles Griffin & Company, London, 1909.
- [47] DIN 55660-1: *Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 1: Begriffe und allgemeine Grundlagen*, 2011.
- [48] N. B. Dahotre, S. Nayak: *Nanocoatings for engine application* in Surface and Coatings Technology, 2005, Vol. 194, 58–67.
- [49] J. Pivin, P. Colombo: *Ceramic coatings by ion irradiation of polycarbosilanes and polysiloxanes* in Journal of Materials Science, 1997, Vol. 32, 6175–6182.
- [50] T. Scharf, H. Deng, J. Barnard: *Mechanical and fracture toughness studies of amorphous SiC–N hard coatings using nanoindentation* in Journal of Vacuum Science and Technology A, 1997, Vol. 15, 963–967.
- [51] A. Evans, D. Clarke, C. Levi: *The influence of oxides on the performance of advanced gas turbines* in Journal of the European Ceramic Society, 2008, Vol. 28, 1405–1419.
- [52] T. Goto: *Thermal barrier coatings deposited by laser CVD* in Surface and Coatings Technology, 2005, Vol. 198, 367–371.
- [53] C. G. Levi: *Emerging materials and processes for thermal barrier systems* in Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2004, Vol. 8, 77–91.
- [54] X. XIE, H. GUO, S. GONG, H. XU: *Hot Corrosion Behavior of Double-ceramic-layer LaTi2Al9O19/YSZ Thermal Barrier Coatings* in Chinese Journal of Aeronautics, 2012, Vol. 25, 137–142.
- [55] J. Pivin, M. Sendova-Vassileva, P. Colombo, A. Martucci: *Photoluminescence of composite ceramics derived from polysiloxanes and polycarbosilanes by ion irradiation* in Materials Science and Engineering B, 2000, B69-70, 574–577.
- [56] DIN 8580: *Fertigungsverfahren - Begriffe, Einteilung*, 2003, 12.
- [57] R. Riedel, I.-W. Chen: *Ceramics science and technology*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [58] L. L. B. Landau: *Dragging of a liquid by a moving plate* in Acta Physicochimica, 1942, 42–54.

- [59] J. D. Torrey, R. K. Bordia: *Processing of Polymer-Derived Ceramic Composite Coatings on Steel* in J. Am. Ceram. Soc., 2008, Vol. 91, 41–45.
- [60] M. Günthner, A. Schütz, U. Glatzel, K. Wang, R. K. Bordia, O. Greißl, W. Krenkel, G. Motz: *High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel* in Journal of the European Ceramic Society, 2011, Vol. 31, 3003–3010.
- [61] T. Kraus, M. Guenther, W. Krenkel, G. Motz: *cBN particle filled SiCN precursor coatings* in Advances in Applied Ceramics, 2009, 1–7.
- [62] C. Bischof: *Adhäsion theoretische und experimentelle Grundlagen mit 5 Tabellen*, Akademie-Verl, Berlin, 1983.
- [63] D. Nikolova: *Charakterisierung und Modifizierung der Grenzflächen im Polymer-Metall-Verbund*, 2005, 209.
- [64] C. Bischof, A. Bauer, R. Possart, R. Kapelle, R. Schulze: *Zur Adhäsion in Metall-Polymer-Grenzschichten und ihrer praktischen Nutzung* in Acta Polymerica, 1989, Vol. 40, 214–221.
- [65] H. Gleich: *Zusammenhang zwischen Oberflächenenergie und Adhäsionsvermögen von Polymerwerkstoffen am Beispiel von PP und PBT und deren Beeinflussung durch die Niederdruck-Plasmatechnologie*, Dissertation, Duisburg, 2004, 111.
- [66] W. Kaiser, B. Thaler (Eds.): *Johann Andreas Segner (1704-1777) und seine Zeit*, Martin-Luther-Universität, Halle (Saale), 1977.
- [67] T. Young: *An Essay on the Cohesion of Fluids* in Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1805, Vol. 95, 65–87.
- [68] P. G. de Gennes: *Wetting: statics and dynamics* in Reviews of Modern Physics, 1985, Vol. 57, 827–863.
- [69] M. J. Schwuger: *Lehrbuch der Grenzflächenchemie*, Wiley-VCH, Stuttgart, 1996, 353.
- [70] H. Dörfler: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme: Physik und Chemie*, Springer, 2002.
- [71] T. Winkler: *Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten durch Messungen am hängenden Tropfen*, KRÜSS GmbH, Hamburg, 2010.
- [72] DIN 55660-3: *Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 3: Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten mit der Methode des hängenden Tropfens*, 2011.
- [73] B. Song, J. Springer: *Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing* in Journal of Colloid and Interface Science, 1996, Vol. 184, 64–76.

- [74] B. Song, J. Springer: *Determination of Interfacial Tension from the Profile of a Pendant Drop Using Computer-Aided Image Processing* in *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, Vol. 184, 77–91.
- [75] Bob Downs: *database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals*, RRUFF, Arizona (<http://rruff.info/>, 17.01.2016).
- [76] G. Fehring: *Herstellung von Schichten aus Nanopartikeln über das Dip-Coating-Verfahren mit wässrigen Suspensionen, über atmosphärisches Plasmaspritzen und über Elektroschmelzsprühen*, Dissertation, Saarbrücken, 2008, 167.
- [77] C. Penz: *Wirkungsmechanismus siloxanbasierender Schauminhibitoren in Mineralöl*, Dissertation, Essen, 2005, 153.
- [78] A. I. Rusanov: *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*, Akademie-Verl, Berlin, 1978.
- [79] S. Rhee: *A Method for Determining Surface Energy of Solids* in *Materials Science and Engineering*, 1973, Vol. 11, 311–318.
- [80] P. Munzert: *Entwicklung von Vakuumbeschichtungsprozessen für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat*, Halle (Saale), 2004, 122.
- [81] D. Owens, R. Wendt: *Estimation of the surface free energy of polymers* in *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, Vol. 13, 1741–1747.
- [82] D. H. Kaelble: *Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids* in *The Journal of Adhesion*, 1970, Vol. 2, 66–81.
- [83] G. Maier, N. Heil: *Betriebsanleitung OCA*, Filderstadt, 2002.
- [84] W. Bascom (Ed.): *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, American Chemical Society, 1964, 1-51.
- [85] F. Fowkes, in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, Vol. 6 ; Ed.: W. Bascom. in *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, American Chemical Society, 1964, 99–111.
- [86] Y. Kitazaki, H. Toshio: *Extension of Fowkes' Equation and Estimation of Surface Tension of Polymer Solids* in *Journal of Adhesion Society of Japan*, 1972, Vol. 8, 1–17.
- [87] S. Wu: *Polar and Nonpolar Interactions in Adhesion* in *J. Adhesion*, 1973, Vol. 5, 39–55.
- [88] C. Oss, M. Chaudhury, R. Good: *Monopolar Surfaces* in *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987, Vol. 28, 35–64.
- [89] J. Spelt, A. Neumann: *Solid Surface Tension* in *Langmuir*, 1987, Vol. 3, 588–591.
- [90] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.-B. Donnet: *Surface properties of high-energy solids* in *Journal of Colloid and Interface Science*, 1977, Vol. 59, 272–276.

- [91] J. Schultz, K. Tsutsumi, J.-B. Donnet: *Surface properties of high-energy solids* in Journal of Colloid and Interface Science, 1977, Vol. 59, 277–282.
- [92] A. Marmur: *Soft contact: measurement and interpretation of contact angles* in Soft Matter, 2006, Vol. 2, 12–17.
- [93] R. N. Wenzel: *Resistance of solid surfaces to wetting by water* in Industrial and Engineering Chemistry, 1936, Vol. 28, 988–994.
- [94] H. Busscher, A. van Pelt, P. de Boer, H. de Jong, J. Arends: *The effect of surface roughening of polymers on measured contact angles of liquids* in Colloids and Surfaces, 1984, Vol. 9, 319–331.
- [95] O. Werner: *Computer Modelling of the Influence of Surface Topography on Water Repellency and a Study on Hydrophobic Paper Surfaces with Partly Controlled Roughness*, Masterarbeit, Linköping, 2003, 51.
- [96] D. Quéré: *Wetting and Roughness* in Annual Review of Materials Research, 2008, 71–99.
- [97] U. Mock: *Über das Benetzungsverhalten polymermodifizierter Grenzflächen*, Dissertation, Freiburg im Breisgau, 2004, 18-22.
- [98] A. B. D. Cassie, S. Baxter: *Wettability of porous surfaces* in Transactions of the Faraday Society, 1944, Vol. 40, 546–551.
- [99] G. Wolansky, A. Marmur: *The Actual Contact Angle on a Heterogeneous Rough Surface in Three Dimensions* in Langmuir, 1998, Vol. 14, 5292–5297.
- [100] P. S. Swain, R. Lipowsky: *Contact Angles on Heterogeneous Surfaces: A New Look at Cassie's and Wenzel's Laws* in Langmuir, 1998, Vol. 14, 6772–6780.
- [101] S. Palzer, C. Hiebl, K. Sommer, H. Lechner: *Einfluss der Rauigkeit einer Feststoffoberfläche auf den Kontaktwinkel* in Chemie Ingenieur Technik, 2001, Vol. 73, 1032–1038.
- [102] H. Immink: *Superhydrophobe Oberflächen: Funktionserhaltung durch Regeneration*, Dissertation, Bonn, 2009, 39.
- [103] D. Quéré, A. Lafuma, J. Bico: *Slippy and sticky microtextured solids* in Nanotechnology, 2003, Vol. 14, 1109–1112.
- [104] R. D. Narhe, D. A. Beysens: *Water condensation on a super-hydrophobic spike surface* in Europhysics Letters (EPL), 2006, Vol. 75, 98–104.
- [105] A. Marmur: *Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?* in Langmuir, 2003, Vol. 19, 8343–8348.
- [106] K. Kubiak, M. Wilson, T. Mathia, P. Carval: *Wettability versus roughness of engineering surfaces*, in: Wear 271, 2010, 523-528.

- [107] A. Milne, A. Amirfazli: *The Cassie equation: How it is meant to be used* in *Advances in Colloid and Interface Science*, 2012, Vol. 170, 48–55.
- [108] J. Bico, U. Thiele, D. Quéré: *Wetting of textured surfaces* in *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, Vol. 206, 41–46.
- [109] G. Whyman, E. Bormashenko, T. Stein: *The rigorous derivation of Young, Cassie–Baxter and Wenzel equations and the analysis of the contact angle hysteresis phenomenon* in *Chemical Physics Letters*, 2008, Vol. 450, 355–359.
- [110] D. Y. Kwok, A. Neumann: *Contact angle measurement and contact angle interpretation* in *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, Vol. 81, 167–249.
- [111] M. Woiton, M. Heyder, A. Laskowsky, E. Stern, M. Scheffler, C. J. Brabec: *Self-assembled microstructured polymeric and ceramic surfaces* in *Journal of the European Ceramic Society*, 2011, Vol. 31, 1803–1810.
- [112] M. Thünemann: *Poröse SiC-Keramiken mittels präkeramischer Polymere*, Diplomarbeit, Münster, 2002, 69.
- [113] J. Cordelair, P. Greil: *Electrical conductivity measurements as a microprobe for structure transitions in polysiloxane derived Si-O-C ceramics* in *Journal of the European Ceramic Society*, 2000, Vol. 20, 1947–1957.
- [114] E. Ionescu, B. Papendorf, H.-J. Kleebe, F. Poli, K. Müller, R. Riedel: *Polymer-Derived Silicon Oxycarbide/Hafnia Ceramic Nanocomposites*. in *Journal of the American Ceramic Society*, 2010.
- [115] T. Berglund: *Handbuch der metallographischen Schleif-, Polier- und Ätzverfahren*, Julius Springer, Berlin, 1940.
- [116] DIN EN ISO 643:2003-09: *Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der scheinbaren Korngröße*, 2003.
- [117] DIN EN ISO 2624:1995-08: *Kupfer und Kupferlegierungen - Bestimmen der mittleren Korngröße*, 1995.
- [118] T. Mezger: *Das Rheologie-Handbuch*, Vincentz Verlag, Hannover, 2000.
- [119] DIN 53019-1: *Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 1: Grundlagen und Messgeometrie*, 2008.
- [120] DIN 53019-2: *Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 2: Viskosimeterkalibrierung und Ermittlung der Messunsicherheit*, 2001.
- [121] DIN 53019-3: *Viskosimetrie - Messung von Viskositäten und Fließkurven mit Rotationsviskosimetern - Teil 3: Messabweichungen und Korrekturen*, 2008.

- [122] M. Krüger: *Pulvermetallurgische Herstellung und Charakterisierung von oxidationsbeständigen Molybdänbasislegierungen für Hochtemperaturanwendungen*, Dissertation, Magdeburg, 2010, 185.
- [123] R. Danzl, F. Helmi, S. Scherer (Eds.): *Focus variation—a new technology for high resolution optical 3D surface metrology*, Ljubljana, Slovenia, 2009, 10.
- [124] DIN EN ISO 25178-602: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft - Teil 602: Merkmale von berührungslos messenden Geräten (mit chromatisch konfokaler Sonde)*, 2011.
- [125] DIN EN ISO 4287: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennungen, Definitionen und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit*, 2010.
- [126] DIN EN ISO 4288: *Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Regeln und Verfahren für die Beurteilung der Oberflächenbeschaffenheit*, 1998.
- [127] DIN EN ISO 13565-2: *Geometrische Produktspezifikationen (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Oberflächen mit plateauartigen funktionsrelevanten Eigenschaften - Teil 2: Beschreibung der Höhe mittels linearer Darstellung der Materialanteilkurve*, 1998.
- [128] F. Adara, R. Geigera, J. Noonan: *Raman Spectroscopy for Process/Quality Control in Applied Spectroscopy Reviews*, 1997, 45–101.
- [129] K. Gigant: *RAMAN-Spektroskopie hybridpolymerer Sol-Gel-Materialien: vom Sol bis zur Schicht*, Würzburg, 2005, 186.
- [130] C. Raman: *A new type of secondary radiation in Nature*, 1928, Vol. 121, 501–502.
- [131] F. Schulte: *Raman-Spektroskopie als Werkzeug für die Charakterisierung und Klassifizierung von Pollen*, Dissertation, Berlin, 2009, 189.
- [132] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke: *Schwingungsspektroskopie*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1988.
- [133] G. Spieß, T. Klapötke: *Eine einfache Einführung in die Raman-Spektroskopie*, Ludwig-Maximilian-Universität München, 1999, 1–17.
- [134] L. Reimer: *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition in Measurement Science and Technology*, 2000, Vol. 11, 1826.
- [135] P. W. Atkins, J. d. Paula, M. Baer: *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, 1188 S.

- [136] S. Brunauer, P. Emmett, E. Teller: *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers* in J. Am. Chem. Soc., 1938, Vol. 60, 309–319.
- [137] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller: *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases* in Journal of the American Chemical Society, 1940, Vol. 62, 1723–1732.
- [138] K. Sing, D. Everett, R. Haul, I. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska: *Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems as Reference to the Determination of Surface Area* in Pure & Appl. Chem., 1985, Vol. 57, 603–619.
- [139] DIN ISO 9277: *Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Feststoffen durch Gasadsorption nach dem BET-Verfahren*, 2003.
- [140] A. Büttner: *Beitrag zur Entwicklung eines Membranreaktors*., Kiel, 2004, 203.
- [141] P. Webb, C. Orr: *Analytical methods in fine particle technology*, Micromeritics Instrument Corp., Norcross, Ga, 1997, xvii, 301.
- [142] C. Bischof: *ND-Plasmatechnik im Umfeld der ND-Plasmatechnik im Umfeld der Haftungsproblematik bei Metall-Polymer-Verbunden* in Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 1993, Vol. 24, 33–41.
- [143] P. Körner: *Polymere Entmischungsstrukturen auf wärmebehandelten FeCrAl- und Cu-Werkstoffoberflächen*, Diplomarbeit, Magdeburg, 2010, 49–50.
- [144] P. Thiem: *Polymere Entmischungsstrukturen auf mechanisch und chemisch präparierter hochwarmfester Eisenlegierung*, Diplomarbeit, Magdeburg, 2012, 31–32.
- [145] T. Mathiaa, P. Pawlusb, M. Wiczorowskic: *Recent trends in surface metrology* in Wear, 2011, Vol. 271, 494–508.
- [146] L. Gao, T. J. McCarthy: *How Wenzel and Cassie Were Wrong* in Langmuir, 2007, Vol. 23, 3762–3765.
- [147] R. Lipowsky, P. Lenz, P. S. Swain: *Wetting and dewetting of structured and imprinted surfaces* in Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, 3–22.
- [148] C. W. Extrand: *Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands* in Langmuir, 2003, Vol. 19, 3793–3796.
- [149] C. Yang, F. He, P. Hao: *The apparent contact angle of water droplet on the micro-structured hydrophobic surface* in Science China Chemistry, 2010, Vol. 53, 912–916.
- [150] R. R. Rye, J. A. Mann, F. G. Yost: *The Flow of Liquids in Surface Grooves* in Langmuir, 1996, 555–565.
- [151] P. Cromme, M. Scheffler, P. Greil: *Ceramic Tapes from Pre-ceramic Polymers* in Advanced Engineering Materials, 2002, Vol. 4, 873–877.

- [152] M. Kappa, A. Kebianyor, M. Scheffler: *A two-component preceramic polymer system for structured coatings on metals* in *Thin Solid Films*, 2010, Vol. 519, 301–305.
- [153] M. Woiton: *Netzartig strukturierte Oberflächen aus präkeramischen Polymeren*, Dissertation, Erlangen, 2014, 139.
- [154] H. A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters: *An introduction to rheology*, Elsevier; Distributors for the U.S. and Canada, Elsevier Science Pub. Co., Amsterdam; New York, 1989, ix, 199.
- [155] R. Bordia: *Nanoscale Reinforced, Polymer Derived Ceramic Matrix Coatings*, Seattle, 2010, 127.
- [156] H. Schmidt, D. Koch, G. Grathwohl, P. Colombo: *Micro-/Macroporous Ceramics from Preceramic Precursors* in *Journal of the American Ceramic Society*, 2001, Vol. 8, 2252–2255.
- [157] T. Dieing, O. Hollricher, J. Toporski: *Confocal Raman microscopy*, Springer, Heidelberg [Germany] ;, New York, 2010, xv, 289.
- [158] T. Takahashi, H. Münstedt, P. Colombo, M. Modesti: *Thermal evolution of a silicone resin/polyurethane blend from preceramic to ceramic foam* in *Journal of Materials Science*, 2001, Vol. 36, 1627–1639.
- [159] M. Wild, P. Buehler: *On the phase composition of polymethylsiloxane derived ceramics* in *Journal of Materials Science*, 1998, Vol. 33, 5441–5444.
- [160] M. Scheffler, E. Pippel, J. Woltersdorf, P. Greil: *In situ formation of SiC–Si₂ON₂ micro-composite materials from preceramic polymers* in *Materials Chemistry and Physics*, 2003, Vol. 80, 565–572.
- [161] P. Kurzweil: *Brennstoffzellentechnik*, Vieweg, Wiesbaden, 2003, 248.
- [162] S. Passalacqua, S. Freni, F. Barone: *Alkali resistance of tape-cast SiC porous ceramic membranes* in *Materials Letters*, 1998, Vol. 34, 257–262.
- [163] A. Zampieri, P. Colombo, G. T. P. Mabande, T. Selvam, W. Schwieger, F. Scheffler: *Zeolite Coatings on Microcellular Ceramic Foams: A Novel Route to Microreactor and Microseparator Devices* in *Advanced Materials*, 2004, Vol. 16, 819–823.

Während der Bearbeitung dieser Dissertation wurden die Studenten Anne-Marie Mai, Peter Körner, Philipp G. Thiem, Stefan Cung, Jan Brokate, Claudia Friedrichs betreut und Auszüge aus der Themenstellung bearbeitet.

9. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1:	Allgemeine Strukturformel von siliziumhaltigen Polymeren	4
Abbildung 2.2:	Einteilung der siliziumorganischen Polymere anhand ihrer funktionellen Gruppen (aus[5] entnommen und angepasst)	4
Abbildung 2.3:	Wichtige Eigenschaften von Formteilen und Beschichtungen aus präkermischen Polymeren durch Zugabe spezieller Füllstoffe (eigene Darstellung nach[4])	6
Abbildung 2.4	Schematische Darstellung industriell durchgeführter Synthesen der am häufigsten hergestellten präkeramischen Polymere aus Chlorsilanen[5]	8
Abbildung 2.5:	Siliziumorganische Grundbaueinheiten zur Herstellung von Polysiloxanen [23]	9
Abbildung 2.6:	Strukturformeln möglicher Polysilsesquioxane[4]	10
Abbildung 2.7:	Synthetische Weg zur Herstellung einer SiC-Keramik nach Yajima[3]	11
Abbildung 2.8:	Allgemeine Strukturformel siliziumhaltige Polymere und der nach Pyrolyse erhaltenen Reaktionsprodukte nach[5]	12
Abbildung 2.9:	Drei Phasen des Tauchbeschichtungsprozesses, links: Eintauchen des Substrates in das Beschichtungsmedium; Mitte: Verweilen im Beschichtungssystem; rechts: Herausziehen des Substrats mit kontinuierlicher Ziehgeschwindigkeit	15
Abbildung 2.10:	vereinfachte Darstellung der Grenzflächenschicht in einem Metall-Polymer-Verbund nach Bischof[64]	18
Abbildung 2.11:	Mögliche Kräfte, die in der Grenzflächenschicht die Haftung eines Verbundes verursachen[64]	18
Abbildung 2.12:	Adhäsionsmodelle nach Bischof[64,65]	19
Abbildung 2.13:	Einflussgrößen der Haftfestigkeit von einer Metalloberfläche ausgehend, nach Bischof[64].	20
Abbildung 2.14:	Vektorielle Darstellung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten in der Volumenphase und in der Grenzfläche mit der resultierenden, nach innen gerichteten Kraft, nach Dörfler[70]	21
Abbildung 2.15:	Bestimmung der Oberflächenspannung mit Hilfe des hängenden Tropfens (Pendant Drop Methode) nach[71]	23
Abbildung 2.16:	Grafische Anpassung des Parameters B nach Song[73],	25

- Abbildung 2.17: Grafische Darstellung zur Bestimmung der Oberflächenspannung, durch Vergrößerung der Fläche um den Betrag Δs und der aufzubringenden Kraft. 26
- Abbildung 2.18: Graphische Darstellung des Kontaktwinkels auf einem Festkörper nach[79] 27
- Abbildung 2.19: Grafische Darstellung des Kontaktwinkels bei unterschiedlichem Benetzungsverhalten; von hydrophil (links) nach hydrophob (rechts). 28
- Abbildung 2.20: Grafische Darstellung der Auswertung zur Ermittlung der Oberflächenspannung nach der OWRK-Methode; aus dem Quadrat der Steigung ist der polare Anteil (γ_s^p) und aus dem Quadrat der Ordinatenachse der disperse Anteil (γ_s^d) der Oberflächenspannung des Festkörpers bestimmbar, und die Summe der Wechselwirkungsanteile ergibt die Oberflächenspannung des Festkörpers[72]. 30
- Abbildung 2.21: Mikroskopischer Kontaktwinkel θ_{ac} und der messbare makroskopische Kontaktwinkel θ_{ap} nach[50] 32
- Abbildung 2.22: links: Homogene Benetzung nach Wenzel; Mitte: heterogene Benetzung nach Cassie-Baxter; rechts: Benetzung nach Kubiak aus[97] und angepasst. 33
- Abbildung 2.23: Neuere Betrachtungen des Benetzungsverhalten auf strukturierten Oberflächen; links: vollständiges Eindringen der Flüssigkeit in das Rauheitsprofil und Nichtbenetzung der Rauheitsspitzen; rechts: zusätzliche Tropfenbildung auf dem Flüssigkeitsfilm, der sich im Rauheitsprofil befindet, nach[108] 34
- Abbildung 2.24: Schematische Darstellung der Kontaktwinkelhysterese nach[92]. 35
- Abbildung 3.1: Schematische Darstellung des konzentrischen Messzylinders im Searle-Rotations-viskosimeter (links); Geometrie des Zylindermesssystems (rechts) [118,120] 44
- Abbildung 3.2: Der Tauchbeschichtungsprozess beispielhaft an einem Aluminium-oxidsubstrat mit einem SiC gefüllten präkeramischen Beschichtungssystem; links: vor dem Eintauchen; Mitte: kurzzeitiges Verharren des Substrats beim Eintauchen, rechts: Substrat nach dem Herausziehens aus dem Beschichtungssystem mit konstanter Ziehgeschwindigkeit 45
- Abbildung 3.3: Allgemeines Prozessschema zur Herstellung von Beschichtungen 46

Abbildung 3.4:	Optisches Kontaktwinkelmessgerät OCA-20 mit Thermokammer TPC (links); Kanüle mit stumpfer Form und der <i>sessile drop</i> auf der Substratoberfläche (rechts)	150 47
Abbildung 3.5:	Messprinzip eines konfokalen Mikroskops, nach ^[124]	50
Abbildung 3.6:	Bestimmung von Flächenparametern mit Hilfe der Abott-Kurve[127]	51
Abbildung 3.7:	Messpositionen für die Flächenanalyse mittels Konfokalmikroskopie	52
Abbildung 3.8:	oben: Schematische Darstellung der Energien gestreuter Photonen durch den Raman-Effekt; unten: Intensitäten der Raman-Banden im Spektrum;	54
Abbildung 3.9:	Graphische Darstellung der Adsorptionsisothermen nach Langmuir und Brunauer[140]	58
Abbildung 3.10:	BET-Diagramm nach der Mehrpunktbestimmung[139]	58
Abbildung 4.1:	Mittlerer Korndurchmesser metallischer Substratwerkstoffe (Kupfer links, FeCrAl rechts) im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen[143]	61
Abbildung 4.2:	Sa-Werte von 16 FeCrAl-Proben im Lieferzustand (ohne Wärmebehandlung), nach Vorbehandlung mit Schleifpapier der Körnung P1200, zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des händischen Schleifens[144]	62
Abbildung 4.3:	Falschfarbendarstellung der unterschiedlich behandelten FeCrAl-Oberfläche, Höhenprofil: +/- 500 nm; a) OP-S Verfahren, b) geätzt und c) mit P1200 geschliffen	63
Abbildung 4.4:	Rauheitswerte (Ra und Sa) der Kupfer- und der FeCrAl-Proben als Funktion der Oberflächenbehandlung[144]	63
Abbildung 4.5:	Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten und des Beschichtungssystems im Temperaturbereich von 20 °C bis 50 °C in Laboratmosphäre (oben) und in methanol-gesättigter Atmosphäre (unten) sowie die resultierende Oberflächenspannung des Aluminiumoxid-Substratwerkstoffes	65
Abbildung 4.6:	Kontaktwinkel (oben), Oberflächenspannung und Korngröße (unten), als Funktion der Dauer der Wärmebehandlung des Aluminiumoxid-Substrats an Luft	67
Abbildung 4.7:	Oberflächenspannung mit dispersem und polarem Anteil einer FeCrAl-Probe (thermisch nicht behandelt)	69
Abbildung 4.8:	Oberflächenspannung mit polarem und dispersem Anteil des oberflächenbehandelten Kupferwerkstoffes (nicht wärmebehandelt)	70
Abbildung 4.9:	Kontaktwinkel des methanolhaltigen Beschichtungssstoffes auf polierten wärmebehandelten FeCrAl- und Cu-Proben[143]	71

- Abbildung 5.1: Viskosität über Scherrate der ungefüllten Beschichtungssysteme Comp 1 und Comp 3 bei Temperaturen von 5 °C, 20 °C und 50 °C 74
- Abbildung 5.2: Viskosität von Comp 1 bis Comp 4 über Scherrate bei T = 50 °C 75
- Abbildung 5.3: Viskosität als Funktion der Temperatur des füllstofffreien Schlickers Comp1 76
- Abbildung 5.4: Scherratenabhängige Viskosität füllstoffbeladener Beschichtungssysteme bei T = 20 °C und 50 °C (Bezeichnung siehe Tabelle 5-3) 77
- Abbildung 5.5: Viskosität als Funktion der Scherrate bei 20 °C für Schlicker mit unterschiedlich großen Aluminiumoxidpartikeln (links) und vergleichend SiC-Schlicker, Al₂O₃-Schlicker und methanolfreien Schlicker (rechts) 79
- Abbildung 5.6: Struktur der Beschichtung mit Comp 1, Comp 3 und Comp 4 (aus[111,153]) 81
- Abbildung 5.7: Kontaktwinkel der Testflüssigkeiten (Wasser, Diiodmethan und Ethylenglykol) auf einem vernetzten und auf in verschiedenen Atmosphären pyrolysierten PDC-Substrat (oben); Oberflächenspannung mit dispersen und polaren Anteilen (unten). 85
- Abbildung 5.8: Falschfarbendarstellung der bei 110 °C vernetzten Beschichtungsfläche auf Aluminiumoxidsubstrat (methanolfreier Ansatz); 4 mm s⁻¹ Ziehgeschwindigkeit (links); 30 mm s⁻¹ Ziehgeschwindigkeit (rechts); der Höhenbereich beträgt +/- 5 µm 86
- Abbildung 5.9: Falschfarbendarstellung von PDC-Substraten a) im vernetzten Zustand (T=110 °C) und nach Pyrolyse in b) Luft, c) Argon, d) Stickstoff bei 1100°C 87
- Abbildung 5.10: Mikrostruktur der methanolfreien, füllstoffbeladenen hergestellten PDC-Substrate a) vernetzt bei 110 °C in Luft, b) pyrolysiert in Luft bei 1100 °C, c) pyrolysiert in Argon bei 1100 °C, d) pyrolysiert in Stickstoff bei 1100 °C 87
- Abbildung 5.11: Falschfarbendarstellung eines beschichteten Al₂O₃-Substrat mit SiC gefüllter Beschichtung, links: nach Vernetzung bei 110 °C; rechts: nach Pyrolyse in Argon bei 1100 °C 88
- Abbildung 5.12: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Schichtoberfläche auf Al₂O₃-Substrat mit unterschiedlicher Substrat-Vorbehandlung und unterschiedlicher Ziehgeschwindigkeit 89
- Abbildung 5.13: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Schichtoberfläche auf Al₂O₃-Substrat; links: 600 °C, rechts: 1400 °C (beide in Stickstoff) 90

- Abbildung 5.14: Netzartige Struktur der Oberfläche der SiC gefüllten Beschichtung auf Al₂O₃-Substrat nach Vernetzung bei 110 °C (links) und Pyrolyse bei 1100 °C in Argon (rechts) 90
- Abbildung 5.15: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Oberfläche der Beschichtung auf vorbehandeltem FeCrAl-Substrat; Substratoberfläche mit einer Rauheit von Sa_{P120} H172 µm und Sa_{P220} H98 µm 92
- Abbildung 5.16: Konfokalmikroskopische Falschfarbendarstellung der Beschichtung auf vorbehandeltem Kupfer, links: Cu, P120, v = 20 mm s⁻¹, gedippt in Luft; rechts: Cu, P120, v = 20 mm s⁻¹, gedippt in Methanol; Substratoberfläche mit einer Rauheit von Sa_{P120} H493 µm 93
- Abbildung 5.17: Sa-Werte der Oberfläche der präkeramischen Beschichtung auf unterschiedlich vorbehandeltem FeCrAl-Substrat und Cu-Substrat zwei verschiedener Ziehgeschwindigkeiten 93
- Abbildung 5.18: Unterschiede der Struktur der Beschichtung auf poliertem Kupfersubstrat nach Vernetzung (110 °C) (links) und nach Pyrolyse bei 800 °C bei 2 h in Stickstoff (rechts) 94
- Abbildung 5.19: Bestimmung der Maschenweite von netzartigen Strukturen 94
- Abbildung 5.20: Netzartige Struktur der Schichtoberfläche auf Aluminiumoxid nach Pyrolyse in Luft; links: T = 600 °C, v = 10 mm s⁻¹; Mitte: T = 1500 °C, v = 10 mm s⁻¹; rechts: T = 1100 °C, v = 20 mm s⁻¹ 96
- Abbildung 5.21: Mittlere Maschenweite der netzartigen Oberflächenstruktur der Beschichtung auf vorbehandeltem Aluminiumoxidsubstrat (1600 °C in Luft) 97
- Abbildung 5.22: Volumen der netzartigen Strukturen („Netzporen“) nach dem Halbkugelmodell, Aluminiumoxidsubstrat bei 1600 °C in Luft ausgelagert 98
- Abbildung 5.23: REM-Aufnahme der Schicht auf Aluminiumoxidsubstrat; a) Al₂O₃, ohne WB, v = 10 mm s⁻¹, Luft; b) Al₂O₃, ohne WB, v = 20 mm s⁻¹, Luft; c) Al₂O₃, bei 1600 °C WB für 24 h, v = 10 mm s⁻¹, Luft; d) Al₂O₃, bei 1600 °C WB für 24 h, v = 20 mm s⁻¹, Luft 99
- Abbildung 5.24: Mittlere Maschenweite der Netzstruktur auf FeCrAl-Substrat (oben) und auf Cu-Substrat (unten) bei zwei unterschiedlichen Ziehgeschwindigkeiten (10 mms⁻¹ und 20 mm s⁻¹) 100
- Abbildung 5.25: Bestimmung der Dicke der Schicht im Querschliff (FeCrAl-Probe, vorbehandelt mit Körnung P1200, Zusammensetzung siehe Tabelle 3-1, Ziehgeschwindigkeit 20 mms⁻¹, bei 110 °C in Luft vernetzt) 101

- Abbildung 5.26: Dicke der Schicht (SiC-gefüllt) auf Aluminiumoxidsubstrat in Abhängigkeit von der Ziehgeschwindigkeit bei der Tauchbeschichtung; die Proben wurden bei 110 °C vernetzt 102
- Abbildung 5.27: Dicken der Schichten auf FeCrAl (oben) und auf Cu-DHP (unten) in Abhängigkeit von der Vorbehandlung der Substratoberfläche 103
- Abbildung 5.28: Oberflächenstruktur von Beschichtung mit Siliziumnitrid als Füllstoff nach Vernetzung; oben: $v = 10 \text{ mm s}^{-1}$; unten: $v = 20 \text{ mm s}^{-1}$ 105
- Abbildung 5.29: Oberflächenstruktur der Beschichtung mit Siliziumdioxid als Füllstoff a) + b) pH=9,3; c) + d) nach Zugaben von Essigsäure pH=5,5 106
- Abbildung 5.30: RAMAN-Spektrum der Einzelkomponenten (vergleiche Tabelle 3-1) und des SiC-gefüllten Beschichtungssystems (oben rechts) 108
- Abbildung 5.31: Ramanspektren der füllstofffreien, vernetzten Proben, die mit dem System Comp 1 beschichtet wurden; oben: Matrix von Comp 1, unten: Pore von Comp 1 110
- Abbildung 5.32: Röntgendiffraktogramme des SiC-Füllstoffes und der Beschichtung nach Vernetzung bei 110 °C und nach Pyrolyse bei 1100 °C in Argon 111
- Abbildung 5.33: Röntgendiffraktogramm einer SiC-gefüllten Schicht, nach Vernetzung und nach Pyrolyse in Luft, Argon, Stickstoff bei 1100 °C 112
- Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Einflussgrößen der Netzstrukturausbildung 117

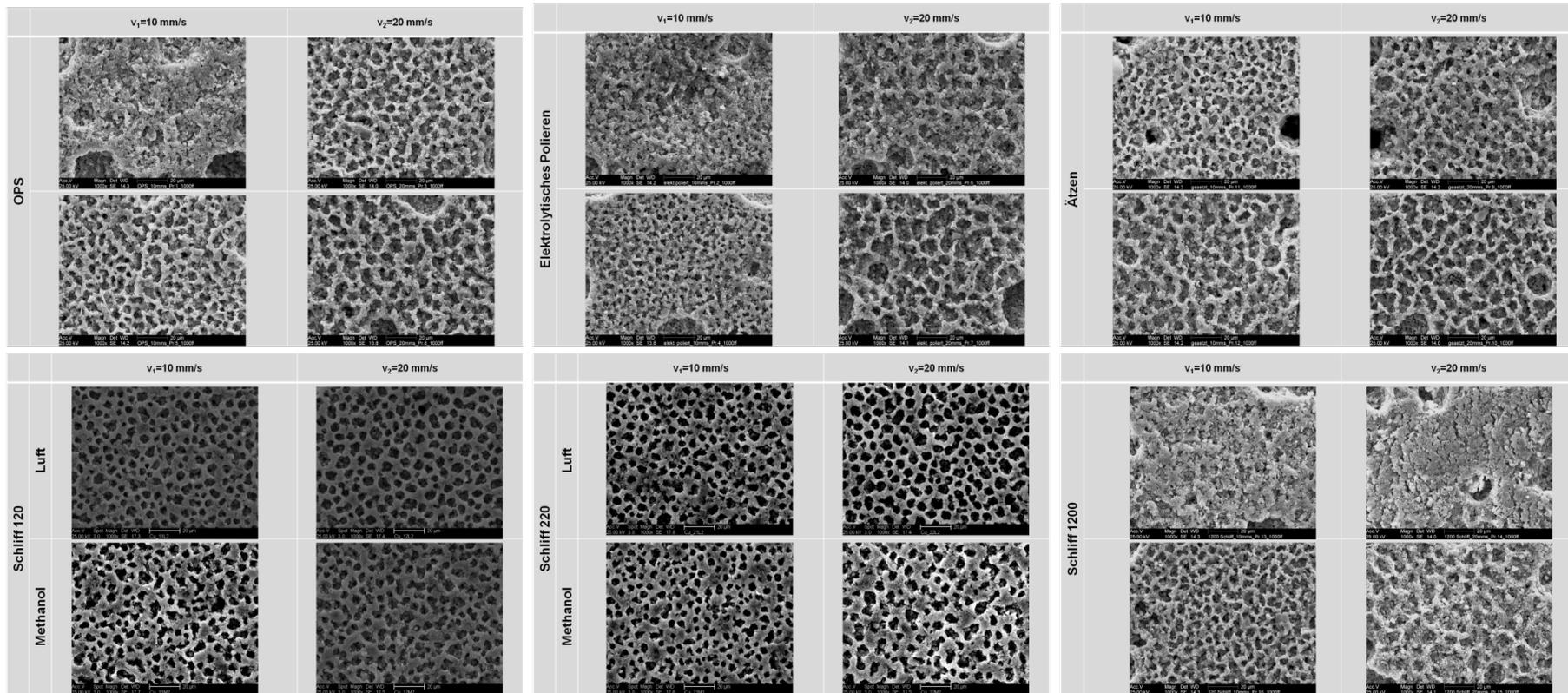
10. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Aggregatzustand von Beschichtungssystemen und dazugehörige Beschichtungstechnik sowie relative Schichtstärken und Prozesskosten[56]	14
Tabelle 2-2:	Statische und dynamische Messverfahren zur Bestimmung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten[70]	23
Tabelle 2-3:	Übersicht der verschiedenen Auswertemethoden des Kontaktwinkels und Bestimmung der Oberflächenspannung[83].	31
Tabelle 3-1:	Zusammensetzung und Eigenschaften der Komponenten des präkeramischen Beschichtungssystems	37
Tabelle 3-2:	Füllstoffe und ihre Eigenschaften sowie Herstellerdaten	38
Tabelle 3-3:	verwendete Substratmaterialien, ausgewählte Eigenschaften, Probengröße und Herstellerangaben	39
Tabelle 3-4:	Präparationsverfahren für die metallischen Substrate	41
Tabelle 3-5:	Parameter der Wärmebehandlung der Substratwerkstoffe	42
Tabelle 3-6:	Volumenverhältnis der Komponenten für das füllstoffbeladene Beschichtungssystem; zeitlicher Ablauf der Komponentenzugabe zum System	43
Tabelle 3-7:	Standardtemperaturprofil zur Pyrolyse der Beschichtung	46
Tabelle 3-8:	Verwendete Prüfflüssigkeiten und ihre Oberflächenspannungen zur Bestimmung der Oberflächenenergie der Substrate, nach Ström[47,72]	48
Tabelle 3-9:	Parameter der Röntgenbeugungsanalysen	56
Tabelle 5-1:	Zusammensetzung der füllstofffreien Beschichtungssysteme Comp 1 bis Comp 4	73
Tabelle 5-2:	Gemessene Viskosität der füllstofffreien Schlicker bei 5 °C, 20 °C und 50 °C im Bereich der Scherrate von $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ bis $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$	75
Tabelle 5-3:	Füllstoffe und ihre Korndurchmesser, Bezeichnungen und Herstellerangaben	76
Tabelle 5-4:	Oberflächenspannung des präkeramischen Polymers PMPS, Methanol und MTES sowie zugehöriger Benetzungswinkel auf PTFE, Aluminiumoxid- und Si-Substrat (Wafer) bei 20 °C	80
Tabelle 5-5:	Oberflächenspannung der füllstofffreien Benetzungssysteme und der zugehörige Kontaktwinkel auf Aluminiumsubstrat.	81
Tabelle 5-6:	Beschichtungssysteme mit verschiedenen Füllstoffen, Oberflächenspannung, Kontaktwinkel auf Aluminiumoxidsubstrat bei Raumtemperatur; Partikeldurchmesser (d_{50}) der Füllstoffe; Bildung (+) und keine Bildung (-) von netzartigen Strukturen	83

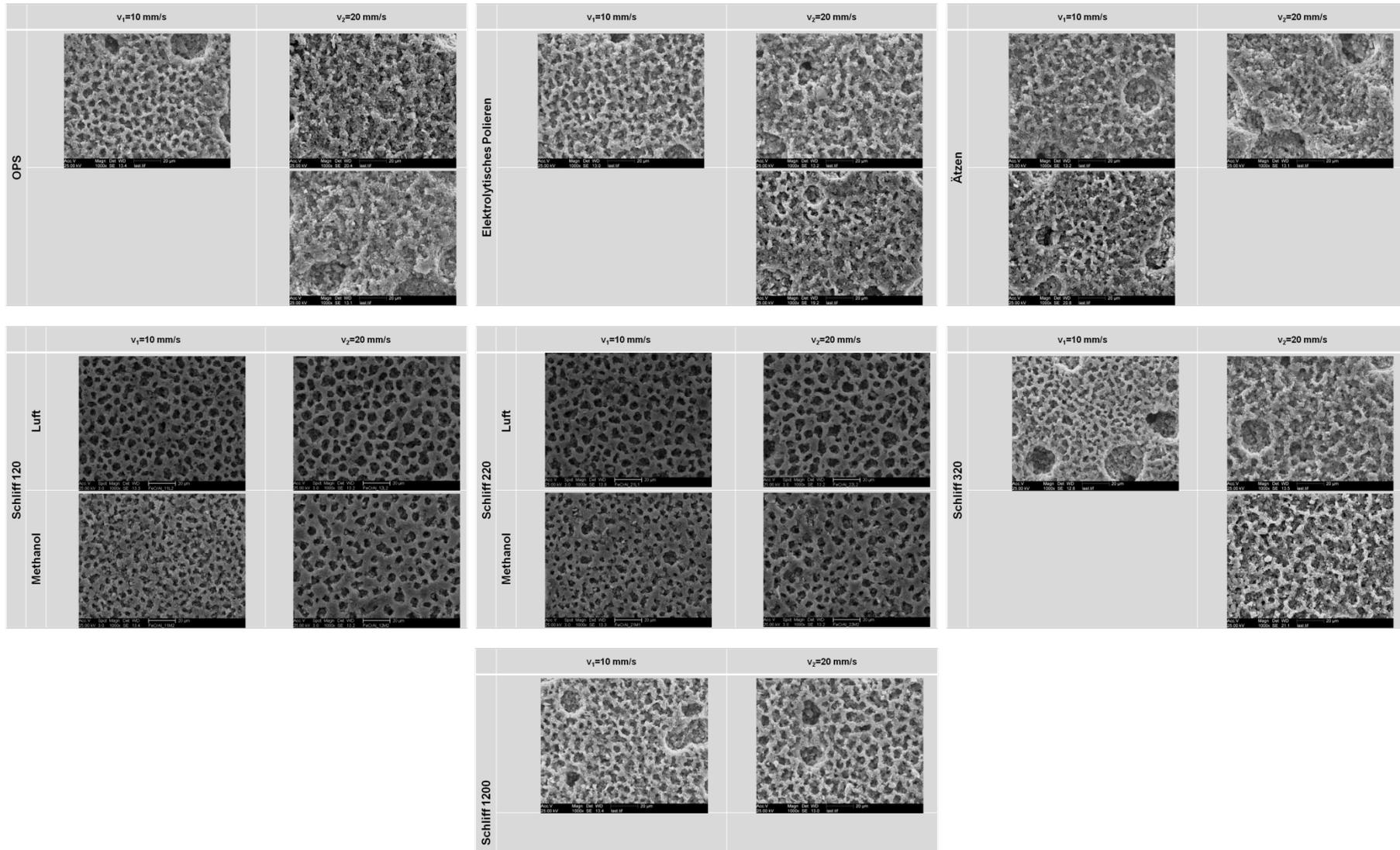
- Tabelle 5-7: Topographische Kennwerte von durch Rakeln hergestellten PDC-Substraten 86
- Tabelle 5-8: spezifische Oberflächen von SiC-gefüllten Schichten auf Aluminium-oxidsubstrat nach Vernetzung und nach Pyrolyse, bei verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten

Anhang

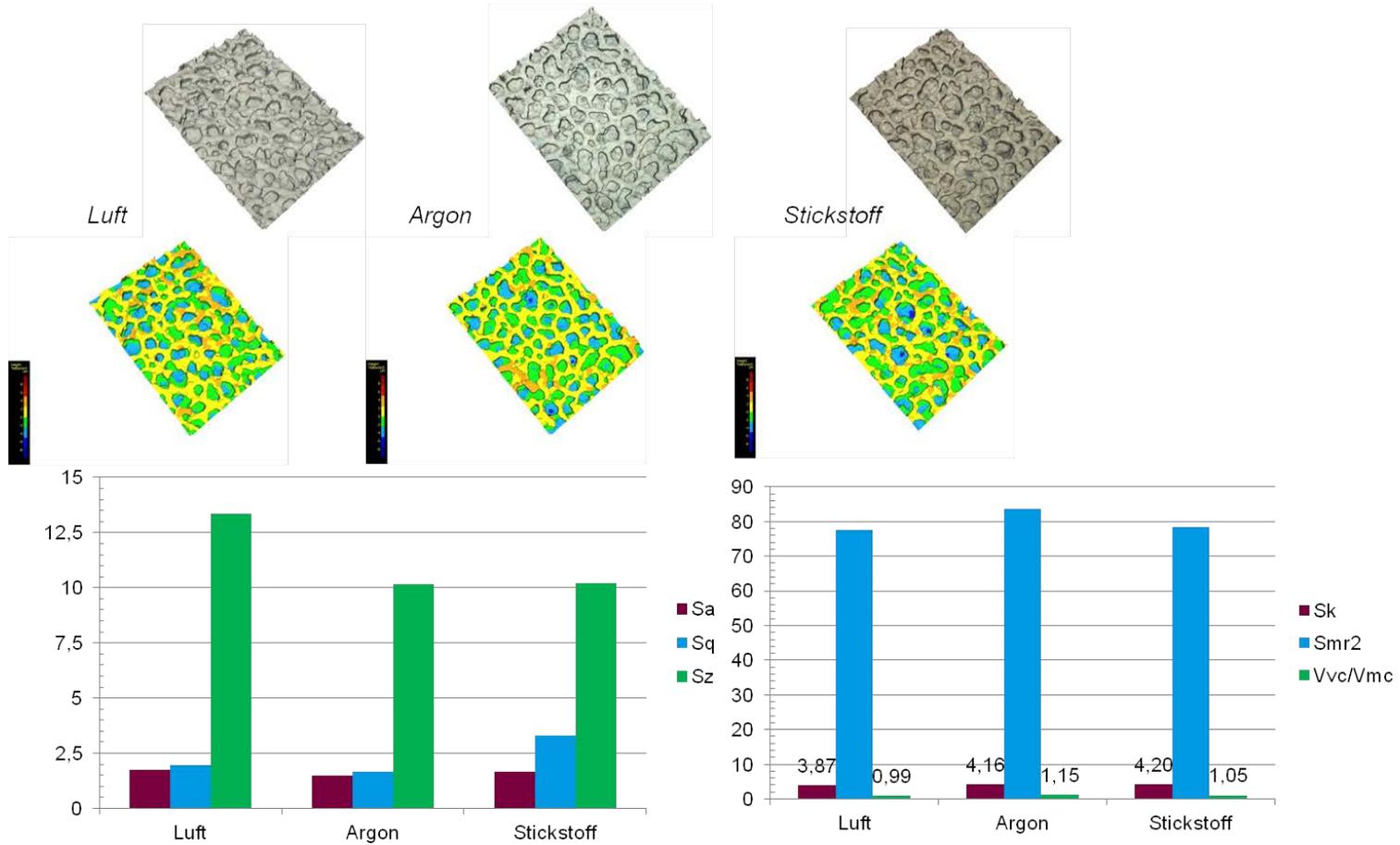
Anhang 1: Mikrostruktur von Silizium gefüllten Polymerbeschichtungen auf vorbehandeltem Kupfer-Substrat mit der Ziehgeschwindigkeit $v_1=10\text{mm s}^{-1}$ und $v_2=20\text{mm s}^{-1}$



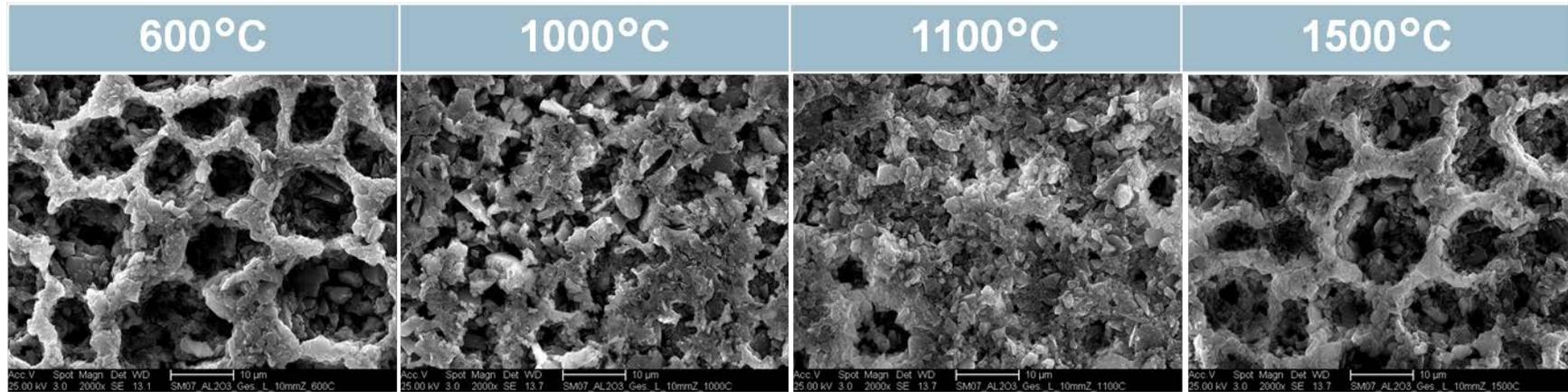
Anhang 2: Mikrostruktur von Silizium gefüllten Polymerbeschichtungen auf vorbehandeltem FeCrAl-Substrat mit der Ziehgeschwindigkeit $v_1=10\text{mm s}^{-1}$ und $v_2=20\text{mm s}^{-1}$



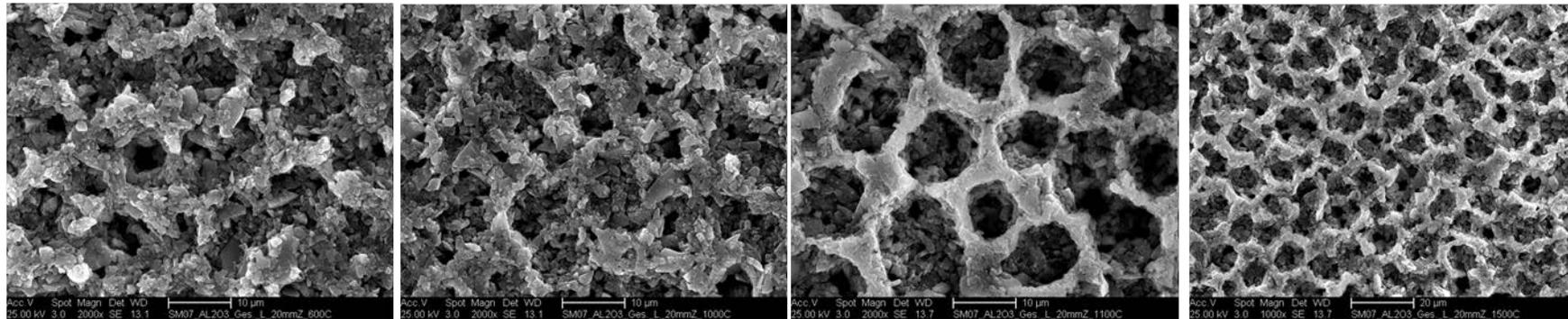
Anhang 3: Falschfarbendarstellung von Silizium gefüllten Polymerbeschichtungen auf Aluminiumoxid-Substrat die mit der Ziehgeschwindigkeit $v=30\text{mm s}^{-1}$ aufgebracht wurden, in verschiedenen Atmosphären pyrolysiert und der jeweilige Topographieauswertung



Anhang 4: Mikrostruktur von Silizium gefüllten Polymerbeschichtungen auf Aluminiumoxid-Substrat die mit der Ziehgeschwindigkeit $v=30\text{mm s}^{-1}$ aufgebracht wurden, in Luftatmosphären bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert

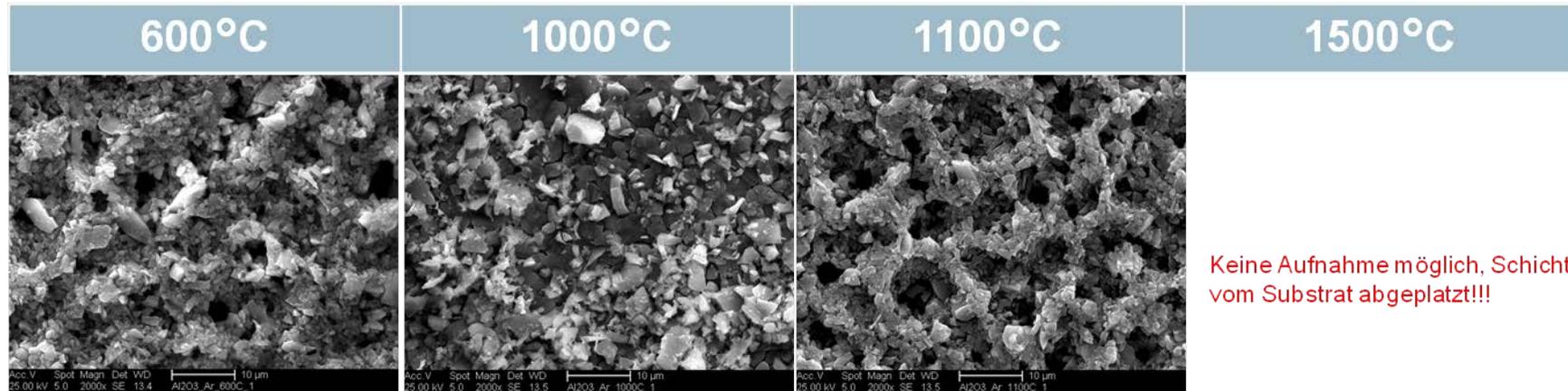


REM-Aufnahmen von der Beschichtung [Standard-Ansatz, Probe 1 = 10 mm/s]

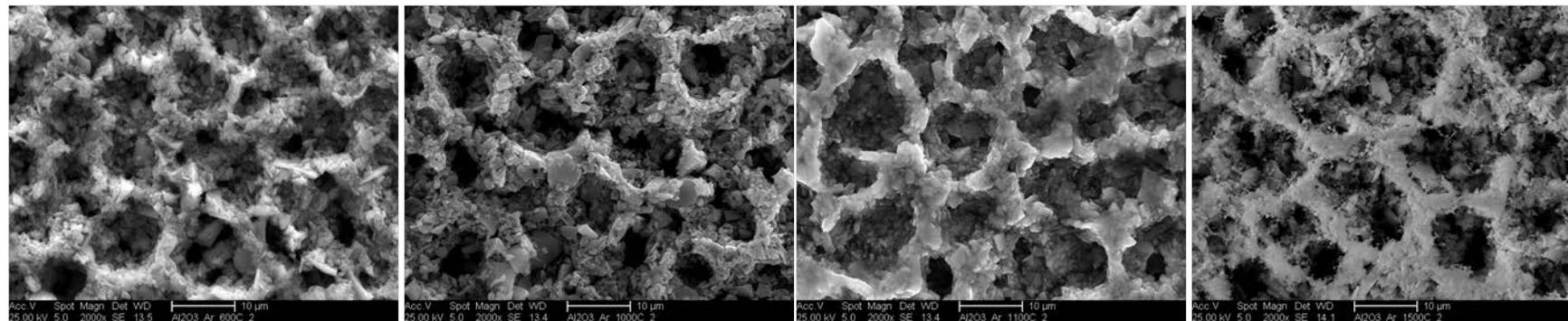


REM-Aufnahmen von der Beschichtung [Standard-Ansatz, Probe 2 = 20 mm/s]

Anhang 5: Mikrostruktur von Silizium gefüllten Polymerbeschichtungen auf Aluminiumoxid-Substrat die mit der Ziehgeschwindigkeit $v=30\text{mm s}^{-1}$ aufgebracht wurden, in Argonatmosphären bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert

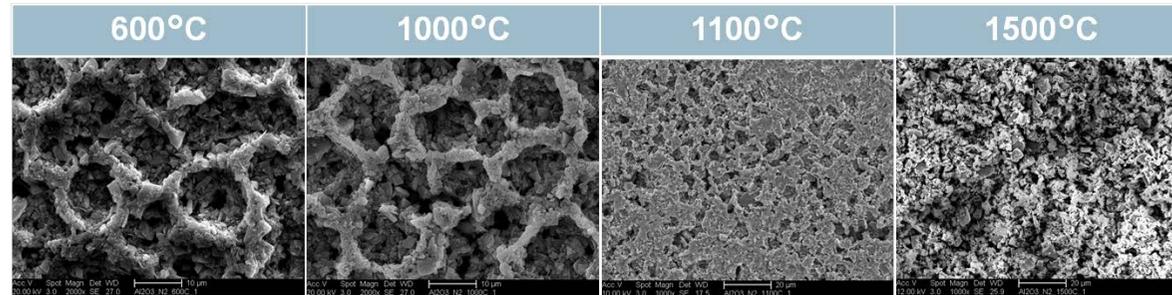


REM-Aufnahmen von der Beschichtung [Standard-Ansatz, Probe 1 = 10 mm/s]

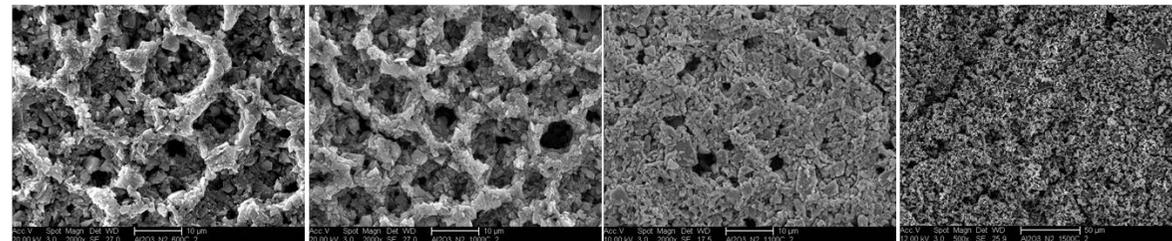


REM-Aufnahmen von der Beschichtung [Standard-Ansatz, Probe 2 = 20 mm/s] 2000ff

Anhang 6: Mikrostruktur von Silizium gefüllten Polymerbeschichtungen auf Aluminiumoxid-Substrat die mit der Ziehgeschwindigkeit $v=30\text{mm s}^{-1}$ aufgebracht wurden, in Stickstoffatmosphären bei verschiedenen Temperaturen pyrolysiert

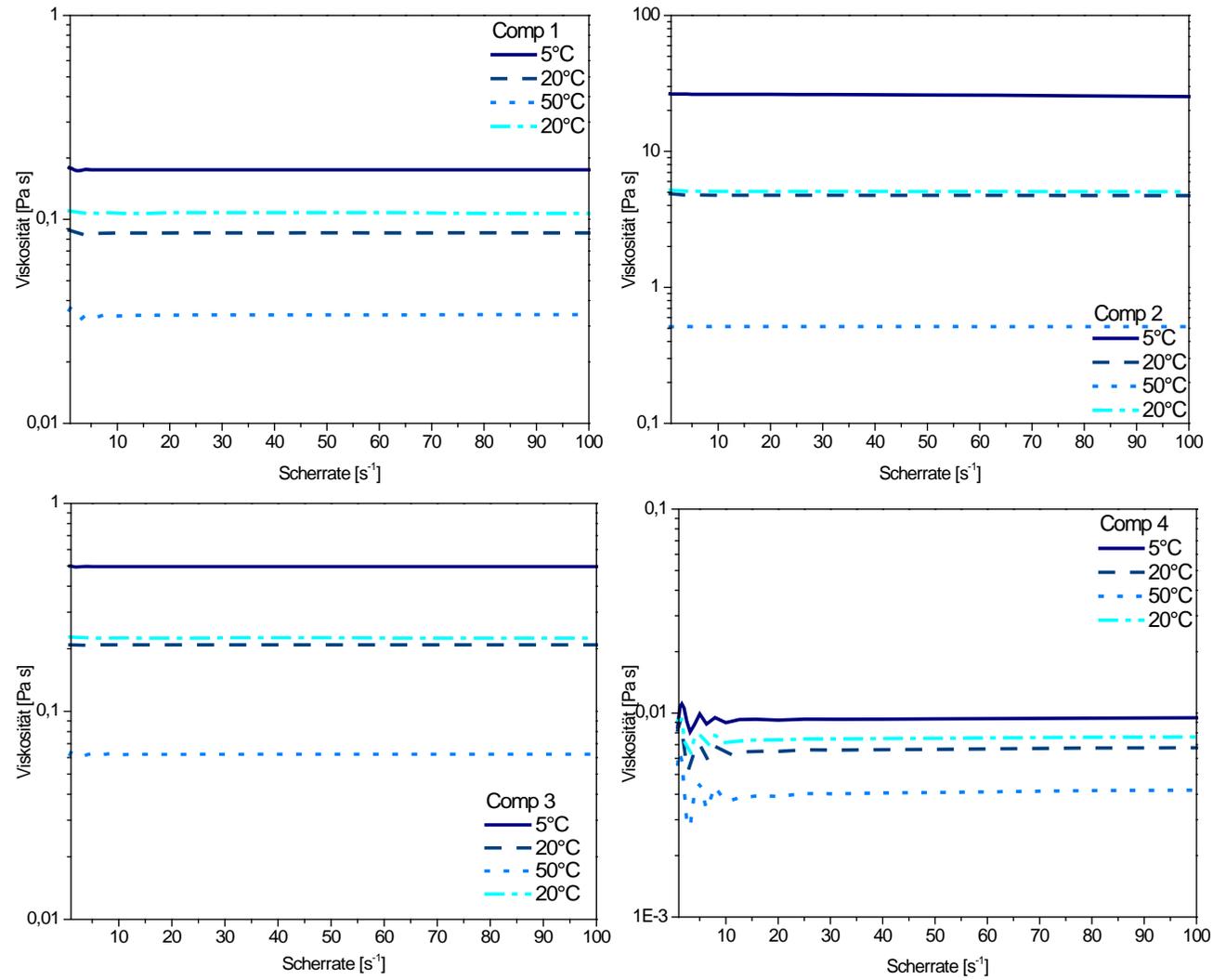


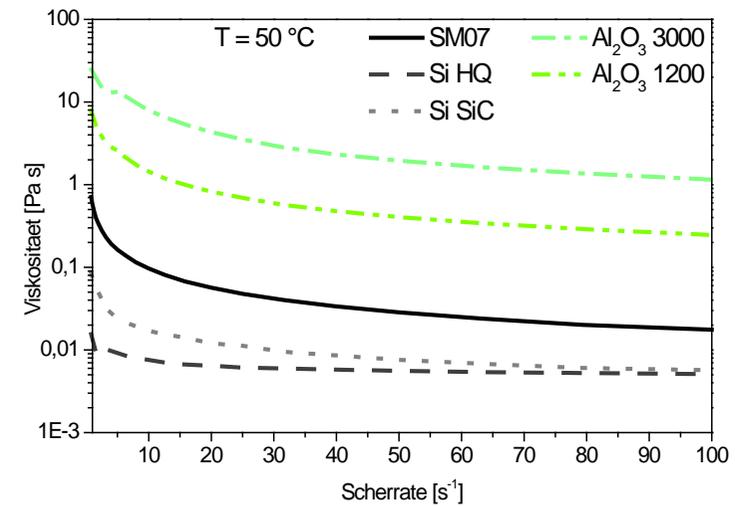
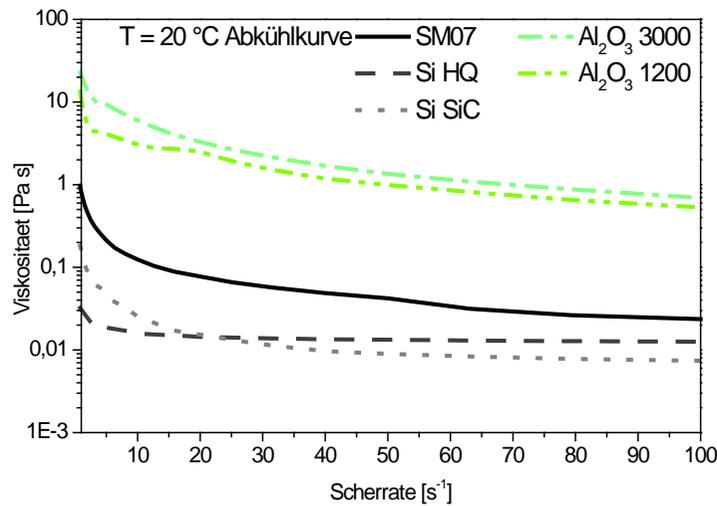
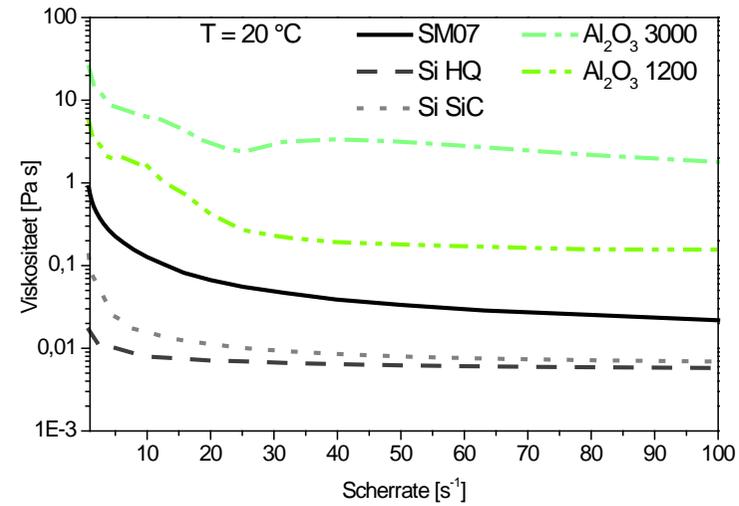
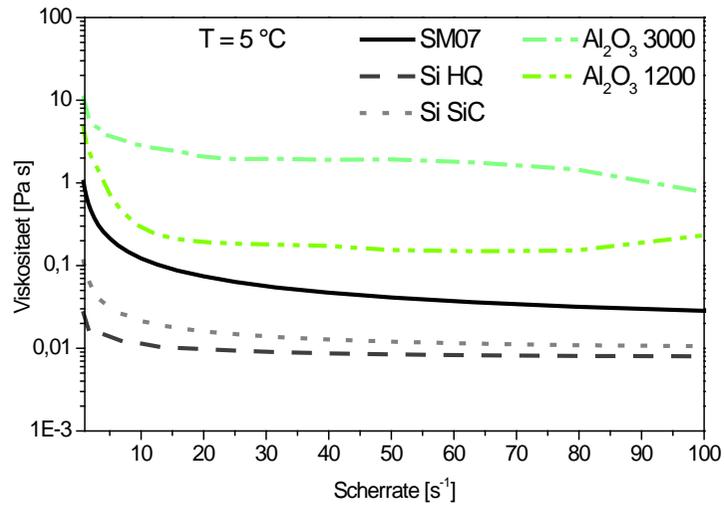
REM-Aufnahmen von der Beschichtung [Standard-Ansatz, Probe 1 = 10 mm/s] 2000ff



REM-Aufnahmen von der Beschichtung [Standard-Ansatz, Probe 2 = 20 mm/s] 2000ff

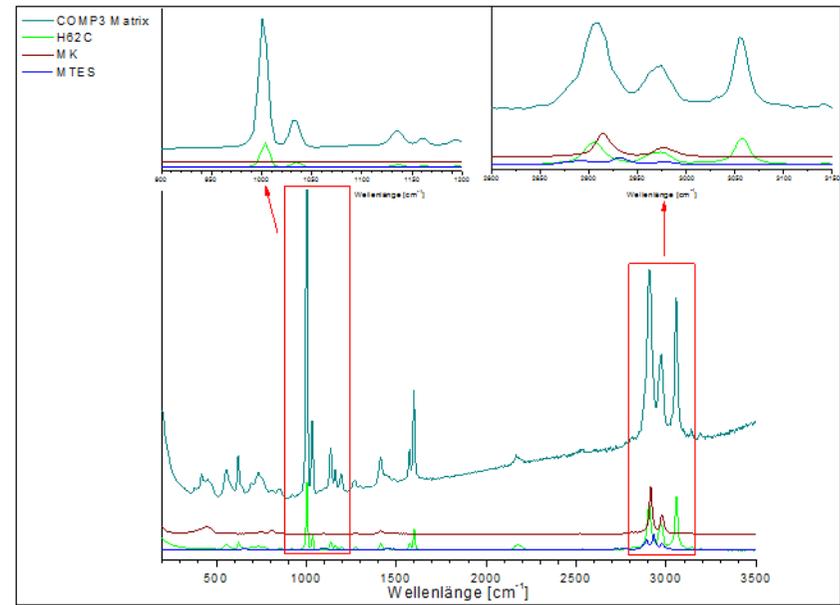
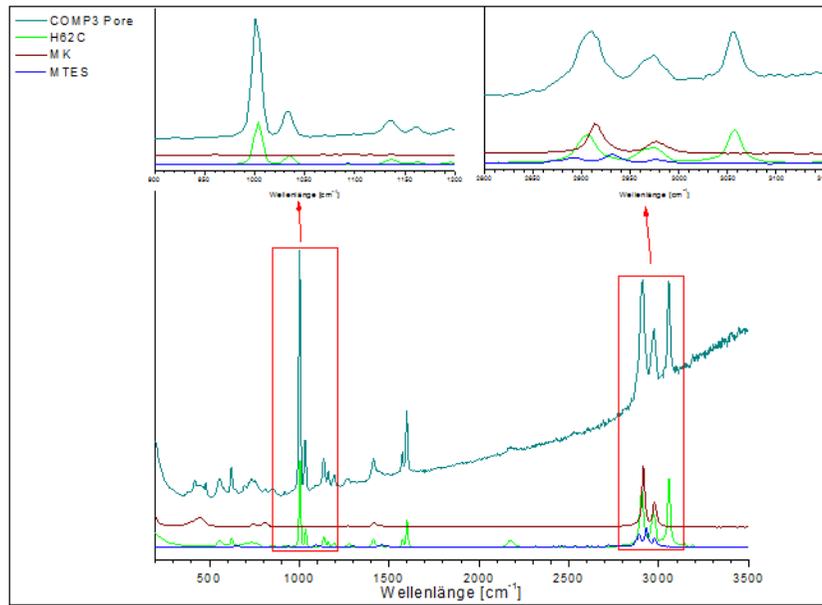
Anhang 7: Viskosität über Scherrate der vier verschiedenen ungefüllten Beschichtungssysteme Comp 1 bis Comp 4 bei Temperaturen von 5 °C, 20 °C und 50 °C



Anhang 8: Scherratenabhängige Viskosität füllstoffbeladener Beschichtungssysteme bei $T = 5\text{ °C}$ bis 50 °C (Bezeichnung siehe Tabelle 5-3)

Anhang 9: Ramanspektren der füllstofffreien, vernetzten Proben, die mit dem System Comp 3 beschichtet wurden;

oben: Matrix von Comp 3, unten: Pore von Comp 3



Lebenslauf

Alexandra Laskowsky

Kiepenkerlsweg 22a

21149 Hamburg

E-Mail: Alexandra.Laskowsky@live.de

Persönliche Daten:

- 24.01.1984 geboren in Wolmirstedt
- Diplomingenieurin in „Molekulare und strukturelle Produktgestaltung“

Ausbildung/Beruf:

1996 - 2003 Albert-Einstein-Gymnasium in Magdeburg; Abitur

2003 - 2009 Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg, Fakultät Verfahrenstechnik
Diplomstudium: „Molekulare u. strukturelle Produktgestaltung“

2009 Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg, Fakultät Maschinenbau,
Institut für Werkstofftechnik; Wissenschaftliche Mitarbeiterin

2009 – 2012 Otto-von-Guericke-Universität in Magdeburg, Fakultät Maschinenbau,
Institut für Werkstofftechnik; Promotionsstudium

Seit 2013 Continental CRE-ContiTech Railway Engineering in Hamburg;
Produktindustrialisierung „MeGi ww“ und chemische Verfahrenstechnik

Dipl.-Ing. Alexandra Laskowsky

Hamburg, 01. März 2015

Publikationen

- M. Woiton, M. Heyder, **A. Laskowsky**, E. Stern, M. Scheffler, C. J. Brabec: Netlike Structured Surfaces from Preceramic Polymers, HT-CMC7 - 7th International Conference on High Temperature Ceramic Materials and Composites, Bayreuth, Germany, 2010 M.
- M. Woiton, M. Heyder, **A. Laskowsky**, E. Stern, M. Scheffler, C.J. Brabec, et al.: Self-assembled microstructured polymeric and ceramic surfaces. Journal of the European Ceramic Society 31, 1803-1810 (2011)
- V. Reschke, **A. Laskowsky**, M. Kappa, K. Wang, R.K. Bordia, M. Scheffler: Polymer derived ceramic foams with additional strut porosity *In: ÉpitQanyag.* - Budapest, Bd. 63.2011, S. 57-60
- **A. Laskowsky**, M. Woiton, M. Heyder, E. Stern und M. Scheffler: Polymere und keramische Netzstrukturen auf planaren Substraten, 2. Sitzung des DGM-Fachausschusses Zellulare Werkstoffe, Berlin, Germany, 2011
- A. Redziuk, **A. Laskowsky**, M. Scheffler: Polymerabgeleitete Keramiken - vielseitige Werkstoffe für Beschichtungen, Nacional'nyj Technicnyj Universytet Ukrany Kyvs'kyj Politechnicnyj Instytut: Visnyk Nacional'nogo, Technicnogo Universytetu Ukrany "Kyvs'kyj Politechnicnyj Instytut". - Kyv, Bd. 61.2011, 1, S. 56-60; 2011
- V. Reschke, **A. Laskowsky**, A. Mikhalskiy, M. Scheffler: Keramische Werkstoffe aus Kunststoffen, in: 14. Sommerkurs Werkstoffe und Fügen, Magdeburg, 23./24.09.2011, ISBN 978-3-940961-56-3, S. 89-96
- M. Woiton, M. Heyder, **A. Laskowsky**, E. Stern, M. Scheffler, C. J. Brabec: Porous Polymer Derived Ceramic Surface Layers from Demixing Processes, 36th International Conference and Exposition on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, USA, 2012