

2 Literaturübersicht

In der Literaturübersicht zum Stand der Technik werden im ersten Kapitel die wichtigsten Oberflächenbehandlungsverfahren für Metalle, welche sich in Beschichtungs- und Wärmebehandlungsverfahren einteilen lassen, behandelt. Der zweite Teil befasst sich mit dem Gebiet der Precursorkeramik, wobei der Schwerpunkt auf polymerabgeleitete keramische Beschichtungen gelegt wird.

2.1 Oberflächenbehandlungsverfahren

Viele Bauteile oder Halbzeuge werden am Ende der Fertigung oberflächenbehandelt. Die Ziele eines solchen Verfahrens können sehr vielschichtig sein. Neben rein dekorativen Gründen soll das Bauteil meist vor Korrosion, Oxidation, sonstigen chemischen Angriffen oder Verschleiß geschützt werden. Weiterhin ist es möglich, zusätzliche Funktionen wie z. B. gewisse optische, elektrische oder magnetische Eigenschaften im Oberflächenbereich zu erzeugen, wobei gleichzeitig die Eigenschaften des Substratmaterials wie Festigkeit oder Zähigkeit erhalten bleiben. Schutzschichten führen daher bei einem relativ geringen Werkstoff- und Energieeinsatz zu einer verlängerten Produktlebensdauer und tragen somit zur Ressourcenschonung bei. Es gibt eine Vielzahl von Oberflächenbehandlungen für Metalle, welche grob in Beschichtungs- sowie Wärmebehandlungsverfahren eingeteilt werden können.

2.1.1 Beschichtungsverfahren

Beim Beschichten wird definitionsgemäß eine fest haftende Schicht aus formlosem Stoff auf ein Werkstück aufgebracht. Die Beschichtungsverfahren lassen sich nach DIN 8580 wie folgt einteilen (siehe Abbildung 2.1) [FER03]:

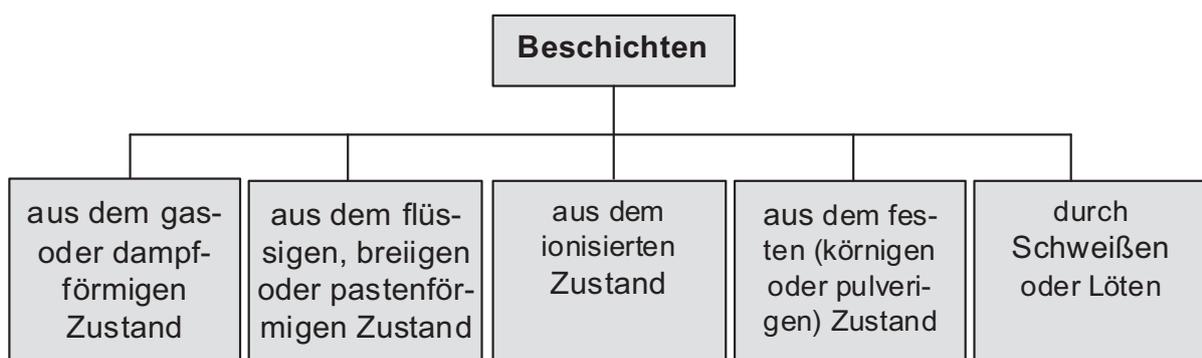


Abb. 2.1: Einteilung der Beschichtungsverfahren nach DIN 8580

Als Beschichtungstechniken stehen Verfahren wie Besprühen, Tauchen, Lackieren, Auftragsschweißen, Plattieren, thermisches Spritzen, galvanische Abscheidung oder die Dünnschichttechnologie (z. B. PVD, CVD, Ionenimplantation) zur Verfügung. Es können organische, metallische oder nichtmetallisch-anorganische Überzüge unterschieden werden [BAC05, MUE03].

Abbildung 2.2 zeigt gängige Oberflächenbeschichtungsverfahren und ihre Abgrenzung untereinander hinsichtlich der erzielbaren Schichtdicken sowie der thermischen Belastung der Substrate [ZIM05]. Die Graphik wurde um die Beschichtungsmethode der Precursortechnik erweitert (ungefüllte und gefüllte Precursorschichten) [GRE00, KRO00]. Es ist zu erkennen, dass im Gegensatz zu den materialauftragenden Beschichtungsverfahren bei den Wärmebehandlungsverfahren (siehe Kapitel 2.1.2) eine Modifizierung der Oberfläche in Richtung des Substratinneren erfolgt.

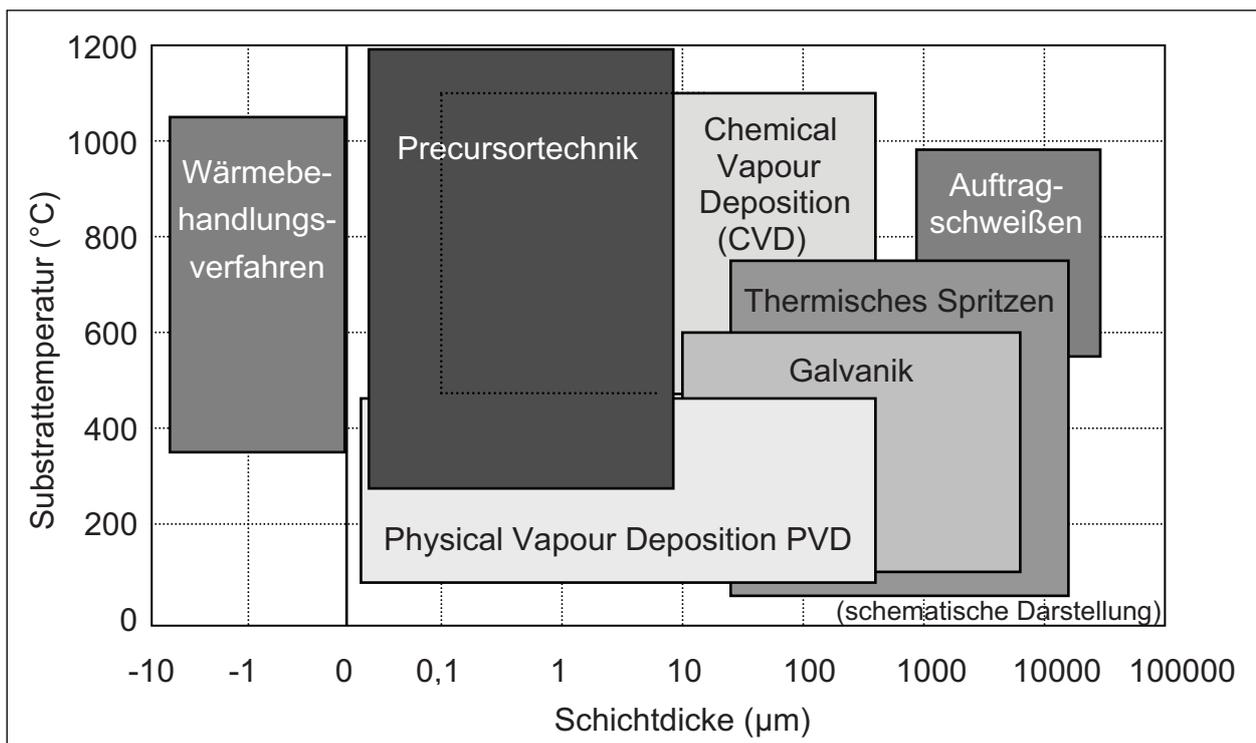


Abb. 2.2: Schichtdicken und Substrattemperaturen verschiedener Beschichtungsverfahren [ZIM05]

Da eine detaillierte Übersicht den Rahmen der Arbeit sprengen würde, werden im Folgenden einige ausgewählte Beschichtungsverfahren mit ihren Hauptcharakteristika, die zum Verschleiß-, Korrosions-, Oxidations- oder Hochtemperaturschutz vorwiegend auf Metallen eingesetzt werden, beschrieben.

In Tabelle 2.1 sind Vor- und Nachteile ausgewählter Beschichtungsverfahren zusammengefasst.

Tab. 2.1: Vor- und Nachteile ausgewählter Beschichtungsverfahren [BAC05, BRI90, MUE03]

| Vorteile | Verfahren | Nachteile |
|---|----------------------|---|
| + niedrige Temperaturen + viele Schichtsysteme + alle gängige Substrate | PVD-Abscheidung | - komplexe Geometrien schwierig - aufwändiger Vakuumprozess - geringe Auftragsraten |
| + sehr hohe Härte + gute Schichthaftung + chemische Reinheit | CVD-Abscheidung | - hohe Temperaturbelastung - komplexes Verfahren - reaktive Gase |
| + einfache Lackiertechniken verwendbar + niedrige Temperaturen + chemische Reinheit | Sol-Gel-Prozess | - dünne Schichten - Nanoporesität |
| + große Werkstoffvielfalt + hohe Auftragsraten + flexibles Verfahren | Thermisches Spritzen | - Restporesität - teils heterogenes Gefüge - Overspray |

Die wichtigsten Varianten der Dünnschichttechnologie stellen die Verfahren der Physical Vapour Deposition (PVD) und Chemical Vapour Deposition (CVD) dar. Bei der PVD-Methode erfolgt die Abscheidung physikalisch aus der Gasphase, wobei die Varianten Bedampfen, Sputtern und Ionenplattieren unterschieden werden. Beim CVD-Verfahren werden aus der Gasphase durch chemische Reaktionen wie Pyrolyse, Reduktion, Oxidation oder Hydrolyse Metall-, Mehrlagen oder Hartstoffschichten erzeugt. Die nötige Energie zur Initiierung und Aufrechterhaltung der Reaktionen an der katalytisch wirkenden Oberfläche wird durch thermische Aktivierung, Plasmen oder Photonen bereitgestellt. Daraus resultieren im Vergleich zum PVD-Prozess besser haftende Schichten, was jedoch mit einer höheren Temperaturbelastung des Substrates verbunden ist. PVD- und CVD-Schichten werden üblicherweise zum Verschleißschutz, zur Wärmedämmung, als optische Schichten in der Mikroelektronik oder zu dekorativen Zwecken eingesetzt. Typisch sind TiN-, TiC-, oder TiCN-, (Cr,Al)N-, ZrO₂- oder Al₂O₃-Schichten

auf tribologisch beanspruchten Bauteilen oder Werkzeugen für die Zerspanung, Umformung und Umformung [CHO03, LUG05, PAR02, SZA05].

EBCs (Environmental Barrier Coatings) [BAS08] und TBCs (Thermal Barrier Coatings) [CAO04] werden ebenfalls häufig über PVD- oder CVD-Prozesse abgeschieden. Solche Schutzschichten finden aufgrund ihrer hervorragenden Barrierewirkung bei aggressiven Umgebungsbedingungen bzw. bei sehr hohen Temperaturbelastungen Verwendung. Stand der Technik stellen keramische Wärmedämmschichten (TBCs) auf Basis von YSZ (Y_2O_3 stabilisiertes ZrO_2) dar, welche auf hochbeanspruchte Turbinenteile durch Elektronenstrahlverdampfung (EB-PVD) appliziert werden. Solche ca. 100 μm dicke Schichten führen zu einer Temperaturreduzierung der Nickelbasislegierungen von bis zu 150 °C [PET01].

Auch Schichten auf Basis von SiCN können über PVD- [ALL07, BER01, FER02, SUN04] oder CVD-Verfahren [JED04, PRO05] zum kombinierten Verschleiß-, Korrosions- und Oxidationsschutz auf Metallen abgeschieden werden. Die Stoffsysteme zeichnen sich teilweise durch sehr hohe Härtewerte (> 30 GPa) [JED04], eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit auf Metallen bis 1000 °C [ALL07], eine gute Haftung sowie optimierte Verschleißseigenschaften auch unter feuchten Bedingungen [FER02] aus.

Die Sol-Gel-Technik stellt eine weitere Möglichkeit zur Erzeugung dünner nichtmetallisch-anorganischer Schichten (gefüllt bis ca. 10 μm) dar. Bei einem Sol handelt es sich um eine kolloidale Dispersion fester Partikel in einer flüssigen Phase. Meist werden Alkoxide oder Halogenide des gewünschten anorganischen Materials, wie beispielsweise Tetraethylorthosilikat ($Si(OEt)_4$), Aluminiumbutylat ($Al(OBu)_3$) oder Zirkonpropylat ($Zr(OPro)_4$) als Sole verwendet. Das in Alkohol oder anderen Lösungsmitteln gelöste Sol wird durch Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen in ein Gel überführt. Die weitere Umwandlung in ein rein oxidisches Material erfolgt üblicherweise durch Trocknen und einer anschließenden Temperaturbehandlung. Ein großer Vorteil dieses Verfahrens ist die einfache Applizierbarkeit der flüssigen Systeme auf allen gängigen Substraten durch Lackierverfahren wie Tauchen, Sprühen oder Rollen [AEG04, BAC05, BRI90, JON89]. Sol-Gel Schichten werden u. a. für optische Anwendungen wie Farbschichten, Interferenzfilter oder Antireflexionsschichten auf Glas [CHE01, MEN04, OLI04], zum Kratzschutz [HAU99], zur Verbesserung der Biokompatibilität auf Implantaten [HEI05] oder als Schutzschichten angewendet. Als Barrierschichten eignen sich vor allem Systeme auf Basis von SiO_2 , ZrO_2 und Al_2O_3 sowie deren Mischoxidsysteme. Mehrere Autoren

beschreiben den Oxidations- und Korrosionsschutz von Sol-Gel Schichten auf Stählen. [DES90, DIM96, DRA98, IZU98, MIY95]. Nach Izumi [IZU98] führen beispielsweise ZrO_2 -basierte Schichten auf einem austenitischen Edelstahl zu einer Halbierung der Gewichtszunahme nach einer Oxidation bei 800 °C für 10 h. Die sehr dünnen und nanoporösen Schichten zeigen jedoch im Allgemeinen nur eine mäßige Barrierewirkung auf den Substraten. Um Beschichtungen mit ausreichender Dicke zu erzielen ist daher meist ein mehrmaliges Beschichten und thermisches Auslagern nötig.

Dickere metallische oder nichtmetallische Schichten (bis einige mm) lassen sich durch thermische Spritzverfahren erzeugen, indem draht-, stab- oder pulverförmige Materialien durch eine Flamme, einen Lichtbogen oder ein Plasma aufgeschmolzen werden. Hierbei wird mittels eines Luft- oder Gasstromes das Beschichtungsreagenz zerstäubt und auf ein Substrat geschleudert. Als Spritzwerkstoffe können sowohl Metalle oder Legierungen, als auch Keramiken wie Oxide und Carbide oder Cermets verwendet werden. Die resultierenden Schichten zeichnen sich je nach den verwendeten Spritzparametern und -verfahren durch eine lamellare Struktur mit einem mehr oder weniger porösen, mikrorissigen, heterogenen und anisotropen Gefüge aus. Wesentliche Kenngrößen für die Qualität von gespritzten Schichten stellen die Adhäsion sowie die Kohäsion der Überzüge dar. Deshalb kommt der Oberflächenvorbehandlung, welche üblicherweise aus den Arbeitsschritten Vorreinigen, Strahlen und Nachreinigen besteht, eine große Bedeutung zu [BAB05, MUE03].

Anwendungen liegen hauptsächlich im Bereich des Korrosions- und Verschleißschutzes wie zum Beispiel auf Ventilen, Zylinderlaufflächen oder Walzen. TBCs auf Turbinenbauteilen [ZIM05] und EBCs können ebenfalls durch thermische Spritzverfahren appliziert werden. Auf Silizium-basierten Keramiken werden beispielsweise Mehrschichtsysteme auf Basis von Mullit, YSZ und BSAS ($BaO-SrO-Al_2O_3-SiO_2$) als EBCs zum Hochtemperaturkorrosionsschutz durch Plasmaspritzverfahren aufgebracht [LEE00].

Als weitere Beschichtungsverfahren zum Schutz von Metallen vor Korrosion oder Oxidation sind die Galvanotechnik, das Lackieren, Emaillieren, Schmelztauchen, Auftragslöten oder Auftragsschweißen verbreitet, wobei auf diese Varianten nicht näher eingegangen wird.