

Laser in der Materialbearbeitung
Forschungsberichte des IFSW

B. Angstenberger
Fliehkraftunterstütztes
Laserbeschichten

Laser in der Materialbearbeitung

Forschungsberichte des IFSW

Herausgegeben von

Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Hügel, Universität Stuttgart

Institut für Strahlwerkzeuge (IFSW)

Das Strahlwerkzeug Laser gewinnt zunehmende Bedeutung für die industrielle Fertigung. Einhergehend mit seiner Akzeptanz und Verbreitung wachsen die Anforderungen bezüglich Effizienz und Qualität an die Geräte selbst wie auch an die Bearbeitungsprozesse. Gleichzeitig werden immer neue Anwendungsfelder erschlossen. In diesem Zusammenhang auftretende wissenschaftliche und technische Problemstellungen können nur in partnerschaftlicher Zusammenarbeit zwischen Industrie und Forschungsinstituten bewältigt werden.

Das 1986 gegründete Institut für Strahlwerkzeuge der Universität Stuttgart (IFSW) beschäftigt sich unter verschiedenen Aspekten und in vielfältiger Form mit dem Laser als einem Werkzeug. Wesentliche Schwerpunkte bilden die Weiterentwicklung von Strahlquellen, optischen Elementen zur Strahlführung und Strahlformung, Komponenten zur Prozeßdurchführung und die Optimierung der Bearbeitungsverfahren. Die Arbeiten umfassen den Bereich von physikalischen Grundlagen über anwendungsorientierte Aufgabenstellungen bis hin zu praxisnaher Auftragsforschung.

Die Buchreihe „Laser in der Materialbearbeitung – Forschungsberichte des IFSW“ soll einen in der Industrie wie in Forschungsinstituten tätigen Interessentenkreis über abgeschlossene Forschungsarbeiten, Themenschwerpunkte und Dissertationen informieren. Studenten soll die Möglichkeit der Wissensvertiefung gegeben werden.

Fliehkraftunterstütztes Laserbeschichten

Von Dr.-Ing. Birgit Angstenberger
Universität Stuttgart



Herbert Utz Verlag · Wissenschaft
München

D 93

Als Dissertation genehmigt von der Fakultät für Konstruktions- und Fertigungstechnik
der Universität Stuttgart

Hauptberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Friedrich Dausinger

Mitberichter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Rainer Gadow

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Ein Titeldatensatz für diese Publikation ist
bei Der Deutschen Bibliothek erhältlich

Zugleich: Dissertation, Stuttgart, Univ., 2000

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, der Entnahme von Abbildungen, der Wiedergabe auf photomechanischem oder ähnlichem Wege und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen bleiben – auch bei nur auszugsweiser Verwendung – vorbehalten.

Copyright © Herbert Utz Verlag GmbH 2000

ISBN 3-89675-861-6

Printed in Germany

Herbert Utz Verlag GmbH, München

Tel.: 089/277791-00 – Fax: 089/277791-01

Kurzfassung

Infolge der stets steigenden Anforderungen an Bauteiloberflächen nimmt die wirtschaftliche Bedeutung der Beschichtungstechnologie beständig zu. Die Schichtabscheidung aus der Gasphase macht die Beschichtung hochqualitativer dichter Schichten bis zu wenigen μm Dicke möglich, konnte sich aber bisher aus Gründen der **Wirtschaftlichkeit** in vielen Anwendungsgebieten nicht durchsetzen. Die thermische Spritztechnik weist eine hohe Produktivität auf, die Schichten genügen aber in manchen Fällen den Anforderungen hinsichtlich Porosität und Oberflächenqualität nicht. Es gilt, ein großtechnisch umsetzbares Verfahren zu finden, das einen hohen Prozeßwirkungsgrad aufweist und die Vorzüge beider Verfahren kombiniert.

Ein hoher - für die Schichtbildung zu verwendender - laserinduzierter **Materialabtrag** wird realisiert indem das mit Hilfe eines gepulsten Lasers aufgeschmolzene Schichtmaterial mit einer überlagerten **Fliehkraft** an einem rotierenden Target zerstäubt und auf ein Substrat geschleudert wird. Da die Beschichtung aus der Schmelz- und nicht aus der Gasphase erfolgt, ist das Verfahren **energetisch effizient** und hat eine **hohe Ausbringung**.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine **Versuchseinrichtung** konzipiert und aufgebaut. In theoretisch untermauerten **Grundlagenuntersuchungen** wurden Fragen des Einflusses von Prozeßstrategie, Laserparametern, Umgebungsbedingungen und Materialeigenschaften auf Beschichtungsgeschwindigkeit, Partikelentstehung und Schichteigenschaften behandelt um das **Potential** des Verfahrens auszuloten. Die zentralen Aussagen in diesem Zusammenhang sind:

- Mit der fliehkraftunterstützten Beschichtung werden **Schichtwachstumsgeschwindigkeiten von $50 \mu\text{m/s}$** auf einer Fläche von 4 cm^2 erzielt mit einem massenspezifischen Energieaufwand von $30 \text{ kJ pro g Schichtmasse}$. Der wichtigste Einflußfaktor auf die Beschichtungsgeschwindigkeit ist die **Laserleistung**.
- Haftfeste dichte Beschichtungen von $0,01$ bis ca. 1 mm Dicke können realisiert werden. Die **Vorbehandlung** der Substratoberfläche durch Aufrauen mittels einer Strahlbehandlung spielt in Analogie zum thermischen Spritzen für die Haftung eine wichtige Rolle.
- Als **Schichtmaterialien** kommen Metalle, Metallegierungen, Hartmetalle und cermetische Werkstoffe oder schmelzbare Keramiken in Frage, wobei Abtragrate und Beschichtungsausbeute sowie Porosität und Oberflächenrauigkeit stark werkstoffabhängig sind.
- Die Höhe der **Fliehkraft** und die **thermophysikalischen Materialeigenschaften** - insbesondere die Oberflächenspannung und Dichte des Schichtmaterials - bestimmen maßgeblich die Partikelgröße und -geschwindigkeit und damit vorrangig die Schichtqualität.
- In den meisten Fällen führt die Beschichtung in **freier Atmosphäre** zu guten Ergebnissen. Zur Erzielung reinerer Schichten kann die Bearbeitung in einem Grobvakuum erfolgen.
- Auch der **Dampfanteil** kann unter Einhaltung bestimmter Randbedingungen, d.h. bei Unterdruck und einem geringen Target-Substrat-Abstand, zur Beschichtung verwendet werden, wobei bei Schichtwachstumsgeschwindigkeiten von $0,5 \mu\text{m/s}$ dropletfreie Schichten erzielt werden.

Schließlich wird anhand von Beschichtungen anwendungsnaher Geometrien das **Erweiterungspotential** der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung ermittelt. Beispiele hierfür sind die Innenbeschichtung oder die lokale Beschichtung.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	5
Inhaltsverzeichnis.....	7
Formelzeichen.....	11
1 Einführung.....	15
2 Moderne Beschichtungstechnologie - Stand der Technik	18
2.1 Verfahren der Dünnschichttechnik.....	18
2.1.1 Physikalische oder chemische Aufdampfschichten.....	18
2.1.2 Puls Laser Deposition (PLD).....	22
2.1.3 Laser-CVD	26
2.2 Verfahren der Dickschichttechnik	28
2.2.1 Überblick über thermische Spritzverfahren	28
2.2.2 Laserbeschichten mit Zusatzwerkstoff	31
2.3 Werkstoffpaarungen.....	33
2.4 Schichtcharakterisierung	35
2.4.1 Schichtprüfung.....	35
2.4.2 Funktionsanalyse.....	38
2.5 Anwendungsziele und Anwendungsgrenzen funktioneller Dick- und Dünnschichten im Vergleich	39
3 Konzept der Laserbeschichtung mit fliehkraftunterstützter Schmelzzerstäubung und Zielsetzung der Arbeit	41
3.1 Zielsetzung der Arbeit	43
4 Theoretische Abschätzungen.....	45
4.1 Laser-Target-Wechselwirkung.....	45
4.1.1 Rotationsbewegung.....	45
4.1.2 Oberflächentemperatur.....	47
4.1.3 Teilchenablösung durch Fliehkraft - Partikelgröße	49
4.2 Partikelwechselwirkungen.....	52
4.2.1 Abkühlung der Schmelzpartikel.....	52
4.2.2 Flugbahn des Partikelstroms.....	57
4.3 Einfluß von Materialeigenschaften auf das Abtragverhalten	62
4.3.1 Abtragschwelle und Leistungseinfluß auf die Abtragrate.....	62
4.3.2 Spezifischer Energiebedarf und Prozeßwirkungsgrad.....	63

5 Beschichtungsanlage	65
5.1 Komponenten	65
5.2 Steuerung und Teilautomatisierung	69
5.3 Wahl der Laserstrahlquelle	70
6 Experimentelle Ergebnisse.....	72
6.1 Abtragmechanismus	73
6.1.1 Oberflächenmorphologie des Targets.....	73
6.1.2 Werkstoffabhängigkeit des Leistungseinflusses auf die Abtragrate bei reinen Metallen im Vergleich mit theoretischer Abschätzung.....	75
6.1.3 Abtrag- und Beschichtungsverhalten von Aluminiumlegierungen	78
6.1.4 Die Rolle der Targetgeometrie	80
6.1.5 Abtragzeit.....	80
6.2 Phänomene während der Flugphase und deren Auswirkung auf die Schichtbildung.....	82
6.2.1 Videodiagnostik: Flugrichtung und Streubreite des Partikelstroms.....	82
6.2.2 Atmosphärische Bedingungen	85
6.2.2.1 Umgebungsdruck	85
6.2.2.2 Unterschiedliche Gasatmosphäre.....	89
6.2.2.3 Konzept der reaktiven Beschichtung an Atmosphärendruck am Beispiel TiN	91
6.3 Schichtbildung und Schichteigenschaften	92
6.3.1 Partikelaufrall und Haftmechanismen	92
6.3.1.1 Haftung der Schichten	94
6.3.2 Schichtstruktur bei Metallen und Keramik	96
6.3.3 Schichtdicke, Dickenwachstum und -verteilung	98
6.3.4 Porosität und Schichtdichte	100
6.3.5 Oxidation bei Metallen	103
6.3.6 Rißbildung und -vermeidung	104
6.3.7 Rauigkeit.....	105
6.3.8 Verschleißfestigkeit.....	108
6.3.9 Einfluß einiger Bearbeitungsparameter auf das Beschichtungsverhalten	109
6.3.9.1 Fokussierung	109
6.3.9.2 Pulsparameter des Lasers.....	110
6.3.9.3 Scanfrequenz.....	114
6.3.9.4 Spindeldrehzahl	116
6.4 Effizienz der fliehkraftunterstützten Schmelzzerstäubung	118
6.4.1 Spezifischer Energieaufwand beim Abtragen und Beschichtungsausbeute	119

6.4.2 Vergleich mit theoretischen Abschätzungen	120
6.4.3 Prozeßwirkungsgrad	121
6.5 Beschichtung aus der Gasphase	122
6.6 Zusammenfassende Diskussion der wichtigsten Ergebnisse und Zusammenhänge123	
7 Verfahrenserweiterungen.....127	
7.1 Innenbeschichtung..... 127	
7.2 Hartmetall-Verschleißschutz-Beschichtung von Stahl..... 129	
7.3 Partielle Beschichtung	131
7.3.1 Beschichtung mit Maske	131
7.3.2 Beschichtung schmaler Spuren	132
7.4 Laserumschmelzen der Schichten	133
7.4.1 Verfahrensprinzip..... 133	
7.4.2 Verbesserung von Oberflächenqualität und Verminderung der Porosität	134
7.5 Abformen von Oberflächen..... 134	
7.6 Pulverherstellung..... 135	
8 Zusammenfassung und Ausblick136	
9 Anhang.....139	
9.1 Stoffwerte der verwendeten Materialien	140
10 Literaturverzeichnis142	
Danksagung155	

Abkürzungen und Formelzeichen

A		Absorptionsgrad
$\alpha_{A, z}$	deg	Auftreffwinkel der Schmelzpartikel auf dem Substrat
Al		chem. Kurzzeichen für Aluminium
Al ₂ O ₃		chem. Kurzzeichen für Aluminiumoxid
α_m	W/(m ² K)	mittlerer Wärmeübergangskoeffizient
A _P	m ²	Oberfläche eines Schmelzpartikels
α_P	deg	Ablösewinkel der Schmelzpartikel
Ar		chem. Kurzzeichen für Argon
α_U	deg	Umfangswinkel (= Winkel der Fliehkrafttangente zur Horizontalen)
Bi		Biot-Zahl
C ₀	W/m ² K ⁴	Strahlungskoeffizient des schwarzen Körpers
CO ₂		chem. Kurzzeichen für Kohlenstoffdioxid
c _p	J/(g K)	spezif. isobare Wärmekapazität
c _{pL}	J/(g K)	spezif. isobare Wärmekapazität der Luft
c _{pP}	J/(g K)	spezif. isobare Wärmekapazität eines Schmelzpartikels
CVD		C hemical V apour D eposition
cw		continuous wave = Dauerstrich
d _f	m	Fokusbereich des Laserstrahls
Δm_A	g	vom Target abgetragene Masse
Δm_B	g	auf dem Substrat abgeschiedene Masse
d _P	m	Durchmesser eines Schmelzpartikels
D _S	m	Fladendurchmesser nach Auftreffen eines Partikels auf dem Substrat
d _T	m	Targetdurchmesser
ε		Schwärzegrad, Emissionsverhältnis
E _A	J/m ³	massenspezifischer Energieaufwand für das Abtragen
E _P	J	Pulsenergie
f _P	1/s	Pulsfrequenz des Lasers
f _S	1/s	Scanfrequenz des Galvanometerscanners
g	m/s ²	Erdbeschleunigung = 9,81 m/s ²
Γ_A	m ³ /s	Abtragsrate
Γ_B	m ³ /s	Beschichtungsrate
He		chem. Kurzzeichen für Helium
η_L	Pa s	dynamische Viskosität der Luft

η_P	Pa s	dynamische Viskosität eines Schmelzpartikels
η_{Pr}	%	Prozeßwirkungsgrad
h_S	J/(g K)	spez. Schmelzenthalpie
H_S	J/m ³	Wärmebedarf für das Aufschmelzen
η_{th}	%	thermischer Wirkungsgrad
h_V	J/(g K)	spez. Verdampfungsenthalpie
I_m	W/m ²	mittlere Intensität
I_P	W/m ²	Pulsintensität
I_S	W/m ²	Intensität, um an der Targetoberfläche Schmelztemperatur zu erzielen
κ	m ² /s	Temperaturleitfähigkeit
λ	W/(mK)	Wärmeleitfähigkeit
λ_L	m	Wellenlänge des Lasers
λ_L	W/(mK)	Wärmeleitfähigkeit der Luft
λ_P	W/(m K)	Wärmeleitfähigkeit eines Schmelzpartikels
$m_{A, Puls}$		pro Puls abgetragene Masse
Mo		chem. Kurzzeichen für Molybdän
m_P	g	Masse eines Schmelzpartikels
n	1/s	Drehzahl der Hochfrequenzspindel
N ₂		chem. Kurzzeichen für Stickstoff
Nd:YAG		N eodym-dotiertes Y trium- A luminium- G ranat
Ni		chem. Kurzzeichen für Nickel
ν_L	m ² /s	kinematische Viskosität der Luft
ν_P	m ² /s	kinematische Viskosität eines Schmelzpartikels
Nu_m		mittlere Nußelt-Zahl
$Nu_{m, lam}$		laminare Nußelt-Zahl
$Nu_{m, turb}$		turbulente Nußelt-Zahl
p	bar	Druck
PACVD		P lasma A ctivated C hemical V apour D eposition
p_L	bar	Druck der Luft
PLD		P ulse L aser D eposition
P_m	W	mittl. Laserleistung
P_P	W	Pulsleistung
Pr		Prandtl-Zahl
$P_{Schwell}$	W	Schwelleistung od. Abtragschwelle (= Mindestleist. für das Abtragen)
PVD		P hysical V apour D eposition
\dot{Q}	W	Wärmestrom
\dot{q}_w	W/m ²	Wärmestromdichte bei Wärmeübergang durch Konvektion
\dot{q}_{Str}	W/m ²	Wärmestromdichte bei Wärmeübergang durch Strahlung
Q-switch		Q uality-switch = Güteschaltung

ρ	g/m^3	Dichte
R_a	m	Mittenrauhwert
Re		Reynoldszahl
REM		R asterelektronen m ikroskop
r_f	m	Fokusradius des Laserstrahls
ρ_L	g/m^3	Dichte der Luft
ρ_P	g/m^3	Dichte eines Schmelzpartikels
R_z	m	Rauhtiefe
σ	g/s^2	Oberflächenspannung
s	m	Abstand zwischen Substrat (Mitte) und Target (Aufreffpunkt Laser)
t	s	Zeit
T	K	Temperatur
t_A	s	Abtragzeit
t_E	s	Strahleinwirkzeit / Verweilzeit
TEA		T ransversally E xcited at A tmospheric Pressure
Ti		chem. Kurzzeichen für Titan
T_L	K	Temperatur der Luft
T_P	K	Schmelzpartikeltemperatur
τ_P	s	Pulsdauer des Lasers
T_S	K	Schmelztemperatur
t_S	s	Abkühlzeit eines Schmelzpartikels auf Schmelztemperatur
$t_{S,T}$		Zeitdauer, um an der Targetoberfläche Schmelztemperatur zu erreichen
T_V	K	Verdampfungstemperatur
U	J	innere Energie
v_{Sub}	m/s	Vorschubgeschwindigkeit des Substrats
v_A	m/s	Auftreffgeschwindigkeit eines Schmelzpartikels auf dem Substrat
V_L	m	Versatz zwischen Laserstrahl- und Spindelachse
v_P	m/s	Schmelzpartikelgeschwindigkeit
V_P	m^3	Volumen eines Schmelzpartikels
v_S	m/s	Schmelzströmungsgeschwindigkeit
v_u	m/s	Umfangsgeschwindigkeit des Targets
W		chem. Kurzzeichen für Wolfram
Z_P		Pulszahl

1 Einführung

Als thermisches Werkzeug erlaubt der Laser in der Materialbearbeitung eine nahezu **kräftefreie** Bearbeitung mit hoher Leistung auf eng begrenzten Flächen. Je nach Intensität auf dem zu bearbeitenden Werkstück lassen sich die unterschiedlichsten Bearbeitungsverfahren realisieren. Durch seine hohe **Flexibilität** ist der Laser in den letzten Jahren nahezu in alle Bearbeitungsverfahren vorgedrungen. Die Weiterentwicklung verschiedener Lasertypen und die stetige Steigerung der auskoppelbaren Leistung läßt den Laser immer mehr in Konkurrenz zu konventionellen Bearbeitungsverfahren treten. Mit der Erfassung der Möglichkeiten und Grenzen der Laseranwendung findet die Verbreitung bereits erfolgreich angewandter Laserverfahrenstechniken und die Erschließung neuer Anwendungsgebiete statt.

Die zahlreichen Vorteile eines Lasers ebnen dem Konstrukteur neue Dimensionen in seiner gestalterischen Freiheit. Er steht vor der Herausforderung, Maschinenelemente zu kreieren, die höchster mechanischer Beanspruchung ausgesetzt sind. Es gilt, durch die Steigerung ihrer **Leistungsfähigkeit** und **Standzeit** konkurrenzfähig zu sein. Ein Beispiel aus der Automobilindustrie ist die Entwicklung immer leistungstärkerer Motoren. Vielfach können die geforderten Eigenschaften bestimmter Bauteile mit dem Grundwerkstoff allein nicht erreicht werden. Daher werden die Oberflächen mit Schichten versehen, welche die zusätzlich gewünschten Eigenschaften aufweisen. Bei der Auswahl des Beschichtungsverfahrens spielen dabei auch Fragen der Umweltbelastung bzw. die **Ökobilanz** eine wichtige Rolle. Der Tatsache, daß die eingesetzten Werkstoffe oft bis an die Grenzen ihrer Eigenschaften belastet werden liegt nicht zuletzt auch die fortschreitende **Miniaturisierung** und der Zwang zur **Gewichts- und Kostenreduzierung** bei technischen Produkten zugrunde. Eine Kosteneinsparung ist auch möglich, wenn ein teurer Grundwerkstoff durch einen billigeren in Kombination mit einer Beschichtung ersetzt werden kann, welche die Funktionsfähigkeit des Bauteils sicherstellt.

Durch die Beschichtung eines Bauteils entstehen vordergründig höhere **Kosten**, was zu einem bisher noch verhaltenen industriellen Einsatz der Beschichtungstechnologien führt. Die wirtschaftliche Bedeutung der Dick- und Dünnschichttechnologie nimmt jedoch beständig zu, da die gesteigerte **Leistungsfähigkeit** und **Lebensdauer** der Bauteile oder Werkzeuge die Herstellungskosten relativiert.

Anwendungsgebiete sind vor allem technische Beschichtungen im Bereich Maschinenbau und Verfahrenstechnik. Beispiele sind Schutzschichten gegen Verschleiß, Korrosion, Erosion, Oxidation und Verzunderung, harte Schichten zur Reibungsverminderung oder haftvermittelnde Schichten. In der Energietechnik werden Beschichtungen als Solarzellen oder als metallbeschichtete Folien zur thermischen Isolation eingesetzt. Funktionelle Schichten finden außerdem in der Optik als reflexionsmindernde, -erhöhende oder absorbierende Schichten Anwendung. In der Mikroelektronik oder Mikrosystemtechnik werden sie z.B. als Metallisierungs- und Passi-

vierungsschichten für hochintegrierte Schaltkreise und Halbleiterbauelemente eingesetzt. Auch in der biomedizinischen Technik finden sich eine Vielzahl von Einsatzmöglichkeiten, wie z.B. in der Prothetik als bioverträgliche Verschleißschuttschichten.

Um die steigenden Anforderungen erfüllen zu können, müssen bestehende Beschichtungsverfahren verbessert und neue Technologien entwickelt werden. Die Technik herkömmlicher Beschichtungsverfahren, wie im Dünnschichtbereich z.B. dem Aufdampfen oder Kathodenzerstäuben und im Dickschichtbereich der thermischen Spritzverfahren, etwa dem Plasmaspritzen befindet sich schon auf hohem industriellen Niveau. Der lasergestützten Beschichtung, z.B. der Puls Laser Deposition (PLD), steht jedoch noch deren großer **Produktivitätsrückstand** im Wege, obwohl der Laser durchaus auch hier einige technologisch bedingten Vorteile aufweist. Unter anderem sind in diesem Zusammenhang die beinahe **uneingeschränkte Beschichtungs- und Grundmaterialpalette** und die **niedrige Abscheidetemperatur** zu nennen. Es soll nun ein Verfahren entwickelt werden, das die qualitativen Vorteile lasergestützter Prozesse nutzt und gleichzeitig Beschichtungsgeschwindigkeiten im Bereich derer thermischer Spritzschichten aufweist.

Eine hoher **energetischer Wirkungsgrad** und eine hohe **Beschichtungsgeschwindigkeit** soll in dieser Arbeit durch einen hohen laserinduzierten Materialabtrag realisiert werden. Anstatt energieaufwendiger Verdampfung und Kondensation erfolgt **laserinduzierte Schmelzzerstäubung mit Fliehkraftunterstützung** am schnell rotierenden Target. Hierfür wird ein gepulster Hochleistungsfestkörperlaser mit hoher mittlerer Leistung eingesetzt.

Um das **Potential** des fliehkraftunterstützten Beschichtens auszuloten, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine **Versuchseinrichtung** konzipiert und aufgebaut und in **Grundlagenuntersuchungen** Fragen des Einflusses der Prozeßstrategie, der Laserparameter, Umgebungsbedingungen und Target- und Substrateigenschaften auf Abtrag- und Beschichtungsrate, Partikelentstehung und Schichteigenschaften behandelt.

Um einen Überblick über den wissenschaftlichen und technischen Stand der Beschichtungstechnologie zu bekommen, an den angeknüpft wird, umreißt Kapitel 2 zunächst die Hauptthematik gegenwärtiger Entwicklungen der Verfahren zum Aufbringen dünner und dicker Schichten. Der Schwerpunkt liegt hierbei bei **lasergestützten Verfahren** (Kapitel 2.1.2, 2.1.3 und 2.2.2) und **thermischen Spritzverfahren** (Kapitel 2.2.1). Letztere sind im Hinblick auf Prozeßführung und Schichteigenschaften dem fliehkraftunterstützten Laserbeschichten verwandt. Typische **Werkstoffpaarungen** und deren Anwendung werden in Kapitel 2.3 aufgeführt. Einige Möglichkeiten zur **Schichtanalytik** werden in Kapitel 2.4 erläutert. Kapitel 2.5 macht schließlich Zusammenhänge und Wechselwirkungen bewußt und grenzt die Verfahren und Anwendungsmöglichkeiten gegeneinander ab.

Die **Idee der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung** und deren wichtigste Mechanismen

und Eigenschaften, werden in Kapitel 3 beschrieben. Am Ende dieses Kapitel wird die wesentliche Zielsetzung dieser Arbeit dargelegt.

Nun schließt sich ein Kapitel an, in dem **theoretische Überlegungen** zu Laser-Target-, Partikel-Umgebungs- und Partikel-Substrat-Wechselwirkungen erarbeitet werden, welche die Optimierung des Verfahrens erleichtern sollen indem sie einige Voraussetzungen für die experimentelle Untersuchung schaffen. Es werden Verweilzeiten des Lasers und erzielbare Oberflächentemperaturen abhängig von der Laserleistungsdichte abgeschätzt, die Partikelablösung durch eine Energiebilanz erfaßt und daraus die Partikelgröße in Abhängigkeit von der Umfangsgeschwindigkeit des Targets und von Materialeigenschaften errechnet. Um Aussagen über die optimale Substratposition zu bekommen, werden Partikel während des Fluges betrachtet, deren Flugbahnen bestimmt und deren Abkühlgeschwindigkeiten in einer bestimmten Gasatmosphäre oder im Vakuum ermittelt. Ferner dienen Überlegungen zum Einfluß der Laserleistung auf die Abtragschwelle und die Abtragate sowie die Energieeffizienz des Verfahrens als Grundlage für einen späteren Vergleich mit experimentellen Untersuchungen.

Die für die Experimente verwendete **Systemtechnik** mit ihren Einzelkomponenten und der **Steuerungstechnik** wird in Kapitel 5 vorgestellt, dessen Abschluß eine genauere Betrachtung zur **Wahl des Lasertyps** bildet.

Im Kapitel 6 werden die wesentlichen **Versuchsergebnisse** dokumentiert, ausgewertet und interpretiert, wobei eine Einteilung nach den physikalischen Mechanismen erfolgt. Im ersten Bereich wird der **Abtragmechanismus** am Target betrachtet. Anschließend werden Phänomene während der **Flugphase** erörtert und deren **Auswirkungen auf die Schichtbildung** untersucht. Nachfolgend werden typische **Schichteigenschaften** wie Schichtstruktur, Oberflächenmorphologie, Haftung, Rauheit, Porosität, Rißbildung und Verschleißigenschaften betrachtet und Einflüsse spezieller **Laser-, Material-, Umgebungs- und Bearbeitungsparameter** auf Abtrag- und Beschichtungsraten sowie Schichtstruktur erörtert. Auf die **Beschichtungseffektivität** und den **Prozeßwirkungsgrad** wird in Kapitel 6.4 eingegangen. Das letzte Unterkapitel der Grundlagenuntersuchungen (Kapitel 6.5) beschäftigt sich mit einer Verfahrensvariante der fliehkraftunterstützten Beschichtung, der **Abscheidung aus der Gasphase**.

Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse und Zusammenhänge werden am Ende des Kapitels 6 zusammengefaßt und diskutiert.

In Kapitel 7 wird anhand von Beschichtungen anwendungsnaher Geometrien das **Erweiterungspotential** der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung evaluiert: Beispiele hierfür sind die Innenbeschichtung oder die lokale Beschichtung.

In einer **Zusammenfassung** (Kapitel 8) werden schließlich die wichtigsten Charakteristika des Verfahrens noch einmal resümiert und gewertet.

2 Moderne Beschichtungstechnologie - Stand der Technik

Die Kenntnis der wichtigsten derzeit angewandten Beschichtungsverfahren und deren elementarer Charakteristika ist von Bedeutung um neue Entwicklungen bewerten und klassifizieren zu können. Dieses Kapitel beschreibt die Prozesse, gegenwärtige Weiterentwicklungen und Abwandlungen der Verfahren in einem für das Erkennen von Zusammenhängen erforderlichen Ausmaß. Dabei wird auf Unterschiede in der jeweiligen Anwendungsmöglichkeit Wert gelegt. Das besondere Gewicht liegt auf den lasergestützten Techniken mit ihren Vor- und Nachteilen und dem thermischen Spritzen. Letzteres stellt aufgrund der Abscheidung aus der flüssigen Phase strukturell andere Schichten her als Aufdampftechniken.

Das Kapitel gibt außerdem eine Übersicht über mögliche Methoden zur Schichtcharakterisierung und Funktionsanalyse, wobei besonders die angewandten Vorgehensweisen im Vordergrund stehen.

2.1 Verfahren der Dünnschichttechnik

Aufdampfschichten sind für das Aufbringen funktioneller Schichten aufgrund der Erzielung hervorragender Schichteigenschaften, wie sie z.B. im Verschleißschutz gefordert sind, sehr bedeutungsvoll. Elektrolytisch aufgebraute Schichten, Diffusionsschichten oder Schmelztauchschichten werden hier nicht behandelt.

Die Beschichtung aus der Gasphase läßt sich in zwei Gruppen einteilen: Die chemische Gasphasenabscheidung (**C**hemical **V**apour **D**eposition) und die physikalische Gasphasenabscheidung (**P**hysical **V**apour **D**eposition). Bei den **CVD**-Verfahren existieren viele Varianten, so z.B. die thermische CVD oder die Plasma-CVD mit Gleichstrom-, Hochfrequenz- oder Mikrowellenanregung und die Laser-CVD. Zu den **physikalischen** Verfahren zählen unter anderem das Vakuumaufdampfen, das Sputtern (Kathodenzerstäuben) und die Puls Laser Deposition (PLD). Eine Übersicht über die Grundprinzipien konventioneller (nicht lasergestützter) Verfahren wird in Kapitel 2.1.1 gegeben. Lasergestützte Verfahren werden in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 behandelt.

2.1.1 Physikalische oder chemische Aufdampfschichten

Die Prinzipien der wichtigsten konventionellen Verfahren der PVD und CVD werden in Tabelle 1 kurz vorgestellt.

PVD	
Vakuum-aufdampfen	Das Beschichtungsmaterial wird im Vakuum (10^{-7} - 10^{-5} bar) so hoch erhitzt, bis sich ein ausreichend hoher Dampfdruck bildet. Der Dampf schlägt sich auf einem kälteren Substrat nieder. Die Verdampfung erfolgt entweder mit einer Widerstands- oder induktiven Heizung oder mit einem Elektronenstrahl. Varianten des Verfahrens sind z.B. die Mehrquellenverdampfung zur Beschichtung größerer Flächen oder die reaktive Bedampfung, wenn zusätzlich ein Gas zugeführt wird [1].
Ionenplattieren	Das Schichtmaterial wird im Vakuum thermisch verdampft und in einem elektrischen Feld ionisiert und beschleunigt (z.B. Hochfrequenzentladung oder Mikrowellenplasma) [2].
Magnetron-sputtern	Das Schichtmaterial wird durch Stoßwechselwirkung atomisiert. Durch den Beschuß der Targetoberfläche mit Argonionen werden Atome und Moleküle herausgelöst. Der Druck liegt im Bereich 10^{-5} bar. Hinter dem Target ist ein Permanentmagnet angebracht, der in einer Glimmentladung gebildete Elektronen auf eine Kreisbahn zwingt und deren effektiven Weg verlängert, so daß der Ionisationsgrad und damit die Sputterausbeute steigen [3].
Vakuum-bogen-beschichten	Zwischen dem als Kathode gepolten Target und dem als Anode gepolten Substrat wird mit einem Hochspannungspuls ein Lichtbogen gezündet, der das Schichtmaterial verdampft [4].
CVD	
Isotherme CVD	Anorganische flüchtige Verbindungen werden bei 0,01 bis 50 mbar an der erhitzten Substratoberfläche abgeschieden. Die thermische Spaltung und chemische Reaktion an der Werkstückoberfläche erfolgt z.B. durch induktive Erwärmung mit Hoch- oder Mittelfrequenz. Die Abscheideraten liegen bei 1 bis $10 \mu\text{m/h}$ [5].
Plasmaaktivierte (PA) CVD	Das Gas wird in einem Mikrowellen- oder HF-Plasma dissoziiert und zu Radikalen gespalten. Durch die Plasmaaktivierung kann bei niedrigeren Substrattemperaturen abgeschieden werden (ca. 600°C) und die Wachstumsrate ist höher ($> 10 \mu\text{m/h}$). Es ist die Beschichtung von Flächen bis 6 Zoll möglich [6].
Metallorganische (MO) CVD	Es werden metallorganische Verbindungen (Gase oder Flüssigkeiten) verwendet. Das Verfahren wird zum epitaktischen ¹ Wachstum von Halbleiterschichten sowie Schichten komplexer Zusammensetzung verwendet [3].

Tabelle 1: Die wichtigsten Verfahren der PVD und CVD

¹ Epitaxie: regelmäßiges orientiertes Wachstum einer kristallinen Substanz auf einer anderen.

Die Beschichtung aus der Gasphase mit PVD- oder CVD-Techniken erfolgt durch die Anlagerung einzelner Atome oder Moleküle an das Substrat. Schichten, die durch physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung hergestellt werden, liegen daher im Dickenbereich **unter 10 µm**. Beide Methoden arbeiten im **Vakuum** oder mindestens Grobvakuum um reine und dichte Schichten zu erzeugen. Der Unterschied zwischen den beiden Techniken besteht in der Art des Targetmaterials. Bei der **PVD** ist der **Ausgangswerkstoff fest** und die PVD-Verfahren unterscheiden sich in der Art der Überführung des Schichtmaterials in die Gasphase (siehe Tabelle 1). Die Bereitstellung des Beschichtungsmaterials erfolgt hierbei auf physikalische Weise durch das Herauslösen von Teilchen aus der festen Targetoberfläche. Typischerweise sind PVD-Schichten amorph.

CVD-Schichten sind dagegen meist kristallin. Sie werden aus **leichtflüchtigem** bzw. **gasförmigem** Ausgangsmaterial hergestellt. Die gasförmigen Reaktionspartner (z.B. metallorganische Verbindungen) werden durch Wärmeeinbringung oder Elektronen angeregt und verbinden sich in einer chemischen Reaktion, die nach Möglichkeit kontrolliert an der Substratoberfläche abläuft, zum Schichtmaterial. Auf diese Weise werden metallische oder keramische Schichten auf der Oberfläche erhitzter Werkstücke abgeschieden. Beim Kaltwandverfahren koppelt die induktive Heizung dabei direkt am sich innerhalb des Quarzbehälters befindenden Substrat ein. Bei einem Heißwandreaktor koppelt der Induktor dagegen außen am Graphitrohr an und der Wärmeübergang zum Substrat erfolgt durch Strahlung. Letzteres Konzept hat den Nachteil, daß die Reaktorwand mitbeschichtet wird und daher häufig aufwendig gereinigt werden muß.

Die Streukraft ist bei der isothermen CVD, die reaktionskontrolliert (nicht diffusionskontrolliert) [7] mit einem Wärmeübergang durch Stöße und durch kinetische Energie abläuft, äußerst groß. Selbst Bohrungen oder Hinterschneidungen können mit Schichten versehen werden.

Ein Beispiel ist die Abscheidung von Titanitrid aus den Gasen Titanetrachlorid, Wasserstoff und Stickstoff. Bei CVD-Verfahren entstehen oftmals gesundheits- oder umweltschädliche Reaktionsprodukte. Im Beispiel Titanitrid entsteht als Neben-Reaktionsprodukt HCl.

Der Mechanismus der **Schichtbildung** ist von der **Energie der Teilchen** abhängig und in Bild 1 schematisch dargestellt [8, 9]. Atome oder Ionen, die auf die Oberfläche treffen, können sofort wieder in die Gasphase zurückkehren oder auf der Oberfläche kondensieren, sich dort anlagern und bewegen. Mit der Zeit bilden sich Cluster, die Anfangskeime für das Schichtwachstum bilden. Diese Keime wachsen durch weitere Anlagerung von Teilchen radial zusammen und führen schließlich zur Bildung der Schicht. Die **Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit** kann dabei von der Kristallinität des Substrats begünstigt werden.

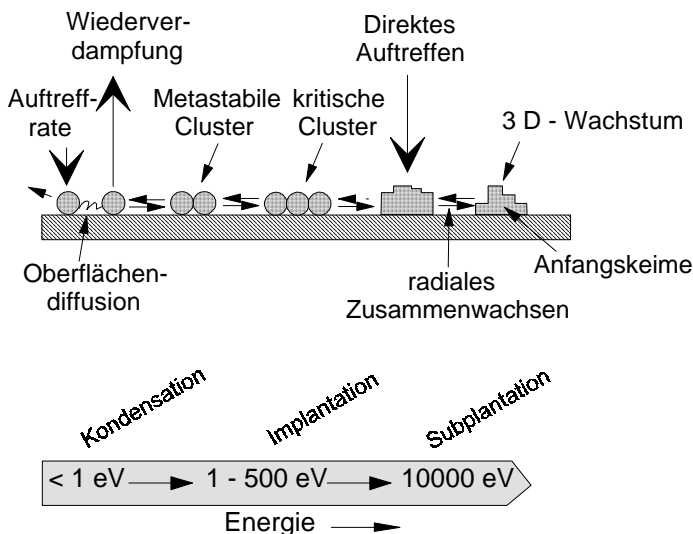


Bild 1: Schichtbildung bei physikalischer oder chemischer Gasphasenabscheidung

Während bei **geringen Energien** nur **Oberflächendiffusion** stattfinden kann, ist bei **höherer Energie** auch **Volumendiffusion** möglich. Im ersten Fall bildet sich eine poröse Struktur mit einzelnen stengeligen Kristalliten aus, die durch Lücken getrennt sind. Nur wenn dann die Einfallrichtung der Teilchen variabel ist, wächst die Schicht gleichmäßig. Abschattungseffekte, die auch durch Oberflächenunebenheiten im Substrat hervorgerufen werden können, werden ausgeglichen. Auch bei gleicher Auftreffrichtung der Teilchen ist jedoch gleichmäßiges Wachstum dichter Schichten möglich, wenn eine erhöhte **Substrattemperatur** vorliegt, welche die Oberflächendiffusion vereinfacht [8]. Aufgrund der geringeren Teilchenenergie sind bei CVD-Schichten Temperaturen um 1.000 °C üblich, während die meisten PVD-Techniken eine höhere Aktivierung aufweisen und unter 500 °C arbeiten können. Dies vergrößert die Substratmaterialpalette (vgl. Kapitel 2.2).

Für die erforderliche Teilchenenergie spielt auch der Umgebungsdruck eine Rolle. Nur bei Unterdruck oder im Vakuum ist die mittlere freie Weglänge groß genug, daß Atome ohne wesentlichen Energieverlust infolge von Stößen die Substratoberfläche erreichen [10].

Bei Energien von mehreren eV bis zu 500 eV können Teilchen in die ersten Atomlagen der Oberfläche eindringen (**Implantation**). Bei noch höheren Energien werden Teilchen auch in tiefere Schichten des Grundwerkstoffs bzw. der bereits gebildeten Schicht **subplantiert**. Die Schichthftung ist dann sehr gut und die Schichten sind sehr dicht.

Für die meisten Schichtmaterialien gibt es einen **optimalen Energiebereich** für die Abscheidung. Amorphe diamantähnliche Kohlenstoffschichten können beispielsweise erst bei einem energiereichen Ionenbombardement im Bereich 100 eV abgeschieden werden [11]. Nur dann können Ionen in die Oberfläche eindringen und durch die resultierende interne Dichteerhöhung lokal hohe Druckspannungen und Temperaturen erzeugen, durch welche der thermodynamische Zustand von Diamant erzielt wird [12, 13]. Nach oben hin ist der optimale Energiebereich beschränkt durch eine thermisch aktivierte Rückdiffusion von implantierten Teilchen zur Oberfläche. Dadurch wird die Dichte und die Verspannung wieder vermindert (**Dichterelaxation**).

Bei Ionenbeschuß mit zu hoher Energie findet außerdem gleichzeitig zum Beschichtungsprozeß ein **physikalischer Ätzeffekt** vergleichbar atomarem Sandstrahlen statt. Dieser greift allerdings hauptsächlich schwache Bindungen an, resultierend in einer Anreicherung der entstehenden Schicht mit festen Bindungen, was letztlich zu harten und dichten Schichten führt [14, 15]. Dementsprechend ist dieser Effekt bei der Abscheidung von Verschleißschuttschichten erwünscht, senkt jedoch auch die Schichtwachstumsgeschwindigkeit.

Die **Substratvorbehandlung** hat einen großen Einfluß auf die Schichtbildung und die Depositionsrates. Für die CVD-Diamantabscheidung wird das Substrat z.B. mit einer Diamantpaste poliert oder in einer Diamantlösung ultraschallbehandelt. Damit wird die Anzahl der Wachstumskeime erhöht indem einzelne Kristallite in Ritzen oder Oberflächenunebenheiten zurückbleiben [16]. Es kann auch eine naßchemische Vorbehandlung notwendig sein, wenn katalytische Reaktionen auf der Oberfläche die Haftung vermindern, wie z.B. bei der Abscheidung von Diamant auf WC/Co [17]. Oft werden die Proben auch vor der eigentlichen Beschichtung gesputtert bzw. plasmaunterstützt vorgereinigt [18].

2.1.2 Puls Laser Deposition (PLD)

Bei der Beschichtung mittels PLD² wird ein aus dem Beschichtungsmaterial bestehendes festes Target mit kurzen Laserpulsen sehr hoher Leistungsdichte bestrahlt und das Targetmaterial in einen **hochangeregten** Dampf- bzw. Plasmazustand überführt, welcher auf dem zu beschichtenden Substrat zu einer dichten, fest haftenden Schicht kondensiert. Das Beschichtungsprinzip ist zusammen mit den wichtigsten Charakteristika des PLD-Prozesses in Bild 2 schematisch dargestellt. Um das Targetmaterial mit dem Laserstrahl lokal zu verdampfen, erfolgt eine kurzzeitige Energiekonzentration in einem kleinen Targetvolumen. Für die PLD werden daher kurzgepulste Laser mit Pulsdauern im Bereich von 10 bis 100 ns mit Pulsenergien bis 1 J eingesetzt. Die entsprechenden Pulsleistungen liegen im Bereich 10 bis 100 MW. Bei den damit

² Wird in manchen Literaturstellen auch mit LPVD bezeichnet: Laser Physical Vapour Deposition.

erreichbaren hohen Bestrahlungsintensitäten kann die Verdampfungsgeschwindigkeit die Größenordnung der Schallgeschwindigkeit erreichen, so daß es zu einer detonationsartigen Ablation des Targetmaterials mit sehr hohen Abtragraten im Puls um $1 \text{ cm}^3/\text{s}$ kommen kann. Häufig kommen Excimer-Laser oder kurzgepulste Nd:YAG-Laser zum Einsatz, aber auch gepulste CO_2 -Laser können verwendet werden. Der Vorteil des Excimer-Lasers liegt in dessen hoher Photonenenergie aufgrund der Wellenlänge im UV-Bereich.

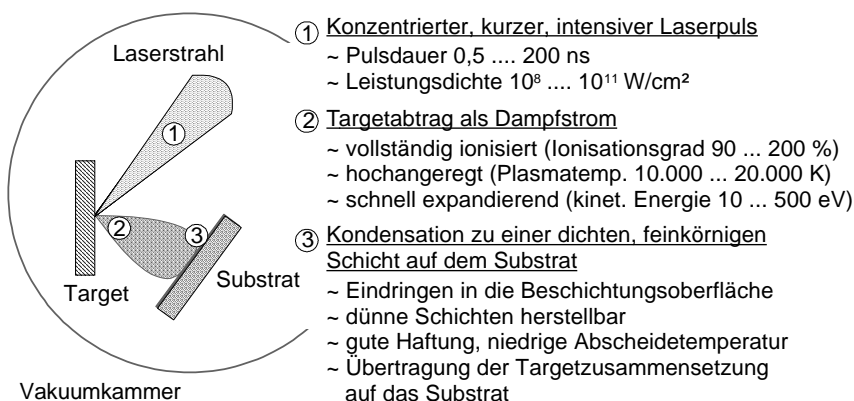


Bild 2: Prinzipskizze der Puls-Laser-Abscheidung und deren wichtigste Charakteristika

Die verwendeten Laser haben nur eine maximale Wiederholrate um 100 Hz. Frequenzen im Multi-kHz-Bereich, wie sie mit gütegeschalteten Nd:YAG-Lasern erzielt werden, resultieren in zu geringen Pulsenergien. Die mittlere Leistung der derzeit verwendeten Laser liegt im Bereich von 100 W. Im Vergleich zu den bei anderen PVD-Verfahren wie dem

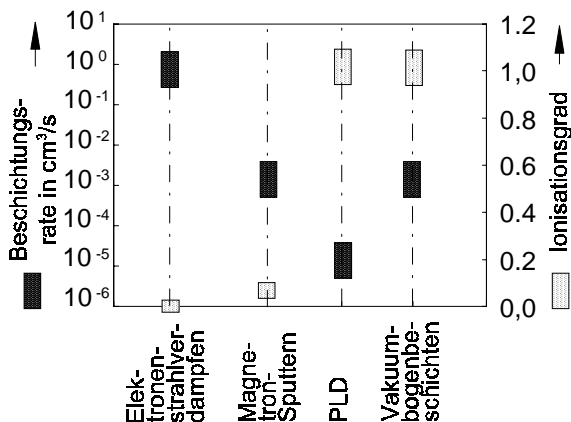


Bild 3: Vergleich der PLD mit anderen PVD-Verfahren

Sputtern oder Vakuumbogenbeschichten üblichen Leistungen bis 10 kW ist dies sehr wenig. Daher liegen die **mittleren Abtragraten bei der PLD nur bei 10^{-6} bis $10^{-5} \text{ cm}^3/\text{s}$** , also um einen Faktor 1.000 niedriger als bei konkurrierenden PVD-Verfahren [19]. Die Beschichtungs-

zeiten für eine 1 μm dicke Schicht auf einer Fläche von 10 cm^2 betragen damit mehrere 10 Minuten. Die Beschichtungsrate ist zusammen mit dem Ionisationsgrad in Bild 3 mit einigen konventionellen PVD-Verfahren verglichen. Die für die Schichtausbildung und -qualität maßgebliche Energie und der Ionisationsgrad der Teilchen ist bei der PLD am höchsten, die Beschichtungsrate jedoch am niedrigsten.

Eine von Lenk [20] erstellte Energie- und Teilchenbilanz des PLD-Prozesses am Beispiel Aluminium zeigt, daß der für die Beschichtung verwendete hochenergetische Plasmastrahl nur etwa 1 % der ablatierten Masse trägt, aber über 30 % der Laserpulsenergie. Die restliche Energie wird am Target reflektiert (23 %), heizt das Target durch Wärmeleitung (38 %) oder wird abgestrahlt (4 %). 99 % der ablatierten Masse sind **Schmelztröpfchen**. Die Schockwelle im abströmenden Material infolge des Dampfdrucks führt zum Abtrag flüssigen Materials. Der Dampfdruck übt einen Rückstoß auf die Schmelze aus, welche dann zum Rand der Wechselwirkungszone gedrückt wird.

Aufgrund ihrer geringen Wirtschaftlichkeit ist die PLD bisher nur für Spezialanwendungen geeignet, welche eine hohe Schichtqualität erfordern und die laserspezifischen Vorteile des Verfahrens ausnutzen. Der PLD-Prozeß zeichnet sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Breite Auswahl an Beschichtungsmaterialien (leitend oder nichtleitend, hochschmelzend, komplizierte Verbindungen),
- Abscheidung von Verbindungen oder mehrlagigen Schichtsystemen mit Übertragung der Targetzusammensetzung auf das Substrat (Stöchiometriebeibehaltung).
- Aufgrund des hochaktivierten Plasmas und der hohen kinetischen Energie [21, 22]: Abscheidung qualitativ hochwertiger, dünner, dichter, feinkörniger Schichten hoher Reinheit.
- Angepaßte Schichteigenschaften, z.B. läßt sich bei diamantähnlichen Schichten die Wärmeleitfähigkeit einstellen oder die Härte ändern,
- Variabilität durch unterschiedliche Gasatmosphären (Art, Druck) - reaktive PLD,
- Niedrige Abscheidetemperatur möglich infolge hoher Ionenenergie (Ionisationsgrad > 100 %, d.h. es sind auch mehrfach geladenen Teilchen vorhanden). Das gesamte Substrat muß im allgemeinen nicht geheizt werden.

Aufgrund der **stöchiometrischen Schichtübertragung** ist die PLD beispielsweise für Röntgenspiegel [23] oder Hochtemperatursupraleiter [24, 25] besonders interessant.

Ein wichtiges Einsatzgebiet für die PLD ist generell die Abscheidung keramischer Schichten, da diese mit konventionellen Verfahren schwierig herzustellen sind und aufgrund ihrer Härte, Verschleißfestigkeit und Temperaturbeständigkeit oder ihrer Isolator-Eigenschaften ein vielseitiges Anwendungspotential haben [21, 26, 27]. Diese Beschichtungen sind jedoch in der industriellen Anwendung noch nicht weit verbreitet.

Das **hochaktivierte Plasma** macht auch die Herstellung diamantähnlicher Schichten mit ihren vorteilhaften Eigenschaften möglich [28]. Diese amorphe Kohlenstoffschichten gewinnen zunehmend als Funktions- und Verschleißschutzschichten an Bedeutung [29]. Neben einer Härte von mindestens 3.000 HV und einer guten Haftung sind es vor allem die niedrige Reibung, die fast vollständige Unterdrückung adhäsiver Vorgänge, die höhere Elastizität und die niedrige Abscheidetemperatur ($< 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) und dadurch umfangreiche Grundmaterialwahl, die diese Schichten für den Anwender interessant machen.

Eine für Diagnostik ausgestattete PLD-Bearbeitungsanlage ist in Bild 4 skizziert [30]. Industrielle Bearbeitungsstationen weisen eine einfachere Ausstattung auf, da sie bereits für eine spezielle Anforderung optimiert sind. Die Laserstrahlung gelangt durch ein für die entsprechende Wellenlänge geeignetes Fenster in eine druckgeregelte Vakuumkammer, die auf mehreren Ebenen für Durchführungen oder Diagnosezwecke mit Flanschen ausgestattet ist. Target und Substrat werden meist bewegt um einen gleichmäßigen Materialabtrag und eine ebene Beschichtung zu erhalten. Um **reaktiv** zu beschichten, kann die Kammer mit diversen Gasen befüllt werden. Dies wird z.B. für die Abscheidung von TiN [31, 32] oder CN-Schichten [33] eingesetzt. Die **Diagnostik** beinhaltet unter anderem Photodioden zur Aufnahme des Laserpulses, Massenspektrometer zur Plasmadiagnostik (Ionenarten, -energien), Sondenlaser zur Bestimmung des Absorptionsgrades und der Streuung im Plasma, Hochgeschwindigkeitskameras zur Ermittlung der Ausbreitungsgeschwindigkeit des Plasmas (40.000 Bilder/s) und Thermokameras zur Messung von Temperaturen im Plasma oder am Substrat.

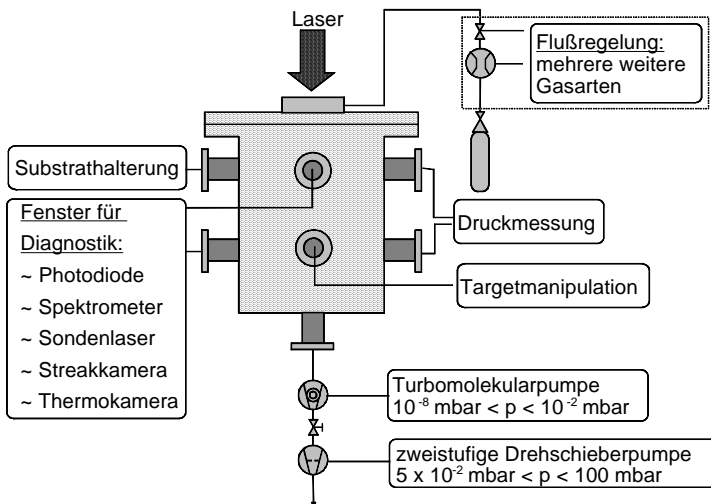


Bild 4: Typischer Aufbau einer für Diagnostik ausgerüsteten PLD-Anlage [30]

Neuere Entwicklungen zur **Steigerung der Effizienz des PLD-Verfahrens** gehen zu länger-gepulsten CO₂-Hochleistungslasern mit hoher mittlerer Leistung [34]. Gegenstand der Forschung ist auch die Überlagerung mehrerer Laser, z.B. eines Multikilowatt-CO₂-„Hauptlasers“ mit längerer Pulsdauer und eines Nd:YAG-Kurzpulslasers mit kürzerer (gut absorbierender) Wellenlänge, der gewissermaßen als „Zündlaser“ dient [35]. Auch mit einer Kombination einer HF-angeregten Hochleistungs-CO₂-Laserstrahlquelle mit einer mechanischen Güteschaltung zur Schichtdeposition bei der PLD sind die Abscheideraten wesentlich zu steigern (600 ng/Puls) [36], wenn auch eine leichte Qualitätsminderung durch Dropletbildung auftritt. Es erfolgt ein vermehrter Niederschlag von Partikeln, die aus der Schmelzphase vom Target abgetragen wurden.

Die Emission von **Droplets** im Mikrometerbereich ist neben der geringen Effektivität das größte Problem der PLD. Für viele Anwendungen können diese Droplets nicht akzeptiert werden, da sie einerseits Beschichtungsschatten bilden und - wenn sie infolge geringer Haftfestigkeit aus einer Schicht ausgelöst werden - Fehlstellen hinterlassen, die das Grundmaterial freilegen [37, 38, 39]. Konzepte zur Dropletvermeidung sind z.B. die Beschichtung durch ein Gitter, das wie ein Sieb die größeren Droplets zurückhält, aber sehr wartungsaufwendig ist, oder das Anlegen elektromagnetischer Felder, die geladene Ionen zum Substrat hin ablenken und neutrale Droplets unbeeinflusst lassen [40].

Untersuchungen zum **Einfluß unterschiedlichster Lasertypen**, die weite Parametervariationen insbesondere von Wellenlänge, Laserleistung und Pulsdauer zulassen, sind in [41] verglichen. Die qualitativ hochwertigsten dropletarmen Schichten sind mit dem Excimer-Laser (248 nm) zu erzielen, da hier die Ionenenergie am höchsten ist. Die Effektivität spricht dagegen eher für freilaufende Nd:YAG-Laser oder TEA-CO₂-Laser. Grundsätzlich verhalten sich Qualität und Quantität gegenläufig, so daß jeweils für den Anwendungsfall abgewägt werden muß.

Ein Kombinationsprozeß Laser/Lichtbogenentladung im Vakuum, das sogenannte **Laser-Arc-Verfahren** nützt einen Puls laser um ein gepulstes Lichtbogenplasma zu zünden und die Bogenbewegung zeitlich und örtlich zu kontrollieren. Der Aufbau ist ähnlich dem der PLD. Hinzu kommt allerdings noch eine zusätzliche Anode und ein geeignetes Netzgerät. Das aus dem Beschichtungsmaterial bestehende Target fungiert dabei als Kathode. Mit diesem Verfahren können hochqualitative metallische Vielschichtsysteme oder amorphe Kohlenstoffschichten mit hoher Effizienz abgeschieden werden [42, 43].

2.1.3 Laser-CVD

Die Laser-CVD hat gegenüber der konventionellen CVD den Vorteil, daß eine **lokalisierte** Beschichtung und daher auch das Schreiben von Strukturen möglich ist. Sogar **dreidimensionale Mikrostrukturen** können aufgebaut werden. Der Prozeß ist sehr gut kontrollierbar [44,

45]. Die lateralen Dimensionen der mit einer Geschwindigkeit bis 30 mm/min abzuschheidenden Spuren gehen bis in den Submikrometerbereich (bis zu 0,5 μm) [46]. Außerdem ist die Abscheidung bei **niedrigen Substrattemperaturen** möglich, es wird höchstens die Substratoberfläche lokal begrenzt erwärmt. Es kann bei **hohen Drücken** gearbeitet werden. Die **Energieeffektivität** ist hoch gegenüber konventioneller CVD.

Man unterscheidet zwischen **pyrolytischer** und **photolytischer Laser-CVD**, wobei diese Typen meist nicht genau gegeneinander abgrenzbar sind und gemischt auftreten [47, 48]. Der Unterschied zwischen beiden Verfahren liegt in der Art der Anregung der gasförmigen Reaktionspartner. Der pyrolytische Prozeß ist thermisch induziert, während der photolytische Prozeß durch die elektromagnetische Energie der Lichtquanten angeregt wird. Beim **pyrolytischen** Prozeß erfolgt die Reaktion durch Wärmeerbringung lokal mit dem Laser direkt an der Substratoberfläche. Der Laser dient hierbei zur thermischen Unterstützung der chemischen Reaktionen auf der Oberfläche. Es erfolgt bei typischen Leistungsdichten zwischen 10^3 und 10^4 W/cm² kein Anschmelzen der Oberfläche. Für die pyrolytische CVD werden Nd:YAG- oder CO₂-Laser eingesetzt. Es werden Schichtwachstumsgeschwindigkeiten bis 100 $\mu\text{m}/\text{min}$ erzielt, was etwa 100 mal höher ist als bei konventioneller CVD [47].

Die **photolytische** CVD aktiviert chemische Reaktionen der Prozeßgase mit Hilfe der Photonenenergie des Lasers über der Substratoberfläche. Für die Absorption im Reaktionsgas werden UV-Laser (z.B. Excimer) eingesetzt, da diese aufgrund ihrer kleinen Wellenlänge höhere Photonenenergien besitzen, die zum Brechen chemischer Bindungen führen. Die reine Zerlegung durch Photolyse erzielt mit Schichtwachstumsgeschwindigkeiten von etwa 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ geringere Geschwindigkeiten als die pyrolytische CVD. Wie bei konventioneller CVD ist die Wachstumsrate eine Funktion der Temperatur [45].

Das potentielle Hauptanwendungsgebiet der photolytischen CVD ist die Elektronik- bzw. Halbleiterindustrie, während die pyrolytische Laser-CVD eher für Korrosions- und Verschleißschutz geeignet ist. Bisher ist jedoch auch der pyrolytische Prozeß hauptsächlich Anwendungen in der Mikroelektronik vorbehalten [49].

Eine Neuentwicklung auf dem Gebiet der lasergestützten CVD-Verfahren ist ein plasmaaktiviertes Verfahren. Es wird ein stationäres, durch CO₂-Laserstrahlung induziertes Plasma genutzt, in welchem Gasphasentemperaturen über 15.000 K erzielt werden, was eine effektive Gaszerlegung und damit hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten ermöglicht. Diese **Laser-Plasma-CVD** wurde bereits erfolgreich zur Abscheidung von poly- und nanokristallinem Diamant angewendet. Da die Diamantsynthese hierbei nicht wie bei bereits eingeführten CVD-Verfahren im Vakuum, sondern bei Atmosphärendruck erfolgt, ist eine hohe Konzentration der zugeführten aktiven Gase möglich. Außerdem ist dadurch und mit Hilfe eines speziellen Dü-

sendedesigns eine hohe Integrierbarkeit der neuen Technologie in bestehende technische Fertigungsabläufe zu erwarten [50, 51, 52].

Eine weiteres Laser-CVD-Verfahren, das Diamant und andere Hartstoffschichten an Atmosphärendruck auf beliebigen Substratmaterialien abscheiden können soll, ist ein Prozeß, der durch **Kombination mehrerer Lasertypen** (CO_2 , Nd:YAG und Excimer) und einem speziellen Schutz- und Prozeßgasdüsendesign erlaubt, die Beschichtungsrate auf bis zu $1\text{ }\mu\text{m/s}$ zu steigern (QQC Inc., Dearborn, Michigan) [53]. Die Haftfestigkeit der Schichten soll auch ohne Vorbehandlung und ohne Substratvorheizung sehr gut sein und aufgrund der variablen Prozeßführung besteht eine große Vielfalt bezüglich Form und Größe des Substrats (auch Hinterschneidungen, Innenbeschichtung). In einem Arbeitsgang ist auch ein Poliervorgang nach dem Beschichten möglich.

2.2 Verfahren der Dickschichttechnik

2.2.1 Überblick über thermische Spritzverfahren

Während PVD- und CVD-Schichten durch das Abscheiden von Atomen und Molekülen aus der Gasphase bzw. durch chemische Verbindungsbildung entstehen, werden **thermische Spritzschichten** durch das Übertragen von **hochbeschleunigten schmelzflüssigen Tröpfchen** oder Partikeln auf die Substratoberfläche aufgebaut. Die einzelnen Verfahren des thermischen Spritzens unterscheiden sich in der Art des Energieträgers, des Systems und der Bauart der thermischen Spritzanlage und der Art der Einbringung des Spritzwerkstoffs. Diese Parameter bestimmen die Geschwindigkeit der Spritzpartikel und die Erwärmung der Spritzwerkstoffs. Seit langem bewährt sind die Verfahren Lichtbogen-, Flamm- und Plasmaspritzen.

Beim konventionellen **Flammspritzen** wird mittels einer Acetylen/Sauerstoff-Flamme der in Form von Draht oder Pulver zugeführte Auftragswerkstoff aufgeschmolzen und durch den Druck des Brennergases oder eines speziellen Druckgases auf das Substrat beschleunigt. Die erzielbaren Schichtdicken liegen in der Größenordnung $50\text{ }\mu\text{m}$ bis 2 mm . Das Drahtflammspritzen erzeugt Metalltröpfchen eines Durchmessers von $0,02\text{--}0,2\text{ mm}$. Die beim Pulverflammspritzen verwendeten Spritzwerkstoffe haben eine Größe von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,1\text{ mm}$ und werden aus einem Vorratsbehälter nach dem Injektorprinzip durch einen Gasstrom gefördert und in der Flamme aufgeschmolzen. Hochentwickelte Spritzgeräte verhindern heutzutage, daß im Randbereich des Flammspritzkegels einzelne Partikel nicht aufschmelzen und damit beim Einbau in den Schichtverbund Poren und Oxideinschlüsse zur Folge hätten.

Das **Elektro-Lichtbogenspritzen**, bei dem zwischen zwei Drahtenden durch Anlegen einer elektrischen Spannung ein Lichtbogen ($4.000\text{ }^\circ\text{C}$) erzeugt wird, ist ein sehr wirtschaftliches Verfahren. Während beim Drahtflammspritzen etwa 8 kg Stahl pro Stunde verarbeitet werden

können, liegt die Spritzleistung beim Lichtbogenspritzen bei über 20 kg/h [54]. Das im Lichtbogen aufgeschmolzene Drahtmaterial wird durch einen aus einer Düse austretenden Luftstrom zerstäubt und auf das Substrat geschleudert. Bei Verwendung unterschiedlicher Drahtmaterialien können auch Legierungen aufgebracht werden. Die Schicht kann dabei eine andere chemische Zusammensetzung haben als die Drahtwerkstoffe, wenn niedrigschmelzende Legierungselemente wie Blei und Zink im Lichtbogen bereits verdampfen. Beim Lichtbogenspritzen werden Teilchengrößen im Bereich 0,2 bis 0,4 mm verwendet und die Teilchengeschwindigkeiten liegen unter 150 m/s. Daher weist dieses Verfahren die geringste Haftfestigkeit und Dichte unter den thermischen Spritzverfahren auf.

Das **atmosphärische Plasmaspritzen** ist ein relativ aufwendiges Verfahren. Das Plasma wird von einem Pilotlichtbogen gezündet, in dessen Bereich zusammen mit dem Spritzpulver ein inertes oder - z.B. bei erwünschter Gas-Metall-Reaktion - auch ein reaktives Gasgemisch geleitet und dort dissoziiert und ionisiert wird. Aufgrund der hohen Plasmatemperaturen (bis 15.000 K) werden mit diesem Verfahren bevorzugt hochschmelzende Werkstoffe, wie z.B. Wolfram oder Keramiken (Oxide, Karbide, Boride, Cermets) gespritzt. Während die maximale Schmelztemperatur des Spritzwerkstoffs beim Flammsspritzen etwa 2.400 °C beträgt, können beim Plasmaspritzen leicht 3.500 °C erzielt werden. Die Aufprallgeschwindigkeit der Teilchen ist beim Plasmaspritzen mit 200-250 m/s etwas höher als beim Lichtbogen- oder Flammsspritzen (120-150 m/s). Konventionelle Plasmaspritzsysteme arbeiten in einem Leistungsbereich zwischen 20 und 200 kW und haben entsprechend unterschiedliche Mengendurchsätze (2-20 kg/h WC/Co oder 5-50 kg/h Al₂O₃ [5]). Die Werkstücktemperatur bleibt selbst beim Plasmaspritzen unter 200 °C (Entfernung von der Spritzpistole 80-150 mm).

Eine Weiterentwicklung des atmosphärischen Plasmaspritzens ist das **Vakuumplasmaspritzen**, welches besonders für die Verarbeitung sehr sauerstoff- oder stickstoffaffiner Materialien vorteilhaft ist. Oxidische Einschlüsse werden weitgehend vermieden und es entstehen extrem porenarme Schichtstrukturen hoher Reinheit, kohäsiver Festigkeit und mit einer verbesserten Anbindung zum Substrat [55]. Die Partikelgeschwindigkeit ist beim Vakuumplasmaspritzen höher als beim atmosphärischen Spritzen. Es bildet sich ein 3 bis 4 mal längerer Plasmastrahl mit weitgehend paralleler Strömung aus [56].

Um bei einer Verweilzeit im Plasma im Bereich von Mikrosekunden ein vollständiges Aufschmelzen zu erzielen, müssen die Partikelgrößen des Pulvers beim Plasmaspritzen im Bereich 20 bis 90 µm liegen, bei oxidkeramischen Pulvern unter 20 µm. Feinere Partikel führen zu glatteren Oberflächen.

Aus der Tatsache, daß thermische Spritzschichten durch das Aufspritzen von Schmelzpartikeln auf die Substratoberfläche aufgebaut werden, leiten sich folgende charakteristischen Eigenschaften ab:

- Der Schichtaufbau ist lamellenartig. Aufgrund von nicht aufgeschmolzenen Teilchen und Oxideinschlüssen können Fehlstellen entstehen. Diese Schichten sind dann nicht dicht, sondern mikroporös (bis 20 %), mikrorissig, anisotrop oder heterogen [57].
- Die Festigkeit der Schicht ist im allgemeinen geringer als die Grundwerkstofffestigkeit [58].
- Die Schichthaftung ist überwiegend mechanischer Art (Verklammern) bzw. auf Valenzkräfte zurückzuführen. Die Schichten ertragen daher nur geringe Kantenpressung, keine großen Punktbelastungen und keine Schlagbeanspruchung [5].
- Die Oberfläche in gespritztem Zustand ist rau (R_a bis über 100 μm [59]).
- Verfahrensbedingt ergeben sich Probleme bei Hinterschnidungen und Bohrungen, scharfen Kanten und Ecken.

Neue Entwicklungen versuchen diesen Problemen zu begegnen und dichte, hafteste und feinstrukturierte Schichten zu erzeugen. Das industriell schon gut eingeführte Verfahren des **Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens** (HVOF: High-Velocity Oxy-Fuel) unterscheidet sich von den anderen Verfahren durch eine geringere Partikelerwärmung infolge kurzer Verweilzeit der Partikel in der Flamme (unter 1.800 °C mit Kerosinflamme bzw. bis 2.000 °C mit Diffusionsflamme) aber höhere Geschwindigkeiten im Bereich 650 m/s bis zu 1.000 m/s [60]. Hierbei sind Schichten mit **geringstem Porengehalt** und **hoher Haftfestigkeit** zu erzielen [61]. Besonders bei Verschleißschuttschichten mit karbidischen Hartstoffen in einer metallischen Matrix wird dieses Verfahren aufgrund der geringeren Erwärmung angewendet [62]. Auch beim **Plasmaspritzen** kommt eine **Hochgeschwindigkeitsvariante** mit Partikelgeschwindigkeiten bis 500 m/s zum Einsatz.

Gegenstand der Forschung sind derzeit Spritzverfahren, die mit noch höheren Partikelgeschwindigkeiten bis zu 2 oder sogar 4 km/s spritzen, das **Detonation-Gun Spraying** (DGS) [63] und die **Electromagnetic Powder Deposition** (EPD) [64]. Die Partikel werden bei diesen Verfahren im Plasma nicht aufgeschmolzen, sondern schmelzen aufgrund der hohen kinetischen Energien direkt beim Auftreffen auf der Substratoberfläche. Auch die Substratoberfläche kann dabei leicht angeschmolzen werden. Die entstehenden Schichten weisen eine **sehr hohe Dichte** und **mechanische Festigkeit** auf. Solche Schichten sind z.B. **im Gegensatz zu PVD-Schichten gasdicht** und daher für **Korrosionsschutzanwendungen** gut geeignet.

Bei der HPPD (Hypersonic Plasma Particle Deposition) im Vakuum [65] werden in einem Überschall-Plasma-Brenner im übersättigten Dampf **Partikel im Nanometerbereich** (< 100 nm) mit einer Geschwindigkeit von 1 km/s generiert. Der Spritzwerkstoff wird hier wie bei einem CVD-Prozeß gasförmig zugeführt, der Prozeß wird aber dennoch als thermischer Spritzprozeß eingeordnet, da das Beschichtungsmaterial in Form von Partikeln und nicht Atomen oder Molekülen übertragen wird. Die Spritzschichten sind nanostrukturiert und weisen daher besondere Eigenschaften bezüglich **Härte**, **Duktilität** und **Festigkeit** auf. Die Schicht-

wachstumsgeschwindigkeiten liegen bei 1 mm/h, während beim konventionellen Plasmaspritzen Geschwindigkeiten im Bereich cm/h erzielt werden.

Ein neues Verfahren des **laserunterstützten Spritzens** nützt ein CO₂-Laser-Plasma um pulverförmig zugeführten Spritzwerkstoff zu schmelzen und heizt mit dem defokussierten Laserstrahl gleichzeitig den Partikelstrom und das Substrat, so daß einerseits in der Beschichtung Fehlstellen durch unaufgeschmolzene Teilchen vollständig verhindert werden und andererseits die Haftung verbessert wird [66].

Besonders wichtig ist bei thermischen Spritzverfahren die dem Spritzen vorausgehende **Haftgrundvorbehandlung**, um die Haftung zwischen Substrat und Spritzschicht zu verbessern. Neben der Adhäsion und chemisch-metallurgischen Wechselwirkungen leistet das Prinzip der mechanische Verklammerung den größten Beitrag zur Haftung [67]. Die Vorbehandlung beinhaltet nach DIN 8567 daher hauptsächlich **oberflächenaufrauende Maßnahmen**, wie z.B. das Behandeln mit Strahlmitteln, Hobeln oder Rauhrehen, das Eindrehen von Haftgewinden, Rund- oder Sägezahnwinden und unter Umständen das Erzeugen einer Spritzzwischen-schicht. Im Gegensatz zu Aufdampfschichten weisen thermische Spritzschichten nur sehr **geringe innere Spannungen** auf, welche die Haftung beeinträchtigen könnten.

Thermische Spritzschichten werden häufig nachbehandelt um die Oberflächenrauigkeit zu verringern oder die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern, indem die Porosität vermindert oder die Oberfläche versiegelt wird. Die Rauheit kann durch mechanisches Bearbeiten, wie Drehen oder Schleifen verringert werden. Ein Verfahren, das jedoch gleichzeitig die Oberfläche glättet, die Schicht nachverdichtet und eine schmelzmetallurgische Anbindung an den Grundwerkstoff erzielt, ist das **Umschmelzen mit Laserstrahlung** mit einer Flächenrate bis 0,5 m²/h (Laserleistung 12 kW) [68, 69, 70]. Durch einen **reaktiven** Laserumschmelz- oder auch Laserlegier-Prozeß können die Werkstoffeigenschaften der Spritzschicht auch nachträglich gezielt beeinflusst werden [59].

2.2.2 Laserbeschichten mit Zusatzwerkstoff

Die in Kapitel 2.1.2 und 2.1.3 behandelten Laserbeschichtungsverfahren zählen zu den Dünnschichttechnologien. Das meist zum Verschleißschutz verwendete Laserbeschichten mit Zusatzwerkstoff wird dagegen zur spurweisen Erzielung dickerer Schichten im mm-Bereich ähnlich dem Auftragsschweißen verwendet. Ein Anwendungsbeispiel ist das Panzern von Dieselmotor-Ventilen [74]. Es werden zwei Arten der Prozeßführung unterschieden. Beim **einstufigen Prozeß** wird nach Bild 5 der Zusatzwerkstoff *während* des Prozesses meist in Form von Pulver kontinuierlich zugeführt. Die Leistungsdichte des Lasers liegt zwischen 10⁴ und 10⁵ W/cm². Bei diesen Leistungsdichten wird der Grundwerkstoff nur geringfügig aufgeschmolzen, der Zusatzwerkstoff jedoch vollständig. Beim **zweistufigen Prozeß** wird der Zu-

satzwerkstoff *vor* der Laserbehandlung, z.B. durch thermisches Spritzen aufgebracht und mit dem Laser umgeschmolzen. Hierzu werden Leistungsdichten bis 10^7 W/cm^2 verwendet.

Das einstufige Verfahren ist sehr flexibel auf komplizierten Strukturen anwendbar. Die Auftragsraten liegen bei etwa 0,1 bis 2,5 kg/h [69] (Beispiel für einen 5 kW CO₂-Laser). Das zweistufige Verfahren ist nur in Sonderfällen wirtschaftlich, wenn die verbesserten Gebrauchseigenschaften des Bauteils den zusätzlichen Fertigungsschritt wettmachen.

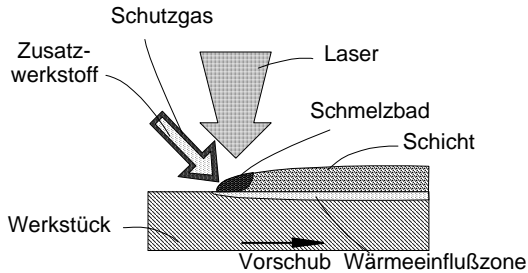


Bild 5: Schematische Darstellung des einstufigen Laserbeschichtens

Charakteristisch für das Laserbeschichten ist ein **geringer Aufmischungsgrad** verglichen mit dem Auftragsschweißen, eine geringe thermische Belastung des Bauteils durch die lokal eng begrenzte Energieeinbringung, hohe Prozeßgeschwindigkeiten, eine gleichmäßige Beschichtung, die flexible Anpassung an Beschichtungsgeometrien sowie die Möglichkeit einer On-Line Prozeßkontrolle [71]. Die Verbindung der Schicht mit dem Grundmaterial ist bei der Laser-Pulverbeschichtung schmelzmetallurgischer Art, was in einer sehr guten **Haftung** resultiert.

Trotzdem hat sich das Laseroberflächenveredeln aufgrund der hohen Investitionskosten und der geringen Prozeßeffektivität nur vereinzelt in der industriellen Anwendung etabliert.

Mit speziellen drehbaren Bearbeitungsköpfen mit integrierter Pulver- und Schutzgasdüse, Wasserkühlung, Umlenk- und Fokussierspiegeln (geschützt durch einen Querjet³) ist auch die **Innenbeschichtung** von Bauteilen möglich [72].

Eine besondere Rolle zur Erzielung qualitativ hochwertiger Schichten und reproduzierbarer Ergebnisse sowie für einen hohen Pulverausnutzungsgrad spielt die zeitlich und räumlich konstante Pulverzufuhr ins Schmelzbad. Aus diesem Grund sind speziell auf die erforderliche präzise Werkstoffzufuhr zugeschnittene **Fördersysteme** entwickelt worden [73, 74].

Als Grundwerkstoff zum Laserbeschichten überwiegt Stahl [75]. Auch eine Keramikbeschichtung von Kunststoffen ist möglich [76]. Im Hinblick auf die zunehmende Anwendung des nicht

³ Gasstrom, der zum Schutz der Optik aus der Bearbeitungszone zurückspritzende Partikel ablenkt.

verschleißfesten Leichtbauwerkstoffs **Aluminium** insbesondere in der Automobilindustrie wird derzeit jedoch hauptsächlich die Verschleißschutzbeschichtung dieses Werkstoffs von zahlreichen Forschergruppen eingehend untersucht [72, 77, 78]. Problematisch für eine Lasermaterialbearbeitung bei Aluminium ist dessen hohe Wärmeleitfähigkeit und geringe Absorption der Laserstrahlung [79].

Eine **Hartmetallbeschichtung** durch den Laser-Pulverauftragsprozeß ist nicht möglich, da Wolframkarbid überhitzt und aufgelöst wird, was zu Rissen in der Schicht führt [80]. Auch andere harte Schichten halten mechanische Belastungen aufgrund der Abkühlenspannungen und der dadurch verursachten Rißneigung nicht aus.

Wesentlich zur Erhöhung des energetischen Wirkungsgrades des Beschichtungsprozesses ist die Verbesserung der **Energieeinkopplung** in das Werkstück, was durch die Verwendung von Lasern kürzerer Wellenlänge möglich ist. Bei Verwendung eines CO₂-Lasers ist die Prozeßeffizienz mit etwa 8 % [74] relativ gering. Daher geht der Trend in der Laser-Oberflächenbehandlung allgemein zu Nd:YAG-Lasern [81] oder seit kurzem zu **Hochleistungs-Diodenlasern** mit Wellenlängen im IR-Bereich, die inzwischen die geforderten Leistungsdichten im Bereich 10⁵ W/cm² erreichen, jedoch noch teuer sind [82, 83].

Auch mit Hilfe der **Zweistrahls-technik** kann eine Steigerung der Prozeßeffizienz erzielt werden [84], da die Bearbeitungsgeschwindigkeit erhöht werden kann. Dabei wird gleichzeitig die Schichtqualität verbessert. Die Einzelspurbreite kann den geometrischen Gegebenheiten flexibel angepaßt werden und somit auf Überlappungen oft verzichtet werden. Außerdem können thermische Spannungen, die Risse und Verzug zur Folge haben, durch ein Vor- oder Nachheizen mit dem defokussierten zweiten Laserstrahl vermindert werden.

2.3 Werkstoffpaarungen

Als **Substrate** kommen alle Materialien in Frage, die bei der für das jeweilige Beschichtungsverfahren charakteristischen Temperatur beständig sind. CVD-Verfahren zur Abscheidung von Karbiden, Nitriden oder Oxiden arbeiten meist bei Temperaturen um 800-1.000 °C, konventionelle PVD-Schichten werden bei 200-500 °C abgeschieden, während PLD-Verfahren aufgrund der hohen Aktivierung des Partikelstroms noch geringere Temperaturen (< 200 °C) ermöglichen. Laserunterstützte Verfahren erlauben auch bei der CVD und beim Laserbeschichten mit pulverförmigem Zusatzwerkstoff geringere Bauteiltemperaturen bei lokal stärker erhitzter Oberfläche. Beim thermischen Spritzen werden maximal 200 °C erreicht.

Die Art des **Beschichtungswerkstoffs** hängt vom Anwendungsgebiet ab. In Bild 6 sind die wichtigsten Anwendungsgebiete funktioneller Schichten mit ihren Beschichtungswerkstoffen aufgeführt. Während beispielsweise für Verschleißschutzschichten Härte und Gleiteigenschaft

ten wichtig sind, spielt für den passiven oder aktiven Korrosionsschutz die Porosität und die Stellung von Grund- und Überzugsmaterial in der elektrochemischen Spannungsreihe⁴ eine Rolle. Kombinierte Anwendungsfälle, vor allem eine gleichzeitige Verschleiß- und Korrosionsschutzwirkung sind allerdings keine Seltenheit. Die wichtigsten Hartstoffschichtsysteme für den Werkzeugbereich sind TiN [85], DLC [86] oder Diamantschichten [87]. TiN hat dabei gleichzeitig Korrosionsschutzwirkung. Typische reine Korrosionsschutzschichten sind Aluminium-, Titan- oder Chromschichten.

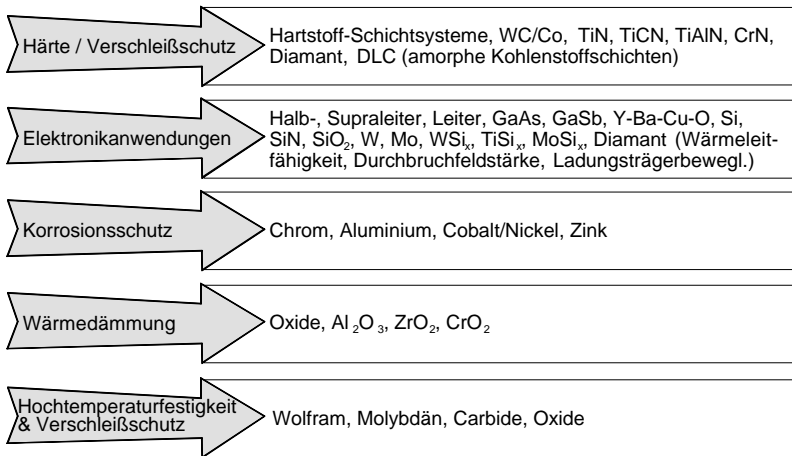


Bild 6: Materialien der Dünnschichttechnologie und deren Anwendungsgebiete

Bei der Auswahl der **Werkstoffpaarung** ist darauf zu achten, daß Substrat- und Schichtwerkstoff keine Reaktionen miteinander eingehen, welche die Haftung vermindern. Dies kann am ehesten bei CVD-Schichten der Fall sein, da dort die höchsten Abscheidetemperaturen vorherrschen. Ist keine andere Kombination möglich, müssen Haftzwischenschichten aufgebracht werden, wofür Molybdän, Kupfer oder Nickel typisch sind. Geht, wie z.B. beim einstufigen Laserbeschichten, der Grundwerkstoff mit dem Beschichtungswerkstoff eine schmelzmetallurgische Verbindung ein, können intermetallische Phasen hoher Sprödigkeit entstehen. Dann ist darauf zu achten, daß die Vermischung mit dem Grundmaterial minimal ist. Bei thermischen Spritzschichten gibt es nahezu keine Begrenzung in den Kombinationsmöglichkeiten Schicht-

⁴ In der elektrochemischen Spannungsreihe sind die Elemente nach ihrem Lösungspotential geordnet. In Anwesenheit eines Elektrolyten wird immer das unedlere elektronegativer Material angegriffen bzw. aufgelöst.

/Substratwerkstoff und in der Vielfalt der reinen und durch Mischung herstellbaren Spritzwerkstoffe.

Schichtkonzeptionen mit besonderen Eigenschaften lassen sich außerdem leicht bei PVD/CVD-Schichten verwirklichen. Es ist z.B. die Abscheidung von Gradientenschichten (zur Verminderung von Eigenspannungen und Verbesserung der Haftung), metastabiler Schichten (Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit) und Viellagenschichten möglich.

2.4 Schichtcharakterisierung

Um das Beschichtungsergebnis zu qualifizieren stehen zahlreiche Analysemöglichkeiten zur Verfügung, von welchen hier einige näher erläutert werden sollen. Bei der Analyse dünner Schichten im μm -Bereich werden dabei andere Prüfverfahren eingesetzt als zur Charakterisierung dicker Schichten. Bei dünnen Schichten ist ein Einfluß des Grundmaterials meist nicht vollständig zu vermeiden, so daß es sich um eine Charakterisierung des Verbundes Schicht/Grundmaterial mit seinen physikalischen und mechanischen Eigenschaften handelt. Hier sollen besonders Verfahren zur Charakterisierung von dickeren Schichten (mehrere $10\ \mu\text{m}$) und in dieser Arbeit angewendete Verfahren im Vordergrund stehen. Es erfolgt eine Aufteilung in Methoden zur Prüfung der **unmittelbaren Schichteigenschaften** (Kapitel 2.4.1) und der Ermittlung der **Funktionseigenschaften**, welche die Schicht erfüllen soll (Kapitel 2.4.2).

2.4.1 Schichtprüfung

Die Kenntnis der **Schichtdicke** ist wohl die wichtigste Voraussetzung, um die funktionellen Eigenschaften der Schicht zu gewährleisten. Dabei ist es notwendig, gleichzeitig die Schichtdickenverteilung über der Bauteiloberfläche zu prüfen. Elektromagnetische Verfahren, wie magnetinduktive, kapazitive oder Wirbelstromverfahren haben den Vorteil, daß sie zerstörungsfrei messen und bei Verwendung geeigneter Sensoren einfach anzuwenden sind [88]. Sie können jedoch nur bei bekanntem Schicht- und Grundmaterial angewendet werden und müssen entsprechend kalibriert werden. Das in dieser Arbeit angewendete gravimetrische Verfahren beruht auf einer Wägung vor und nach der Beschichtung und Errechnung der Dicke aus der Geometrie. Ein Verfahren, bei welchem die Probe zerstört werden muß, ist die Anfertigung eines Querschliffs oder einer Bruchkante und Ausmessung der Dicke mit Hilfe eines Licht- oder Rasterelektronenmikroskops. Hierbei besteht gleichzeitig die Möglichkeit zur Untersuchung der **Schichtstruktur** am geätzten Querschliff [89]. Bei Schrägaufnahmen eines Querschliffs mit dem Rasterelektronenmikroskop lassen sich im Gegensatz zu reinen Querschliffaufnahmen sowohl die **Oberflächenmorphologie** als auch die Schichtstruktur im Querschnitt betrachten.

In Tabelle 2 sind einige Verfahren zur Bestimmung der Schichtdicke und anderer Qualitätsmerkmale der Schicht aufgeführt.

Die Oberflächenqualität - **Rauheit und Welligkeit** - wird mit Hilfe eines Oberflächenprofilometers bestimmt. Bei sehr dünnen Schichten sind mechanisch abtastende Verfahren ungeeignet. Hier kommen optische, berührungslose Verfahren zum Einsatz. Der Mittenrauhwert R_a ist der arithmetische Mittelwert aller Abweichungen des Rauheitsprofils von der Mittellinie über die gesamte Meßstrecke und die Rauhtiefe R_z der Mittelwert aus den Einzelrauhtiefen 5 aufeinanderfolgender Einzelmeßstrecken im Rauheitsprofil (DIN 4768).

Defekte wie **Poren, Einschlüsse, Blasen und Risse** können mikroskopisch klein sein und dann an einer repräsentativen Stelle in Licht- oder Elektronenmikroskopen betrachtet werden. Mit Hilfe des elektrographischen Abdruckverfahrens lassen sich durchgehende Poren oder Risse nachweisen. Die z.B. infolge der Pore freiliegende Substratoberfläche wird dabei anodisch angelöst und reagiert mit einem Reagenz auf einem Filterpapier zu einem farbigen Produkt. Auf dem Papier ist damit ein farbiges Abbild der Fehlstelle zu sehen. In dieser Arbeit wurde die **Porosität** der Schichten bestimmt, indem durch eine Maske eine Struktur bekannter Geometrie beschichtet, die Gewichts Differenz und die Schichtdicke am Querschliff bestimmt und aus dem Volumen und der Schichtmasse die **Dichte** errechnet wurde.

Die **lokale chemische Zusammensetzung** der Schicht wird mit Hilfe der Röntgenmikroanalyse bestimmt. Hierbei wird die Schichtoberfläche mit Elektronen beschossen, wobei unter anderem Röntgenstrahlung entsteht, die charakteristische Spektrallinien der einzelnen Elemente enthält und nach Wellenlänge oder Energie zerlegt wird.

Die **Haftfestigkeit** einer Schicht auf dem Grundwerkstoff ist wesentlich für die Funktionalität der Schicht in der Anwendung und erfolgt bei sehr dünnen Schichten meist mit Hilfe von Scratch-Tests, wobei eine Diamant-Spitze mit zunehmender Kraft über eine Schicht geführt wird und die Kraft bestimmt wird, bei welcher die Schicht abplatzt. Eine Möglichkeit zur quantitativen Analyse an dickeren Schichten ist der Haft-Zugfestigkeits-Test, der bei thermischen Spritzschichten und auch in dieser Arbeit angewendet wird.

Bild 7 zeigt das Prinzip der Haft-Zugfestigkeits-Prüfung nach DIN 50 160. Die beschichtete Probe wird mit einem warmaushärtenden hochfesten Klebstoff nach Sandstrahlen und Alkohol-Ultraschallreinigung aller Klebflächen zwischen zwei Abziehkörpern geklebt. Die im Zugversuch ermittelte Festigkeit ergibt sich

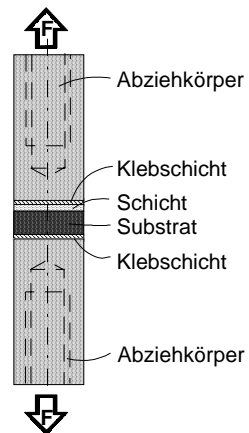


Bild 7: Haft-Zugfestigkeits-Test

aus dem Quotienten aus Höchstkraft und Probenquerschnitt.

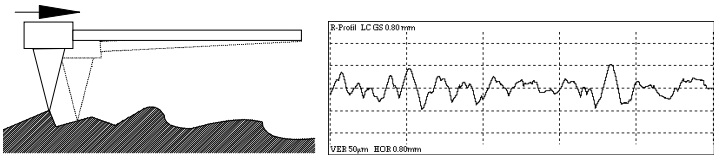
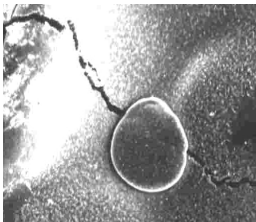
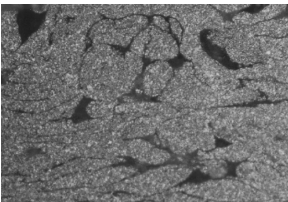
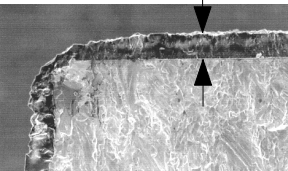
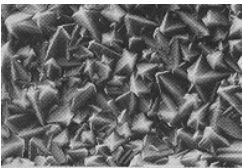
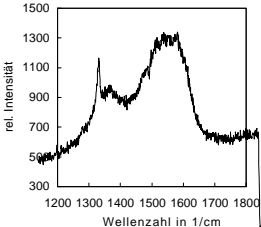
Rauheit	<p>Tastschnittverfahren (Abtasten eines Profils mit einer Meßspitze)</p> 	
Risse	<p>Sichtprüfung, Farbreaktionen eines Reagenzes mit dem Grundwerkstoff, Farbeindringprüfung</p>	
Poren	<p>elektrograph. Prüfung, Schnellkorrosionsprüfung (Bestimmung der Auflösung des Grundwerkstoffs), aus Gewicht, Fläche und Dicke</p>	
Schichtdicke	<p>mikroskopisch (Querschliff), Profilometrie, magnetinduktiv, kapazitiv, Wirbelstrom, Beta-Rückstreuverfahren; aus Gewicht, Dichte und Fläche</p>	
Eigenspannungen	<p>mechanisch (Bestimmung der Verformung), röntgenografisch (Gitterkonstantenveränderung)</p>	
Morphologie/Kristallstruktur	<p>Rasterelektronenmikroskopie, Ramanspektroskopie</p>	 

Tabelle 2 (Teil 1): Qualitätsmerkmale der Schicht, Methoden zu deren Prüfung und Beispiele

Chem. Zusammensetzung	Röntgenspektralanalyse	
Haftfestigkeit	Haftzug-, Haftscherversuch, Schäl-, Scratch-, Ritz-, Ultraschall-test	

Tabelle 2 (Teil 2): Qualitätsmerkmale der Schicht, Methoden zu deren Prüfung und Beispiele

2.4.2 Funktionsanalyse

Die funktionellen Eigenschaften einer Schicht sind besonders im Hinblick auf deren jeweiliges Anwendungsgebiet wichtig. Die wichtigsten Merkmale und Verfahren zur funktionellen Schichtprüfung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Korrosion	Feuchtigkeits-, Salzsprüh-, Tauch-, Kontaktprüfung	
Reibung und Verschleiß	tribologische Prüfung (z.B. Stift/Scheibe-Test: Rotation beschichteter Stift auf Scheibe und Bestimmung der Verschleißrate)	
Duktilität	Zugversuch an abgelöster Schicht, 3-Punkt-Biegeversuch mit Dehnmessstreifen	
Härte	meist Vickers, Mikrohärt (kleine Prüflast - Grundwerkstoffhärte darf nicht mit eingehen - Daumenwert: Eindringtiefe < 1/6 Schichtdicke), Nanoindenter-Test	
Optische Eigenschaften	Absorption, Streuung, Brechungsindex (Ellipsometrie)	

Tabelle 3: Funktionsmerkmale der Schicht und Methoden zu deren Prüfung

Eine **Härteprüfung** ist bei verfahrensbedingt nicht homogenen Schichten, wie z.B. thermischen Spritzschichten problematisch. Das Ergebnis ist stark abhängig von lokalen Bedingungen. Bei einer automatisierten seriellen Härtemessung können jedoch Inhomogenitäten ausgemittelt werden. Die Härte von Spritzschichten wird häufig mit einem Vickers-Kleinlasthärte-

prüfverfahren mit Prüfkraften im Bereich 1 N ermittelt. Bei Schichten im μm -Bereich wird eine Mikrohärteprüfung mit Prüfkraften kleiner 0,1 N oder das Nanoindenter-Verfahren angewendet. Hierbei wird wie bei der makroskopischen Härteprüfung eine Diamantspitze mit definierter Kraft in das zu untersuchende Material eingedrückt, wobei die Eindringtiefe nur zwischen 10 nm und 1 μm liegt. Die Fläche des Eindrucks wird dann nicht mehr mikroskopisch bestimmt, sondern es erfolgt eine kapazitive Messung der Eindringtiefe. Aus der Last-Eindringkurve kann auch der E-Modul bestimmt werden [90].

Bei der Prüfung von Verschleißschutzschichten ist der Auswahl der Prüfmethode besonderen Wert beizumessen, da sie den späteren Beanspruchungsfall simulieren muß. Aufgrund der unterschiedlichen **Reibungs- und Verschleißmechanismen** abrasiver, adhäsiver, tribochemischer Verschleiß und Ermüdungverschleiß [86] existieren auch unterschiedliche tribologische Modellprüfungen. Die am häufigsten angewendete Methode ist der abrasive Verschleißtest, bei welchem ein beschichteter Prüfkörper auf einem Gegenkörper mit definierter Kraft reibt und der Abrieb nach einer bestimmten Zeit gravimetrisch ermittelt wird. Von den vielfältigen Möglichkeiten der Geometrien wurde in dieser Arbeit die Stift-Scheibe-Konfiguration gewählt, bei welchem ein an der Stirnseite beschichteter Stab auf einer SiC-Scheibe rotiert.

Auch bei der Bestimmung der Wirksamkeit von **Korrosionsschutzsystemen** ist die Art der späteren Beanspruchung von Bedeutung. Mit den unterschiedlichen Schnellkorrosionsversuchen lassen sich Lochkorrosion, interkristalline Korrosion oder Spannungsrißkorrosion detektieren [5]. Das Prinzip der Korrosionsprüfung sind meist Sprühprüfungen oder Tauchprüfungen mit Salzlösung zur Beschleunigung der Korrosion oder Feuchtigkeitsprüfungen in feuchter Luft. Zur Quantifizierung wird die Auflösung des Grundwerkstoffs gravimetrisch bestimmt.

2.5 Anwendungsziele und Anwendungsgrenzen funktioneller Dick- und Dünnschichten im Vergleich

Das Anwendungsgebiet und Beanspruchungsprofil eines Bauteils bestimmt die geforderten Schichteigenschaften und damit das anzuwendende Beschichtungsverfahren [5]. Wesentliche Unterschiede ergeben sich dabei nicht nur durch die Wahl der Werkstoffpaarung (Beschichtungstemperaturen, Kapitel 2.2), sondern insbesondere durch ihre **Dimensionalität**. Dünne CVD/PVD-Schichten weisen aufgrund ihrer Mikrodimensionalität gegenüber verfahrensbedingt dickeren Schichten, die durch thermisches Spritzen oder Auftragsschweißen aufgebracht wurden, Besonderheiten auf, die für ihre Funktionsfähigkeit als Systemkomponenten z.B. in der Mikroelektronik oder Mikrosystemtechnik wichtig sind. In der **Mikroelektronik** stehen reproduzierbare elektrische oder dielektrische Eigenschaften im Vordergrund. Die Schichten können entweder als passive Bauelemente (z.B. Wärmesenken, Strahlungsdetektoren, Druck- oder Beschleunigungssensoren) oder als aktive Elektronikkomponenten

(z.B. halbleitende Schichten) eingesetzt werden. In der Mikrosystemtechnik sind auch definiert herstellbare mechanische Schichteigenschaften zur Anwendung z.B. als Membrane, Biegebalen oder Resonatoren bedeutend.

Der **Verschleißschutz** ist das bevorzugte Anwendungsgebiet dicker Schichten, wie z.B. thermischer Spritzschichten. Im Verschleißschutz spielt bei der Auswahl des Werkstoffs und des Beschichtungsverfahrens der jeweilige Verschleißmechanismus eine Rolle. Dicke Schichten sind bei abrasivem oder erosivem Verschleiß vorteilhaft. Außerdem ertragen sie eine große Hertzsche Pressung, da in diesem Fall die größte Beanspruchung unter der Oberfläche liegt und daher dickere Schichten notwendig sind. Während bei dickeren Schichten die Festigkeit des Grundwerkstoffs nur eine geringe Rolle spielt, muß bei sehr dünnen PVD- oder CVD-Verschleißschutzschichten auch das Grundmaterial hart genug sein, um die schützende Schicht bei Beanspruchung zu tragen. CVD/PVD-Schichten werden daher hauptsächlich für Gleitverschleißbeanspruchung eingesetzt. Hier gleiten glatte Flächen aufeinander und dünne Schichten sind ausreichend.

Ein Vorteil sehr dünner Schichten im Verschleißschutz ist, daß im allgemeinen das beschichtete Bauteil oder Werkzeug nicht nachbearbeitet werden muß. Die Verfahren weisen eine gute Konturtreue auf und die Oberflächenqualität entspricht meist derjenigen des Grundwerkstoffs. Maßlich eng tolerierte Teile von Lagern z.B. in der Luft- und Raumfahrtindustrie werden daher mit PVD-Gleitschichten versehen. Typische Anwendungsfälle sind auch mit Hartstoffen versehene Werkzeuge für spanabhebende oder umformende Bearbeitung. Ein Nachteil der nicht lasergetriebenen PVD/CVD-Verfahren ist, daß eine partielle Beschichtung nicht oder nur aufwendig möglich ist.

Die Anwendungsgrenze thermischer Spritzschichten ist hauptsächlich durch ihre geringe Haftfestigkeit der Schicht auf dem Grundwerkstoff und ihre Porosität gegeben. Manche Schichten sind erst nach einer Nachbehandlung dicht. Daher ist das **Korrosionsverhalten** von PVD/CVD-Schichten besser. Auch diese werden jedoch meist nur dann eingesetzt, wenn galvanische Schichten nicht anwendbar sind.

Poröse **Wärmedämmschichtsysteme** (Gasturbinen-, Motorenbau) werden vorwiegend durch thermisches Spritzen aufgebracht [91]. Auch die raue Oberfläche der Schichten kann ein Vorteil sein, wie z.B. bei Beschichtung von Implantaten, wo die raue und poröse Schicht ein Einwachsen des Gewebes ermöglicht [92].

Als **optische Schichten**, z.B. absorptionserhöhende oder -vermindernde Schichten kommen ausschließlich PVD/CVD-Schichten in Frage, wobei neben den wellenlängenabhängigen optischen Eigenschaften oftmals auch die Wärmeleitfähigkeit, Verschleißbeständigkeit und mechanische Stabilität wichtig sind (beispielsweise für Laserapplikationen).

3 Konzept der Laserbeschichtung mit fliehkraftunterstützter Schmelzzerstäubung und Zielsetzung der Arbeit

Die Charakteristika der in Kapitel 2 beschriebenen Beschichtungsverfahren sind sehr unterschiedlich. CVD/PVD-Dünnschichten sind mit hervorragender Qualität abscheidbar. Die Schichtdicke ist jedoch sehr begrenzt. Starke Eigenspannungen insbesondere bei harten Verschleißschutzschichten lassen oft nicht mehr als 2 μm dicke Schichten zu. Außerdem weisen die meisten Dünnschichtverfahren - besonders auch laserinduzierte Verfahren - eine sehr geringe Beschichtungsrate auf.

Im Gegensatz dazu haben thermische Spritzschichten eine sehr hohe Produktivität und es sind wirtschaftlich große Schichtdicken erzielbar, was z.B. für abrasive Verschleißschutzanwendungen oft unumgänglich ist. Wenn auch mit neuartigen Hochgeschwindigkeits-Spritzverfahren dichte und feinkörnige Schichten zu erzielen sind, haben thermische Spritzschichten häufig mit Porosität und geringer Haftfestigkeit zu kämpfen. Oft müssen sie nachbearbeitet werden.

Die Entwicklung der Laserbeschichtung mit Fliehkraftunterstützung als neuartiges Beschichtungsverfahren hat zum Ziel, die Vorteile der beiden Varianten zu kombinieren, indem ein laserunterstütztes thermisches Spritzverfahren entwickelt wird, das qualitativ hochwertige dünne Schichten erzeugen kann. Andererseits steht eine hohe Produktivität, insbesondere im Vergleich mit der Puls Laser Deposition, im Vordergrund.

Bei diesem Verfahren wird das Beschichtungsmaterial mit Hilfe eines langgepulsten Nd:YAG-Lasers mit hoher mittlerer Leistung lokal aufgeschmolzen. Durch eine überlagerte **Fliehkraft** - hervorgerufen durch eine **Rotationsbewegung** des stabförmigen Targets - wird die Schmelze zu feinen Tröpfchen zerstäubt und auf das Substrat geschleudert. Das Prinzip der fliehkraftunterstützten Schmelzzerstäubung ist in Bild 8 skizziert.

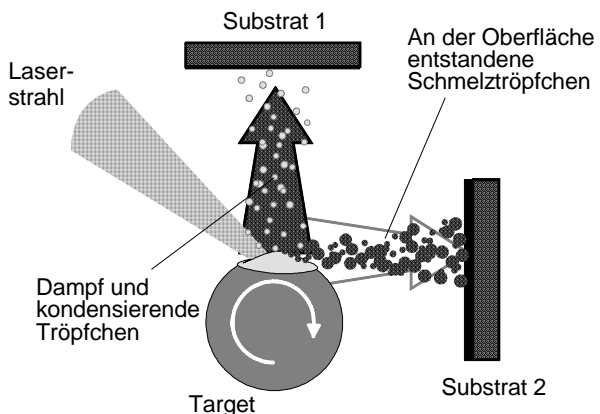


Bild 8: Prinzip der fliehkraftunterstützten Schmelzzerstäubung und Dampf-/ Tröpfchenseparation

Wenn am rotierenden Target die Schmelze zu feinen Tröpfchen zerstäubt wird, ergibt sich eine Überlagerung von thermischer Anregung und zusätzlicher mechanischer Kraft. Die Schmelze erhält den nötigen **Impuls** um auf die Substratoberfläche beschleunigt zu werden. Die Fliehkraft hat dabei neben Laserparametern und Umgebungsbedingungen den größten Einfluß auf die Schichtqualität, da vorwiegend durch sie die Partikelgröße und -geschwindigkeit bestimmt wird.

Der Mechanismus, der zur Bildung der zur Beschichtung verwendbaren ablatierten Teilchen führt, ist demnach die **Zerstäubung** einer an der Targetoberfläche entstandenen dünnen Schmelzschicht, d.h. der direkte Auswurf von Schmelze und dessen Abscheidung auf einem Substrat ähnlich eines thermischen Spritzprozesses.

Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Abtragen von Metallen mit CO₂-, Nd:YAG- und Excimer-Lasern zeigen, daß in einem weiten Intensitätsbereich (10^6 bis 10^9 W/cm²) **Materialabtrag immer durch Schmelze und Dampf erfolgt**, wie in Bild 9 verdeutlicht. Das Verhältnis Schmelzanteil zu Dampfanteil sinkt mit steigender Intensität [93, 94]. Dies ist in Bild 10 für das Beispiel Eisen dargestellt. Der Anteil des ausgetriebenen geschmolzenen Materials ist im Intensitätsbereich bis mehrere 10^7 W/cm² größer als derjenige des verdampften Materials.

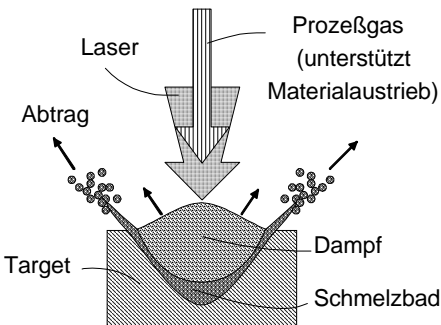


Bild 9: Abtragmechanismus

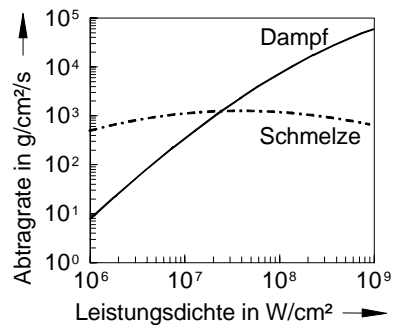


Bild 10: Abdampfrate und Schmelzrate von Eisen als Funktion der absorbierten Leistungsdichte [94]

Im Hinblick auf die Effizienz des Verfahrens ist festzuhalten, daß der Materialabtrag in flüssiger Form weit **weniger Energie** erfordert als jener durch Verdampfung, was um so stärker ins Gewicht fällt, je größer das Verhältnis von Verdampfungs- zu Schmelzenergie des Materials ist. Der typische theoretische Energiebedarf für das Verdampfen von Metallen beträgt etwa 5 eV / Atom - entsprechend 50 kJ/cm³. Wie Bild 11 zeigt, wird ein großer Energieanteil bereits

für das Aufheizen verbraucht, nur der geringste Teil für das Aufschmelzen. Der Energieaufwand für das eigentliche Verdampfen überwiegt jedoch deutlich.

Ein **höherer energetischer Wirkungsgrad** sowie eine **höhere Ausbringung** kann demnach mit einem Beschichtungsverfahren erzielt werden, das auf Aufschmelzen anstatt Verdampfen optimiert ist.

Die Tatsache, daß der Materialabtrag in den meisten Fällen durch Schmelze und Dampf erfolgt, kann nicht nur im Hinblick auf eine Optimierung des Verfahrens bezüglich der Produktivität ausgenutzt werden. Auch der **Dampfanteil** kann zur Beschichtung verwendet werden - entsprechend einem PVD-Prozeß. Es ist eine **Separation** der Schmelzpartikel bzw. der Atome und Moleküle nach ihrer Entstehung möglich (Bild 8). Die an der Oberfläche entstehenden Schmelztröpfchen werden durch die Fliehkraft in Umfangsrichtung gelenkt, wohingegen verdampftes Material und damit auch die aus der Gasphase kondensierenden Teilchen sich senkrecht zur Oberfläche abheben.

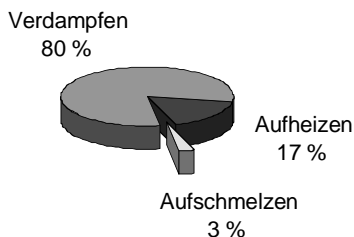


Bild 11: Theoretischer Energieaufwand (Bsp. Eisen)

Die Beschichtung aus der Gasphase bietet den Vorteil, daß die bei der PVD unerwünschten größeren Schmelzpartikel, die Defekte in der Schicht verursachen können, in Richtung der Umfangsgeschwindigkeit des Targets aus der Beschichtungszone weggeleitet werden und dropletfreie Schichten abgeschieden werden. Diese Verfahrensvariante ist außerdem besonders für Materialien ohne oder mit nur gering ausgeprägtem schmelzflüssigen Bereich, z.B. sublimierende Keramiken oder Kohlenstoff von Vorteil.

3.1 Zielsetzung der Arbeit

Gegenstand der Arbeit ist es, das Potential der fliehkraftunterstützten Beschichtung zur Steigerung von Beschichtungsrate und Effizienz bei guten Schichteigenschaften auszuloten. In diesem Zusammenhang ist zu klären, inwieweit durch die Vielzahl unterschiedlicher Prozeßparameter Volumenraten, Größe der ablatierten und auf ein Substrat auftreffenden Teilchen sowie der Wirkungsgrad des Prozesses beeinflusst werden können.

Im Rahmen einiger theoretischer Abschätzungen und von experimentellen Untersuchungen sollen Fragen zur Prozeßstrategie, zu geeigneten Laserparametern und Umgebungsbedingungen, zur Partikelablösung und zur Eignung der Partikelströme für die Deposition behandelt werden.

Gegenstand theoretischer Abschätzungen sind unter anderem Aussagen über Partikelgröße, Partikeltemperatur und Partikelflugbahn. Sie sollen als Grundlage für die experimentelle Verfahrensoptimierung dienen. Weiterhin gilt es, erste Vorhersagen über den spezifischen Energiebedarf und den Prozeßwirkungsgrad des Verfahrens zu treffen.

Für die experimentellen Untersuchungen muß zunächst eine Versuchseinrichtung konzipiert und aufgebaut werden, die eine große Variationsbreite der Bearbeitungsparameter zuläßt. Der Einfluß der Vielzahl der Bearbeitungsparameter, z.B. der Laserleistung, der Spindeldrehzahl und einer Auswahl von metallischen und eines keramischen Beschichtungsmaterials auf die Schichtbildung soll untersucht werden. Die Schichten werden unter anderem hinsichtlich Oberflächenmorphologie, Haftfestigkeit, Porosität und Rißbildung charakterisiert. Als Maß für die Produktivität des Verfahrens dient die parameterabhängige Bestimmung der Abtrag- und Beschichtungsrate. Schließlich sollen einige der experimentellen Ergebnisse mit den theoretischen Abschätzungen verglichen und zu anderen Beschichtungsverfahren abgegrenzt werden.

4 Theoretische Abschätzungen

Die Komplexität der Zusammenhänge und die Vielfalt der relevanten Laser-, Werkstoff- und Bearbeitungsparameter lassen ein rein experimentelles Optimieren sehr aufwendig erscheinen. Den experimentellen Untersuchungen gehen daher einige theoretische Abschätzungen voraus. Die Berechnung des Aufheizvorgangs, der Oberflächentemperaturen und der Abkühlung der Schmelzpartikel soll die Auswahl optimaler Bearbeitungsparameter unterstützen. Vorhersagen über Flugrichtung und Auftreffort der Partikel erleichtern die Positionierung des Substrats zum Target. Die Abschätzungen erfolgen abhängig von der Targetgeometrie, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Energieeinbringung.

4.1 Laser-Target-Wechselwirkung

4.1.1 Rotationsbewegung

Durch die Rotationsbewegung des Targets mit Hilfe einer rotierenden Spindel werden sehr kurze Einwirkzeiten des Strahls bei gleichzeitig hohem Materialdurchsatz erreicht. Neben hohen Umfangsgeschwindigkeiten können hohe Fliehkräfte realisiert werden. Diese mechanisch eingebrachte Kraft beeinflusst die Ablösung der an der Oberfläche entstehenden Schmelzpartikel zusätzlich.

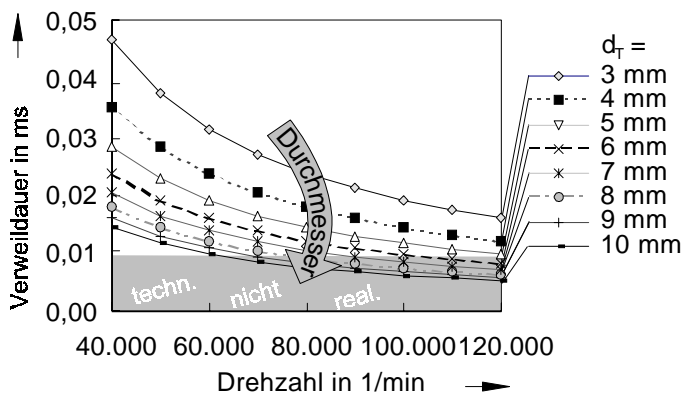


Bild 12: Lokale Verweildauer des Laserstrahls bei $d_f = 300 \mu\text{m}$

Die **Strahleinwirkzeiten** t_E sind in Abhängigkeit von Spindeldrehzahl n und Targetdurchmesser d_T in Bild 12 dargestellt und ergeben sich zu

$$t_E = \frac{d_f}{\pi d_T n}, \quad (1)$$

wobei d_r den Strahldurchmesser im Laserstrahlfokus bezeichnet.

Der grau unterlegte Bereich der Verweildauer ist technisch nicht realisierbar. Bei einem Targetdurchmesser von 5 mm kann maximal eine Drehzahl von 120.000 1/min erzielt werden, da sonst derart hohe Unwuchten erzeugt werden würden, daß die Spindellager zu stark belastet würden (Kapitel 5.1). Ein Targetdurchmesser von 10 mm läßt z.B. nur Drehzahlen bis 60.000 1/min zu.

Bild 13 zeigt, daß die **Umfangsgeschwindigkeit** v_U des Targets nach

$$v_U = \pi \cdot d_T \cdot n \quad (2)$$

proportional und die **Zentrifugalbeschleunigung** a_Z nach

$$a_Z = 2 \cdot \pi^2 \cdot d_T \cdot n^2 \quad (3)$$

quadratisch mit der Drehzahl n ansteigen. Der technisch nicht realisierbare Bereich ist auch in Bild 12 und Bild 13 grau hinterlegt. Es können beispielsweise bei einem Targetdurchmesser von 5 mm maximal Umfangsgeschwindigkeiten von ca. 30 m/s und Zentrifugalbeschleunigungen um $4 \cdot 10^5 \text{ m/s}^2$ erzielt werden.

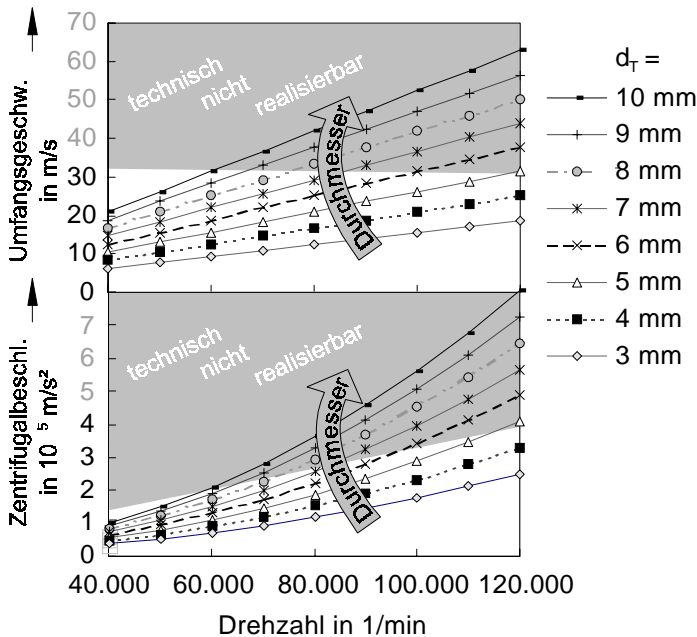


Bild 13: Umfangsgeschwindigkeit und Zentrifugalbeschleunigung in Abhängigkeit von der Drehzahl

4.1.2 Oberflächentemperatur

Bei einem auf Schmelzerstäubung optimierten Prozeß sollte aus energetischen Gründen eine Verdampfung des Materials vermieden werden. Daher ist es von Interesse, die Spitzentemperatur an der Targetoberfläche abschätzen zu können. Die Temperatur im Zentrum des Brennflecks ist abhängig von den Materialeigenschaften, von der Einstrahldauer und der eingekoppelten Intensität.

Bei der Abschätzung des **Aufheizvorgangs** wird von der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung ausgegangen. Temperaturabhängige Koeffizienten werden durch Materialkonstanten angenähert. Als Wärmequellterm wird eine radialsymmetrische, zeitunabhängige Oberflächenquelle angenommen. Die Intensität des Laserstrahls wird vereinfacht als über dem Puls konstant und gaußförmig über dem Strahlquerschnitt verteilt angesehen.

Die **Temperatur T im Brennfleck** (Radius r_f) an der Targetoberfläche abhängig von der Absorption A und von der Einstrahldauer t des Laserstrahls einer bestimmten Leistungsdichte I_m errechnet sich zu [95]

$$T(t) = A I_m \frac{r_f}{\lambda \sqrt{2 \pi}} \arctan \sqrt{\frac{8 \kappa t}{r_f^2}}. \quad (4)$$

Die Temperaturleitfähigkeit κ setzt sich dabei aus der Wärmeleitfähigkeit λ , der Dichte ρ und der Wärmekapazität c_p zusammen:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\rho c_p}. \quad (5)$$

Die mittlere Intensität I_m des Laserstrahls ergibt sich aus der Pulsenergie E_p , dem Fokusradius r_f und der Pulsdauer τ_p nach folgender Gleichung:

$$I_m = \frac{E_p}{\pi r_f^2 \tau_p}. \quad (6)$$

Gleichung (4) gilt für stationäre Laserbestrahlung, d.h. unbewegtes Target. Diese Vereinfachung ist durchaus gerechtfertigt. Die im folgenden ermittelte Zeit, die benötigt wird, um an der Targetoberfläche Schmelztemperatur zu erreichen, liegt in der Größenordnung der Verweildauer des Laserstrahls nach Gleichung (1). Das Target hat sich daher nur vernachlässigbar weiterbewegt bis die Schmelztemperatur erreicht ist.

Die Verweildauer des Laserstrahls ist abhängig von Spindeldrehzahl, Targetdurchmesser und Fokusdurchmesser. Bild 14 gibt beispielhaft für Aluminium und Aluminiumoxid wieder, welche Oberflächentemperaturen nach Gleichung (4) in Abhängigkeit von der Spindeldrehzahl bei konstantem Target- und Fokusdurchmesser erreicht werden. Dabei wurden typische Laser-

und Bearbeitungsparameter vorausgesetzt. Als Einstrahlzeit wurde in Gleichung (4) die nach Gleichung (1) errechnete Verweilzeit eingesetzt.

Nach Bild 14 treten auch bei höchsten Drehzahlen noch Temperaturen auf, die über der Schmelztemperatur des jeweiligen Materials liegen.

Die notwendige **Intensität** I_s um an der Targetoberfläche Schmelztemperatur T_s zu erreichen ist

$$I_s(t) = \frac{T_s \lambda \sqrt{2 \pi}}{A r_f \arctan \sqrt{\frac{8 \kappa t}{r_f^2}}} \quad (7)$$

und die **Zeit** $t_{s,T}$, die benötigt wird, um bei Bestrahlung mit einer vorgegebenen Intensität I_s Schmelztemperatur zu erzielen, ergibt sich zu

$$t_{s,T} = \frac{r_f^2}{8 \kappa} \tan^2 \left(\frac{T_s \lambda \sqrt{2 \pi}}{A r_f I_s} \right). \quad (8)$$

Sie liegt bei den in der Arbeit verwendeten Strahlparametern im Bereich einiger $10 \mu s$ - also um den Faktor 100 unterhalb der Pulsdauer des Lasers und damit im Bereich der aus Gleichung (1) errechneten Verweilzeit. Daraus ist auch ersichtlich, daß sich das Target während eines Laserpulses mehrmals dreht und sich dabei aufheizt. Bei jedem Durchgang ist von einer etwas höheren Ausgangstemperatur auszuge-

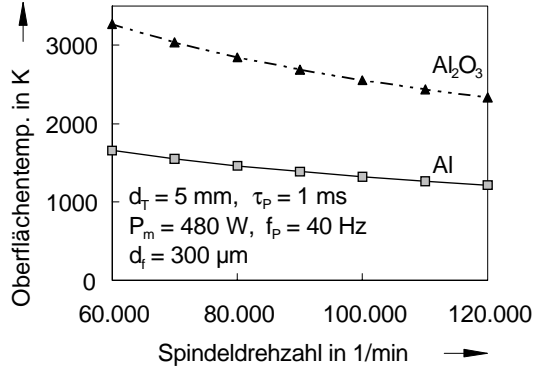


Bild 14: Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der Spindeldrehzahl

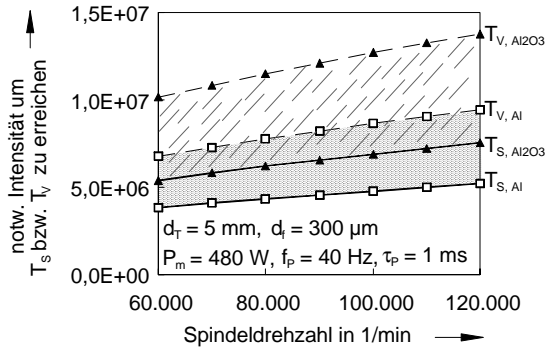


Bild 15: Notwendige Intensität, um an der Oberfläche Schmelz- bzw. Verdampfungstemperatur zu erzielen

hen. Daher wird die tatsächliche Zeitdauer, die benötigt wird um Schmelztemperatur zu erreichen nach einer gewissen Bearbeitungsdauer gering sein.

Aus Gleichung (7) kann nun für typische Bearbeitungsparameter ein **Band erforderlicher Intensitäten** bestimmt werden, bei welchen die Schmelztemperatur überschritten wird, die Verdampfungstemperatur jedoch gerade noch nicht erreicht ist. Dieses ist in Bild 15 für das Beispiel Aluminium und Aluminiumoxid dargestellt. Die notwendige Intensität steigt dabei mit der Spindeldrehzahl aufgrund der kürzeren Strahleinwirkzeiten.

4.1.3 Teilchenablösung durch Fliehkraft - Partikelgröße

Damit sich ein Schmelzpartikel von der Targetoberfläche ablöst, muß die **kinetische Energie** infolge der Rotation die **Oberflächenenergie** der Materialschmelze überwinden. Somit kann für ein sich ablösendes Schmelzpartikel eine **Energiebilanz** aufgestellt werden, die letztlich bei Annahme kugelförmiger Schmelzpartikel eine Abschätzung der Partikelgröße d_p ermöglicht. Im Zeitpunkt der Ablösung steht die kinetische Energie, die sich aus der Masse m_p und der Geschwindigkeit v_p eines Partikels zusammensetzt, im Gleichgewicht mit der Oberflächenenergie. Diese ist das Produkt aus der Partikeloberfläche A_p und der Oberflächenspannung σ . Somit ergibt sich folgende Bilanzierung:

$$\frac{m_p}{2} v_p^2 = \sigma A_p . \quad (9)$$

Aus (9) folgt

$$d_p = \frac{6 \sigma}{\rho \pi^2 n^2 d_T^2} . \quad (10)$$

Gleichung (10) zeigt, daß die Stoffwerte Oberflächenspannung σ und Dichte ρ des flüssigen Materials die Partikelgröße d_p beeinflussen. Weiterhin zeigt sie die Abhängigkeit der Partikelgröße von der Spindeldrehzahl n und dem Targetdurchmesser d_T .

Nach Gleichung (10) sind um so kleinere Partikel zu erzielen, je höher die Dichte eines Materials und je geringer dessen Oberflächenspannung ist.

Der Materialeinfluß ist in Bild 16 für einige Targetmaterialien vergleichend aufgezeigt. Für die Spindeldrehzahl und den Targetdurchmesser wurden für dieses Beispiel typische Parameter ausgewählt. Die Dichte und Oberflächenspannung der Schmelzpartikel wurde bei der bei diesen Parametern vorherrschenden Temperatur im Brennfleck des Laserstrahls auf der Targetoberfläche (Gleichung (4)) bestimmt. Diese Partikeltemperatur ist materialabhängig. Jedem Material wurde daher in Bild 16 eine andere Temperatur als Berechnungsgrundlage für Dichte und Oberflächenspannung zugrundegelegt.

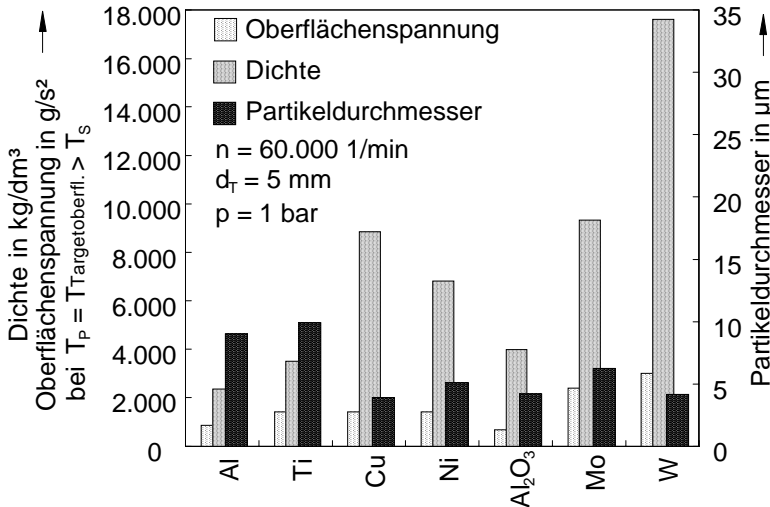


Bild 16: Partikeldurchmesser für einige Materialien unterschiedlicher Dichte und Oberflächenspannung [siehe Anhang]

Der Partikeldurchmesser liegt nach Bild 16 im Bereich mehrerer µm. Dabei lassen sich z.B. mit Wolframtargets, die zwar die höchste Oberflächenspannung der dargestellten Werkstoffauswahl, jedoch auch eine sehr hohe Dichte besitzen, eher kleine Partikel erzeugen. Die Schichten müßten daher auch gleichmäßiger und weniger rauh als beispielsweise Aluminium- oder Titan-schichten sein.

Wie aus Gleichung (10) ersichtlich, nimmt die Partikelgröße mit zunehmender **Spindeldrehzahl** n oder größerem **Targetdurchmesser** d_T stark ab ($d_p \sim 1/n^2$ oder $d_p \sim 1/d_T^2$). Der Einfluß der Drehzahl auf die Partikelgröße wird in Bild 17 für Aluminiumpartikel im Vergleich zu Aluminiumoxidpartikeln veranschaulicht. Bei doppelter Drehzahl nimmt die Partikelgröße auf ein Viertel ab. Dabei sind die Keramikpartikel etwa halb so

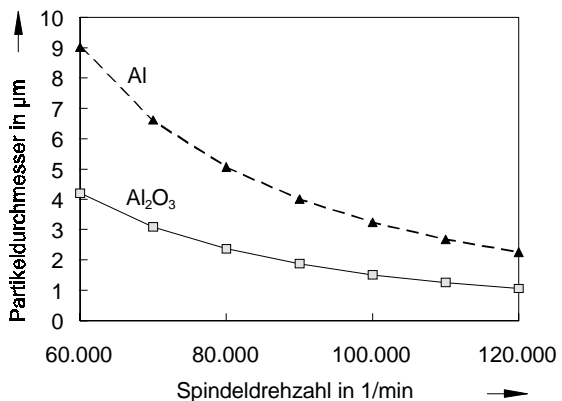


Bild 17: Einfluß der Drehzahl auf die Partikelgröße für Aluminiumpartikel

groß wie die Aluminiumpartikel, da deren Dichte höher ist und außerdem deren Oberflächenspannung kleiner ($\sigma(\text{Al}_2\text{O}_3) : \sigma(\text{Al}) = 0,8 : 1$ und $\rho(\text{Al}_2\text{O}_3) : \rho(\text{Al}) = 1,7 : 1$).

Bisher wurde die Größe der vom Target abgelösten Partikel betrachtet. Beim Aufprall auf der Substratoberfläche bilden sich aus den kugelförmigen Schmelzpartikeln Fladen. Die **Abflachungsrate**, d.h. der Quotient aus Partikeldurchmesser d_p und Fladendurchmesser D_s nach senkrechtem Auftreffen auf einer ebenen und glatten Substratoberfläche, kann in Abhängigkeit von **dynamischer Viskosität** η_p und **Dichte** ρ_p des flüssigen Partikels und von der **Auftreffgeschwindigkeit** v_A nach einer halbquantitativen Gleichung [57] abgeschätzt werden. Der Quotient aus der dynamischen Viskosität und der Dichte ist die kinematische Viskosität ν_p . Es ergibt sich

$$\frac{D_s}{d_p} = 1,3 \left(\frac{\rho_p v_A}{\eta_p} \right)^{0,2} \quad (11)$$

bzw.

$$\frac{D_s}{d_p} = 1,3 \left(\frac{v_A}{\nu_p} \right)^{0,2} \quad (12)$$

Bild 18 zeigt einen Vergleich zwischen Partikeldurchmesser vor und Fladendurchmesser nach Auftreffen auf der Substratoberfläche beispielhaft für typische Parameter wiederum abhängig von der Spindeldrehzahl. Die **Abflachungsrate** ist zwar am geringsten für eine kleine Drehzahl, es entstehen jedoch aufgrund der dann größeren Partikel dennoch größere **Fladendurchmesser**. Die Fladendurchmesser liegen im Bereich mehrerer 100 μm .

In der Realität zerspritzen die Partikel bei hoher Geschwindigkeit beim Auftreffen teilweise und es bildet sich eine Corona aus kleineren Spritzern um einen zentralen Fladen. Die Schicht ist dann aus kleineren Partikeln aufgebaut, die jedoch ursprünglich aus größeren entstanden sind. Außerdem ist die kinematische Viskosität stark temperaturabhängig und die Solidifikation der Partikel beim Auftreffen ist hier nicht berücksichtigt. Hierzu wird auf von Houben durchgeführte

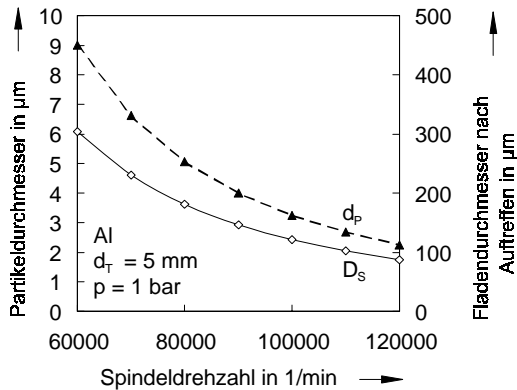


Bild 18: Partikeldurchmesser verglichen mit dem Fladendurchmesser nach Auftreffen auf der Substratoberfläche

experimentell untermauerte Kollisionstheorien von Partikeln beim Plasmaspritzen verwiesen [96]. Diese Theorie besagt, daß beim Auftreffen auf die kältere Substratoberfläche sofort der Erstarrungsvorgang einsetzt und sich die Partikel weniger weit ausbreiten können. Der reale Fladendurchmesser wird daher kleiner sein als der theoretisch bestimmte.

4.2 Partikelwechselwirkungen

4.2.1 Abkühlung der Schmelzpartikel

Beim fliehkraftunterstützten Laserbeschichten besteht nicht wie beim Verspritzen pulverförmiger Spritzwerkstoffe die Gefahr, daß Partikel unvollständig aufgeschmolzen werden. Allerdings ist darauf zu achten, daß Schmelzpartikel durch die Abkühlung während des Fluges beim Auftreffen nicht schon wieder erstarrt sind. Derartige Partikel werden entweder von der Oberfläche abgestoßen oder in die Schicht eingebaut, indem sie in Unebenheiten des Untergrundes eingedrückt werden. Dies verursacht Poren und Hohlräume und die Haftung der Teilchen ist von rein mechanischem Charakter und deshalb relativ schwach.

Zur Erzielung einer möglichst **fehlstellenfreien Beschichtung** müssen alle Partikel die Substratoberfläche in einem schmelzflüssigen oder teigigen Zustand erreichen. Um abzuschätzen, welche Entfernung das Substrat vom Target haben darf, damit Schmelzpartikel noch nicht wieder erstarrt sind, wenn Sie am Substrat ankommen, wird die **Abkühlzeit** nach thermo- und fluiddynamischen Gleichungen für die Bearbeitung in Luft- oder Heliumatmosphäre (Raumtemperatur, 1 bar) abgeschätzt.

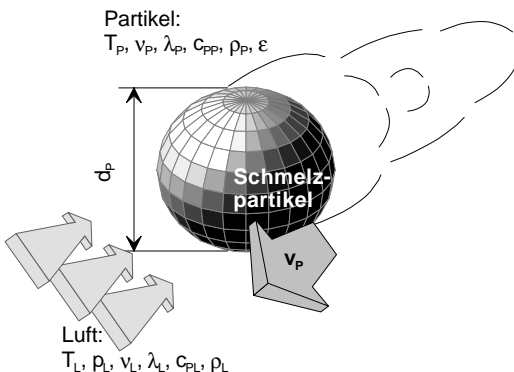


Bild 19: Luftüberströmtes kugelförmiges Schmelztröpfchen

Der Wärmeübergang an einem von Luft umströmten kugelförmigen Schmelztröpfchen erfolgt durch **Konvektion**.

Wärmeübergangskoeffizienten überströmter Körper lassen sich für einfache Strömungen mit Hilfe von Grenzschichtgleichungen exakt berechnen. Die Strömung mit Ablösung, wie sie bei einem kugelförmigen Partikel auftritt, ist schwer oder gar nicht berechenbar. Es existieren jedoch empirische Abschätzungen [97].

Die Bestimmung des Wärmeübergangskoeffizienten ist dabei auf die Bestimmung der Nußelt-

Zahl zurückgeführt. Im Falle der Kugel läßt sich die mittlere Nußelt-Zahl Nu_m wie folgt berechnen:

$$Nu_m = 2 + \sqrt{Nu_{m,lam} + Nu_{m,turb}}, \quad (13)$$

wobei die laminare Nußelt-Zahl $Nu_{m,lam}$ und die turbulente Nußelt-Zahl $Nu_{m,turb}$ folgendermaßen berechnet wird:

$$Nu_{m,lam} = 0,666 \sqrt{Re} \sqrt[3]{Pr} \quad (14)$$

und

$$Nu_{m,turb} = \frac{0,037 Re^{0,8} Pr}{1 + 2,443 Re^{-0,1} \left[Pr^{2/3} - 1 \right]}. \quad (15)$$

Hier ist eine zweite wichtige Kenngröße, die Reynolds-Zahl Re , enthalten. Diese kennzeichnet den Einfluß der Reibungs- und Trägheitskräfte auf das Strömungsfeld und setzt sich zusammen aus der Partikelgeschwindigkeit v_p , dem Partikeldurchmesser d_p und der kinematischen Viskosität der Luft ν_L :

$$Re := \frac{v_p d_p}{\nu_L} \quad (1 < Re < 10^6) \quad \text{mit} \quad \nu_L = \frac{\eta_L}{\rho_L}. \quad (16), (17)$$

Die letzte Kennzahl, die Prandtl-Zahl Pr , enthält nur Stoffwerte des umströmenden Gases (η_L : dynamische Viskosität der Luft, c_{pL} : spezifische isobare Wärmekapazität der Luft und λ_L : Wärmeleitfähigkeit der Luft):

$$Pr := \frac{\eta_L c_{pL}}{\lambda_L} = \frac{\nu_L}{a} \quad (0,7 < Pr < 600), \quad \text{wobei} \quad a := \frac{\lambda_L}{c_{pL} \rho_L}. \quad (18), (19)$$

Die Nußelt-Zahl Nu_m ist eine dimensionslose charakteristische Kenngröße und wird aus dem Potenzprodukt

$$Nu_m = \frac{\alpha_m d_p}{\lambda_L} \quad (20)$$

ermittelt. Für den mittleren **Wärmeübergangskoeffizienten** α_m ergibt sich somit

$$\alpha_m = \frac{Nu_m \lambda_L}{d_p}. \quad (21)$$

Eine einfach anwendbare Berechnung der Erwärmung oder Abkühlung beliebig geformter Körper ist für den Grenzfall sehr kleiner Biot-Zahlen ($Bi \rightarrow 0$) möglich. Von der Biot-Zahl Bi

$$\text{Bi} = \frac{\alpha_m d_p}{\lambda_p} \quad (22)$$

hängt das Temperaturfeld ab, wenn Wärmeübergang an ein Fluid oder Gas stattfindet. Die Biot-Zahl ist ebenso wie die Nußelt-Zahl aus physikalischen Einflußgrößen zusammengesetzt, nur daß hier die Wärmeleitfähigkeit des Partikels und nicht des Gases eingeht. Eine kleine Biot-Zahl bedeutet, daß die Temperaturdifferenzen im Partikel klein gegenüber der Differenz zwischen der Partikeloberflächen- und der Gastemperatur sind. Unter der Annahme, daß die Temperatur des Körpers nur von der Zeit und nicht von räumlichen Koordinaten abhängt, ist $\text{Bi} = 0$, da dann $\lambda_p \rightarrow \infty$ bei $\alpha_m \neq 0$.

Wir der erste Hauptsatz der Thermodynamik auf den betrachteten Körper angewandt, erhält man aus der Änderung seiner inneren Energie U gleichgesetzt mit dem seine Oberfläche überquerenden Wärmestrom \dot{Q} :

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} \quad (23)$$

und für den übertragenen Wärmestrom \dot{Q} bzw. die übertragene Wärmestromdichte \dot{q}_w in Abhängigkeit von der Partikeltemperatur T_p und der Umgebungstemperatur T_L

$$\dot{Q} = \alpha_m \pi d_p^2 (T_p - T_L) \quad (24)$$

bzw.

$$\dot{q}_w = \alpha_m (T_p - T_L). \quad (25)$$

Setzt man konstante Stoffwerte voraus, folgt die Differentialgleichung

$$\frac{dT}{dt} = \frac{6 \alpha_m}{d_p c_{pp} \rho_p} (T_p - T_L) \quad (26)$$

mit c_{pp} als der spezifischen isobaren Wärmekapazität des flüssigen Partikels. Aus deren Lösung

$$\frac{T_p - T_L}{T_s - T_L} = \exp \left(\frac{6 \alpha_m}{d_p c_{pp} \rho_p} t \right) \quad (27)$$

für die Anfangsbedingung $T(t=0) = T_s$ erhält man die **Abkühlzeit auf Schmelztemperatur**

$$t_s = \frac{d_p c_{pp} \rho_p}{6 \alpha_m} \ln \left(\frac{T_p - T_L}{T_s - T_L} \right). \quad (28)$$

Hieraus und aus der Partikelgeschwindigkeit v_p , die ihrerseits von der Spindeldrehzahl abhängt, kann der **maximale Target-Substrat-Abstand s**

$$s = v_p t_s \quad (29)$$

bestimmt werden oder die Temperatur T_p abgeschätzt werden, welche die Partikel beim Auftreffen auf die Substratoberfläche bei gegebenem Abstand s haben.

Die Abkühlzeit ist stark materialabhängig. Sowohl das Umgebungsgas als auch der Targetwerkstoff beeinflussen den maximal möglichen Substratabstand, wie in Bild 20 und Bild 21 veranschaulicht. Beispielphaft werden die Verhältnisse für typische Laser- und Bearbeitungsparameter dargestellt.

Bild 20 zeigt, daß bei Verwendung von Helium ein Schmelzpartikel mehr als **doppelt so schnell** abkühlt als in Luftatmosphäre. Dabei nimmt die Zeit t_s bis zum Erreichen der Schmelztemperatur T_s mit dem Partikeldurchmesser d_p quadratisch zu. Dementsprechend wird der in Bild 20 dargestellte Abkühlweg, der zurückgelegt wird, bis das Partikel auf Schmelztemperatur abgekühlt ist, größer. Bei konstanten Materialeigenschaften und Temperaturen ergibt sich aus Gleichung (21) und (28) eine Proportionalität $t_s \sim d_p^2$. Wie in Kapitel 4.1.3 theoretisch beschrieben, liegen die Partikelgrößen z.B. bei Aluminium im Bereich $10 \mu\text{m}$, so daß ein praktikabler Arbeitsabstand von wenigen cm angemessen ist.

Eine höhere **Spindeldrehzahl** wirkt sich aufgrund der höheren Partikelfluggeschwindigkeit in etwa linear auf eine Verringerung der Abkühlzeit aus. Da sich mit zunehmender Geschwindigkeit jedoch auch die Flugzeit zum Substrat verringert, müßte auch der maximale Target-Substrat-Abstand mit höherer Spindeldrehzahl zunehmen. Dem entgegen wirkt jedoch der bei höherer Spindeldrehzahl nach Gleichung (10) kleinere Partikeldurchmesser, wodurch die Partikel schneller abkühlen. Daher nimmt insgesamt der Abkühlweg in Bild 21 mit zunehmender Spindeldrehzahl ab.

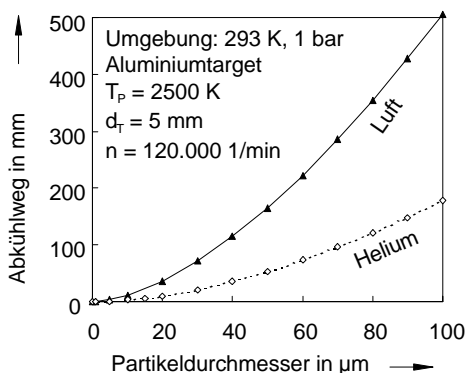


Bild 20: Abkühlweg eines Schmelzpartikels bis zum Erstarren in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser und vom umgebenden Medium

Die **Materialabhängigkeit** bei sonst konstanten Parametern kann ebenfalls Bild 21 für das Beispiel Aluminium und Molybdän entnommen werden. Hier wird für schmelzflüssiges Molybdän eine höhere Partikel Ausgangstemperatur T_p angenommen. Sie ist die nach Gleichung (4) ermittelte Oberflächentemperatur im Brennfleck des Lasers und ist ebenfalls abhängig von La-

serparametern und Material. Das Abkühlintervall (Differenz zwischen Partikelausgangs- und Schmelztemperatur) ist jedoch im gewählten Beispiel für beide Materialien ähnlich.

Der Abkühlweg der Molybdänpartikel ist nach Gleichung (29) kürzer, da deren Dichte ca. 4 mal und deren Schmelztemperatur 3 mal so groß als diejenige von flüssigem Aluminium, dagegen deren Wärmekapazität um etwa das 2,5-fache geringer ist.

Im **Vakuum** findet kein Wärmeverlust durch Konvektion statt. In diesem Fall erfolgt der Wärmeübergang nur durch **Wärmestrahlung**. Die übertragene Wärmestromdichte \dot{q}_{str} berechnet sich dann aus:

$$\dot{q}_{\text{str}} = \varepsilon C_0 (T_P^4 - T_U^4) \quad (30)$$

mit $\varepsilon \leq 1$ und $C_0 = 5,67051 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2\text{K}^4$.

Charakteristisch ist hier die Differenz der vierten Potenzen der Partikeltemperatur T_P und Umgebungstemperatur T_U . Der Emissionsgrad ε ist materialabhängig und liegt im Bereich der Schmelztemperatur typischerweise zwischen 0,1 und 0,2, d.h. im Bereich der Absorption.

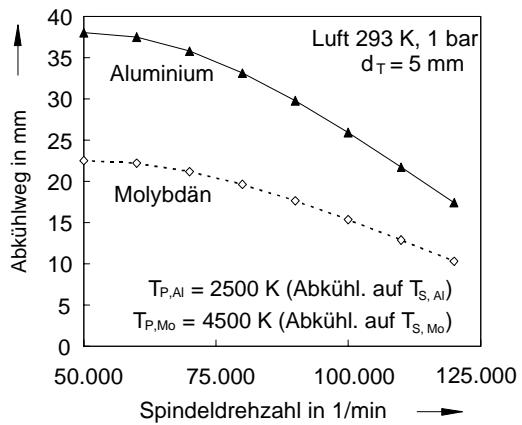


Bild 21: Abkühlweg eines Schmelzpartikels bis zum Erstarren in Abhängigkeit von der Drehzahl

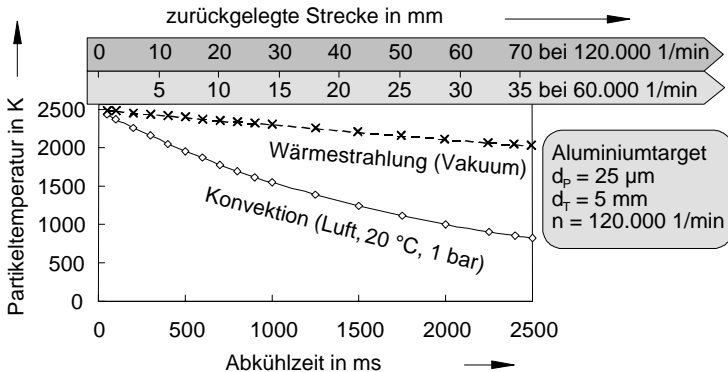


Bild 22: Abkühlkurven - Abnahme der Partikeltemperatur mit der Zeit bzw. der zurückgelegten Strecke eines Schmelzpartikels

Bild 22 zeigt den Unterschied zwischen den Abkühlzeiten bei Wärmeübergang durch Strahlung und durch erzwungene Konvektion in einer Luftatmosphäre für Aluminiumpartikel. Während die Schmelztemperatur von Aluminium bei Abkühlung durch Konvektion nach ca. 2,5 s erreicht ist, was bei einer Spindeldrehzahl von 60.000 1/min einer zurückgelegten Strecke von etwas über 35 mm entspricht (siehe Balken am oberen Diagrammrand - sekundäre Rubrikenachse), hat sich bei Abkühlung im Vakuum das Partikel in derselben Zeit nur auf ca. 2.000 K abgekühlt.

Die Bearbeitung im Vakuum ist demnach nicht nur zur Erzielung besonders reiner Schichten vorteilhaft, sondern auch zur Ermöglichung einer guten Haftung durch heißere Partikel (Haftmechanismen: Kapitel 6.3.1) - selbst bei der im Vakuum meist kleineren Partikelgröße.

Im tatsächlichen Anwendungsfall ist sowohl der Wärmeübergang durch Strahlung, als auch der Wärmeübergang durch erzwungene Konvektion zu berücksichtigen. In diesem Fall sind beide Wärmeströme zu addieren. In der Regel fällt der Wärmeübergang durch Strahlung sehr viel geringer aus - besonders bei hohen Partikelgeschwindigkeiten - so daß dieser Anteil für die einem Experiment vorangehende Abschätzung vernachlässigt werden kann.

Bei Abschätzung des maximalen Substratabstandes vom Target ist zu beachten, daß chemische Reaktionen, wie etwa Oxidation, die Materialeigenschaften stark beeinflussen können. Außerdem ist auch unterhalb der Schmelztemperatur noch Haftung möglich, wenn die Partikel noch in teigigem Zustand auftreten.

4.2.2 Flugbahn des Partikelstroms

Um Vorhersagen über **Richtung, Auftreffgeschwindigkeit und Auftreffwinkel der Schmelzpartikel** treffen zu können, wurde die Flugbahn nach allgemeinen Gesetzen der Kinetik berechnet. Mit dieser Vorgabe läßt sich die zu wählende **Substratposition und -verkipfung in z- und y-Richtung** ermitteln.

Die verwendeten Formelzeichen werden in Bild 23 anschaulich definiert.

Die Partikel werden mit einer Geschwindigkeit v_p von der Targetoberfläche weggeschleudert, die sich als Resultierende aus der **Umfangsgeschwindigkeit** v_u des Targets

$$v_u = \pi d_T n \quad (31)$$

und der Schmelzströmungsgeschwindigkeit v_s ergibt.

Die **Schmelzströmungsgeschwindigkeit** v_s ergibt sich aus einem von Von Allmen [98] vorgeschlagenen und von Meiners [94] erweiterten eindimensional stationären Modell für den Materialabtrag in Form von Schmelze oder Dampf. Diesem Kolbenmodell entsprechend, wird der

sich ausbildende Schmelzfilm durch die Einwirkung des Dampfdruckes senkrecht zur Targetoberfläche ausgetrieben. Dampftemperaturen und Drücke an der Abdampffront sowie die Massenanteile der gasförmigen und flüssigen Phase, die Schmelzschichtdicke und die Schmelzströmungsgeschwindigkeit werden in [94] abhängig von der Laserleistungsdichte abgeschätzt. Für die hier verwendeten Leistungsdichten im Bereich $5 \cdot 10^6 \text{ W/cm}^2$ ergibt sich eine Schmelzströmungsgeschwindigkeit von etwa 2 m/s.

Die resultierende **Partikelgeschwindigkeit** v_P ist damit

$$v_P = \sqrt{v_s^2 + v_u^2}. \quad (32)$$

Die Geschwindigkeit mit der sich das Partikel ablöst unterscheidet sich nur wenig von der Umfangsgeschwindigkeit.

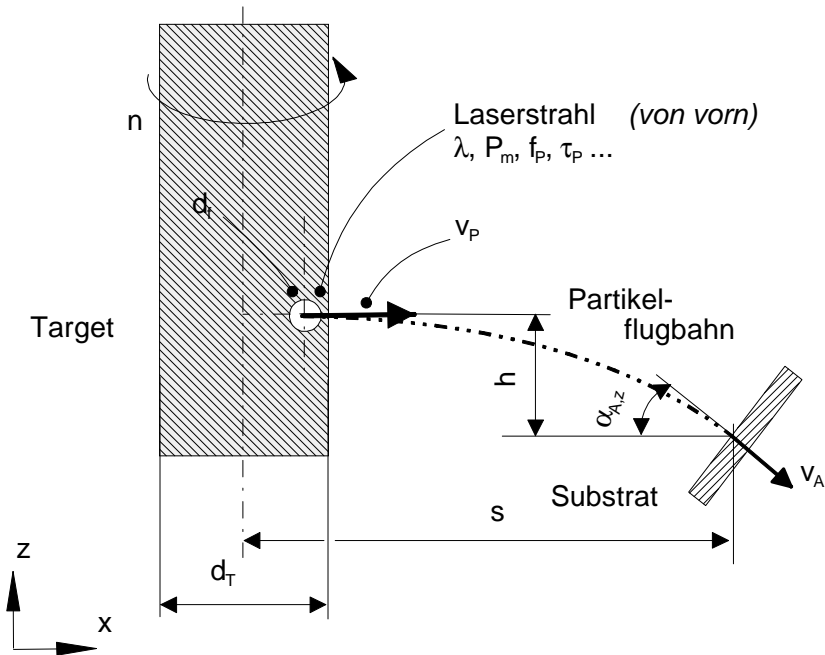


Bild 23 (Teil 1): Begriffsdefinitionen zur Flugbahnberechnung

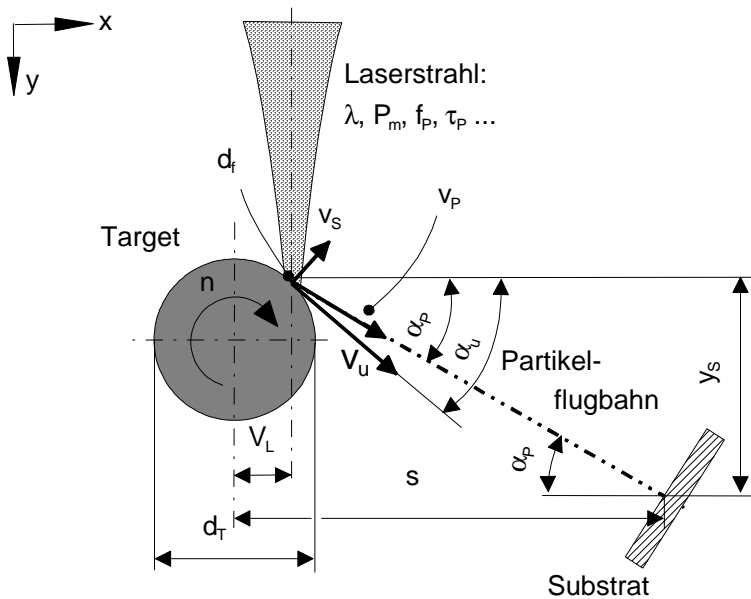


Bild 23 (Teil 2): Begriffsdefinitionen zur Flugbahnberechnung

Die Fliehkraft wirkt in tangentialer Richtung. Daher berechnet sich die **Richtung der Umfangsgeschwindigkeit** α_u , d.h. der Winkel zur Horizontalen aus dem Versatz zur Horizontalen V_L und des Targetdurchmessers d_T zu

$$\alpha_u = \arcsin \frac{2 V_L}{d_T} \quad (33)$$

und die **Partikel** werden in der resultierenden Richtung α_P

$$\alpha_P = \alpha_u - \arctan \frac{v_s}{v_u} \quad (34)$$

weggeschleudert. Bei vorgegebenem Substratabstand s ist die zugehörige **y-Positionsverschiebung des Substrats** y_S durch

$$y_S = s \tan \alpha_P \quad (35)$$

gegeben.

Der Winkel α_P ist gleichzeitig der Auftreffwinkel auf das Substrat und bestimmt dessen für senkrechtetes Auftreffen der Partikel erforderliche Verkippung in der xy-Ebene. Vorausgesetzt

ist hier, daß sich die vereinfacht als Massepunkte angesehenen Partikel in dieser Ebene geradlinig bewegen, während sie in der xz-Ebene eine parabelförmige Flugbahn beschreiben. Diese Voraussetzung ist für ein senkrecht stehendes rotierendes stabförmiges Target gegeben.

Die sich in der xz-Ebene nach kinematischer Berechnung ergebende **Auftreffgeschwindigkeit** v_A

$$v_A = \sqrt{v_p^2 + \frac{s^2 g^2}{v_p^2}} \quad (36)$$

ist ungefähr gleich der **Ablösegeschwindigkeit** v_p . Der **Auftreffwinkel** $\alpha_{A,z}$

$$\alpha_{A,z} = \arctan \frac{s g}{v_p^2} \quad (37)$$

sowie die **z-Positionsverschiebung** h des Auftreffpunktes

$$h = \frac{g s^2}{2 v_p^2} \quad (38)$$

sind aufgrund der hohen Partikelgeschwindigkeit vernachlässigbar klein. Die Partikelflugbahn in der xz-Ebene ist daher mit ausreichender Genauigkeit ebenfalls als waagerechte Strecke anzusehen.

Eine anschauliche Beschreibung der Parameter beim Auftreffen gibt folgendes Beispiel. Bild 24 zeigt **Partikelgeschwindigkeit** sowie **Auftreffwinkel** in der xy-Ebene und die **y-Positionsverschiebung** des Auftreffpunktes abhängig vom Versatz zwischen Laserstrahl- und Spindelachse für konstante Parameter Spindeldreh-

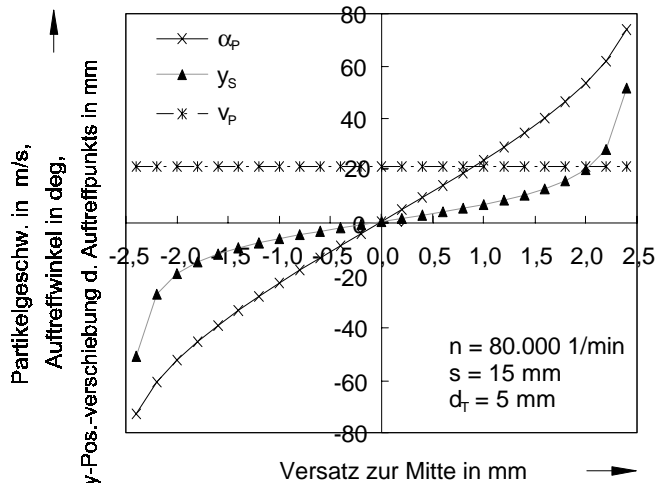


Bild 24: Partikelgeschwindigkeit sowie Auftreffwinkel in der xy-Ebene und die y-Positionsverschiebung des Auftreffpunktes abhängig vom Versatz des Laserstrahls zur Targetmitte für konstante Parameter Spindeldrehzahl, Targetabstand und Targetdurchmesser

zahl, Targetabstand und Targetdurchmesser.

Für die **Substratpositionierung** ist besonders interessant, daß die y-Positionsverschiebung des Auftreffpunktes bei großem Versatz stark ansteigt. Ebenso der Auftreffwinkel, woraus die Substratverkipfung in der xy-Ebene für senkrechtetes Auftreffen der Partikel ermittelt werden kann.

Die geradlinigen Flugbahnen sind beispielhaft für drei verschiedene Abstände der Laserstrahlachse zur Targetachse in Bild 25 veranschaulicht. Durch die über den Strahldurchmesser variierenden Ausgangspunkte und Ablösewinkel kommt die Zerstreuung der Partikel zustande. Diese wird mit zunehmendem Versatz etwas größer, da bei zunehmendem Schrägeinfall des Laserstrahls eine größere Fläche bestrahlt wird.

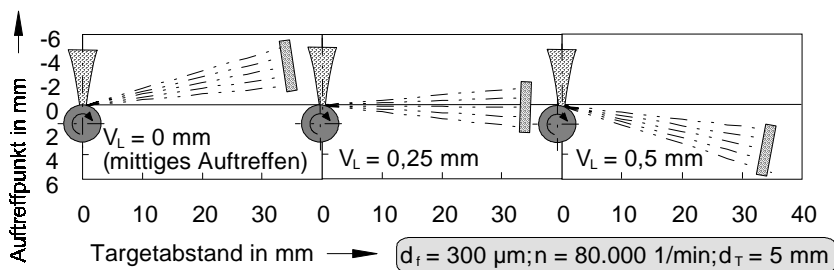


Bild 25: Partikelflugbahnen abhängig vom Versatz zwischen Laserstrahl und Spindelachse

Die Bearbeitung mit **Versatz** ist zwingend notwendig, um die Verschmutzung des Lasereinkoppelfensters in die Vakuumkammer gering zu halten und die Schutzfolie nicht zu beschädigen (Kapitel 5.1). Der sich bildende Materialdampf oder das Plasma (ionisierter Materialdampf) breitet sich senkrecht zur Targetoberfläche aus und trifft damit bei ebenfalls senkrechtem Auftreffen des Laserstrahls genau entgegen der Richtung der Laserstrahlachse auf das Schutzglas, auf welchem sich in diesem Fall ein stark absorbierender Niederschlag bildet und das Glas zerstört wird.

Bei versetztem Auftreffen des Laserstrahls wird auch die Absorption der Laserenergie im Target erhöht, da der Strahl ein kleineres Volumen des laserinduzierten Plasmas durchqueren muß. Ein laserinduziertes Plasma kann durch inverse Bremsstrahlung einen beträchtlichen Teil der Laserleistung absorbieren und durch Rayleighstreuung an Clustern streuen. Außer dieser Strahlabschwächung kann die Brechungsindexänderung im Plasma eine thermische Linsenwirkung verursachen, was eine Fokusbildungsverschiebung bewirkt [99].

4.3 Einfluß von Materialeigenschaften auf das Abtragverhalten

4.3.1 Abtragschwelle und Leistungseinfluß auf die Abtragsrate

Die für unterschiedliche Werkstoffe für den Materialabtrag erforderliche minimale Laserleistung - die Abtragschwelle - und die erzielbaren Abtragsraten bei steigender Leistung, stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit den Stoffwerten. Leistungsbilanzierung und Wärmeleitungsrechnung führen zu einem **linearen Zusammenhang zwischen mittlerer Laserleistung und Abtragsrate**. Verglichen werden kann dieses Verhalten mit der Abhängigkeit der maximalen Schneidgeschwindigkeit von der auf Blechdicke und Fokusbildung bezogenen Leistung beim Laserschneiden, die gerade noch zu einem vollständigen Durchtrennen eines Blechs führt [79]. Das Laserschneiden entspricht gewissermaßen dem Abtragprozeß mit fliehkraftunterstützter Entfernung der Schmelze, wobei im Fall des Schneidens die Schmelze durch einen Gasstrom ausgetrieben wird.

Die **Schwelleistung** P_{Schwell} , also die minimal notwendige mittlere Laserleistung um Material abzutragen, hängt von dessen Eigenschaften Wärmeleitfähigkeit λ , Schmelztemperatur T_s und vom Einkoppelgrad der Laserstrahlung ab, der vereinfacht durch den Absorptionsgrad A bestimmt wird:

$$P_{\text{Schwell}} \propto \frac{\lambda T_s}{A}. \quad (39)$$

Unterhalb dieser Abtragschwelle wird die eingebrachte Energie durch Wärmeleitung in den Grundwerkstoff abgeleitet. Nach Überschreitung der Abtragschwelle ist die **lineare Steigerung** m der Abtragsrate Γ_A mit der mittleren Laserleistung P_m

$$m = \frac{\Delta \Gamma_A}{\Delta P_m} \quad (40)$$

proportional zum Quotienten aus Einkoppelgrad A und **spezifischem Wärmebedarf** H_s , der zum Aufschmelzen des Materials notwendig ist:

$$m \propto \frac{A}{H_s} \quad (41)$$

mit

$$H_s = \rho (c_p T_s + h_s). \quad (42)$$

In den spezifischen Wärmebedarf sind neben der Dichte ρ , der spezifischen Wärmekapazität c_p und der Schmelztemperatur T_s latente Wärmen beim Überschreiten der Phasengrenze (spezifische Schmelzenthalpie h_s) miteinbezogen.

4.3.2 Spezifischer Energiebedarf und Prozeßwirkungsgrad

Der sich aus den Stoffwerten Dichte, spezifische Wärmekapazität, Schmelztemperatur und Schmelzwärme zusammensetzende **Wärmebedarf für das Aufschmelzen** H_s (Gleichung (28)) kann letztlich mit dem in Experimenten zu ermittelnden **minimal notwendigen Energiebedarf** E_A verglichen werden. Dieser ergibt sich aus dem Quotienten aus Pulsenergie E_P und des pro Puls abgetragenen Materialvolumens $m_{A,Puls}$ zu

$$E_A = \frac{E_P \rho}{m_{A,Puls}} \quad (43)$$

mit

$$m_{A,Puls} = \frac{\Delta m_A}{Z_P} \quad (44)$$

und

$$Z_P = t_A f_P . \quad (45)$$

Die pro Puls abgetragene Masse ist ein Mittelwert über der gesamten Abtragzeit t_A und ergibt sich aus dem Quotienten aus gesamt abgetragener Masse Δm_A und Pulszahl Z_P , die wiederum das Produkt aus Abtragszeit und Pulsfrequenz des Lasers ist. Analog dieser Berechnung zum Abtragen kann auch der Energiebedarf für das Beschichten ermittelt werden.

Mit Hilfe derartiger Energiebetrachtungen wird auch der **thermische Wirkungsgrad** als Verhältnis von Nutzleistung und eingekoppelter (vereinfacht = absorbiert) Laserleistung quantifizierbar. Die **Nutzleistung** ist das Produkt aus dem Nutzvolumen - also dem pro Zeiteinheit abgetragenen Materialvolumen (Abtragsrate) - und dem spezifischen Wärmebedarf zum Aufschmelzen des Materials (Gleichung (28)). Der thermische Wirkungsgrad für den Rotationsabtrag ergibt sich damit zu

$$\eta_{th} = \frac{\eta_{Pr}}{A} = \frac{\Gamma_A H_s}{A P_m} . \quad (46)$$

Der **Prozeßwirkungsgrad** setzt sich zusammen aus thermischem Wirkungsgrad und der Absorption. Wird anstelle der Abtragsrate die Beschichtungsrate eingesetzt, so ergibt sich der thermische oder Prozeßwirkungsgrad für den gesamten Beschichtungsvorgang.

Der Prozeßwirkungsgrad des Laserverfahrens wird zu einem wesentlichen Teil von der Einkopplung des Laserlichts in den zu bearbeitenden Werkstoff bestimmt. Der Einkoppelgrad hängt seinerseits stark ab von Wechselwirkungszeit, Intensität, Wellenlänge, Polarisierung und Einfallswinkel des verwendeten Laserstrahls und von Oberflächenbeschaffenheit, Temperatur und Materialeigenschaften des Substrats. Für die theoretischen Abschätzungen im direkten Vergleich mit experimentellen Daten in Kapitel 6.1.2 und 6.4.2 werden in der Literatur ange-

gebene Werte für den Absorptionsgrad verwendet. Die Absorptionswerte der tatsächlich verwendeten Targets können daher davon abweichen.

5 Beschichtungsanlage

In diesem Kapitel wird der Versuchsaufbau und die Systemsteuerung beschrieben, die zur experimentellen Untersuchung des Verfahrens eigens entwickelt und verwendet wurde. Die Auswahl des Lasersystems wird vertieft betrachtet, da sie für das Verfahren von besonderer Bedeutung ist.

5.1 Komponenten

Wie Bild 26 in einer teilweise aufgeschnittenen CAD-Skizze verdeutlicht, ist die Installation in einer **Vakuumkammer** untergebracht. Damit kann auch bei Unterdruck oder in unterschiedlichen Gasatmosphären beschichtet werden. Mit Hilfe zweier parallel geschalteter **Drehschieberpumpen** kann die Kammer bis zu einem Druck im mbar-Bereich evakuiert und mit Luft, Stickstoff, Helium oder Argon befüllt werden. Die Anlagensteuerung beinhaltet hierzu eine **Druckregelung**.

Der **gepulste Nd:YAG-Laserstrahl** wird über ein **Lichtleitkabel** zur Bearbeitungsstation gelenkt (siehe Bild 26 und Skizze in Bild 27). Nach Kollimation und Umlenkung passiert der Strahl einen **xy-Galvanometerscanner** und wird über eine **Optik** auf das stabförmige Target fokussiert. Mit Hilfe des Scanners kann der Strahl längs über das Target oszillieren um einen gleichmäßigen Abtrag zu erhalten. Die Kupferspiegel des Scanners sind luftgekühlt. Die Komponenten **Glasfaserstecker, Kollimationsoptik, Umlenkspiegel, Scanner und Fokussieroptik** sind gemeinsam auf einer **Führung** montiert und mit Hilfe eines **Schrittmotors** verfahrbar. Die Fokuslage kann auf diese Weise genau eingestellt werden.

Das Target rotiert entweder mit Hilfe einer luftgelagerten **Hochfrequenzspindel** mit bis zu 120.000 1/min oder mit Hilfe einer kugelgelagerten Spindel mit bis zu 80.000 1/min. Dies entspricht z.B. bei einem Target eines Durchmessers von 5 mm einer maximalen Umfangsgeschwindigkeit von 31 m/s bzw. einer Zentrifugalbeschleunigung bis zu $4 \cdot 10^5 \text{ m/s}^2$ (vgl. Kapitel 4.1.1). Die Spindel mit Keramik-Präzisionskugellagern ist weniger anfällig für Lagerschäden durch Unwucht, wie sie z.B. bei ungleichmäßigem Abtrag entstehen können und weist darüber hinaus einen automatischen Werkzeugwechsel auf. Außerdem ergeben sich bei Bearbeitung im Unterdruck keine Probleme durch zusätzlich in die Kammer eingebrachte Lagerluft.

Das abgetragene schmelzflüssige Material wird fein zerstäubt auf die Substratoberfläche geschleudert. Das Substrat ist **temperaturgeregelt beheizbar** und **manipulierbar** über einen vakuumgeeigneten **3-achsigen Linearroboter**.

Zur Prozeßbeobachtung und On-line-Videodiagnostik sind zwei **Miniatur-CCD-Kameras** installiert.

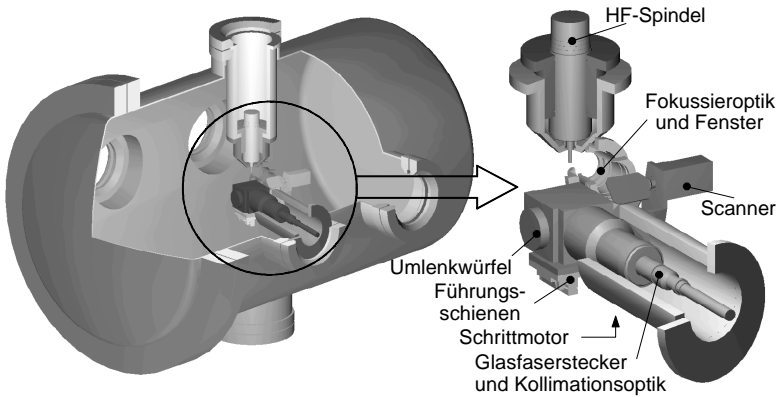


Bild 26: CAD-Skizze der aufgeschnittenen Kammer mit Komponenten zur Strahlführung

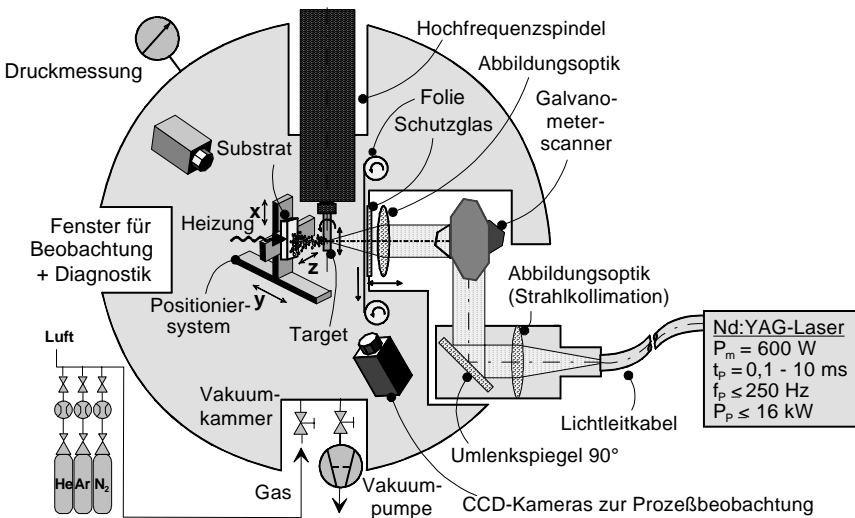


Bild 27: Vakuumbeschichtungsanlage

Mit Hilfe der am Positioniersystem angebrachten **Greifer** für Targets und Substrate und der entsprechenden **Magazine**, wird in Kombination mit dem automatischen Werkzeugwechselsy-

stem der Spindel bei Bearbeitung im Unterdruck ein häufiges Abpumpen und Wiederbefüllen vermieden. Außerdem stehen bei Beschichtung größerer Teile mehrere Targets zur Verfügung. Es ist somit ein kontinuierliches Arbeiten - je nach Kapazität der Magazine - möglich. Eine CAD-Skizze des Aufbaus, aus welchem insbesondere die Lage der Magazine und Greifer hervorgeht, zeigt Bild 28.

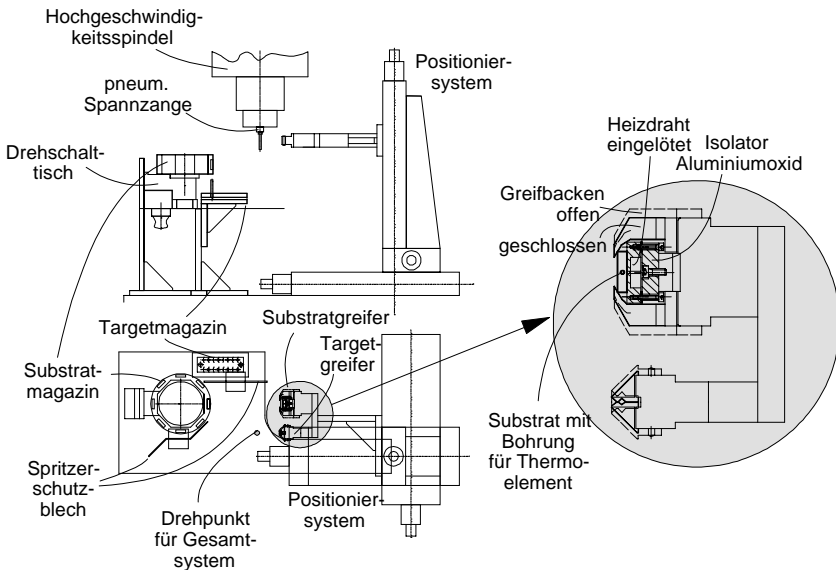


Bild 28: Skizze des Positioniersystems mit Target- und Substratwechseleinrichtung

Wie in Bild 27 skizziert, ist das **Lasereinkoppelfenster** in die Kammer durch eine bewegte **Transparentfolie** vor Spritzern und Materialdampf geschützt. Die Funktionsweise der **transparenten Schutzfolie** ist in Bild 29 gezeigt und deren Wirkungsweise in Bild 30 veranschaulicht. Es handelt sich um eine handelsübliche Frischhaltefolie, die mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 cm/s mit Hilfe eines Gleichstromelektromotors kontinuierlich über das Einkoppelfenster gezogen wird. Die Transparenz für die Nd:YAG-Laserstrahlung beträgt ca. 93 %. Vor Spritzern und Dampf wird das Fenster gut geschützt. Für eine direkte Berührung mit Plasma ist die Folie jedoch nur bedingt geeignet. Dieser Fall wird jedoch vermieden, indem ein Versatz zwischen Laserstrahl-

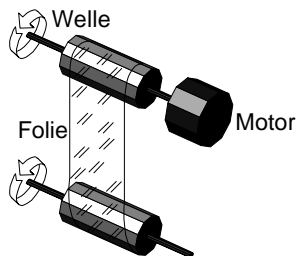


Bild 29: Funktionsweise der Schutzfolie

dingt geeignet. Dieser Fall wird jedoch vermieden, indem ein Versatz zwischen Laserstrahl-

und Targetachse eingehalten wird und das laserinduzierte Plasma sich dann senkrecht zur Targetoberfläche und nicht in Richtung Folie ausbreitet. Die Temperaturbelastung kann außerdem durch Erhöhung der Foliengeschwindigkeit vermindert werden.

Wie in Bild 30 dargestellt, prallen Spritzer entweder direkt ab, haften an der Folie und werden durch sie abtransportiert oder sie durchdringen die Folie, sind aber dann so stark abgekühlt und gebremst, daß sie trotzdem nicht am Fenster anhaften.

In Bild 31 und Bild 32 ist anhand von Photos nochmals zusammenfassend ein Einblick in die Beschichtungskammer zu sehen, um einen Eindruck der technischen Ausführung zu bekommen. Die Vergrößerung in Bild 32 zeigt das Herzstück der Anlage, die Nase der Hochfrequenzspindel und die Greifer.

Hier ist auch die Schutzfolie erkennbar, die über das Lasereinkoppelfenster gezogen wird.

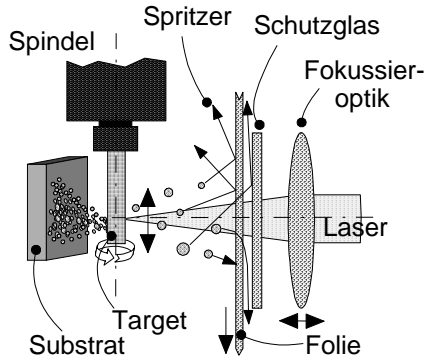


Bild 30: Wirkungsweise der Folie

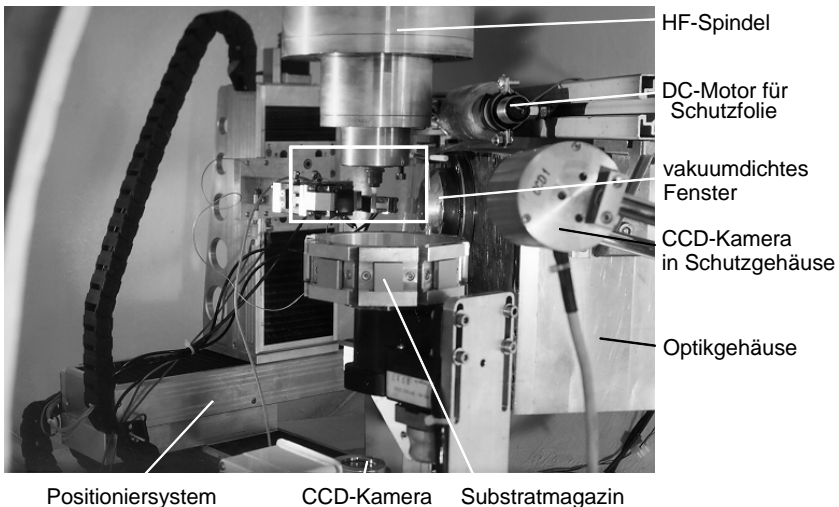


Bild 31: Einblick in die Vakuumkammer - der Bereich der weißen Rechtecks ist in Bild 32 herausvergrößert

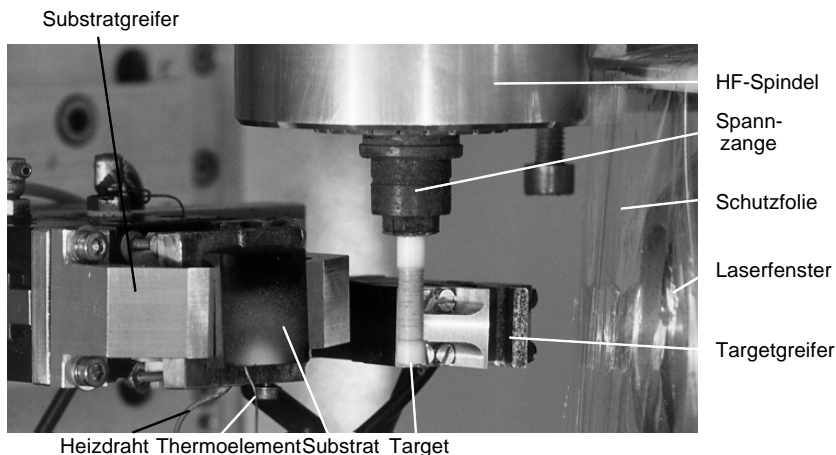


Bild 32: Ausschnittvergrößerung aus Bild 31, die den Target- und Substratgreifer zeigt

5.2 Steuerung und Teilautomatisierung

Die meisten Funktionen oder Komponenten, wie z.B. Vakuumventile, Vakuumpumpe, Druckregelung, Kammerbefüllung, Spindel, pneumatische Greifer, Laser, Scanner (Richtung, Frequenz, Ausschlag), Substratheizung und -regelung lassen sich über die CNC-Steuerung des Positioniersystems automatisch über ein Programm ansteuern. Die verbleibenden Optionen werden direkt über die SPS gesteuert.

Für alle Elemente ist optional Handbetrieb möglich. Dies ist für Voreinstellungen, wie beispielsweise der Justage der Scanrichtung oder der Fokusslage unumgänglich. Ein Teil der Bedienoberfläche des Steuerprogramms für Handbetrieb ist in Bild 33 gezeigt. Auch bei vollautomatischem Betrieb werden hier aktuelle Daten beispielsweise über Substrattemperaturen, Kammerdruck, Schaltstellungen der Ventile (farbliche Kennzeichnung), die Stellung der Greifer (auf/zu), den Betriebszustand der Substratheizung oder den Laser-Betriebszustand angezeigt.

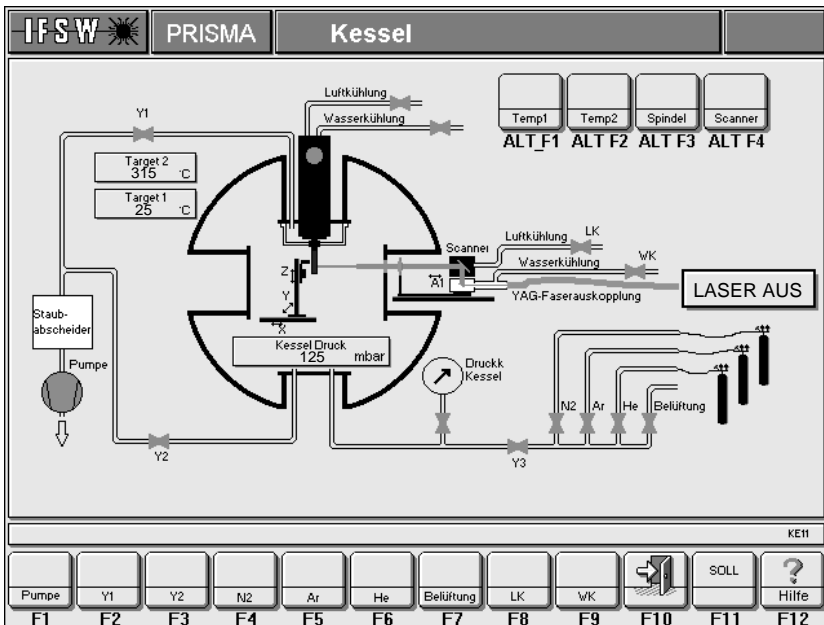


Bild 33: Bedienoberfläche der Steuerung

5.3 Wahl der Laserstrahlquelle

Ein wichtiger Gesichtspunkt bei der Auswahl der Laserquelle ist Abhängigkeit der Energieeinkopplung in das Werkstück von der **Wellenlänge**. Verglichen mit CO₂-Laserstrahlung mit einer Wellenlänge von 10,6 µm wird die Wellenlänge des Nd:YAG-Lasers (1,06 µm) in allen Metallen wesentlich besser absorbiert. Für die Verwendung eines Nd:YAG-Lasers spricht außerdem der Aspekt der **Flexibilität** durch die Möglichkeit, Nd:YAG-Laser in Glasfasern zur Bearbeitungsstelle zu führen.

Nd:YAG-Laser stehen mit hoher mittlerer Leistung in kontinuierlichem Betrieb (cw: continuous wave) oder gepulst zur Verfügung. Bei Pulsbetrieb unterscheidet man unterschiedliche Arten der Pulserzeugung [93]. Mit Blitzlampen anregungsgepulste Laser weisen Pulsdauern im ms-Bereich auf. Elektrooptisch gütegeschaltete Laser (Q-switch) haben eine Pulsdauer im Bereich mehrerer 10 ns.

Selbst bei Einsatz eines Lasers im Dauerstrichbetrieb werden aufgrund der hohen Drehzahlen des Targets sehr kurze Einwirkzeiten (< 50 µs) des Strahls auf ein Oberflächenelement er-

reicht. Die Eignung eines 2 kW-**cw-Lasers** wurde daher experimentell untersucht. Dieser Lasertyp erwies sich allerdings als ungeeignet. Hohe Abtragraten (bei Aluminium über 20 mm³/s) werden mit einem derart **drastischen Qualitätsverlust** erkauft, welcher eindeutig gegen die Verwendung eines cw-Lasers spricht. Die wärmebeeinflusste Zone ist bei einem cw-Laser größer als bei einem gepulsten Laser. Aufgrund der größeren Schmelzzone und der geringeren lokal eingebrachten Energie ist die Schmelze weniger stark erhitzt und damit viskoser, so daß die Partikelgröße und damit letztlich die Rauheit und Porosität der Schichten stark zunimmt. Außerdem wurde experimentell festgestellt, daß der Partikelstrom weniger gerichtet ist.

Desweiteren ist bei Verwendung eines cw-Lasers die Palette der Schichtmaterialien stark eingeschränkt. Nur mit Hilfe der Pulsüberhöhung bei gepulstem Laser ist die Bearbeitung höher-schmelzender und gut wärmeleitender Werkstoffe, wie z.B. Wolfram, überhaupt möglich.

Bei Verwendung eines gepulsten Lasers ist die **thermische Belastung** des Targets deutlich geringer. Die zeitlich und räumlich stark begrenzte Energieeinbringung beim gepulsten Laser verhindert einerseits ein Verformen des Targets bei hohen Drehzahlen. Andererseits wird die **Teilchenentstehung** dahingehend beeinflusst, daß die ablatierten Tröpfchen kleiner sind und ihre Temperatur höher, ihre Viskosität geringer und ihre kinetische Energie höher ist als bei Verwendung eines cw-Lasers.

Bei kurzgepulsten **Q-switch-Nd:YAG-Lasern** werden Intensitäten über 10 GW/cm² erzielt. In diesem Intensitätsbereich erfolgt Materialabtrag hauptsächlich durch Dampf [94]. Dies ist für einen auf Schmelzerstäubung beruhenden Prozeß eher ineffektiv. Außerdem entstehen derart hohe Dampfdrücke beim Abtragen, daß der noch verbleibende Schmelzanteil mit einer Geschwindigkeit ausgetrieben wird, die etwa das 100-fache der Geschwindigkeit beim länger gepulsten Abtragen und das 10-fache der Umfangsgeschwindigkeit des Targets beträgt [94]. Das bedeutet, daß die Schmelzpartikel sich kaum mehr durch die Fliehkraft beeinflussen, d.h. ablenken lassen. Eine Separation des Dampf- und Schmelzanteils ist also unmöglich. Folglich ist dieser Laser ungeeignet für das hier angewandte Verfahren mit überlagerter Fliehkraft.

Für die fliehkraftunterstützte Beschichtung wird daher ein langgepulster (ms-Bereich) **blitzlampengepumpter Nd:YAG-Laser** mit einer mittleren Leistung von 600 W verwendet. Die wichtigsten Daten des verwendeten Lasers sind zusammen mit den Abbildungseigenschaften in Tabelle 4 aufgelistet.

mittlere Leistung	bis 450 W	Lichtleitkabel	Kerndurchm. 600 µm
Pulsdauer	0,1 bis 10 ms	Abbildung	200:80 oder 34,7:80
Pulsleistung	bis 16 kW	Strahldurchmesser	240 µm oder 1.380 µm
Pulsfrequenz	bis 250 Hz	Intensitätsverteilung	Top-hat-Profil (zylindrisch)

Tabelle 4: Gepulster Nd:YAG-Laser (HAAS Laser GmbH), wichtigste Daten

6 Experimentelle Ergebnisse

Im Vordergrund experimenteller Untersuchungen steht einerseits die Untersuchung prinzipieller physikalischer Zusammenhänge über die Wechselwirkung zwischen Laserstrahl und Materie, die von grundlegender Bedeutung für Abtragprozesse und Laseroberflächenbearbeitung sind und wesentlich zum Prozeßverständnis beitragen. Andererseits ist das vorrangige Ziel die Ermittlung optimaler Bearbeitungsparameter für unterschiedliche Schicht/Substratkombinationen. Optimal ist eine Kombination aus hoher Beschichtungsrate und gleichzeitig guten Schichteigenschaften, insbesondere Haftung, Dichte und Gleichmäßigkeit.

Eine Auswahl der Vielzahl von Einflußfaktoren auf das Abtrag- und Beschichtungsergebnis ist in Bild 34 gezeigt. Neben laser- und anlagenspezifischen Parametern spielen besonders Werkstoffeigenschaften eine Rolle. Der Einfluß bestimmter Bearbeitungsparameter, wie Druck, Gasatmosphäre, Spindeldrehzahl, Substratgeometrie, Beschichtungsdauer und einiger Laserparameter wird in den folgenden Kapiteln vorwiegend für Aluminium als Vertreter metallischer Werkstoffe und Aluminiumoxid als Vertreter keramischer Werkstoffe betrachtet. Die Palette möglicher Substratmaterialien ist nahezu unbegrenzt, da das Substrat nur moderaten Temperaturen ausgesetzt wird. Die Ausführungen in dieser Arbeit beschränken sich auf Baustahl- oder Edelstahlsubstrate. Die Beschichtung anderer Metalle oder von Keramik oder Kunststoffen wurde jedoch bereits erfolgreich getestet.

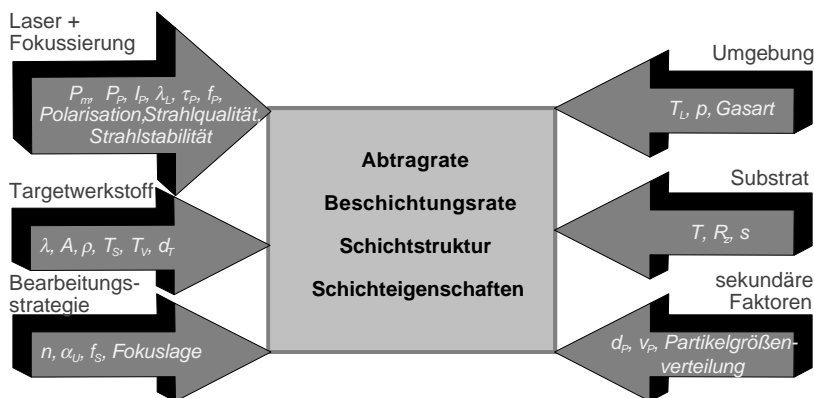


Bild 34: Einflußfaktoren auf das Bearbeitungsergebnis

Die Bestimmung von Abtrag- und Beschichtungsraten erfolgt gravimetrisch, d.h. über den Gewichtsverlust der Targets bzw. die Gewichtszunahme des Substrats. Hierzu dient eine Analysenwaage mit einer Genauigkeit von 10 µg. Aus dem Gewichtsunterschied vor und nach der Bearbeitung läßt sich bei bekannter Werkstoffdichte das abgeschiedene Volumen bestimmen.

Die Abtrag- bzw. Beschichtungsrate ergibt sich dann als pro Zeiteinheit abgetragenes bzw. abgeschiedenes Volumen zu

$$\Gamma_A = \frac{\Delta m_A}{\rho t_A} \quad (47)$$

bzw.

$$\Gamma_B = \frac{\Delta m_B}{\rho t_A}. \quad (48)$$

Die Schichtdicke wurde nach dem Anfertigen von Querschliffen an einem Mikroskop mit integriertem Meßtisch ermittelt. Diese Vorgehensweise erlaubt die gleichzeitige Untersuchung der Schichtstruktur im Gegensatz zur zerstörungsfreien Schichtdickenmessung nach magnetinduktivem oder Wirbelstromverfahren.

Die nachfolgenden Kapitel zeigen, wie durch eine gezielte Variation der Laserstrahlparameter, der Prozeßstrategie, der Umgebungsbedingungen sowie der Target- und Substrateigenschaften deren Einfluß auf Partikelentstehung und Schichtbildung sowie Abtrag- und Beschichtungsarten, ausgelotet werden kann.

Zunächst wird der Abtragmechanismus am Target betrachtet. Einen Schwerpunkt bildet ein Vergleich mit den theoretischen Überlegungen aus Kapitel 4 zu Werkstoffeinfluß und Laserleistungseinfluß auf die Abtragrate. Anschließend werden Phänomene während der Flugphase erörtert und deren Auswirkungen auf die Schichtbildung untersucht. Ein Beispiel ist der Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre. Nachfolgend werden typische Schichteigenschaften qualitativ und quantitativ dargestellt und generelle Parametereinflüsse auf Beschichtungsarten und Schichtstruktur erörtert. Es folgt eine Betrachtung der Abtrag- und Beschichtungseffizienz und des Prozeßwirkungsgrads. Auch hier erfolgt ein Vergleich mit den theoretischen Abschätzungen. Im Rahmen der experimentellen Untersuchungen wird zuletzt eine Verfahrensvariante der fliehkraftunterstützten Beschichtung, die Abscheidung aus der Gasphase, vorgestellt.

6.1 Abtragmechanismus

6.1.1 Oberflächenmorphologie des Targets

In Bild 35 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen für verschiedene Targetwerkstoffe bei gleichen Bearbeitungsparametern dargestellt. Sie repräsentieren jeweils die typische Oberflächenmorphologie des Targets nach dem Abtragen. Bei Molybdän und Wolfram ist deutlich die Riefenstruktur der Bearbeitungsbahnen zu erkennen. Dies läßt auf eine saubere Partikelablösung durch heiße niedrigviskose Schmelze schließen. Wolfram weist zusätzlich Risse in Stablängsrichtung auf (Detailaufnahme im rechten Bildteil). Die Breite der Bearbeitungsbahnen

entspricht ziemlich genau dem Laserstrahldurchmesser im Fokus ($240\text{ }\mu\text{m}$). Auch Nickel zeigt eine sehr gleichmäßige Struktur, während Titan- und Aluminiumoberflächen deutlich zerklüftet sind. Das Kupfertarget läßt keine Abtragspuren mehr erkennen, sondern weist eine sehr unregelmäßige zerfaserte Struktur auf, an der sich die Schmelze nicht vollständig ablösen konnte.

Beim keramischen Werkstoff Aluminiumoxid liegt bei gleichen Abtragparametern an der Oberfläche eine zusammenhängende Schmelzschicht vor, bei höherer Pulsenergie und langen Pulsen mit kleiner Wiederholfrequenz dagegen lassen sich ganze ausgeschlagene Körner unter einer ausgebrochenen Deckschicht aus erstarrter Schmelze erkennen. Für einen Beschichtungsvorgang ist daher nur die erste Morphologieform geeignet.

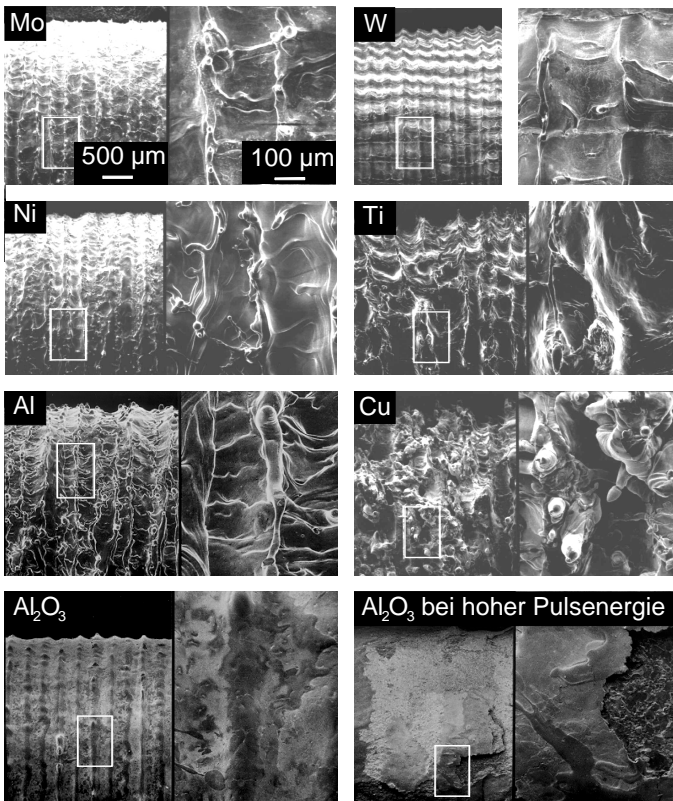


Bild 35: Target-Oberflächenmorphologie bei verschiedenen Werkstoffen ($\tau_p = 1\text{ ms}$, $f_p = 40\text{ Hz}$, $P_m = 400\text{ W}$, $n = 70.000\text{ 1/min}$, $p = 1\text{ bar}$, $f_s = 0,5\text{ Hz}$)

6.1.2 Werkstoffabhängigkeit des Leistungseinflusses auf die Abtragrate bei reinen Metallen im Vergleich mit theoretischer Abschätzung

Die Meßergebnisse zeigen im wesentlichen die nach den vorangegangenen theoretischen Überlegungen in Kapitel 4.3.1 zu erwartende **lineare** Abhängigkeit der Abtragrate von der Laserleistung. Der in Experimenten festgestellte lineare Zusammenhang zwischen mittlerer Laserleistung und Abtragrate ist in Bild 36 quantifiziert dargestellt und wird nun mit den Abschätzungen in Kapitel 4.3.1 bezüglich Abtragschwelle und Geradensteigung in Abhängigkeit von Stoffwerten verglichen.

Zunächst zeigt sich qualitativ im Werkstoffvergleich der erwartete Einfluß der Stoffgrößen. Verglichen mit beispielsweise Wolfram oder Nickel verursacht die höhere Wärmeleitfähigkeit von Aluminium oder Kupfer eine höhere Schwellleistung. Die Geradensteigung, also die Zunahme der Abtragrate mit der Laserleistung nach Überschreiten der Schwelle, ist für diese Werkstoffe jedoch größer - hauptsächlich wegen der geringeren Dichte, die den Wärmebedarf für das Aufschmelzen prägt.

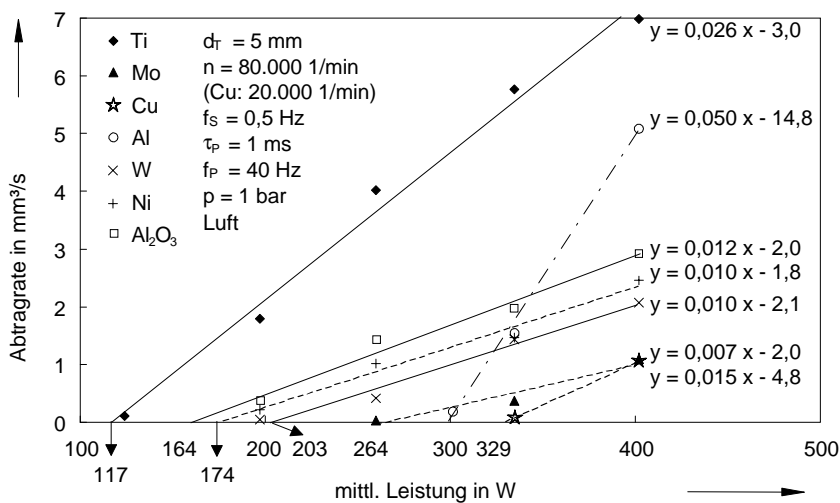


Bild 36: Experimentell festgestellter linearer Zusammenhang zwischen Laserleistung und Abtragrate

Bild 37 vergleicht quantitativ die experimentell ermittelte und aus Bild 36 zu entnehmende **Abtragschwelle** mit der theoretischen Abschätzung nach Gleichung (39). Die Gleichung sagt aus, daß die Schwellleistung proportional der Wärmeleitfähigkeit und der Schmelztemperatur des Werkstoffs ist und umgekehrt proportional dem Absorptionsgrad. Aus Bild 37 ist zu entnehmen, daß nicht für alle Werkstoffe ein proportionaler Zusammenhang besteht, sondern viel-

mehr Kupfer und Aluminium eine **geringere Schwelleistung** erfordern, als theoretisch erwartet. Die gestrichelte Gerade im unteren Diagramm zeigt den proportionalen Zusammenhang unter Aussparung dieser beiden Werkstoffe. Kupfer und Aluminium weisen zwar die geringsten Schmelztemperaturen der untersuchten Werkstoffe auf, diese Werte weichen jedoch nicht stark von den anderen ab. Extreme Unterschiede in den Stoffwerten sind dagegen bei der Wärmeleitfähigkeit und dem Absorptionsgrad gegeben. Diese beiden Faktoren sind daher wohl für die Abweichung in der Proportionalität verantwortlich.

Dieser Sachverhalt hängt hauptsächlich damit zusammen, daß die in der Literatur angegebenen Werte für den Absorptionsgrad (hier verwendet: Aluminium: $A = 5,6\%$, Kupfer: $A = 3\%$) für polierte Oberflächen gelten. Bei „technischen“ Oberflächen mit Kratzern, wie sie hier verwendet wurden, sind dagegen bei reinem Aluminium schon Werte bis 28 % gemessen worden [100]. Je stärker reflektierend das Material ist, desto größer ist auch der Einfluß von Oberflächendefekten, wie von Oxiden und der Oberflächenrauigkeit.

In den theoretischen Überlegungen wurde weiterhin festgestellt, daß nach Überschreiten der Abtragschwelle die lineare Steigung der Abtragsrate mit der mittleren Leistung

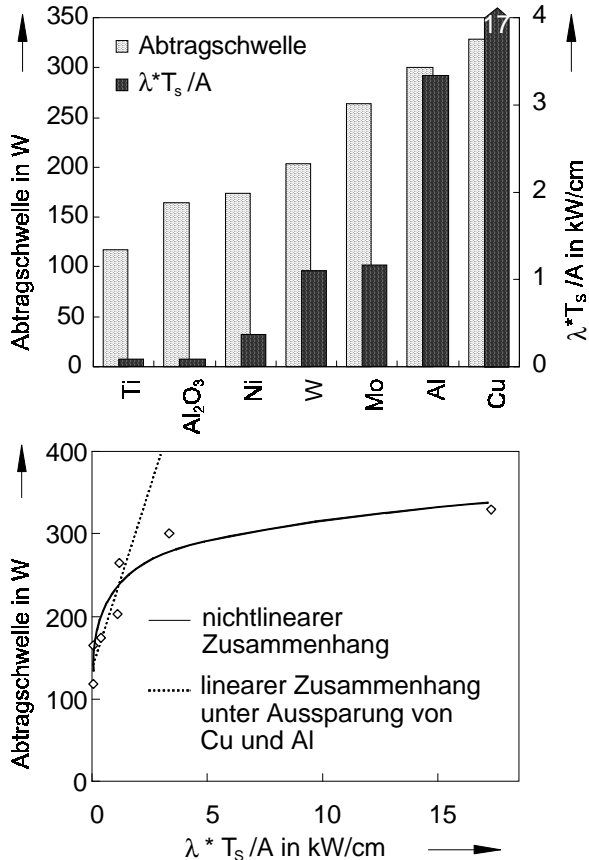


Bild 37: Abtragschwelle - Vergleich Experiment - Theorie [siehe Anhang]

proportional zum Quotienten aus Absorption und spezifischem Wärmebedarf zum Aufschmelzen des Materials ist (Gleichung (41) in Kapitel 4.3.1). Dies soll nun durch die experimentelle

Untersuchung verifiziert werden. Die experimentell ermittelte **Geradensteigung** für die einzelnen Werkstoffe ist ebenfalls Bild 36 zu entnehmen. Es ergibt sich der in Bild 38 dargestellte Vergleich mit der auf der Grundlage von Materialeigenschaften theoretisch erwarteten Steigung. Im Diagramm oben zeigt sich, daß der Verlauf der experimentell ermittelten Werte nicht proportional zu den berechneten Werten ist.

Das Diagramm in Bild 38 unten zeigt einen Verlauf, der mit einem Absorptionsgrad von 1 berechnet wurde. Wie aus diesem Diagramm hervorgeht, ist die Geradensteigung genau umgekehrt proportional zum spezifischen Wärmebedarf zum Aufschmelzen des Werkstoffs und nicht gleichzeitig proportional zum Absorptionsgrad. Demnach ist wieder der Absorptionsgrad für die Abweichungen verantwortlich. Und wieder sind bei Kupfer und Aluminium extreme Unterschiede zu beobachten, was auf die Abweichungen zu den Literaturwerten zurückzuführen ist. Die Absorption ändert sich

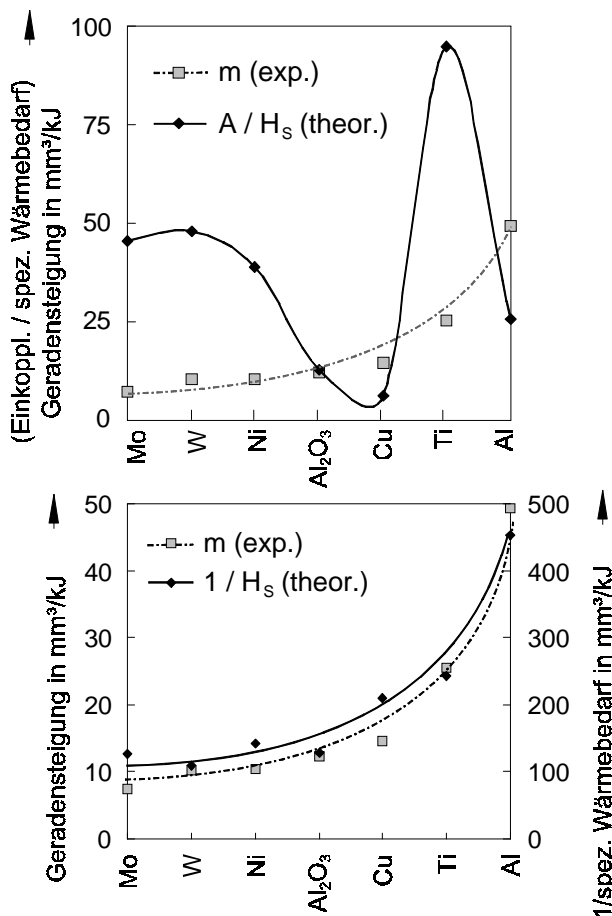


Bild 38: Geradensteigung - Vergleich Experiment - Theorie

außerdem im Verlauf des Abtrags stark. Während zu Beginn die materialcharakteristische Absorption eine größere Rolle spielt, deuten die Versuchsergebnisse darauf hin, daß nach Überschreiten der Abtragsschwelle die Werkstoffabhängigkeit der Absorption offensichtlich ohne Einfluß auf den Prozeß ist. Die Absorption ist vielmehr konstant. Es ist anzunehmen, daß

die Absorption hauptsächlich von der Oberflächenbeschaffenheit während des Abtrags abhängt, nicht mehr vom Material.

Weiterhin ist anhand von Bild 38 festzustellen, daß die experimentell ermittelten Werte für die Geradensteigung um eine Größenordnungen unter dem für das Aufschmelzen errechneten theoretischen Wärmebedarf liegen. Dieser ist jedoch für Metalle sicherlich zu niedrig angesetzt, da der Werkstoff weit über Schmelztemperatur erhitzt wird. Teilweise wird das Material verdampft. Bei Metallen mit hoher Wärmeleitfähigkeit ist mit weniger Überhitzung zu rechnen. Bei Aluminiumoxid dürfte sich dies ebenfalls weniger stark auswirken, da die Schmelztemperatur sehr hoch ist und nahe bei der Verdampfungstemperatur liegt. Außer bei Kupfer und Aluminium gibt es auch bei der Keramik in Bild 38 oben größere Abweichungen im Kurvenverlauf.

6.1.3 Abtrag- und Beschichtungsverhalten von Aluminiumlegierungen

Der Einfluß von **Legierungselementen** bei Aluminiumlegierungen auf Abtrag- und Beschichtungsrate ist sehr hoch. Bild 39 zeigt Abtrag- und Beschichtungsrate für einige industriell häufig verwendete Aluminium-Magnesium- und/oder Silizium-Legierungen im Vergleich mit Reinstaluminium Al

99,98. Wie aus Bild 39 hervorgeht, ist beispielsweise der Materialabtrag bei AlMg 3 doppelt so hoch wie bei Reinaluminium. Diese Legierung hat sowohl die geringste **Schmelz- und Verdampfungstemperatur** als auch die kleinste **Wärmeleitfähigkeit** der untersuchten Aluminiumlegierungen. In [101]

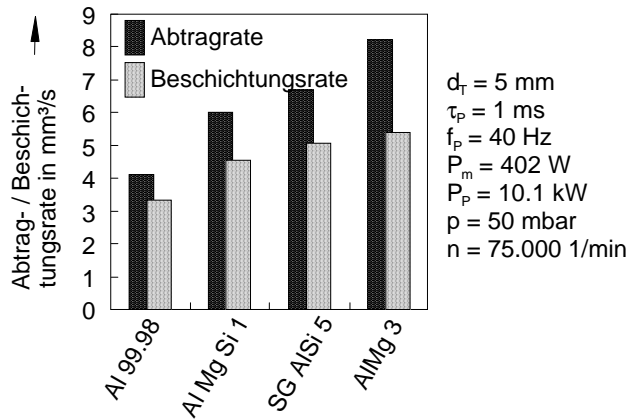


Bild 39: Abtrag- und Beschichtungsrate bei unterschiedlichen Aluminiumlegierungen

und [102] angegebene Schmelz- und Verdampfungstemperaturen sowie Wärmeleitfähigkeiten sind in Bild 40 vergleichend aufgeführt.

Die **Beschichtungsausbeute**, d.h. das Verhältnis von Beschichtungs- zu Abtragrate ist allerdings bei AlMg 3 (66 %) erheblich schlechter als bei Al 99,98 (80 %), was auf den größeren Verdampfungsanteil durch das Legierungselement Magnesium zurückzuführen ist ($T_{V, Mg} = 1.088\text{ °C} < T_{V, Al} = 2.518\text{ °C}$) und hier nur der Schmelzanteil als schichtbildendes Material verwendet wird. Dies wird auch durch ein von Rapp entwickeltes Verdampfungsmodell [102] und Untersuchungen ultrafeiner Partikel beim Laserstrahlschweißen von Simidzu et al. [103] bestätigt, die aussagen, daß leichtflüchtige Legierungselemente wie Mg die Schwellleistung erniedrigen, die Schweißtiefe erhöhen und im Dampf stark angereichert sind.

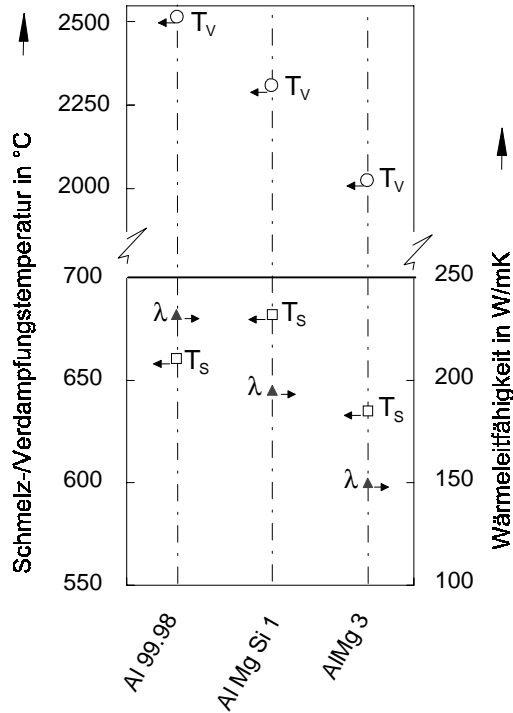


Bild 40: Schmelztemperaturen und Wärmeleitfähigkeiten unterschiedlicher Aluminiumlegierungen [101]

In diesen Modellen wurde festgestellt, daß hauptsächlich die Absenkung der Verdampfungstemperatur hierfür verantwortlich ist. Bereits bei einem Legierungsgehalt von 3 % Magnesium, wie in AlMg3, besteht der Dampf zu 90 % aus Magnesium. Der Zusatz des Legierungselements Silizium ($T_{V, Si} = 3.231\text{ °C}$) bei AlMgSi 1 wirkt diesem Effekt etwas entgegen. So liegen die Abtragraten auch zwischen denjenigen von reinem Aluminium und AlMg 3.

Eine **Elementanalyse** der Schichten (Röntgenspektralanalyse) zeigt ebenfalls, daß z.B. Magnesium in der Schicht durch diese Methode nicht mehr nachgewiesen werden kann. Aber auch Silizium kann in der Schicht nicht detektiert werden, d.h. daß nicht mehr als 0,1 Gew.% vorhanden sein können (Nachweisgrenze). Es werden ebenso reine Schichten wie bei Verwendung reiner Aluminiumtargets erzielt, jedoch mit höherer Beschichtungsrate. Wie Bild 39 zeigt, gilt dies sowohl für Aluminium-Silizium als auch Aluminium-Magnesium- und kombinierte Legierungen. Sollen demnach reine Aluminiumschichten erzeugt werden, ist es aus Wirtschaftlichkeitsgründen durchaus sinnvoll z.B. eine Aluminium-Magnesium-Legierung mit höherer Ab-

tragrate als Targetmaterial zu verwenden, da keine Unterschiede in der Schichtzusammensetzung und den Schichteigenschaften festzustellen sind.

6.1.4 Die Rolle der Targetgeometrie

Der Targetdurchmesser beträgt standardmäßig 5 mm. Um den Einfluß der Targetgeometrie zu untersuchen, werden nun auch Durchmesser von 3 mm untersucht. Aufgrund der geringeren Umfangsgeschwindigkeiten und Fliehkräfte werden Einflüsse auf den Ablationsmechanismus erwartet.

Den Einfluß des Targetdurchmessers auf die Partikelgröße veranschaulicht Bild 41 anhand von Aluminiumschichten. Infolge der höheren **Fliehkräfte** bei größerem Targetdurchmesser weisen Substrate, die mit Targets eines Durchmessers von 5 mm - und sonst konstanten Parametern - beschichtet werden eine sehr viel **feinere Struktur** auf als Schichten von 3 mm - Targets.

Die **Durchmesserabnahme** während des Beschichtungsvorgangs begrenzt die Beschichtungs-

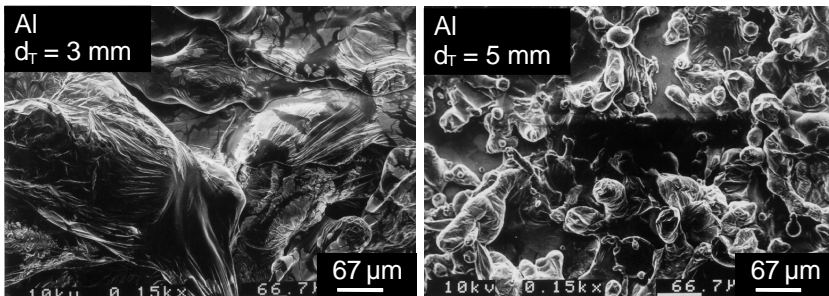


Bild 41: Einfluß des Targetdurchmessers auf die Partikelgröße bei Aluminiumschichten

dauer und damit die Schichtdicke stark. Die Folge ist nicht nur die Entstehung sehr großer Schmelzpartikel nach wenigen Sekunden - auch technisch gesehen eignen sich die Targets kleinen Durchmessers nicht. Es tritt sehr schnell ein Abscheren oder Verbiegen der Stäbe auf, was Lagerschäden in der Hochfrequenzspindel hervorrufen kann.

Aufgrund der geringeren Wärmeableitung im Target kleineren Durchmessers (Wärmestau) sind hier allerdings um 20 bis 30 % höhere Abtrag- und Beschichtungsrate zu erzielen, wie aus Bild 42 ersichtlich ist. Auch die Abtragschwelle ist bei geringerem Targetdurchmesser kleiner. Es muß also wiederum zwischen Qualität und Quantität abgewogen werden.

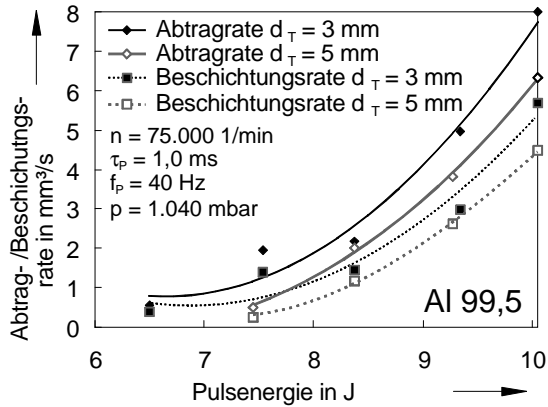


Bild 42: Abtrag- und Beschichtungsrate bei unterschiedlichen Targetdurchmessern

6.1.5 Abtragzeit

Der Materialabtrag erfolgt ohne Fokussierung oder Drehzahlanpassung während des Abtragens. Aufgrund zunehmender **Defokussierung** des Laserstrahls auf der Targetoberfläche im Prozessverlauf und infolge der durch den kleiner werdenden **Umfang** des Targets sich verringernden Umfangsgeschwindigkeiten wird daher eine Verringerung der Abtragrate über der Bearbeitungszeit erwartet.

Bild 43 zeigt das Ergebnis einer Untersuchung an **Al 99,5**. Es wurden Experimente mit einer Dauer von 1 Minute durchgeführt, wobei jeweils nach 3 s die Abtragrate ermittelt wurde und dasselbe Target dann weiterbearbeitet wurde.

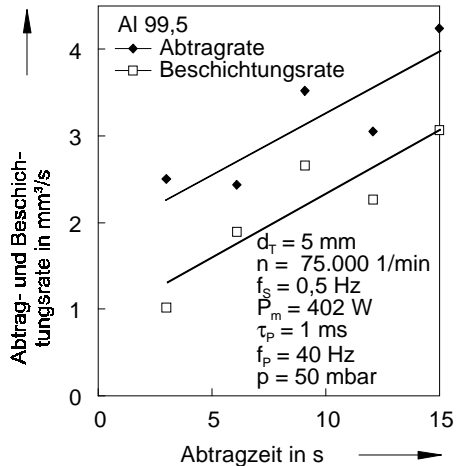


Bild 43: Abhängigkeit von Abtrag- und Beschichtungsrate von der Abtragzeit bei Al 99,5

Die Abtrag- und Beschichtungsrate nimmt beständig zu, d.h. die Durchmesser- und Volumenverminderung des Targets durch den Abtrag bewirkt eine Zunahme der Abtragrate durch die **stärkere Aufheizung** des kleineren Targetvolumens (vgl. Kapitel 6.1.4). Untersuchungen der Partikelent-

stehung in diesem Zusammenhang ergaben keine nennenswerte Vergrößerung der Schmelzpartikel gegen Ende der Bearbeitung.

Wie aus Bild 44 hervorgeht, erhöht sich bei der Bearbeitung von **Aluminiumoxid** die Abtragrate ab einer gewissen Abtragzeit nicht mehr wesentlich. Die Steigung wird deutlich geringer. Die Beschichtungsrate verhält sich analog. Bei diesem Material ist die Wärmeleitfähigkeit sehr viel geringer als bei Aluminium. Hier spielt daher der Einfluß der verringerten Wärmeableitung und das stärkere Aufheizen des kleineren Targetvolumens eine geringere Rolle.

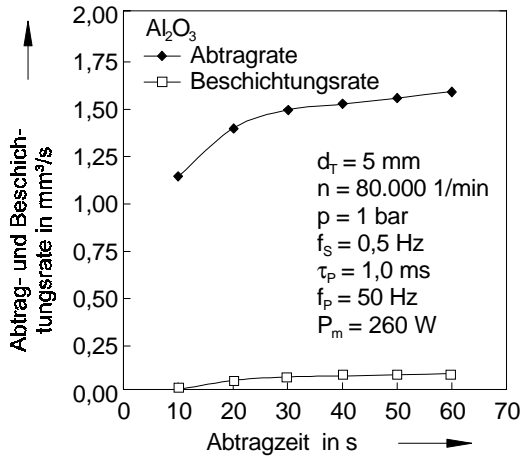


Bild 44: Abhängigkeit von Abtragsvolumen und -rate von der Abtragzeit bei Al_2O_3

6.2 Phänomene während der Flugphase und deren Auswirkung auf die Schichtbildung

6.2.1 Videodiagnostik: Flugrichtung und Streubreite des Partikelstroms

Die Flugrichtung und Streubreite der Schmelzpartikel beeinflusst die **Beschichtungsausbeute** und die Möglichkeit **lokaler** Beschichtungen. Die Partikelflugbahnen wurden mit Hilfe einer direkt auf der verlängerten Spindelachse unterhalb der Spindel angebrachten Miniatur-CCD-Videokamera aufgenommen. Die Aufnahmerichtung ist Bild 45 zu entnehmen. Einige Momentaufnahmen zeigt Bild 46 beispielhaft für die Beschichtungsmaterialien Aluminium und Wolfram und in Abhängigkeit von Spindeldrehzahl und Druck. Die Bahnen der Schmelztröpfchen sind in den Aufnahmen als „Glühfäden“ zu erkennen.

Den größten Einfluß auf die Streubreite des Partikelstroms hat die **Spindeldrehzahl**. Außerdem zeigt sich eine starke **Werkstoffabhängigkeit**.

Vergleicht man direkt die drei Aluminiumaufnahmen (oben), so wird einerseits der sehr viel gerichteter Partikelstrom bei höherer Spindeldrehzahl deutlich. Bei 30.000 1/min ist der Partikelstrom stark zerstreut, ein großer Teil des abgetragenen Materials löst sich nicht in Flieh-

kraftrichtung tangential zur Oberfläche im Fokuspunkt des Laserstrahls ab, sondern in die Richtung aus welcher der Laserstrahl kommt, bzw. senkrecht dazu in die gegenüberliegende Richtung. Bei 80.000 1/min ist der Partikelstrom besser gerichtet. Dann sind auch auf dem Schutzglas keine Partikel mehr festzustellen.

Andererseits ist die bei reduziertem Kammerdruck kaum geänderte Auffächerung des Partikelstroms sichtbar. Die glühenden Spritzer sind jedoch bei Unterdruck weniger gut zu erkennen. Bei Wolfram (unten) können dieselben Beobachtungen gemacht werden. Hier ist jedoch der Partikelstrom bei Unterdruck besser erkennbar.

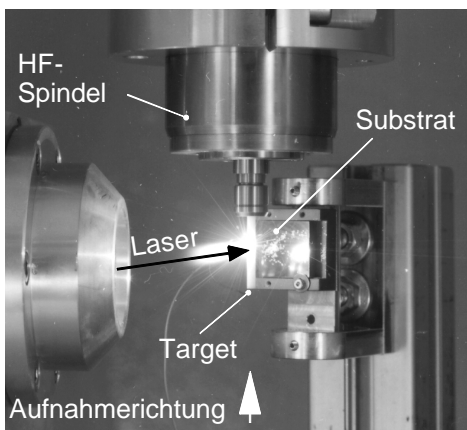


Bild 45: Aufnahmerichtung für die On-line-Videodiagnostik des Partikelstroms

Weiterhin ist generell zu erkennen, daß ein Teil der Schmelztröpfchen wieder von der Substratoberfläche abprallt. Dieser Effekt ist um so stärker, je glatter die Substratoberfläche ist und bei ungeheiztem Substrat.

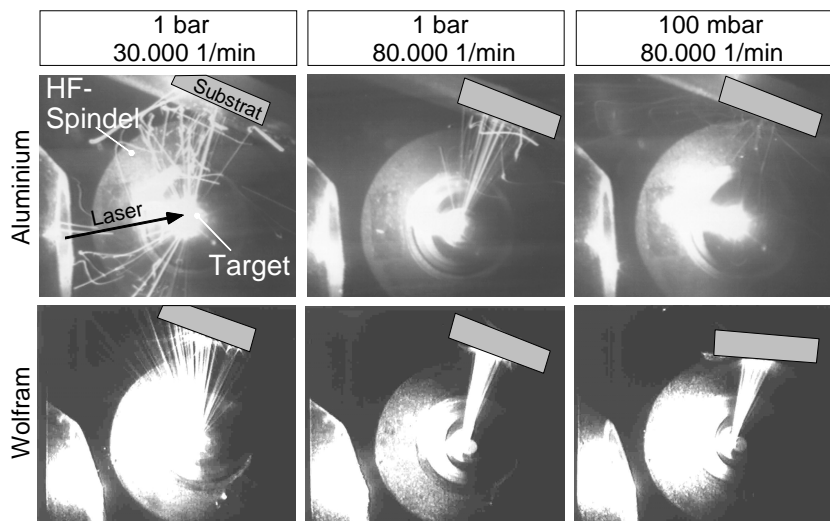


Bild 46: Videoaufnahmen von Aluminium und Wolfram-Partikelströmen mit Sicht von unten auf das Target bei Variation von Drehzahl und Druck

In Bild 47 wird der Werkstoffeinfluß auf die Ablösung und die Flugrichtung der Partikel für jeweils gleiche Laser- und Bearbeitungsparameter deutlich. Es sind Aufnahmen für die Targetmaterialien Titan, Aluminium, Wolfram und Molybdän aufgeführt. Bei Titan ergibt sich die höchste Streubreite aller untersuchten Werkstoffe. Bei diesem Werkstoff lassen sich auch Spritzer auf dem Schutzglas nach wenigen Versuchen feststellen. Wolfram zeigt jedoch einen deutlich gerichteteren Partikelstrom. Dies ist bei Molybdän noch stärker ausgeprägt. Hiermit sind partielle Beschichtungen einfacher zu realisieren.

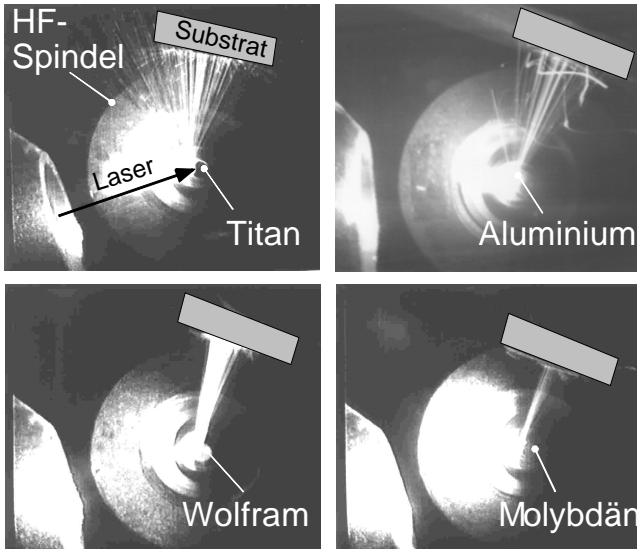


Bild 47: Videoaufnahmen von Partikelströmen mit Sicht von unten auf das Target bei Variation des Targetwerkstoffs ($n = 80.000 \text{ 1/min}$, $p = 1 \text{ bar}$)

Eine stärkere Auffächerung des Partikelstroms läßt auf ein verzögertes Ablösen der Schmelzpartikel vom Target schließen. Einige Partikel machen noch einen Teil einer Drehbewegung des Targets mit und lösen sich erst später ab, wenn sich das Target schon weitergedreht hat. Die Beobachtungen zum Materialeinfluß decken sich dabei mit denjenigen in Kapitel 6.3.1.1. Die Oberflächenmorphologie von Molybdän- oder Wolfram-Targets zeigt dort (Bild 35) eine saubere Struktur. Dies läßt auf ein leichtes und nicht verzögertes Ablösen schließen, was hauptsächlich mit der Oberflächenspannung in Zusammenhang steht. Diese Werkstoffe zeigen auch die geringe Partikelstreuung. Titan- und Aluminiumtargets weisen dagegen eine zerklüftete Struktur und gleichzeitig eine höhere Auffächerung in den Videoaufnahmen auf. Bei Aluminium spielt auch die große Wärmeleitfähigkeit eine Rolle. Je größer die Wärmeableitung ist, desto größer ist auch die Schmelzfläche und damit die Winkelauffächerung.

6.2.2 Atmosphärische Bedingungen

Größe, Materialzusammensetzung und Form der ablatierten Teilchen werden wesentlich durch die Umgebungsatmosphäre bestimmt. Ein geringerer Umgebungsdruck hat die Entstehung kleinerer Partikel zur Folge und je nach Gasart (inertes Gas, N_2 , O_2) können Teilchen unterschiedlicher Zusammensetzung entstehen. So können bei der Lasermaterialbearbeitung von Metallen in einer Sauerstoffatmosphäre gezielt Metalloxide oder bei Verwendung von Stickstoff Nitride entstehen, während ein inertes Gas die Bildung reiner Metallpartikel ermöglicht.

6.2.2.1 Umgebungsdruck

Für Aluminium ist in Bild 48 die Schichtstruktur im Querschliff bei Bearbeitung bei Atmosphärendruck und unter reduziertem Druck dargestellt. Hier fällt besonders die etwas **dichtere Schichtstruktur** bzw. **geringere Anzahl von Fehlstellen** bei reduziertem Umgebungsdruck auf. Die Schichtstruktur im Querschliff kann bei Aluminiumoxid nicht untersucht werden, da hier die Anfertigung von Schliffen aufgrund unzureichender Schichthaftung auf dem Grundmaterial und schlechter Haftung einzelner Partikel untereinander nicht möglich ist.

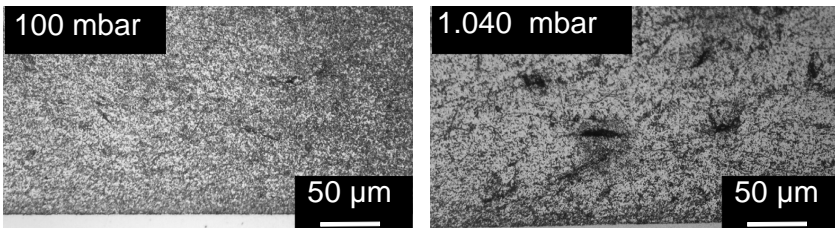


Bild 48: Einfluß des Kammerdrucks auf die Schichtstruktur bei Aluminiumschichten

Wird bei Unterdruck gearbeitet, so nimmt die Abtragsrate bei **Reduzierung des Drucks** unter etwa 500 mbar stark ab. Dies zeigen die Diagramme in Bild 49 für Aluminium und in Bild 50 für Aluminiumoxid. Die Beschichtungsrate folgt bei Aluminium dem Verlauf der Abtragsrate. Aluminiumoxid weist dagegen gleichzeitig eine Steigerung der Beschichtungsrate auf.

Unter den Diagrammen kann anhand von REM-Aufnahmen die Oberflächenmorphologie der Schichten betrachtet werden. Es wird der Einfluß des Umgebungsdrucks auf die Partikelgröße deutlich. Bei Unterdruck ist die **Partikelgröße** deutlich **geringer** und die Oberfläche weist eine geringere **Streue** der Partikelgröße auf. Letzteres ist besonders bei Aluminiumoxid der Fall. Bei Aluminium bleiben bei Beschichtung an Atmosphärendruck aufgerissene Oxidhäute auf den Partikeln zurück.

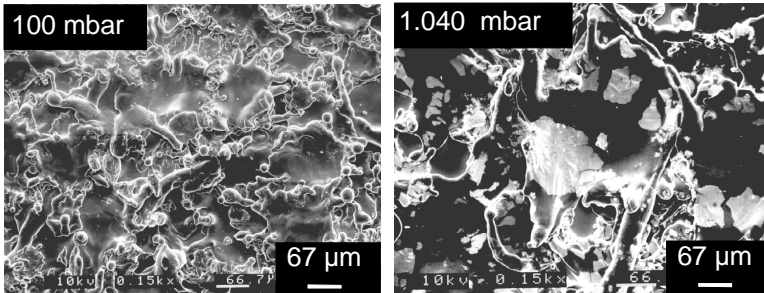
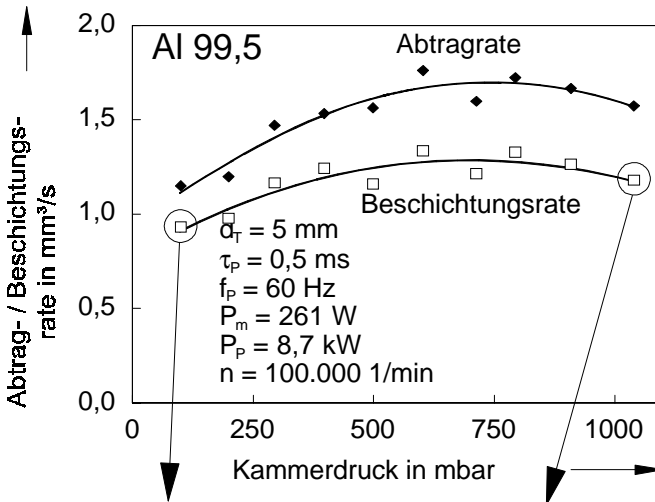


Bild 49: Einfluß des Kammerdrucks auf Abtrag-, Beschichtungsrate und Oberflächenmorphologie bei Aluminiumschichten

Ein **reduzierter Druck** bewirkt eine **geringere Partikelgröße** in der Schicht. Die Partikelablösung wird durch den Druck nicht beeinflusst, wohl aber das Verhalten der Partikel beim Auftreffen auf die Substratoberfläche. Wie in Kapitel 4.2.1 ausgeführt, ist die Abkühlung der Partikel während des Fluges im Vakuum geringer als bei Atmosphärendruck. **Viskosität**, **Dichte** und **Oberflächenspannung** der Partikel nehmen mit höherer Partikeltemperatur T_P ab. Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η , der Dichte ρ und der Oberflächenspannung σ ist durch folgende Gleichungen gegeben:

$$\eta(T) = \eta_{RT} e^{\frac{E}{RT}}, \quad (49)$$

bzw.

$$\sigma(T) = \sigma_{RT} + (T - T_{RT}) \left(\frac{d\sigma}{dT} \right), \quad (50)$$

bzw.

$$\rho(T) = \rho_{RT} + (T - T_{RT}) \left(\frac{d\rho}{dT} \right), \quad (51)$$

wobei der Index RT auf Raumtemperatur hinweist. Die Materialkonstanten $d\sigma/dT$ bzw. $d\rho/dT$ sind für die meisten Metalle und Keramiken beide negativ, d.h. Dichte und Oberflächenspannung nehmen mit höherer Schmelzpartikeltemperatur ab. Das folgende Beispiel macht dies anschaulicher: $d\rho/dT$ beträgt bei Aluminium $-0,28 \text{ mg/cm}^3\text{K}$, d.h. eine Temperaturerhöhung um 100 K bewirkt eine Verringerung der Dichte um 28 mg/cm^3 . Der Faktor $d\sigma/dT$ ist bei Aluminium $-0,35 \text{ mN/mK}$, d.h. eine Temperaturerhöhung um 100 K bewirkt eine Verringerung der Oberflächenspannung um 35 mN/m . Die Viskosität von Aluminium beträgt bei Schmelztemperatur $1,3 \text{ mNs/m}$ und bei einer Temperatur von 2.000 K ist sie auf 1 mNs/m abgesunken.

Da die Partikel während des Fluges bei Unterdruck weniger abkühlen, zerspritzen sie beim Auftreffen auf der Substratoberfläche stärker. Es entstehen dadurch dichtere und feiner strukturierte Schichten.

Ein weiterer Effekt ist sicherlich durch die bei Unterdruck geringere Oxidation der Partikel gegeben. Metalloxide sind meist zäher als reine Metalle. Dies ist ein weiterer Grund für die bei höherem Druck - also stärkerer Oxidation - größeren Partikel. Da bei Aluminium die Oxidationsneigung bei 100 mbar immer noch sehr groß ist, ist der Effekt wohl aber eher als gering einzuschätzen.

Die Oxidation der Targetoberfläche beeinflusst auch die Absorption der Laserstrahlung. Auf oxidierten Metalloberflächen werden im allgemeinen deutlich höhere Absorptionswerte gemessen. Daher ist auch die Abtragsrate bei Unterdruck geringer. Auch bei Aluminiumoxid wirkt sich der Sauerstoffüberschuß bei hohem Druck in höheren Abtragsraten aus.

Bei Bearbeitung unter reduziertem Druck wird eine sehr viel **stärker ausgedehnte Materialdampf Wolke** beobachtet. Wie in den Experimenten festgestellt, gelangt das Substrat bei Aluminiumoxid dadurch in die Randzone der sich senkrecht zur Schmelzflugrichtung ausdehnenden Dampfkeule. Die Zunahme der Beschichtungsrate bei Aluminiumoxid ist mit einer deutlich sichtbaren Zunahme des auf den Substraten abgeschiedenen kondensierten Materialdampfes zu erklären. Dieses Phänomen tritt bei Aluminiumbeschichtung dagegen nicht auf. Hier folgt die Beschichtungsrate dem Verlauf der Abtragsrate.

Aufgrund der Abnahme der Beschichtungsrate empfiehlt es sich bei metallischen Schichten zur Verminderung des apparativen Aufwands bei **Atmosphärendruck** zu arbeiten, wenn leichte Verunreinigungen durch Oxidation keine Rolle spielen. Diese lassen sich aber auch bei Atmosphärendruck durch eine geeignete Inertgasatmosphäre vermeiden, wie die Ausführungen im folgenden Kapitel 6.2.2.2 zeigen.

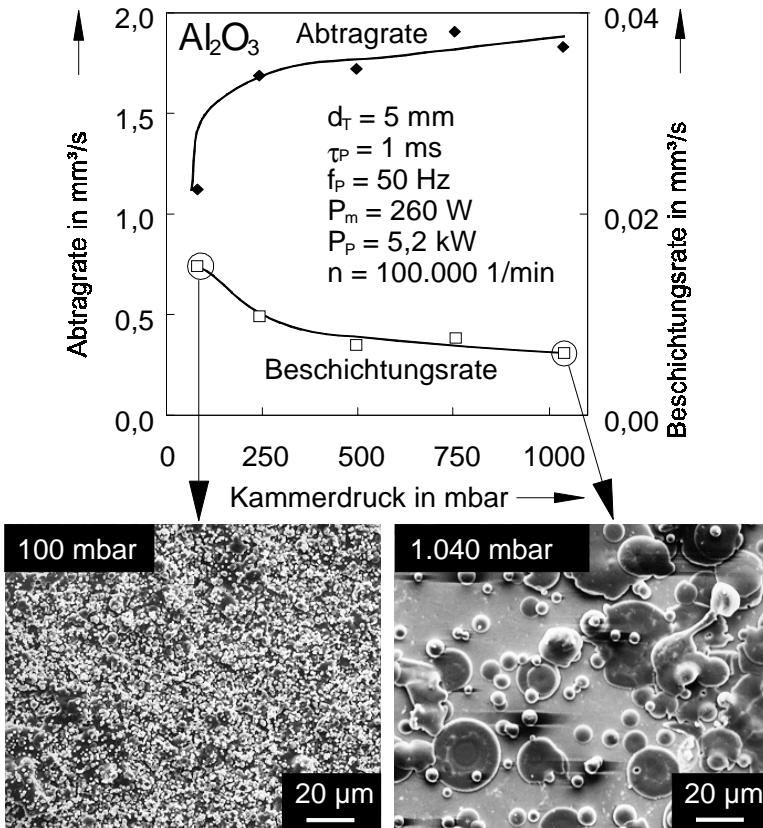


Bild 50: Einfluß des Kammerdrucks auf Abtrag-, Beschichtungsrate und Oberflächenmorphologie bei Al₂O₃-Schichten

Bei oxidkeramischen Schichten wirkt sich eine Sauerstoff- oder Luftumgebung eher positiv auf die Stöchiometrie aus. Auch hier ist die Bearbeitung im Unterdruck demnach nur notwendig, wenn die bessere Schichtqualität hinsichtlich Rauigkeit und Schichtdicke für den Anwendungsfall von Vorteil sind.

6.2.2.2 Unterschiedliche Gasatmosphäre

Um den **Einfluß des Umgebungsgases** zu untersuchen, wurde die Kammer bis zu einem Druck von wenigen mbar evakuiert, mit dem jeweiligen Gas - Helium, Argon, Stickstoff oder Luft - gespült, wieder evakuiert und bis auf den gewünschten Druck befüllt. Abtrag- und Beschichtungsrate sowie Schichtwachstumsgeschwindigkeiten für Aluminium sind in Bild 51 für unterschiedliche Gasarten und -drücke aufgeführt.

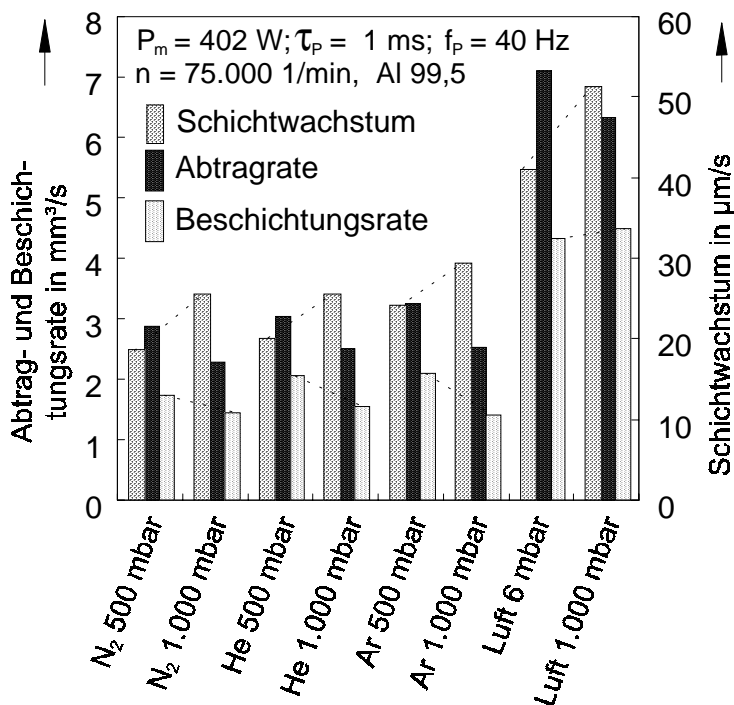


Bild 51: Schichtwachstum, Abtrag- und Beschichtungsrate bei unterschiedlicher Gasbefüllung der Kammer

Die höchsten Beschichtungsrate überhaupt sind in **Luftatmosphäre bei 1 bar** zu erzielen. Bereits der Abtrag ist in Luftatmosphäre beinahe doppelt so hoch als in inerter oder Stickstoff-Gasatmosphäre. Dies bestätigt wiederum die Ausführungen in Kapitel 6.2.2.1, die besagen, daß die Absorption des Laserstrahls auf der stärker oxidierten Targetoberfläche an Luftatmosphäre und erst recht bei Atmosphärendruck deutlich erhöht ist. Dies wird noch durch die zusätzliche Energiebereitstellung durch exotherme Reaktion bei Vorhandensein von Sauerstoff unterstützt.

Das Schichtwachstum ist grundsätzlich bei 1.000 mbar höher, jedoch Abtrag- und Beschichtungsrate bei 500 mbar, was durch die gestrichelten Linien in Bild 51 verdeutlicht wird. Dies könnte einerseits auf eine etwas geringere Auffächerung des Partikelstroms bei höherem Druck schließen lassen, was jedoch durch die Videoaufnahmen der Partikelflugbahn in Kapitel 6.2.1 nicht bestätigt werden kann. Vielmehr beruht dieser Zusammenhang auf einer größeren Porosität der bei Atmosphärendruck abgeschiedenen Schichten, was sich anhand der Querschliffe bestätigen läßt. Auch Messungen der Schichtdichte (Kapitel 6.3.4) zeigen diesen Einfluß des Umgebungsdrucks.

Eine Röntgenspektralanalyse der Schichten (Verfahrensbeschreibung in Kapitel 2.4.1) ergibt keine wesentlichen Unterschiede in der Zusammensetzung bzw. dem Oxidationsgrad für die unterschiedlichen Gasarten. Bei dieser Analyseverfahren wird allerdings in einer gewissen Eindringtiefe des Elektronenstrahls im Material gemessen (bis zu mehreren μm). Bereits eine Oxidschicht von 1 μm Dicke kann jedoch das Absorptionsverhalten wesentlich verändern. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen in Bild 52 zeigen, daß an der Oberfläche der an Luft abgeschiedenen Schichten Fragmente zu erkennen, die auf eine Oxidhaut hinweisen.

Diese bildet sich in Heliumatmosphäre nicht. Auch in Stickstoffatmosphäre entstandene Schichten zeigen diese Oberflächenstruktur weniger.

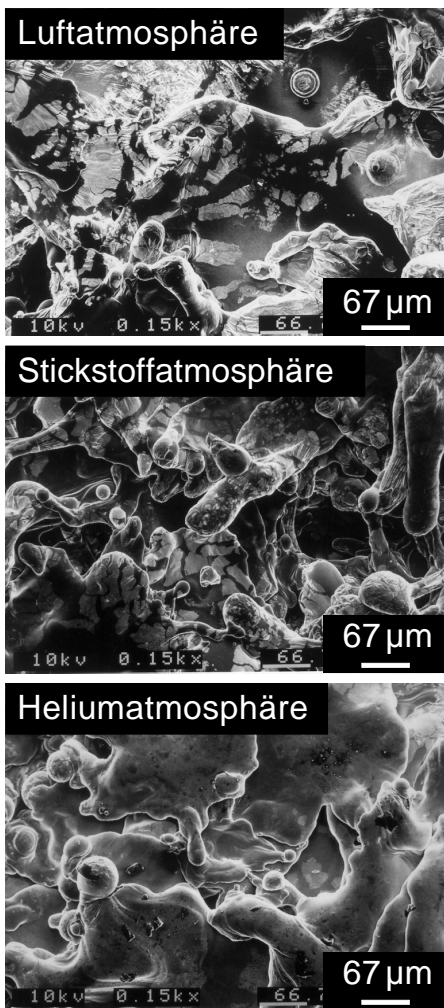


Bild 52: Oberflächenmorphologie von in unterschiedlicher Gasatmosphäre abgeschiedenen Aluminiumschichten

6.2.2.3 Konzept der reaktiven Beschichtung an Atmosphärendruck am Beispiel TiN

Die Titanitrid-Beschichtung mittels konventioneller physikalischer Gasphasenabscheidung von Titan in einer Stickstoff-Unterdruckatmosphäre ist Stand der Technik [104]. Das Verfahren weist jedoch - genauso wie die chemische Gasphasenabscheidung [48] - sehr geringe Beschichtungsraten auf. Mit Hilfe der Beschichtung durch Schmelzerstäubung ist eine reaktive **Titanitrid-Beschichtung aus der Flüssigphase** mit Beschichtungsraten von bis zu 7 mm³/s möglich.

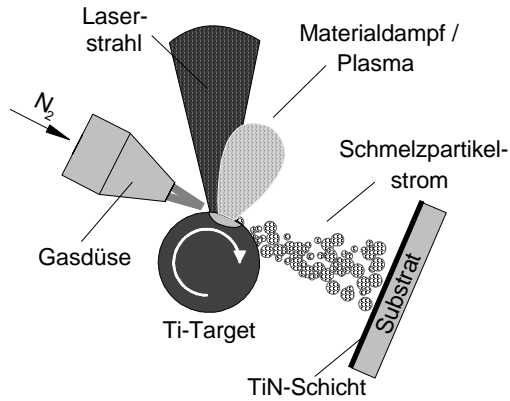


Bild 53: Prinzip der reaktiven Beschichtung

Wie in Bild 53 dargestellt, wird Stickstoff mit Hilfe einer Zweistrahldüse tangential zur Oberfläche des Titan-Targets in Richtung des flüssigen Partikelstroms in die Schmelzzone geleitet. Die Beschichtung erfolgt in freier Atmosphäre. Es entsteht auf der sandgestrahlten Substratoberfläche eine festhaftende, allerdings wenig kompakte TiN-Schicht mit ihrer charakteristisch goldenen Farbe.

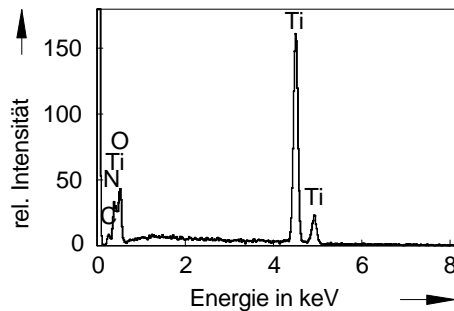


Bild 54: Röntgenspektralanalyse einer TiN-Schicht

Leider ist die quantitative Analyse der chemischen Zusammensetzung der Schicht mit einer Röntgenspektralanalyse (EDX) nicht möglich, da eine der charakteristische Linien von Titan mit den Linien für Stickstoff und Sauerstoff zusammenfällt. Dies wird in Bild 54 verdeutlicht.

Eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche sowie diejenige eines Querschliffs ist in Bild 55 gezeigt. An der sehr grob strukturierten Oberfläche sind kleine Risse zu erkennen, die quer durch einzelne erstarrte Schmelzpartikel verlaufen. Der Schichtquerschnitt weist stellenweise Poren und Löcher auf. Die Bindung der schichtbildenden fladenförmigen Partikel untereinander ist teilweise mangelhaft. Die beschriebenen Fehlstellen sind in Bild 55

durch Pfeile angezeigt. Die nicht befriedigende Schichtqualität läßt sich durch einen nachgeschalteten Laserumschmelzprozeß deutlich verbessern, was in Kapitel 7.4 beschrieben ist.

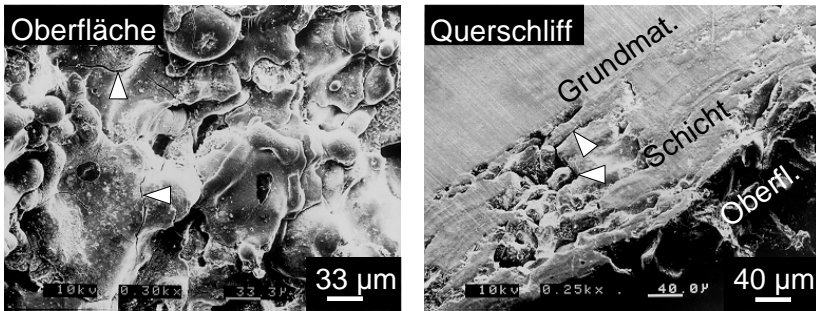


Bild 55: REM-Aufnahme der Oberfläche und des Querschnitts einer TiN-Schicht (Querschliff: Schrägaufnahme)

6.3 Schichtbildung und Schichteigenschaften

6.3.1 Partikelaufrall und Haftmechanismen

Die unterschiedlichen Erscheinungsformen beim Partikelaufrall werden in Bild 57 verdeutlicht.

Die meisten Partikel bilden eine pfannkuchenartige Form beim Auftreffen auf die Substratoberfläche. Der Fachbegriff im Bereich thermische Spritztechnik ist hierfür „Pancake“. **Schnelle** und **niedrigviskose** Partikel zerspritzen beim Auftreffen auf die Substratoberfläche und bilden mit einer Corona umgebene insel- oder blumenartige Strukturen („**Flowers**“).

Bild 56 veranschaulicht die Mechanismen bei der Schichtbildung. Die Schichtbildung hängt unter anderem von der **Partikelgeschwindigkeit** ab. Bei zu geringen Partikelgeschwindigkeiten werden die Partikel nicht vollständig in Ritzen und Hohlräume zwischen den schichtbildenden Partikeln eingedrückt und es entstehen Poren und Hohlräume in der Schicht.

Weitere Einflußfaktoren sind die **Beschaffenheit der Substratoberfläche** und die Eigenschaften der auftreffenden Spritzpartikel, insbesondere deren **Größe**, **Temperatur** und **Viskosität**. Chemische Reaktionen, wie z.B. Oxidationsreaktionen der Partikel während des Fluges beeinflussen die Oberflächenspannung der Partikel und damit nicht nur die Haftung zu anderen Partikeln sondern auch deren Ausbreitung auf dem Substrat.

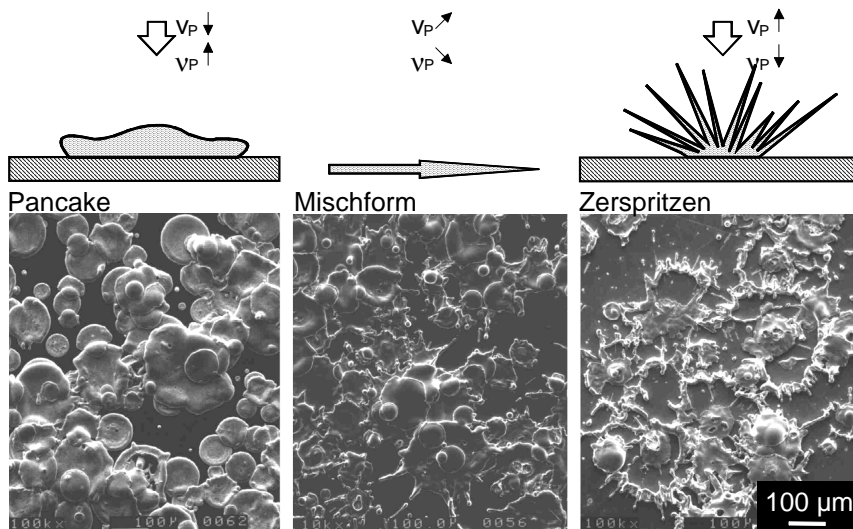


Bild 57: Partikelauflprall

Vor allem bei Partikeln hoher Schmelztemperatur (Mo, W) kommt es an der Grenzfläche zum Substrat zu Reaktionen und Diffusionsvorgängen (**metallurgische Wechselwirkungen**).

Partikel, die eine höhere Temperatur als der Grundwerkstoff haben, können sich in die Oberfläche **einschmelzen**. Der wichtigste Haftmechanismus ist aber das Verhaken der flüssigen Partikel beim Erstarren mit den Unebenheiten der Substratoberfläche bzw. der bereits gebildeten Schicht (**„mechanische Verklammerung“**). Außerdem erfolgt die Haftung infolge **physikalischer Adhäsion** der einander

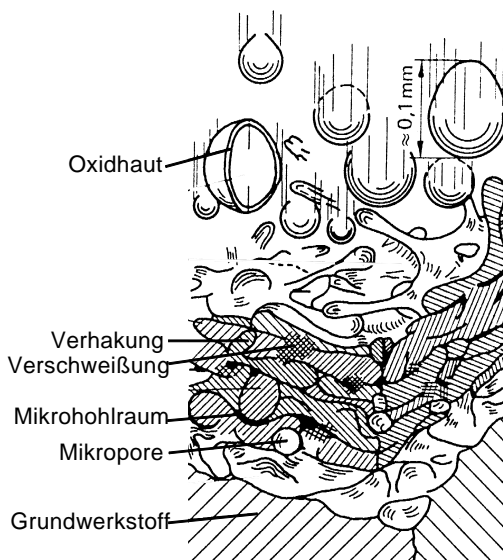


Bild 56: Schichtbildung [58]

auf Gitterabstand genäherten Werkstoffe und **chemischer Wechselwirkungen** zwischen Schmelzteilen und Substrat. Die mechanischen, chemischen und physikalischen Haftmecha-

nismen führen zu Verbindungen, die eine hohe Haft-Zugfestigkeit, eine hohe Festigkeit und Duktilität und eine hohe Mikrohärtigkeit zur Folge haben.

6.3.1.1 Haftung der Schichten

Die beiden wichtigsten Methoden zur Gewährleistung guter Haftfestigkeit stellen eine geeignete Substratvorbehandlung und eine Substratvorheizung dar.

Substratvorbehandlung

Aufgrund der Haftung der Spritzpartikel durch mechanische Verklammerung in der vorbehandelten Oberfläche ist eine gute Haftung nur nach **Aufrauen der Oberfläche**, d.h. auf frisch sandgestrahlten und mit Alkohol gereinigten Substraten zu erzielen, die eine Rauhtiefe von bis zu 100 µm haben und damit eine hochaktive Kraterlandschaft darstellen, in der einerseits die Haftungsoberfläche vergrößert ist und andererseits das formschlüssige Verhaken der Schicht mit der Substratoberfläche möglich ist.

Es wurde festgestellt, daß ein **Aufrauen der Substratoberfläche** außerdem eine geringere Ausbreitungsweite der Partikel beim Aufprall und damit dickere Lamellen und eine längere Erstarrungszeit zur Folge hat. Dies führt letztlich zu geringeren Eigenspannungen an der Target-Substrat-Grenzfläche und die Haftung wird verbessert. In gleicher Weise wirkt auch eine Verringerung der Auftreffgeschwindigkeit der Partikel durch eine geringere Spindeldrehzahl.

Erhöhung der Substrattemperatur

Adhäsion, Diffusionsverbindungen, Mikroverschweißungen und chemische Wechselwirkungen in der Grenzfläche Substrat/Partikel oder der Partikel miteinander sind temperaturabhängig und werden durch eine höhere Temperatur begünstigt. Ein zu hoher Temperaturgradient zwischen auftreffenden Partikeln und Substrat fördert das Entstehen von Schrumpfeigenspannungen beim Abkühlen. Eine **Substrattemperatur um 300 °C** hat sich als optimal erwiesen. Höhere Temperaturen sind nicht geeignet. Einerseits wird die Palette der zu beschichtenden Grundmaterialien zu stark eingeschränkt. Andererseits können unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Grundwerkstoff und Schicht zu einem Abplatzen der Schicht führen. In diesem Zusammenhang ist darauf zu achten, daß die Probe nach der Beschichtung nicht zu schnell abkühlt.

Die Haftfestigkeit der Schichten wurde zunächst qualitativ beurteilt. Einerseits kann anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Querschliffen die Anbindung zum Grundmaterial qualitativ begutachtet werden. Andererseits wurden Kratztests mit einer Anreißnadel durchgeführt und die Schichten angeschliffen um feststellen zu können, ob die Schicht diesen Belastungen standhält. Zur ersten Beurteilung ist in der Praxis außerdem ein sogenannter „Tape-Test“ üblich, bei dem ein Klebestreifen auf die Schicht aufgeklebt und wieder

abgezogen wird um zu sehen, ob Material am Streifen zurückbleibt. Diese Prüfmethoden sind zwar nicht normgerecht, aber überzeugend aussagefähig für eine qualitative Beurteilung der Haftung.

Zudem erfolgten zur quantitativen Analyse, wie für konventionelle Spritzschichten üblich, Haftzugfestigkeitstests im Stirmzugversuch (Kapitel 2.4.1).

Mit Hilfe der Rasterelektronenmikroskopie läßt sich anhand der Querschliffe bei den meisten metallischen Werkstoffen bei geeigneten Bearbeitungsparametern und Substratvorbehandlung eine gute Verbindung der Schicht zu einem Stahlsubstrat feststellen. Bei höherschmelzenden Werkstoffen treten teilweise leichte Anschmelzungen und damit **Mikroverschweißungen** mit der Substratoberfläche auf. Die Schichten lassen sich ohne Ablösung der Schicht zersägen und schleifen und qualitative Kratztests (Anreißnadel) lassen die Schichten nicht abplatzen. Selbst einzelne Partikel lassen sich schleifen ohne abzuplatzen, wie Bild 58 zeigt.

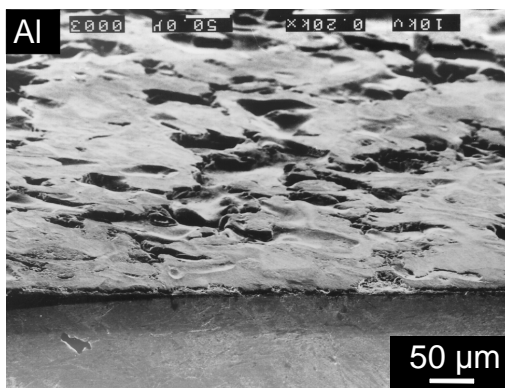


Bild 58: Angeschliffene Aluminiumpartikel auf einer Stahloberfläche (Schrägaufnahme)

Eine Ausnahme bilden Nickel- oder Nickel/Chrom-Schichten (Ni 80 / Cr 20). Diese heben sich schon während des Beschichtungsvorganges von der Substratoberfläche ab, was in Bild 59 zu sehen ist. Die Verbindung der Partikel untereinander ist sehr gut, diejenige zum Substrat aber schlecht. In diesem Fall kann nur durch eine **haftvermittelnde Zwischenschicht** Abhilfe geschaffen werden. Untersuchungen zeigten, daß Mo-

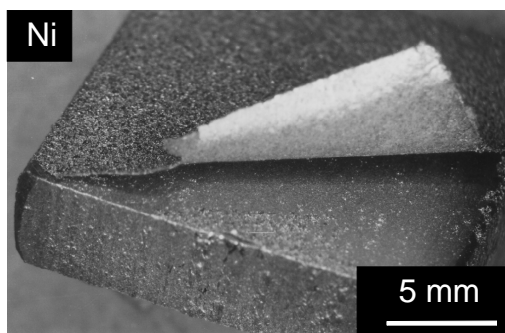


Bild 59: Abplatzen einer Nickelschicht von einem Stahlsubstrat

lybdänzwischenschichten hier eine gute Lösung bieten.

Bei Aluminiumoxidschichten ergeben sich ebenfalls Probleme mit der Haftung. Die Schichten bleiben zwar beim Tape-Test haften, halten jedoch größere Beanspruchungen nicht aus. Es werden einzelne Partikel wiederausgelöst, so daß Fehlstellen entstehen - besonders an Kanten, wo die Belastungen meist höher sind. Bild 60 zeigt als Beispiel die Kante eines Querschliffs einer aluminiumoxidbeschichteten Stahlprobe in einer rasterelektronenmikroskopischen Schrägaufnahme. Beim Zersägen, Schleifen und Polieren des Querschliffs werden zum Rand hin die Partikel nahezu vollständig abgelöst.

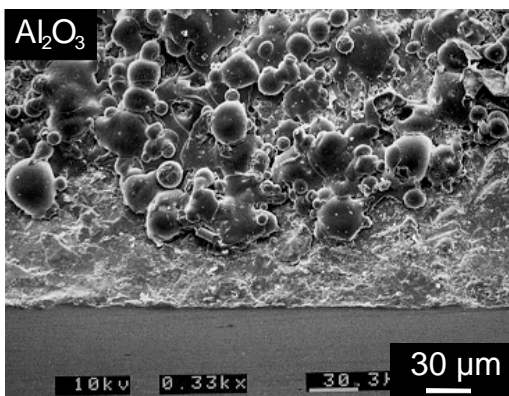


Bild 60: Querschliffkante eines Al_2O_3 -beschichteten Stahlsubstrats (Schrägaufnahme)

Bei den **Haftzugfestigkeitstests** trat der Bruch immer in der Zone des Klebstoffs auf, die Haftzugfestigkeit der untersuchten Schichtmaterialien Aluminium, Wolfram und Molybdän auf sandgestrahltem Edelstahl ist daher generell größer als diejenige des verwendeten Klebstoffs, also mindestens 26 N/mm^2 (Höchstkraft $10,6 \text{ N}$ auf $20 \times 20 \text{ mm}$). Die Haftung liegt demnach mindestens im Bereich der für thermische Spritzverfahren üblichen 10 bis 50 N/mm^2 [5]. Auch trat trotz heterogenem, teils porösem

Schichtaufbau nie ein kohäsives Versagen, also ein Bruch innerhalb der Schicht auf.

6.3.2 Schichtstruktur bei Metallen und Keramik

Die in Kapitel 6.1.1 beschriebene Oberflächenmorphologie der abgetragenen Targets gibt bereits erste Hinweise auf die Schichtentstehung. Ist die Targetoberfläche sehr zerklüftet, so sind auch die entstehenden Schichten unregelmäßig und grob aufgebaut. Ergibt sich jedoch eine sauber abgetragene Struktur, so bilden sich auf der Schichtoberfläche eher fein strukturierte regelmäßig aufgebaute Schichten. In Bild 61 sind typische Oberflächenmorphologien unterschiedlicher Schichtmaterialien dargestellt. Aluminiumoxidpartikel sind äußerst klein (man beachte den bei Al_2O_3 geänderten Maßstab), wie auch schon aus den theoretischen Betrachtungen zur Partikelgröße (Kapitel 4.1.3) erwartet. Kupferschichten sind dagegen aus großen Fladen aufgebaut.

Aluminium- und Titanschichten sind relativ unregelmäßig grob zerklüftet und wie Wolfram- und Nickelschichten aus Flowers - also zerspritzten Fladen - aufgebaut. Wolfram- und Nickelschichten sind jedoch deutlich feiner strukturiert (geringere Rauigkeit). Molybdänschichten sind meist aus regelmäßigen Pancakes aufgebaut.

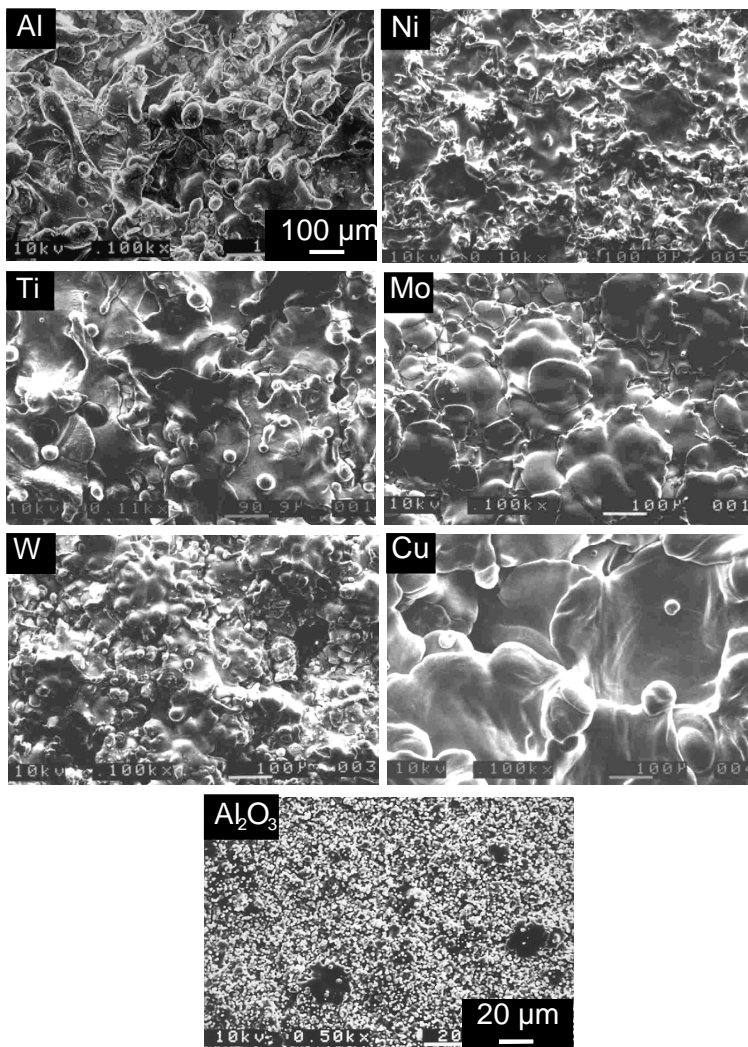


Bild 61: Typische Oberflächenmorphologie unterschiedlicher Schichtmaterialien

Bei metallischen Targets ergeben sich **lamellenartige dichte Schichtstrukturen**, wie sie in Bild 62 in einem geätzten Querschliff und vergrößert in einer Skizze dargestellt sind. Die Partikel sind von einigen μm bis zu mehreren $100\ \mu\text{m}$ groß, bleiben lange flüssig und niedrigviskos und zerplatzen - je nach Geschwindigkeit - auf der Oberfläche. Zum Teil werden auch kleine Teilchen von großen „geschluckt“, wenn sie auf noch nicht erstarrte Schmelzpartikel auftreffen.

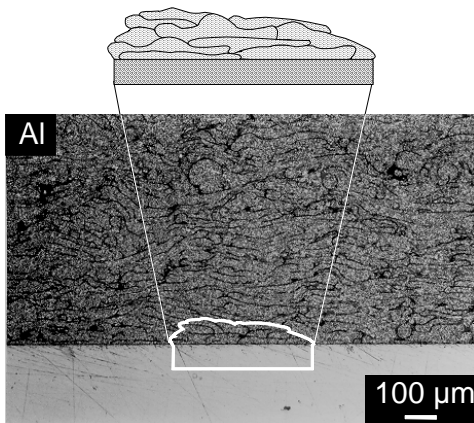


Bild 62: Schichtstruktur bei Metallen (geätzter Querschliff und Strukturskizze)

Im Gegensatz zu metallischen Schmelzpartikeln treten bei oxidkeramischen Schichten eher Mikroporen und Hohlräume auf. Aluminiumoxidpartikel erstarren ausschließlich als eher kugelförmige Partikel. Die Struktur ist **globularer und feiner**, die Partikel sind nur bis zu wenigen μm groß und kühlen daher auch schneller ab. Die Partikel sind teigiger bzw. viskoser, haben eine höhere Oberflächenspannung. Eine Schemazeichnung der Schichtstruktur bei Aluminiumoxid zeigt Bild 63. Das Bild eines Querschliffs zum Vergleich ist hier nicht aufgeführt. Wie in Kapitel 6.3.1.1 ausgeführt (Bild 60), ist die Erstellung von Querschliffen bei Aluminiumoxid nicht möglich, da die Schichthaftung so schlecht ist, daß Partikel an der Schneidkante ausbrechen.

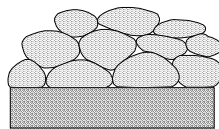


Bild 63: Schichtstruktur bei Al_2O_3

6.3.3 Schichtdicke, Dickenwachstum und -verteilung

Infolge der geringen Eigenspannungen in den Schichten ist die Schichtdicke nach oben hin wenig begrenzt und kann in den mm-Bereich gehen. Nach unten hin ist die Schichtdicke durch die Lamellendicke und Porosität der Schicht beschränkt. Die Schichten sollten daher nicht unter $10\ \mu\text{m}$ dünn sein.

In Bild 64 ist die **Schichtwachstumsgeschwindigkeit**, d.h. die pro Zeiteinheit erzielbare Schichtdicke (ohne Betrachtung der beschichteten Fläche) für einige Targetwerkstoffe vergleichend bei konstanten Bearbeitungsparametern aufgezeigt. Es handelt sich dabei nicht um die optimalen Bearbeitungsparameter für den jeweiligen Werkstoff. Die Schichtwachstumsgeschwindigkeiten liegen im Bereich **mehrerer 10 $\mu\text{m/s}$** .

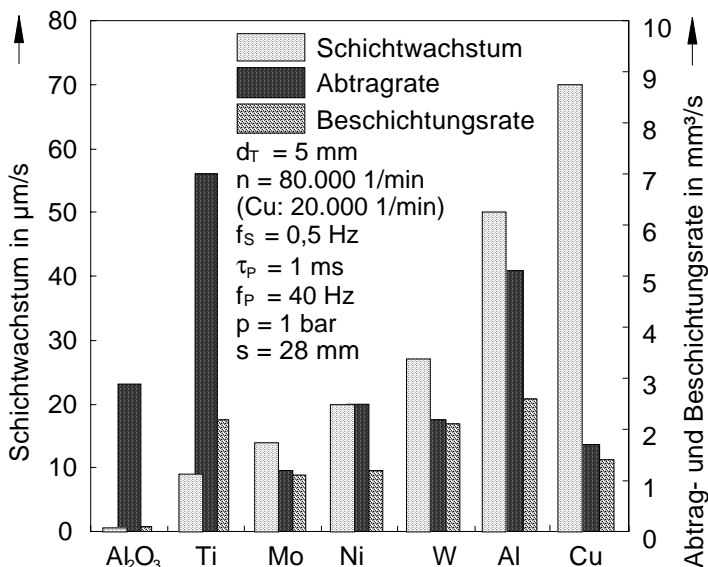


Bild 64: Schichtwachstumsgeschwindigkeit für unterschiedliche Schichtwerkstoffe

Bild 64 enthält zusätzlich die entsprechenden Abtrag- und Beschichtungsdaten der Schichtmaterialien. Die Beschichtungsrate ist dabei das pro Zeiteinheit auf den verwendeten Substraten einer Fläche von 4 cm^2 abgeschiedene Volumen. Beim Vergleich mit den Schichtwachstumsgeschwindigkeiten ist festzustellen, daß auch bei hohen Volumenraten geringes lineares Schichtwachstum auftreten kann und umgekehrt. Dies liegt darin begründet, daß das Schichtwachstum außer von der Abtragrate und dem Schmelz-/Verdampfungsanteil (welcher auch die Beschichtungsrate mitbestimmt) stark von der **Streubreite des Partikelstroms** in Kombination mit dem Substratabstand abhängt. Die hohe Streubreite bei Titan verringert beispielsweise die Beschichtungsausbeute und die Schichtwachstumsgeschwindigkeit, so daß z.B. bei Molybdän aufgrund dessen stark gerichteten Partikelstroms trotz geringerer Abtragrate höhere Schichtdicken pro Zeiteinheit zu erzielen sind. Der Einfluß des Targetmaterials und der Spindeldrehzahl auf die Streubreite der zerstäubten Schmelzpartikel wird in Kapitel 6.2.1 diskutiert und durch On-line-Videoaufnahmen verifiziert.

Die **Konstanz der Schichtdicke** auf einer bestimmten Fläche, also die Ebenheit der Beschichtung, ist ebenfalls materialabhängig, kann aber durch eine mäanderförmige oder Drehbewegung des Substrats mit geeignetem Versatz auf großen Flächen konstant gehalten werden. Durch die Möglichkeit des automatischen Targetwechsels ist daher die mit konstanter Schichtdicke zu beschichtende Fläche nach oben hin nur durch den Verfahrenweg des Positioniersystems beschränkt (300 x 300 mm). Bild 65 zeigt einen Aluminiumquerschliff mit einer konstanten Schichtdicke von 600 μm .

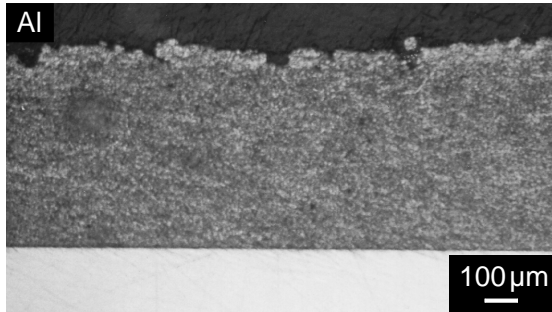


Bild 65: Querschliff einer Aluminiumschicht auf Edelstahl

Bild 65 zeigt einen Aluminiumquerschliff mit einer konstanten Schichtdicke von 600 μm .

6.3.4 Porosität und Schichtdichte

Poröse Schichten können erwünscht sein, wie z.B. beim Einsatz als Wärmedämmschicht [91]. Porengröße, -verteilung und -form spielen jedoch für viele mechanische Schichteigenschaften, wie Festigkeit oder E-Modul eine große Rolle. Der Porenanteil der Schicht ist außerdem für Anwendungen im Korrosionsschutz interessant. Allerdings liegt die für das Verfahren **typische Porengröße im Bereich weniger μm**

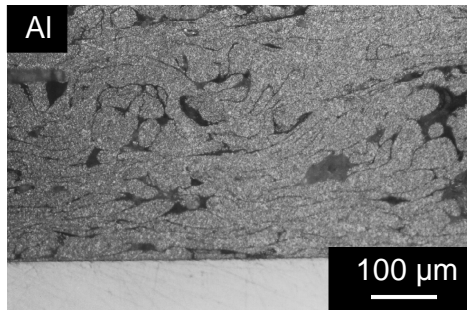


Bild 66: Poröse Aluminiumschicht

bis einige 10 μm , wie Bild 66 zeigt. Liegt die Schichtdicke bei einigen 100 μm , können in der Regel keine Durchgangsporen mehr auftreten.

Um die Schichtdichte zu bestimmen, wurden Substrate durch eine Maske hindurch beschichtet. Ist die Geometrie der Maske bekannt, kann nach Ermittlung der Schichtdicke am Querschliff das Schichtvolumen errechnet und aus der Massenzunahme die Dichte der Schicht bestimmt werden. Um die Messung der Schichtdicke nicht durch Schichtunebenheiten (Welligkeit und Rauheit) zu verfälschen, wurde die Schichtoberfläche vor Bestimmung von Dicke und Schichtmasse durch Schleifen geglättet.

Bild 67 zeigt das Ergebnis der Schichtdichteuntersuchung für die Parametervariationen Druck, Drehzahl, Substratabstand und Scanfrequenz bei Aluminiumschichten (Al 99,5). Es sind jeweils zwei extreme Werte der auf der Abszisse angegebenen Parameter miteinander verglichen. Die sonst konstant gehaltenen Parameter sind der Legende zu entnehmen.

Aluminium hat eine Dichte von $2,7 \text{ g/cm}^3$. Die maximal erreichte Dichte bei den angegebenen Parametern beträgt etwa $2,2 \text{ g/cm}^3$. Der **Porenanteil** liegt in diesem Beispiel demnach bei **20 %**.

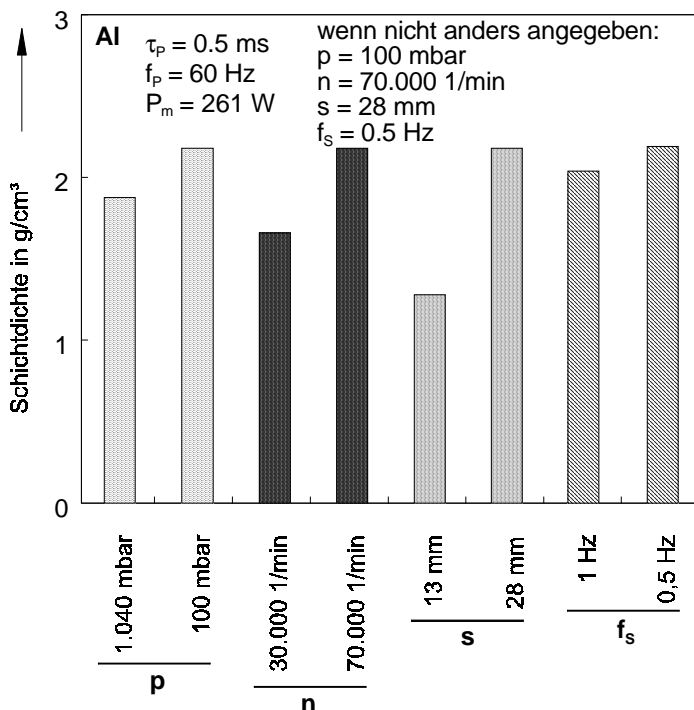


Bild 67: Dichte von Aluminiumschichten bei unterschiedlichen Bearbeitungsparametern

Aus Bild 67 wird zunächst der Einfluß des **Kammerdrucks** auf die Schichtdichte deutlich. Eine stärkere Oxidation der Partikel hat bei hohem Luftdruck Änderungen in der Viskosität und Oberflächenspannung der Partikel zur Folge. Außerdem bewirken Oxidschichten zwischen den Partikeln eine schlechtere Haftung der Partikel untereinander. Weiterhin sind die bei Unterdruck abgeschiedenen Schichten feiner strukturiert bzw. aus kleineren Partikeln aufgebaut (siehe Kapitel 6.2.2.1) und daher dichter.

Eine zu geringe **Spindeldrehzahl** hat ebenfalls deutlich porösere Schichten zur Folge. Einerseits wird dies durch die größeren Partikel verursacht, zwischen welchen sich auch größere Poren und Hohlräume bilden können. Andererseits ist die Partikelgeschwindigkeit deutlich geringer. Langsame Partikel mit geringer kinetischer Energie breiten sich beim Aufprall weniger aus, zerplatzen auf der Oberfläche nicht, sondern erstarren als Pancakes und werden weniger in Hohlräume zwischen schichtbildende Partikel gepreßt. Die bei geringer Drehzahl langsameren Partikel kühlen aufgrund der längeren Flugzeit außerdem stärker ab (siehe auch Kapitel 6.3.9.4).

Ein geringerer **Target - Substrat - Abstand** läßt denselben Effekt auf den Schichtverbund vermuten. Die Partikel sind schneller und heißer, fließen also besser. Die bei größerem Abstand schon stärker abgekühlten und zäheren Partikel müßten sich schlechter miteinander verbinden. Ein kleinerer Substrat-abstand ist jedoch wider Erwarten ungünstig (Bild 67). Bei zu hoher Energie der Partikel tritt ein gegenläufiger Effekt auf. Partikel im Schichtverbund

werden durch aufprallende Partikel wieder aus der Oberfläche herausgeschlagen - ähnlich eines Sputtereffekts.

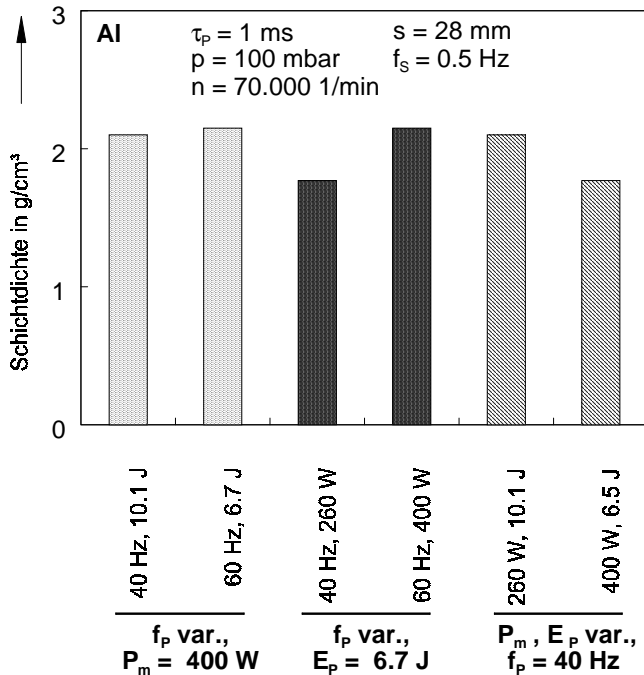


Bild 68 Dichte von Aluminiumschichten bei unterschiedlichen Laserparametern

Der letzte in Bild 67 dargestellte Parameter, die **Scanfrequenz**, hat nur einen geringen Einfluß auf die Dichte der erzeugten Schichten. Bei einer kleineren Scanfrequenz, also längerer Verweilzeit des Lasers auf einem bestimmten Punkt, sind die Schichten etwas dichter.

Bild 68 zeigt den Einfluß der **Laserparameter** auf die Schichtdichte. Eine Steigerung der **Pulsfrequenz** bei konstanter mittlerer Leistung aber geringerer Pulsenergie hat keinen Einfluß auf die Dichte. Wird die Pulsfrequenz jedoch bei konstanter Pulsenergie und zunehmender mittlerer Leistung gesteigert, so steigt auch die Schichtdichte. Eine Verringerung der **Pulsenergie** bzw. der mittleren Leistung bei konstanter Pulsfrequenz hat jedoch eine Verringerung der Dichte zur Folge. Die Pulsdauer wurde in allen Fällen konstant gehalten.

Aus den Ausführungen ist zu erkennen, daß der größte Einflußfaktor auf die **Schichtdichte** neben der **Spindeldrehzahl** die **mittlere Leistung** ist. Bei einer höheren mittleren Leistung ist die Wärmeeinbringung größer, die Partikel sind heißer und damit niedrigviskos, was in dichteren Schichten resultiert.

6.3.5 Oxidation bei Metallen

Die meisten Metalle haben eine hohe Sauerstoffaffinität, besonders im heißen flüssigen Zustand. Bei Bearbeitung an Atmosphäre ist daher mit Oxidation zu rechnen. Auch Reaktionen mit Stickstoff sind denkbar.

Oxidhäute auf der Partikeloberfläche ändern die Materialeigenschaften, sind z.B. meist zäher und haben einen anderen Ausdehnungskoeffizienten. Außerdem vermindern sie die Haftung der Partikel untereinander und auf der Substratoberfläche. Beim Auftreffen auf der Substratoberfläche reißen die Häute auf und es bleiben Fragmente übrig, wie in Bild 69 dargestellt. Infolge des geringeren Schrumpfens der Oxidhaut beim Erstarren können auch faltige Strukturen wie in Bild 70 auftreten.

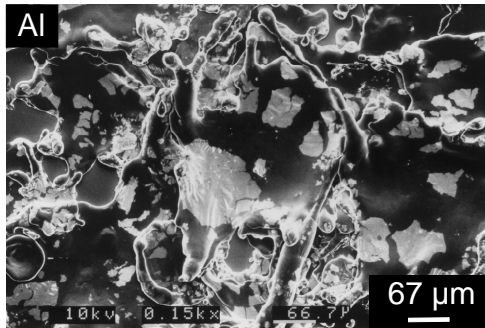


Bild 69: Oxidfragmente auf der Oberfläche einer Aluminiumschicht

Bereits bei Bearbeitung in einem Grobvakuum von 100 mbar oder in einer inerten Schutzgasatmosphäre können Oxidationseffekte bei den meisten Metallen zumindest vermindert werden (Kapitel 6.2.2).

Eine Oxidation bei Bearbeitung in Luftatmosphäre kann auch wünschenswert sein. Beispielsweise kann die Härte von Molybdänschichten von 250 HV auf 700 HV steigen, wenn die Molybdänpartikel während des Prozesses bis zu 8 Gew.-% Sauerstoff aufnehmen und sich ein zweiphasiges Gefüge aus Molybdän und Molybdänoxid bildet [105].

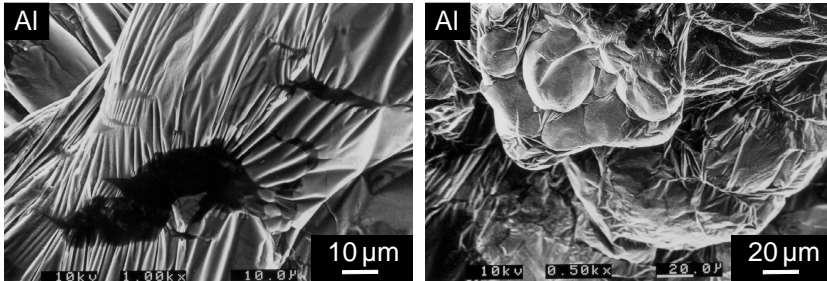


Bild 70: Einzelne erstarrte Schmelzpartikel mit Oxidhaut

6.3.6 Rißbildung und -vermeidung

Beim Abkühlen und Erstarren der Schmelzpartikel auf der Substratoberfläche entstehen **Schrumpfeigenspannungen**. Diese Eigenspannungen können jedoch bei metallischen

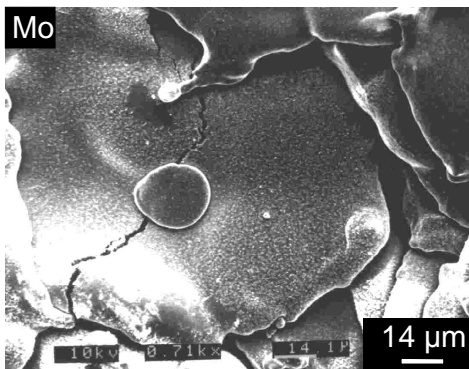


Bild 71: Riß in einem Molybdän-Partikel

Schichten durch das Zusammenwirken der metallischen Duktilität und des mehrlamellaren Schichtaufbaus abgebaut werden. Da die Haftung nicht auf der Gesamtfläche des Teilchens stattfindet, sondern meist durch Poren oder Oxide auf einige Zonen mit direktem Kontakt beschränkt ist, können die Lamellen übereinander elastisch gleiten.

In nahezu allen untersuchten Metallen wurden keine Risse beobachtet. Lediglich bei Molybdän werden in einigen Fällen Risse festgestellt (Bild 71),

obwohl das Metall einen relativ niedrigen thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist. Die Temperaturdifferenz zwischen den Molybdän-Schmelzpartikeln und dem Substrat ist allerdings sehr hoch. Dies trifft für Wolframpartikel verstärkt zu. Hier wurde allerdings keine Rißneigung festgestellt. Ein Grund hierfür könnte die unterschiedliche Schichtmorphologie sein. Molybdänschichten sind aus größeren Pancakes aufgebaut, Wolframschichten dagegen aus Flo-

wers und sind daher feinkörniger. Durch diese kleineren Partikel können beim Abkühlen entstehende Eigenspannungen besser abgebaut werden, da die Kontaktfläche zum Substrat und der Partikel untereinander geringer ist. Die Risse in Molybdänschichten verlaufen generell quer durch die größeren Fladen.

Auch bei Aluminiumoxid sind aufgrund der fehlenden Plastizität gelegentlich Risse festzustellen. Ein Abbau der Spannungen wie bei metallischen Schichten ist bei der spröden Keramik nicht möglich. Ein geringerer Temperaturgradient durch **Substratvorheizung** vermindert hier die Rißbildung stark oder vermeidet sie ganz - bei gleichzeitig verbesserter Haftung (Kapitel 6.3.1.1).

6.3.7 Rauigkeit

Die Bestimmung der Rauigkeit der Schichten erfolgt mit einem Tastschnittgerät. Bereits die für die Beschichtung vorbereiteten sandgestrahlten Substrate haben eine Rauhtiefe von knapp 20 µm. Einen Vergleich der Oberfläche eines sandgestrahlten Substrats und derjenigen einer typischen Aluminiumschicht zeigt Bild 72 in einem Linescan.

Die Größenordnung des Mittenrauhwerts und der Rauhtiefe von Aluminiumschichten ist Bild 73 zu entnehmen. Bei **reduziertem Kammerdruck** ist eine kleinere Rauigkeit zu erzielen. Ebenfalls einen positiven Einfluß auf die Rauigkeit hat eine **geringe Pulsdauer, eine hohe Pulsfrequenz** und eine **hohe Spindeldrehzahl**.

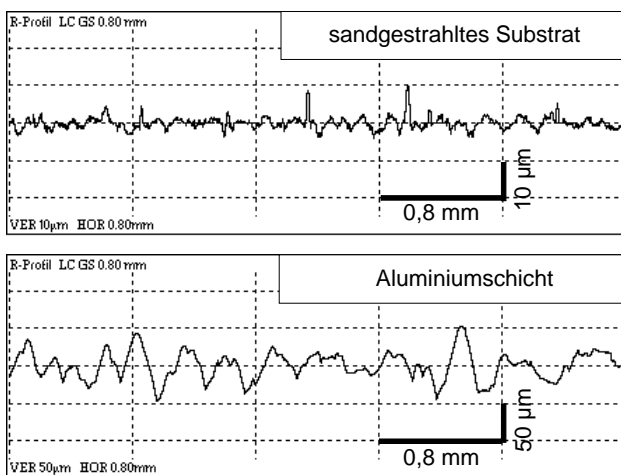


Bild 72: Linienabtastung mit einem Tastschnittgerät - Vergleich sandgestrahltes Substrat und Aluminiumschicht

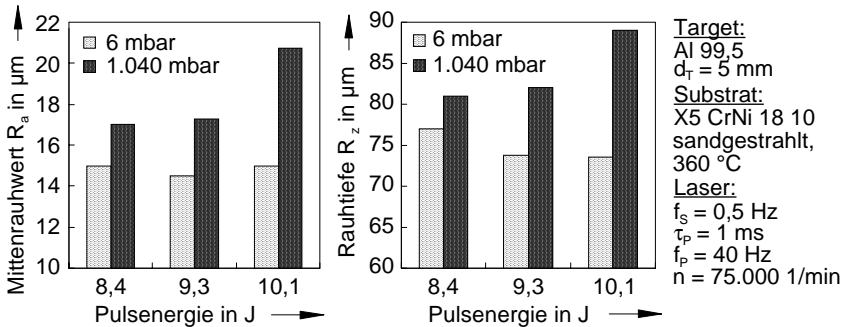


Bild 73: Mittenrauhwert und Rauhtiefe von Aluminiumschichten in Abhängigkeit von Druck und Pulsenergie des Lasers

Auch bei **Aluminiumoxid** ist die Rauhtiefe geringer. Sie liegt im Bereich von 10 bis 14 μm bei einem Mittenrauhwert zwischen 1,2 und 1,8 μm . Dies hängt damit zusammen, daß bei Aluminiumoxid bedeutend kleinere Partikel entstehen (Durchmesser nach dem Auftreffen bzw. der Ausbreitung auf der Targetoberfläche: 1 bis 50 μm (Aluminium: 100 bis 250 μm)).

Auch bei Aluminiumschichten liegt die Ursache besserer Oberflächenqualität grundsätzlich in allen Fällen (Abhängigkeit von Kammerdruck, Pulsdauer, Pulsfrequenz und Spindeldrehzahl) in der Entstehung kleinerer Partikel begründet.

Auffällig in Bild 73 ist, daß eine **höhere Pulsenergie** bei Atmosphärendruck einen negativen Einfluß auf die Rauhtiefe hat, bei Unterdruck dagegen einen positiven. Grundsätzlich sind die Partikel bei höherer Pulsenergie heißer und niedrigviskoser, lösen sich besser vom Target ab und sind kleiner, was eine kleinere Rauhtiefe bewirken müßte. Dies ist jedoch nur bei Abscheidung reiner Schichten im Unterdruck der Fall. Bei Beschichtung an Atmosphärendruck wirkt einerseits die stärkere Abkühlung der Partikel dem entgegen, so daß die Abflachungsrate beim Auftreffen auf dem Substrat geringer ist. Andererseits spielen bei hohem Umgebungsdruck auch Oxidationsreaktionen eine Rolle, die ebenfalls die Schichtbildung beim Auftreffen der Partikel beeinflussen und letztlich die Rauhtiefe vergrößern.

Zur Nachbearbeitung, um die Oberfläche zu glätten und gegebenenfalls geometrische Maße einzuhalten, lassen sich metallische Schichten drehen, fräsen oder schleifen und polieren. Einen Vergleich einer ungeschliffenen und einer geschliffenen Aluminiumschicht in einem dreidimensionalen Flächenscan und einer 15 %-REM-Schrägaufnahme zeigt Bild 74.

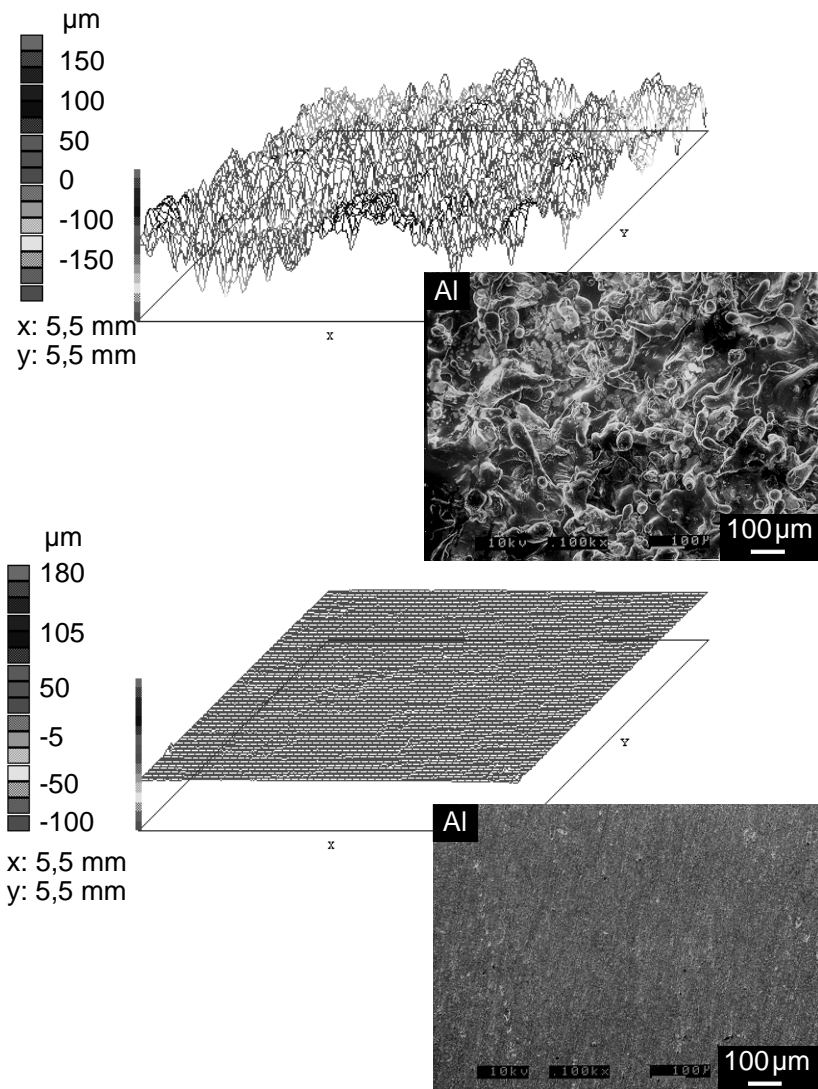


Bild 74: Unbearbeitete und geschliffene Oberfläche einer Aluminiumschicht

Eine Rauhtiefe im Bereich mehrerer 10 μm und macht vor allem bei Verschleißschutzanwendungen eine Nachbearbeitung erforderlich. Für nachfolgende Anstriche kann sie jedoch als

Haftgrund erwünscht sein oder z.B. bei der Beschichtung von Elektroden zur Oberflächenvergrößerung verwendet werden.

6.3.8 Verschleißfestigkeit

Die abrasiven Verschleißbeigenschaften der Schichten wurden mit Hilfe tribologischer Untersuchungen nach dem Verschleißprüfungssystem Stift-Scheibe ermittelt (Kapitel 2.4.2). Diese Untersuchungen wurden am Fraunhofer Institut für Werkstoff- und Strahltechnik in Dresden (IWS) durchgeführt.

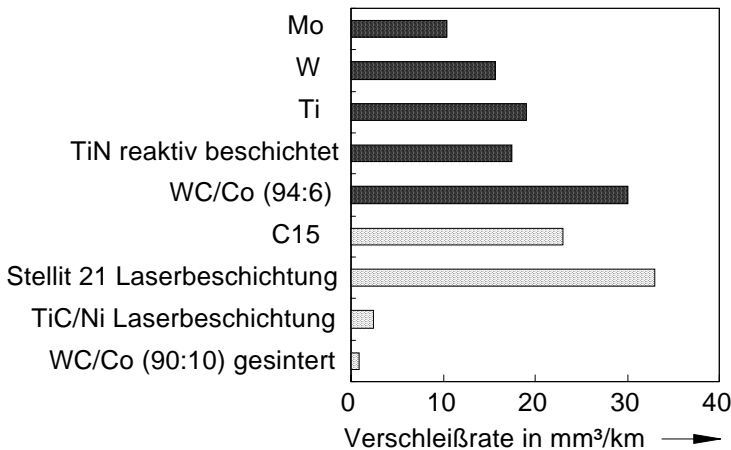


Bild 75: Ergebnisse des Abrasiv-Verschleißtests Stift-Scheibe im Vergleich mit anderen Werkstoffen bzw. Schichtmaterialien.

Das Werkstoff- bzw. Schichtverhalten ist beim Stift-Scheibe-Test auch eine Funktion der Geometrie. Bei nicht vollständig ebenen Schichten oder Substraten kommt es zu lokalisiertem Kontakt und damit erhöhter Flächenpressung, wodurch die Ergebnisse stark verfälscht werden können. Aus diesem Grund und zur minimalen statistischen Absicherung wurden jeweils 4 Proben untersucht. Die Mittelwerte der Ergebnisse sind in Bild 75 dargestellt. Zum Vergleich werden dort, ebenfalls am IWS ermittelte, Verschleißraten von Stahl (C 15) und Hartmetall (WC/Co), sowie zweier laserbeschichteter Systeme (einstufiges Verfahren mit Zusatzwerkstoff) herangezogen.

Die vergleichsweise hohen Verschleißraten der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung haben ihre Ursache nicht im Verschleißverhalten des Schichtmaterials an sich, sondern in der schlechten Haftung der Partikel untereinander. Daher ist z.B. der Verschleiß von Wolfram ge-

ringer als bei WC/Co-Schichten (Kapitel 7.2), da reine Wolframschichten dichter und homogener sind.

6.3.9 Einfluß einiger Bearbeitungsparameter auf das Beschichtungsverhalten

6.3.9.1 Fokussierung

Der Strahlfleckdurchmesser auf dem Target beeinflusst die **Partikelgröße**. Er läßt sich durch Fokuslagenänderung variieren, wobei sich auch das Intensitätsprofil ändert. Soll ein zylinderförmiges Intensitätsprofil beibehalten werden, wie es in der Abbildungsebene einer Glasfaser auftritt, so ist eine andere Optik einzusetzen. Es wurden beide Fälle untersucht.

Den Einfluß verschiedener Fokussdurchmesser auf die Partikelgröße veranschaulicht Bild 76. Der Fokussdurchmesser von 1.380 μm kann mit einer Abbildung 34,7:80 erzielt werden, der Fokussdurchmesser von 240 μm mit einer Abbildung 200:80. Mit kleinerem Strahldurchmesser sind aufgrund des kleineren Schmelzbads und der höheren Leistungsdichte deutlich kleinere Partikel zu erzielen. In diesem Beispiel sind die Partikel mindestens 5 mal kleiner bei einem Strahlfleckdurchmesser von 240 μm als bei 1.380 μm , was in etwa dem Verhältnis der Fokussdurchmesser entspricht. Da die **Schichtqualität** bei kleineren Partikeln deutlich besser ist und aufgrund der höheren Intensitäten höhere Beschichtungsraten auch bei hochschmelzenden Werkstoffen zu erzielen sind, empfiehlt sich die Verwendung der Optik, die den kleineren Strahlfleckdurchmesser realisiert. Außerdem sind in diesem Fall etwa 4 mal größere Abtragraten erzielbar.

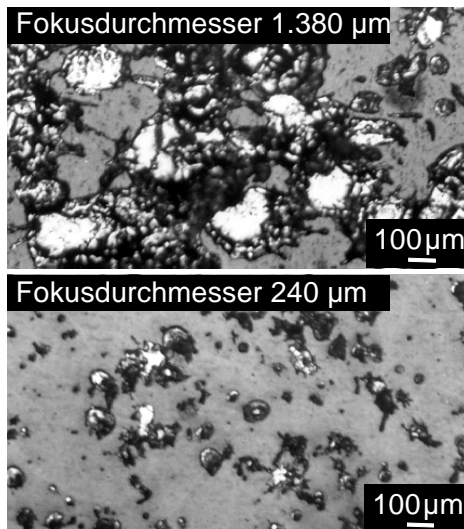


Bild 76: Partikelgröße (Aluminium) bei unterschiedlicher Fokussierung

In diesem Hinblick ist es weiterhin sinnvoll, die **Fokusslage** leicht **unter** die Targetoberfläche zu legen, wie Bild 77 für das Beispiel Aluminiumoxid zeigt. Eine Fokusslage mit positivem Vorzeichen bedeutet in Bild 77, daß der Fokus des Laserstrahls außerhalb des Targets liegt. Bei relativer Fokusslage 0 befindet sich die unbearbeitete Targetoberfläche exakt im Fokus des Laserstrahls. Liegt der Fokus unter der Targeto-

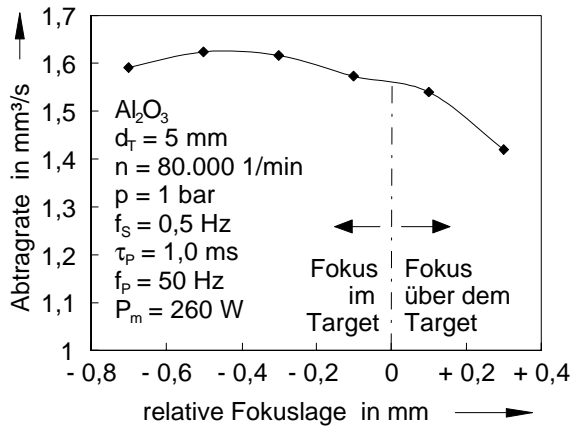


Bild 77: Einfluß der Fokusslage

berfläche, so ergeben sich höhere Abtragraten. Etwa einen halben Millimeter im Target befindet sich das Maximum des Abtrags. Während des Abtragprozesses nimmt der Targetdurchmesser ab und die Lage des Fokus bezüglich der Oberfläche ändert sich. Daher ist die optimale Fokusslage auch von der Abtragzeit abhängig und verschiebt sich bei längerem Abtrag weiter in das Target hinein. Die Tröpfchengröße wird durch diese geringen Änderungen der Fokusslage nicht beeinflusst. Es wurde kein Einfluß auf die Schichtqualität festgestellt.

6.3.9.2 Pulsparameter des Lasers

Pulsfrequenz und Pulsdauer haben einen starken Einfluß auf Abtrag- und Beschichtungsrate. Bei höherer Pulsfrequenz sind bei gleicher Pulsleistung proportional höhere Raten zu erzielen, wie Bild 78 für Aluminium und Bild 79 für Aluminiumoxid veranschaulicht.

Aus Bild 79 geht hervor, daß die Zunahme der Abtragrate bei steigender Pulsenergie bei reduziertem Kammerdruck geringer ausfällt. Bei geringer Pulsenergie ist

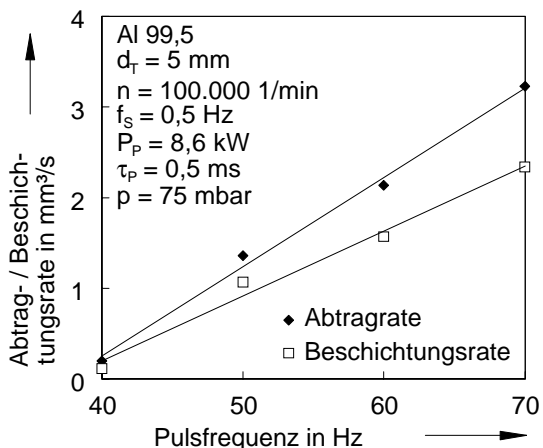


Bild 78: Einfluß der Pulsfrequenz bei Al 99,5

noch kein wesentlicher Unterschied in der Abtragsrate festzustellen.

Wie Bild 80 zeigt, können auch bei konstanter Pulsleistung durch eine höhere **Pulsdauer** höhere Abtragsraten erzielt werden. Eine Verdoppelung der Pulsdauer ergibt eine Steigerung in der Abtragsrate um mehr als das Doppelte. Wieder ist ein ähnlicher Einfluß des Kammerdrucks gegeben.

Bestimmte Kombinationen aus Pulsfrequenz und Pulsdauer lassen sich bei sowohl konstanter Pulsleistung als auch konstanter mittlerer Leistung vergleichen. Aus Bild 81 geht hervor, daß trotz konstanter eingebrachter mittlerer Leistung und Pulsleistung bei der doppelten Pulsfrequenz und gleichzeitig halben Pulsdauer nur etwa die Hälfte des Materials abgetragen

wird, obwohl die Leistung dieselbe ist. Das bedeutet, daß der wichtigste Einflußparameter für die Abtragsrate die **Pulsenergie** ist, die im ersten Fall knapp 50 mJ beträgt und im zweiten Fall

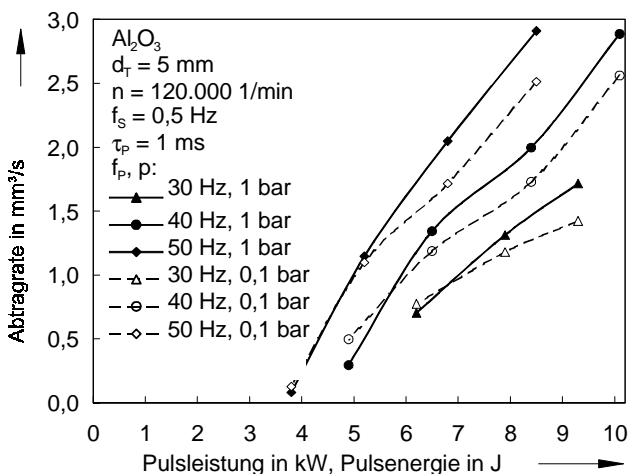


Bild 79: Einfluß von Pulsfrequenz, Pulsleistung und Kammerdruck bei Al_2O_3 auf die Abtragsrate

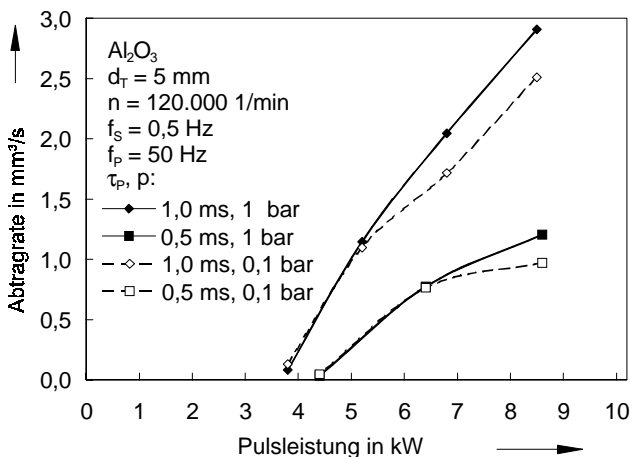


Bild 80: Einfluß von Pulsdauer, Pulsleistung und Kammerdruck bei Al_2O_3 auf die Abtragsrate

nur etwa 25 mJ. Dies gilt für Metalle in der gleichen Weise. Auch hier skaliert die Abtragate mit der Pulsenergie.

Bei Aluminium und anderen Metallen fällt die stärkere Zunahme der Abtragate an Atmosphärendruck allerdings sehr viel geringer aus. Dies deutet darauf hin, daß bei Aluminiumoxid das Vorhandensein von Sauerstoff den Abtrag erleichtert. Insbesondere bei höherer Pulsenergie finden dann chemische Reaktionen mit Sauerstoff statt.

Der Anstieg der Abtragate mit der Pulsdauer hängt damit zusammen, daß aufgrund der Leistungscharakteristik des Lasers die mittlere Leistung entsprechend steigt. Auch mit der Pulsfrequenz steigt laserabhängig die mittlere Leistung. Wird die mittlere Leistung konstant gehalten, verhält es sich gerade umgekehrt.

In diesem Fall sinkt die Abtragate mit der Pulsfrequenz, da die Pulsüberhöhung geringer wird und

die Pulsenergie abnimmt. Mit zunehmender Pulsfrequenz nimmt die mittlere Einwirkdauer der Laserstrahlung zu, da die Pulse schneller aufeinander folgen und die Abkühlzeit zwischen den Pulsen geringer ist. Genauso steigt die Lasereinwirkzeit mit der Pulsdauer.

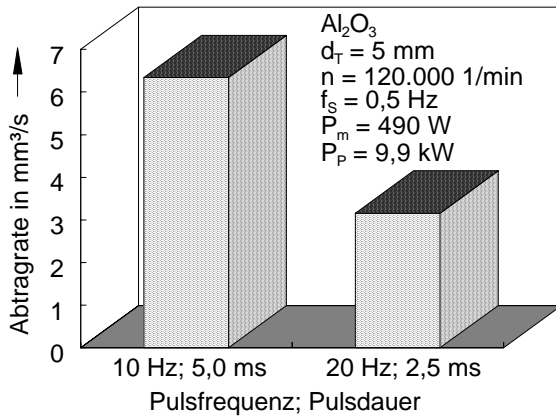


Bild 81: Abtragate bei unterschiedlicher Kombination aus Pulsfrequenz und Pulsdauer bei gleicher mittlerer Leistung und Pulsleistung

Die **Oberflächenstruktur** der Schichten und die **Partikelgröße** wird durch die mittlere Laserleistung und die Pulsleistung kaum beeinflusst. Die Pulsparameter Pulsfrequenz und Pulsdauer beeinflussen die Schichtmorphologie jedoch stark. Bild 82 vergleicht unterschiedliche Pulsfrequenzen und Pulsdauern für Aluminiumoxid. Besonders eine höhere Pulsfrequenz hat kleinere Partikel zur Folge, was in Bild 83 auch für Aluminium veranschaulicht ist. Aber auch eine geringere Pulsdauer hat die Entstehung überwiegend kleinerer Partikel zur Folge.

In Bild 84 wird die größere Schichtdicke bei höherer Pulsdauer und gleicher Beschichtungsdauer veranschaulicht. Es sind auch die etwas größeren und ungleichmäßigeren Partikel und die Porenbildung bei größerer Pulsdauer zu erkennen.

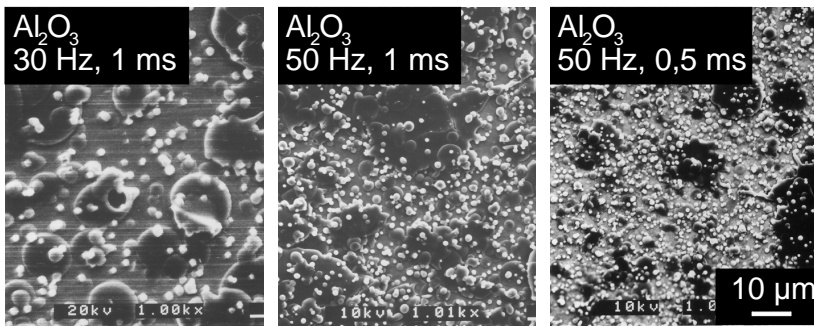


Bild 82: Einfluß der Pulsfrequenz und der Pulsdauer auf die Partikelgröße bei Al_2O_3
($n = 120.000$ 1/min, $p = 100$ mbar, $P_p = 8,2$ kW)

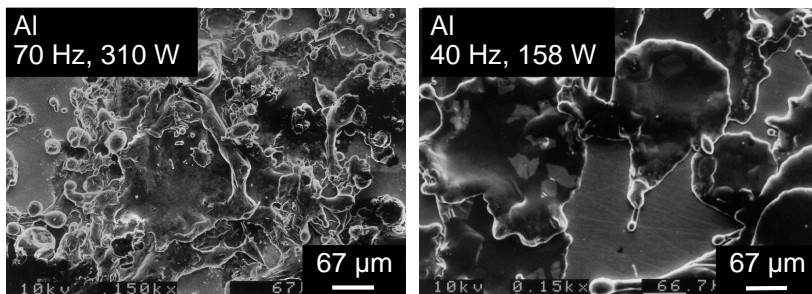


Bild 83: Einfluß von Pulsfrequenz und mittlerer Leistung auf die Partikelgröße bei Aluminium
($n = 100.000$ 1/min, $p = 75$ mbar, $\tau_p = 0,5$ ms, $P_p = 8,6$ kW)

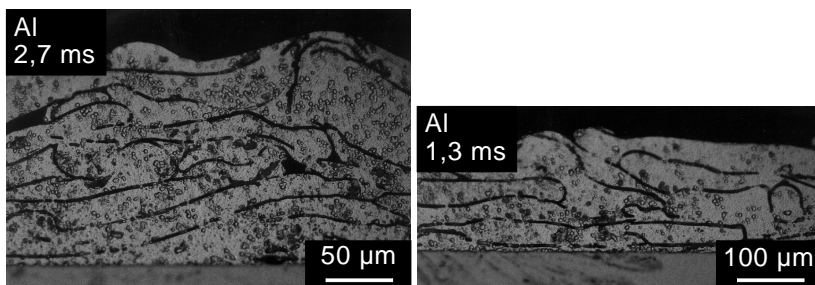


Bild 84: Geätzte Querschliffe aluminiumbeschichteter Stahlproben, die mit unterschiedlicher
Pulsdauer beschichtet wurden
($n = 100.000$ 1/min, $f_p = 20$ Hz)

6.3.9.3 Scanfrequenz

Die Scanbewegung des Galvanometerscanners ist nicht sinusförmig - in diesem Fall wäre die Verweildauer des Lasers in den Umkehrpunkten zu groß - sondern **sägezahnförmig**, d.h. nach einer Auf-Ab-Bewegung des Scanners springt dieser wieder in seine Ausgangsposition zurück. Hiermit ist bei richtiger **Abstimmung mit Spindeldrehzahl und Pulsfrequenz des Lasers** ein gleichförmiger Abtrag zu erzielen, wie er in Bild 85 am unteren Target dargestellt ist. Beim oberen Target stimmt der laterale Versatz nicht, d.h. die Scanbewegung des Laserstrahls erfolgte schräg zur Stabachse und der Abtrag ist ungleichmäßig. Aufgrund des dann zu starken Versatzes und der Defokussierung des Strahls im oberen Bereich des Targets (= links in Bild 85) wird dort weniger abgetragen.

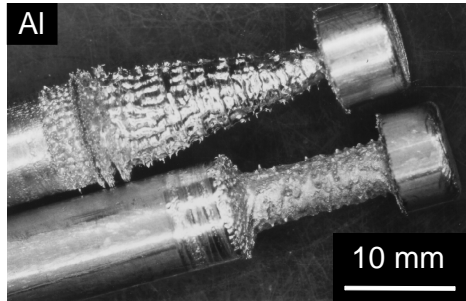


Bild 85: Abgetragene Aluminiumtargets

Die Scanfrequenz des Lasers ist so auf die Pulsdauer und Pulsfrequenz des Lasers sowie die Spindeldrehzahl abzustimmen, daß der Abtrag möglichst gleichmäßig durch sich überlappende Spuren über der abgescannten Länge erfolgt, um zu verhindern, daß ein Abtrag wie in Bild 86 links dargestellt auftritt, der sich dann auch auf die Beschichtung auswirkt, wie in der linken Aufnahme in Bild 86 gezeigt. Es entsteht eine wellenförmige Schicht.

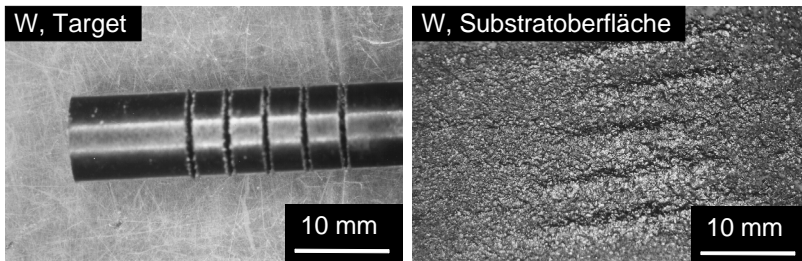


Bild 86: Ungleichmäßiger Abtrag an einem Wolframtarget und entsprechende Beschichtung

Bei einer Spindeldrehzahl von 120.000 1/min werden beispielsweise bei einer Pulsdauer von 1 ms und einer Pulsfrequenz von 40 Hz während eines Pulses 2 Umdrehungen des Targets durchgeführt und während der Pulspause in diesem Beispiel 48 Umdrehungen. Beträgt die Scanfrequenz hier 5 Hz, so ist die translatorische Scangeschwindigkeit 6 m/min und während des Pulses wird translatorisch nur 0,1 mm Weg zurückgelegt, in der Pulspause dagegen 2,4 mm. Es hat sich allerdings herausgestellt, daß sich mit wenigen Ausnahmen durch statistische Schwankungen und Ungenauigkeit der Einstellmöglichkeiten von Drehzahl, Pulsdauer und -frequenz und infolge von Überspringern des Scanners an den Umkehrpunkten automatisch ein gleichmäßiger Abtrag ergibt.

Für die **Abtrag- und Beschichtungsrate** existiert nach Bild 87 ein Minimum, das für Aluminium bei den dort angegebenen Bearbeitungsparametern bei einer Scanfrequenz von etwa 10 Hz liegt.

Abtrag- und Beschichtungsrate steigen mit höherer Scanfrequenz. Bei höherer Frequenz wird zwar pro Überfahrt immer weniger abgetragen, was aber durch die größere Zahl der Überfahrten kompensiert wird. Wird das Material in dünneren Schichten abgetragen, bzw. entsteht eine

dünnere Schmelzschicht, so ist die Materialentfernung vom Target vereinfacht, was sich bei vielen Wiederholungen letztlich in höheren Abtragraten auswirkt. Nach oben hin ist der Scanfrequenz jedoch durch die Kinematik der Scannerspiegel (Überschwinger) eine Grenze gesetzt. Mit kleinen Scanfrequenzen sind ebenfalls hohe Raten erzielbar, da die Einwirkzeit des Lasers auf einem bestimmten Punkt größer ist.

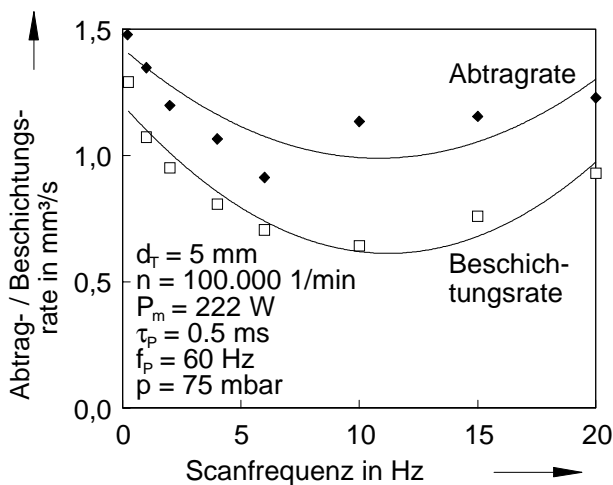


Bild 87: Abtrag- und Beschichtungsrate von Al 99,5 in Abhängigkeit von der Frequenz des Galvanometerscanners

Auf die Schichtstruktur hat die Scanfrequenz nur einen sehr geringen Einfluß, was auch die Schichtdichteuntersuchungen in Kapitel 6.3.4 zeigen. Die Oberflächenmorphologie ist bei unterschiedlichen Scanfrequenzen in Bild 88 dargestellt. Auch in Querschliffen sind keine Unterschiede in der Schichtbildung festzustellen.

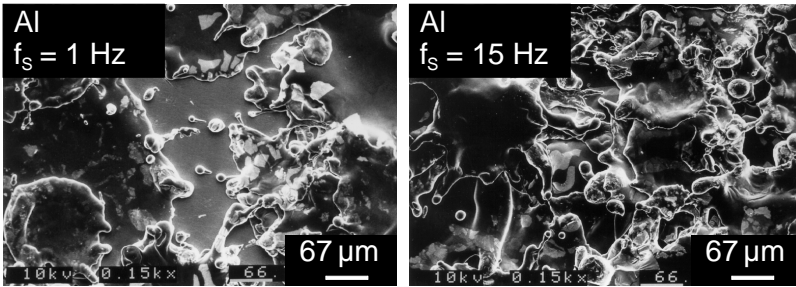
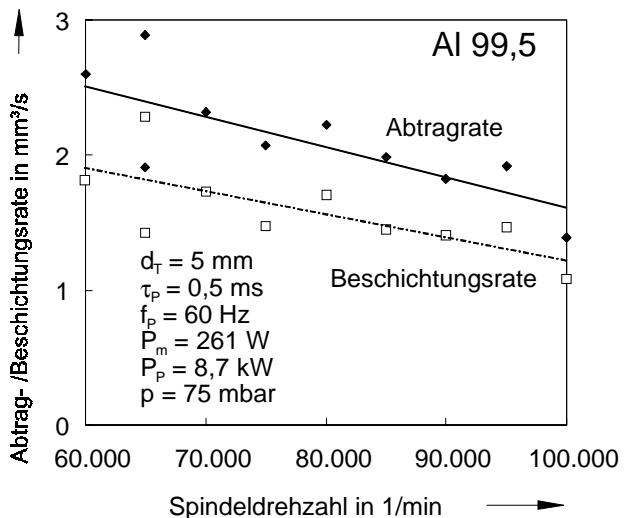


Bild 88: Partikelentstehung bei unterschiedlicher Scanfrequenz

6.3.9.4 Spindeldrehzahl

Der Einfluß der Spindeldrehzahl auf Abtrag- und Beschichtungsrate ist in Bild 89 für **Aluminium** dargestellt. Sowohl die Abtragrate als auch die Beschichtungsrate nimmt mit zunehmender Drehzahl nahezu proportional ab. Eine Verdoppelung der Drehzahl bewirkt eine Verringerung von Abtrag- und Beschichtungsrate um ungefähr ein Drittel. Das Verhältnis von Beschichtungs- zu Abtragrate bleibt in etwa konstant.



Das Verhalten des Werkstoffs **Aluminiumoxid** ist zum Vergleich in Bild 90

Bild 89: Abtrag- und Beschichtungsrate von Al in Abhängigkeit der Spindeldrehzahl

aufgeführt. Hier nimmt die Abtragsrate ebenfalls linear ab, die Beschichtungsrate steigt jedoch gleichzeitig um etwa denselben Prozentsatz.

Der Beschichtungswerkstoff Aluminium als Vertreter metallischer Werkstoffe und Aluminiumoxid als Vertreter keramischer Werkstoffe verhalten sich in Abhängigkeit der Spindeldrehzahl unterschiedlich.

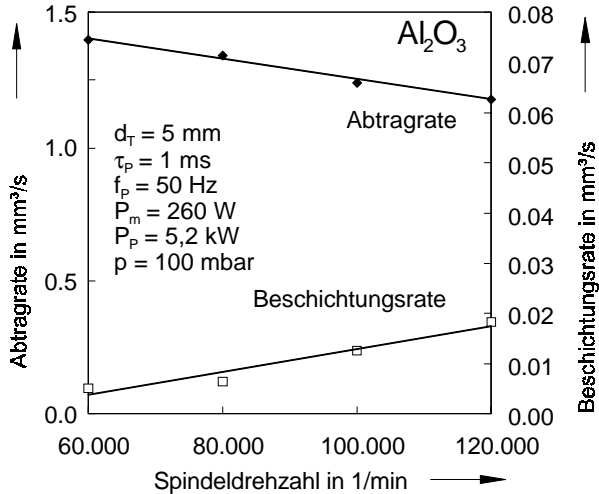


Bild 90: Abtrag- und Beschichtungsrate von Al_2O_3 in Abhängigkeit der Spindeldrehzahl

Das gegensätzliche Verhalten hängt damit zusammen, daß der Partikelstrom bei höherer Drehzahl deutlich **gerichtet** ist und somit ein größerer Anteil des Beschichtungsmaterials auf einem Substrat bestimmter Größe abgeschieden wird (vgl. Kapitel 6.2.1). Dies fällt bei Aluminium weniger ins Gewicht, da hier die Beschichtungsausbeute im Gegensatz zu Aluminiumoxid (1 %) in jedem Fall beinahe 90 % beträgt.

Generell verringert sich mit zunehmender Drehzahl die **Verweilzeit** des Laserstrahls auf einem bestimmten Punkt und die **Fliehkraft** nimmt zu. Ersteres hat eine Verringerung der Abtragsrate zur Folge. Andererseits werden die Partikel aufgrund ihrer höheren Geschwindigkeit stärker zerstäubt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen für Aluminium und Aluminiumoxid in Bild 91 verdeutlichen die wesentlich kleineren Partikel bei höherer Spindeldrehzahl.

Um eine gute **Schichtqualität** zu erzielen, d.h. weniger raue und poröse Schichten zu erhalten, ist es daher sinnvoll, die maximal mögliche Drehzahl zu verwenden.

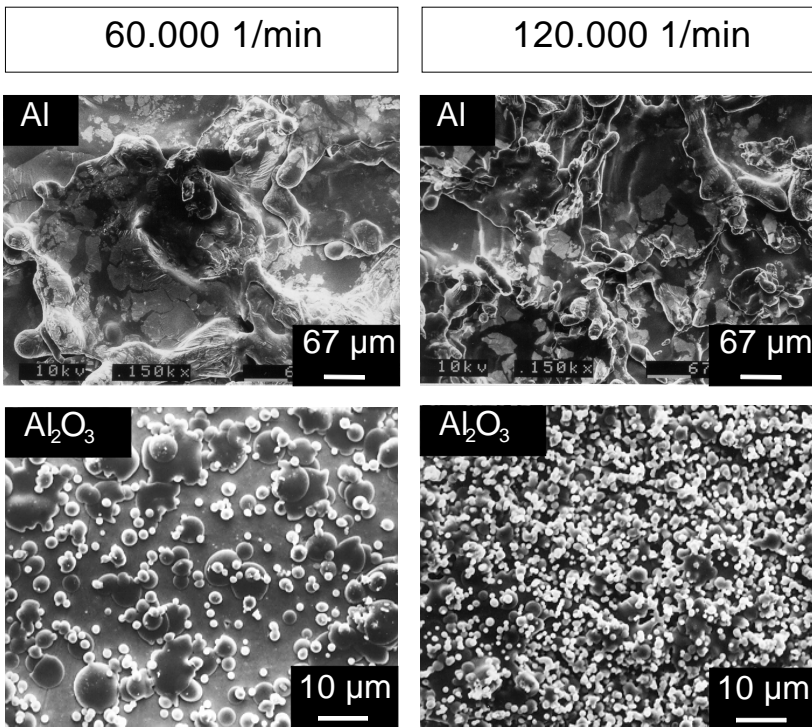


Bild 91: Vergleich der Partikelgröße bei unterschiedlicher Spindeldrehzahl für Aluminium und Aluminiumoxid

6.4 Effizienz der fliehkraftunterstützten Schmelzzerstäubung

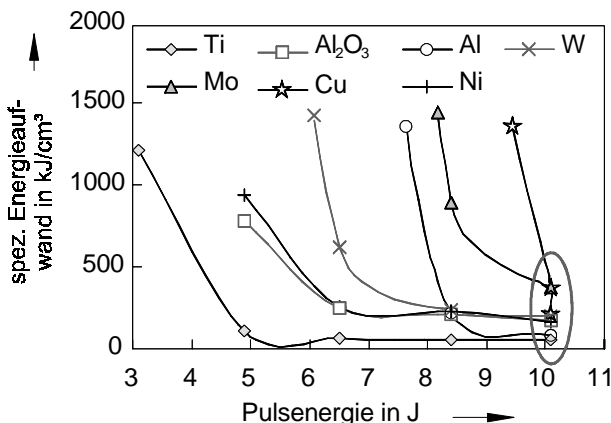
Als Maßstab für eine hohe Abtrag- bzw. Beschichtungseffizienz wird ein möglichst hohes Schichtvolumen bei gegebener Laserenergie bzw. ein möglichst geringer volumenspezifischer Energieaufwand angestrebt (vgl. Kapitel 4.3.2). Die Leistungsfähigkeit einer Beschichtungstechnologie ist im wesentlichen durch ihre Energieeffektivität bestimmt. Beispielsweise sind beim Elektronenstrahlverdampfen Energien um 100 kJ/cm^3 erforderlich, beim Magnetronsputtern, Vakuumbogenbeschichten und bei der PLD Energien von einigen 1.000 kJ/cm^3 .

Der experimentell ermittelte Energieaufwand und Prozeßwirkungsgrad wird in diesem Kapitel mit den theoretischen Abschätzungen auf der Grundlage von Kapitel 4.3 verglichen.

6.4.1 Spezifischer Energieaufwand beim Abtragen und Beschichtungsausbeute

In Bild 92 ist der **volumenspezifische Energieaufwand**

beim Abtragen abhängig von der **Pulsenergie** aufgetragen. Es handelt sich um experimentell ermittelte Kurven für verschiedene Beschichtungswerkstoffe. Es ist hier für jeden Werkstoff nur der Bereich höherer Pulsenergie dargestellt. Bild 92: Spezifischer Energiebedarf für das Abtragen



Für die meisten Werkstoffe gehen die Kurven nach einem anfänglich sehr starken Abfall des Energiebedarfs in einen nahezu **horizontalen Verlauf** über, in welchem der Energiebedarf trotz weiterer Steigerung der Laser-Pulsenergie nicht weiter absinkt. Bei Aluminium werden z.B. minimal etwa 80 kJ/cm³ erzielt (was in diesem Fall einem massenspezifischen Energieaufwand von 30 kJ/g entspricht).

Die Schwelle zum Übergang in einen konstanten Energiebedarf folgt für die Werkstoffe derselben Reihenfolge wie auch die Abtragschwelle (Kapitel 6.1.2), was auf Wärmeleitungsverluste zurückzuführen ist. Für das Abtragen von Titan ist am wenigsten Energie aufzuwenden, für Kupfer am meisten.

Die **Beschichtungsausbeute** ist der Anteil des abgetragenen Materials, welcher auf den verwendeten Substraten mit einer Fläche von 4 cm² bei einem Target-Substrat-Abstand von 30 mm tatsächlich abgeschieden wird. Sie ist abhängig von der Streubreite des Schmelzpartikelstroms und vom Schmelz- / Verdampfungsanteil beim Abtragen. Die Beschichtungsausbeute beträgt für die meisten metallischen Werkstoffe maximal etwa 90 %, wie in Bild 93 dargestellt ist. Hier ist jeweils ein über alle Experimente ermitteltes Band

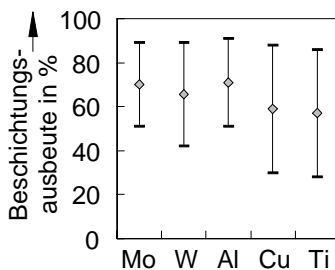


Bild 93: Beschichtungsausbeute

zwischen minimal und maximal aufgetretener Ausbeute gezeigt. Aufgrund des hohen Verdampfungsanteils bei Aluminiumoxid, liegt die Beschichtungsausbeute bei diesem keramischen Werkstoff unter 1 %.

6.4.2 Vergleich mit theoretischen Abschätzungen

Die Bestwerte für den **Energiebedarf** sind in Bild 92 eingekreist und werden in Bild 94 mit dem **theoretischen spezifischen Wärmebedarf zum Aufschmelzen** verglichen (Kapitel 4.3.1).

Das Verhältnis von theoretisch notwendigem Wärmebedarf zu tatsächlich ermitteltem Energiebedarf beträgt max. 10 % (Titan), verbessert sich aber auf knapp 70 % (Kupfer), wenn der Energiebedarf mit dem Absorptionsgrad des Materials gewichtet wird.

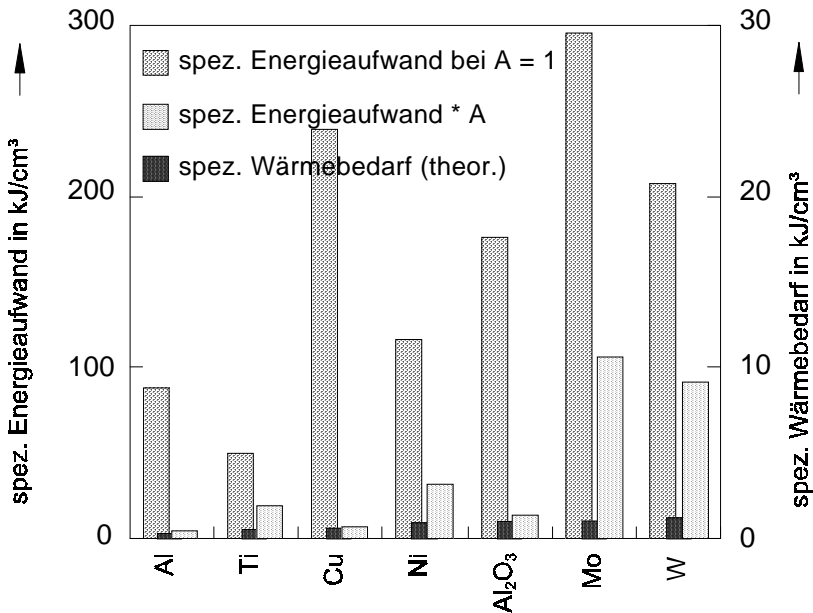


Bild 94: Spezifischer Energieaufwand für das Abtragen; Vergleich Experiment - Theorie

Besonders starke Abweichungen ergeben sich bei den Werkstoffen Molybdän und Wolfram - also den Werkstoffen mit besonders hoher Schmelz- und Verdampfungstemperatur. Diese Materialien erfordern einen deutlich höheren Energiebedarf als theoretisch erwartet. Der theoretisch ermittelte Wärmebedarf bezieht sich nur auf das für den Prozeß nutzbare Aufschmelzen des Materials, nicht jedoch auf das Verdampfen. Der experimentell ermittelte Energiebedarf

beinhaltet jedoch den gesamten Abtragvorgang. Der Werkstoff wird dabei auch teilweise verdampft. Damit läßt sich der experimentell deutlich höhere Energiebedarf für den Abtrag erklären. Der Effekt ist dabei um so stärker, je höher die Verdampfungstemperatur des Werkstoffs ist (Molybdän und Wolfram).

6.4.3 Prozeßwirkungsgrad

In den Experimenten wurde der **Prozeßwirkungsgrad** gemessen. Der thermische Wirkungsgrad ist aus dem Prozeßwirkungsgrad berechnet und mit der Unsicherheit der Absorption behaftet (Kapitel 4.3.2).

Wie aus Bild 95 für die untersuchten Metalle zu entnehmen ist, beträgt der Prozeßwirkungsgrad für das Abtragen unter 10 %. Für das Beschichten ist der Prozeßwirkungsgrad in Bild 96 dargestellt. Er liegt unter 5 %.

Wolfram, Nickel oder Titan weisen einen hohen Prozeßwirkungsgrad auf. Die hochreflektierenden und gut wärmeleitenden Werkstoffe Aluminium und Kupfer schneiden am schlechtesten ab.

Der **thermische Wirkungsgrad** als mit der Einkopplung gewichteter Prozeßwirkungsgrad nimmt Werte bis zu 50 bzw. 25 % an. Hier fallen Aluminium und Kupfer aus dem Rahmen und schneiden besonders gut ab, obwohl gerade bei diesen Werkstoffen der thermische Wirkungsgrad aufgrund der hohen Wärmeleitung

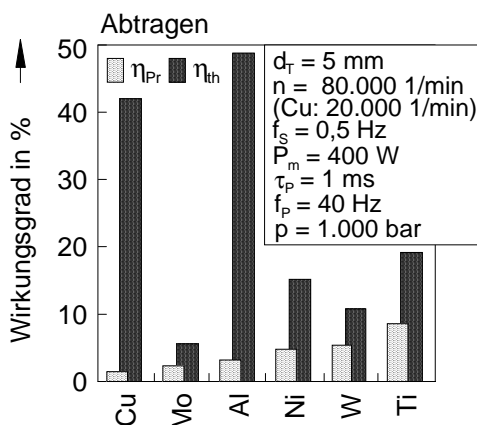


Bild 95: Thermischer Wirkungsgrad und Prozeßwirkungsgrad beim Abtragen

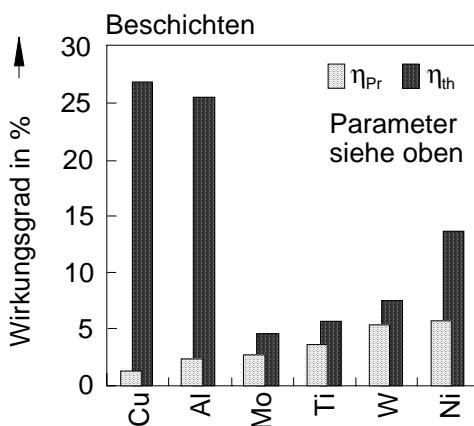


Bild 96: Thermischer Wirkungsgrad und Prozeßwirkungsgrad beim Beschichten

besonders niedrig sein sollte. Dies läßt wieder auf die in der Literatur zu niedrig angegebenen Absorptionswerte für diese Werkstoffe schließen (vgl. Kapitel 6.1.2). Die Absorption ist aufgrund der Rauigkeit und Oberflächenoxidation deutlich erhöht.

In Bild 95 sind die Werkstoffe jeweils nach steigendem Prozeßwirkungsgrad geordnet. Aufgrund unterschiedlicher Beschichtungsausbeute ergibt sich dabei für das Abtragen und das Beschichten eine andere Reihenfolge der Werkstoffe.

6.5 Beschichtung aus der Gasphase

Wie in Kapitel 3 beschrieben, erfolgt der Materialabtrag bei den meisten Materialien gleichzeitig als Schmelze und Dampf. Schichten, die auf der Abscheidung kondensierender Partikel aus der Materialdampf-/Plasmawolke auf einem Substrat beruhen sind dabei anders strukturiert und weisen geringere Beschichtungsraten auf. Am Beispiel von **Graphit** wird hier die Schichtqualität und Beschichtungsrate bei Rotationsabtrag mit Beschichtung aus der Gasphase diskutiert.

In Bild 97 oben ist anhand der Oberflächenstruktur eines ablatierten Graphittargets zu erkennen, daß beim Abtragen von Graphit keine Schmelze gebildet wird. Beim Verdampfen bleibt die ursprüngliche Oberflächenmorphologie erhalten, wie ein Vergleich der abgetragenen Mantelfläche mit der unbehandelten Stirnfläche des stabförmigen Targets zeigt.

Die „blumenkohlartige“ Schichtmorphologie ist Bild 97 unten zu entnehmen. Es entstehen Agglomerate, d.h. die Partikel bilden größere Anhäufungen, die zu einer dichten Schicht zusammenwachsen.

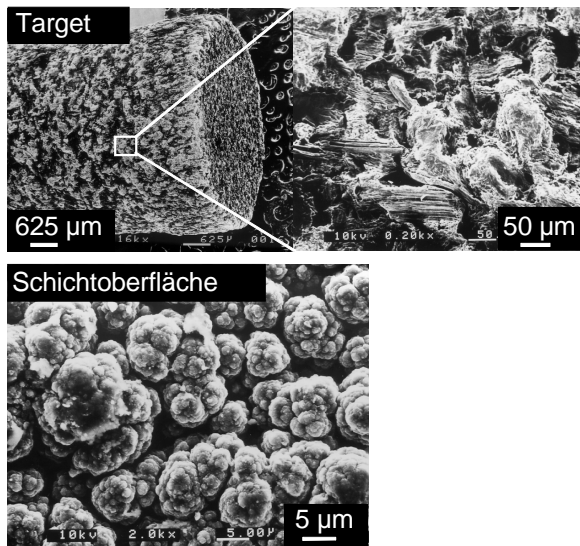


Bild 97: Ablatiertes Graphittarget und Kohlenstoffschicht, entstanden durch Gasphasenabscheidung

Die Beschichtung erfolgte bei einem Druck von 250 mbar auf ungeheizten Kupfersubstraten. Es wurde ein **enges Parameterfeld** ermittelt, bei welchem eine haftfeste und dichte Beschichtung möglich ist. Bei zu hoher Laserleistung oder größerer Schichtdicke ($> 10\text{ }\mu\text{m}$) platzen die Schichten aufgrund der zu hohen Eigenspannungen ab. Es ist jedoch möglich, größere Schichtdicken durch **Mehrfachbeschichtung** mit kurzen Abkühlphasen zu erzielen. Die Ermittlung optimaler Beschichtungsparameter hinsichtlich Beschichtungsrate und Schichtqualität für die Kohlenstoffbeschichtung ergab folgende Werte: Eine mittlere Leistung von 270 W, eine Pulsfrequenz von 40 Hz und eine Pulsdauer von 1 ms bei einer Drehzahl von 50.000 1/min und einer Scanfrequenz von 2 Hz.

Bei Drehzahlen über 50.000 1/min zeigte sich der in Bild 98 dargestellte Effekt, daß bereits angelagerte Partikelagglomerate durch neu auf die bereits beschichtete Oberfläche auftreffenden Partikel wieder herausgeschlagen werden.

Dieser Effekt liegt in einer geringeren Partikelenergie der Beschichtungsteilchen bei höherer Spindeldrehzahl begründet. Eine geringere Partikelenergie infolge einer kürzeren Einwirkzeit des Lasers auf einem Oberflächenelement hat eine geringere Haftfestigkeit zur Folge. Eine hohe Scanfrequenz ($> 5\text{ Hz}$) sollte sich daher in gleicher Weise auswirken, was experimentell bestätigt wurde.

Die Drehzahlbegrenzung und Begrenzung der Scanfrequenz wirkt sich vorteilhaft auf die Beschichtungsrate aus. Für Kohlenstoffbeschichtungen aus der Gasphase sind Schichtwachstumsgeschwindigkeiten von $0,5\text{ }\mu\text{m/s}$ auf einer Fläche von 4 cm^2 möglich.

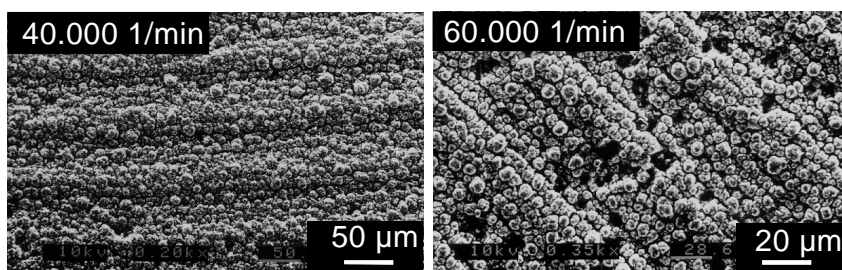


Bild 98: Schichtmorphologie bei unterschiedlicher Drehzahl (*Wellenstruktur durch Schleifriefen bereits im Substrat vorhanden*)

6.6 Zusammenfassende Diskussion der wichtigsten Ergebnisse und Zusammenhänge

Das fliehkraftunterstützte Laserbeschichten ist ein Verfahren, bei welchem eine hohe Produktivität erzielt wird, indem Material an einem rotierenden Target abgeschmolzen und auf ein Werkstück geschleudert wird. Dabei werden Beschichtungsraten von mehreren mm³/s erzielt. Die Schichtwachstumsgeschwindigkeiten liegen im Bereich mehrerer 10 µm/s auf einer Fläche von 4 cm².

Der **Materialabtrag** ist stark werkstoffabhängig. Es besteht ein klarer physikalischer Zusammenhang zu den Stoffgrößen. Die **Abtragschwelle** ist proportional zur **Wärmeleitfähigkeit** und **Schmelztemperatur** des Werkstoffs und umgekehrt proportional zur **Absorption** der Laserstrahlung im Material. Abweichungen bei Kupfer und Aluminium werden auf erhöhte Absorption auf rauen und oxidierten Oberflächen im Vergleich zu Literaturwerten zurückgeführt, die auf polierten Oberflächen bestimmt wurden.

Die Abtragsrate steigt **linear** mit der mittleren Leistung. Die **Steigung** ist umgekehrt proportional zum theoretischen **Wärmebedarf** zum Aufschmelzen des Werkstoffs. Nach Überschreiten der Abtragschwelle hat die Werkstoffabhängigkeit der Absorption keinen Einfluß mehr auf den Prozeß. Die experimentell ermittelte Zunahme der Abtragsrate mit der mittleren Laserleistung liegt um eine Größenordnungen unter dem für das Aufschmelzen ermittelten theoretischen Wärmebedarf, der sich aus Stoffwerten ergibt. Die theoretische Betrachtung geht jedoch von einem reinen Schmelzprozeß aus und beachtet nicht, daß ein beträchtlicher Teil bei der Laserablation gleichzeitig verdampft, was erheblich mehr Energie erfordert. Dieser Anteil ist jedoch für die fliehkraftunterstützte Beschichtung aus der Schmelzphase nicht nutzbar.

Auch der experimentell ermittelte **Energiebedarf für den Materialabtrag** liegt mindestens 30 % über dem theoretischen Wärmebedarf zum Aufschmelzen, da ein Teil des Materials gleichzeitig verdampft. Der Prozeßwirkungsgrad für das Abtragen liegt im Bereich 10 %. Die **Beschichtungsausbeute**, d.h. der Ausnutzungsgrad abgetragenen Materials, der tatsächlich für die Beschichtung verwendet wird, ist mit bis zu 90 % sehr hoch.

Beim Abtragen von **Aluminiumlegierungen** senken leichtflüchtige Legierungselemente wie Magnesium die Abtragschwelle deutlich und erhöhen die Abtragsleistung. Hierfür ist besonders die Absenkung der Verdampfungstemperatur verantwortlich. Die **Beschichtungsausbeute** ist daher bei diesen Legierungen schlechter. Die leichtflüchtigen Legierungselemente verdampfen selektiv und können letztlich in der Schicht nicht mehr nachgewiesen werden.

Entscheidend für die **Schichtqualität** ist die Art der Partikelentstehung, bzw. die **Partikelablösung** am Target und die Phänomene während der **Flugphase** und beim **Auftreffen**. Die relevanten Faktoren für die Partikelablösung und die Erscheinungsformen beim Auftreffen auf die

Substratoberfläche - lamellenartig übereinandergelagerte Pancakes oder zerspritzte Flowers - sind die **Viskosität**, **Oberflächenspannung** und **Dichte** des aufgeschmolzenen Materials. Einen ebenso starken Einfluß hat die Höhe der Fliehkraft, die durch die **Targetdrehzahl** sowie den **Targetdurchmesser** bestimmt wird. Diese Faktoren beeinflussen stark die Partikelgröße. Hohe Drehzahlen und eine niedrigviskose Schmelze geringer Dichte bewirken kleinere Partikel. Einerseits werden bereits kleinere Partikel abgelöst und andererseits zerspritzen die Teilchen auf der Substratoberfläche stärker zu kleineren Fragmenten, was eine feinkörnigere und dichtere Schichtstruktur zur Folge hat.

Während des Abtrag- und Beschichtungsvorganges herrschen keine einheitlichen Bedingungen. Der **Targetdurchmesser** nimmt entsprechend dem ablatierten Material ab. Ein kleinerer Targetdurchmesser bewirkt aber eine geringere Fliehkraft und dadurch etwas größere schichtbildende Partikel. Allerdings nimmt die Abtragsrate während des Abtragens zu, da sich das kleinere Targetvolumen stärker aufheizt und leichter aufgeschmolzen werden kann.

Die **Streubreite** des Partikelstroms ist stark materialabhängig. Bei Materialien mit geringer Oberflächenspannung oder geringer Wärmeleitfähigkeit ist die Winkelauffächerung sehr gering. Die Beschichtung kann dann sehr lokalisiert erfolgen. Die Streubreite wird aber auch in hohem Maße von der Spindeldrehzahl beeinflusst. Nur bei Drehzahlen im Bereich 100.000 1/min können stark gerichtete Partikelströme erzeugt werden. Dementsprechend können lokal hohe Schichtwachstumsgeschwindigkeiten erreicht werden bei verhältnismäßig geringen Volumenraten.

Kühlen die Partikel während des Fluges zu stark ab, ist mit porösen Schichten geringer Haftfestigkeit zu rechnen. Zur Erzielung einer möglichst **fehlstellenfreien Beschichtung** müssen alle Partikel die Substratoberfläche in einem schmelzflüssigen oder teigigen Zustand erreichen. Der optimale Target-Substrat-Abstand liegt bei einigen 10 mm. Die **Partikelgeschwindigkeit** liegt im Bereich 30 m/s. Wesentliche Steigerungen der **Fliehkraft** durch Erhöhung von Spindeldrehzahl und Targetdurchmesser sind technisch nicht möglich. Forschungsarbeiten zum thermischen Spritzen zeigen aber, daß zur Erzielung sehr dichter und hafter Schichten Schmelzpartikelgeschwindigkeiten von mehreren 100 m/s erforderlich sind. Die **Porosität** der durch die fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung erzeugten Schichten ist daher mit bis zu 20 % sehr hoch.

Die Porosität der Schichten kann vermindert werden durch Bearbeitung im **Unterdruck**, hohe Spindeldrehzahlen und eine ausreichende mittlere Laserleistung zum Aufschmelzen der Partikel. Diese Faktoren bewirken auch eine geringere **Rauhigkeit** der Schichtoberfläche. Die Rautiefe der Schichten kann von etwa 90 µm auf 70 µm reduziert werden.

Die Bearbeitung im **Unterdruck** (bis zu 100 mbar absolut) oder auch in einer Helium-, Argon- oder Stickstoffatmosphäre vermindert außerdem Oxidationseffekte und Einschlüsse in den

Schichten. Insbesondere bei metallischen Schichten mit hoher Sauerstoffaffinität werden bessere **Schichtqualitäten** erzielt. Durch ein geringeres Abkühlen der Partikel während der Flugphase werden Viskosität, Dichte und Oberflächenspannung der Schmelzpartikel beim Auftreffen dahingehend beeinflusst, daß kleinere Teilchen und damit feinkörnigere Schichtstrukturen entstehen, da die Partikel beim Auftreffen stärker zerspritzen. Die Beschichtungsrate ist bei Beschichtung an Atmosphärendruck in Luftatmosphäre am höchsten, da die Oxidation des Targets die Absorption der Laserstrahlung erhöht.

Die Charakteristika des fliehkraftunterstützten Laserbeschichtens werden in Kapitel 8 zusammenfassend dargestellt und zu konventionellen Spritzverfahren und Laserbeschichtungsmethoden abgegrenzt.

7 Verfahrenserweiterungen

In diesem Kapitel soll das **Potential**, das die neue Laserbeschichtungstechnik hat, aufgezeigt werden. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Beschichtung anwendungsnaher Geometrien, der Übertragung auf Hartstoffschichten und der partiellen Beschichtung. Außerdem wird gezeigt, wie durch einen Laser-Nachbehandlungsprozeß die Schichtqualität an gegebene Anforderungen angepaßt werden kann, indem die Oberflächenqualität verbessert und die Schichtstruktur verdichtet wird.

7.1 Innenbeschichtung

Die Beschichtung von Bauteilinnenkonturen für Korrosions- oder Verschleißschutz ist ein wichtiges Thema in der industriellen Fertigung. Lagersitze oder Zylinderlaufflächen sind populäre Beispiele hierfür.

Die Beschichtung von Rohrinneisen kann mit dem Verfahren der fliehkraftunterstützten Schmelzzerstäubung realisiert werden, indem während einer Drehbewegung des Rohrs von dessen Stirnseite aus in die leicht relativ zum Partikelstrom gekippte Innenfläche gespritzt wird, wie in Bild 99 skizziert.

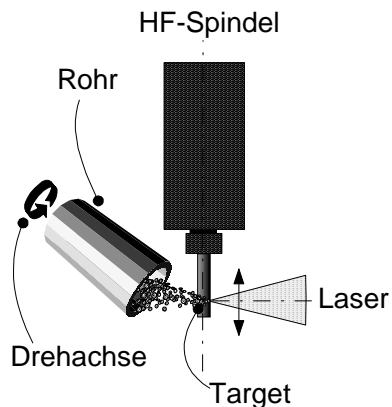


Bild 99: Versuchsaufbau zur Innenbeschichtung

In Bild 100 ist beispielhaft für eine Titanbeschichtung eines Stahlrohrs gezeigt, daß auch bei diesem schrägen Auftreffen dichte und haftfeste

Schichten erzeugt werden können. Die maximale Eindringtiefe einer Beschichtung mit gleichmäßiger Dicke beträgt etwa den doppelten Innendurchmesser des Rohrs, wobei infolge der „Reichweite“ des Partikelstroms maximal bis zu einer Tiefe von etwa 80 mm beschichtet werden kann. Darüber hinaus sind die Partikel zu stark abgekühlt und gebremst, so daß die Haftung ungenügend ist. Der minimal zu beschichtende Innendurchmesser beträgt etwa 5 mm.

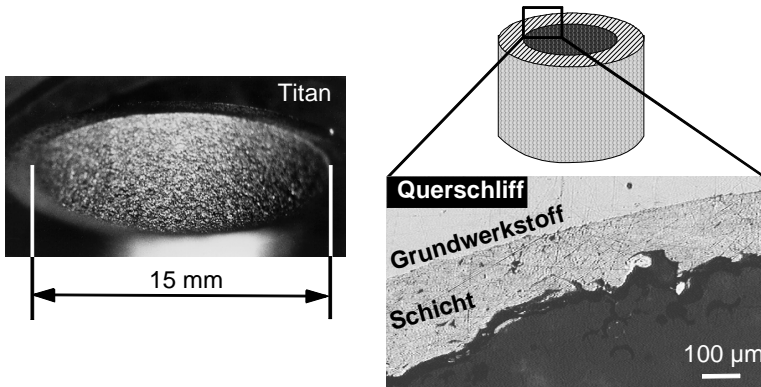


Bild 100: Schichtstruktur eines Titan-innenbeschichteten Rohrs

Die in Bild 99 dargestellte Innenbeschichtungsmethode erfordert kein zusätzliches Equipment um in ein Rohr eintauchen zu können. Eine hierfür geeignete Bearbeitungsoptik würde den minimal möglichen Innendurchmesser noch weiter beschränken. In Bild 101 sind einige alternative Methoden der Innenbeschichtung mit der fliehkraftunterstützten Beschichtung aufgezeigt. Das erste Konzept nutzt eine Eintauchoptik mit Strahlumlenkung im Rohrrinneren. Bei der zweiten Methode wird der Laserstrahl von der der Spindel gegenüberliegenden Seite des Rohrs auf das Target gelenkt. Die dritte Methode nutzt schließlich eine in das Rohr eintauchende Mikrooptik, die direkt an einer Lichtleitfaser angebracht ist, um den Laserstrahl auf das Target zu fokussieren.

Bei den in Bild 101 aufskizzierten Konzepten ist die Eindringtiefe beschränkt, wenn der Innendurchmesser nicht so groß ist, daß die Spindel vollständig eintauchen kann (100 mm). Die Auskraglänge des Targets kann aufgrund der Bildung starker Unwuchten bei hohen Drehzahlen nicht wesentlich verlängert werden (max. 40 mm). Für Anwendungen mit einem Innen-

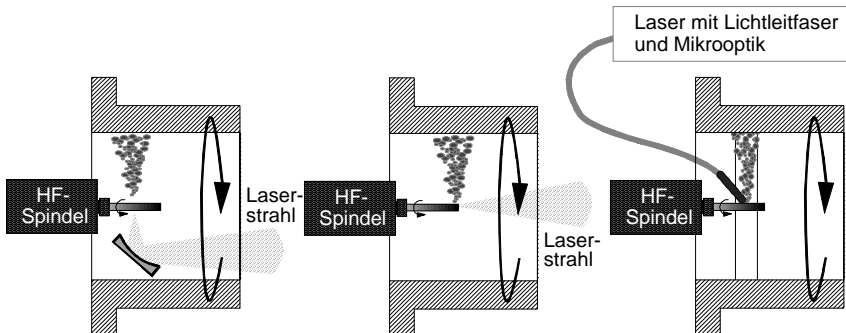


Bild 101: Konzepte zur Innenbeschichtung

durchmesser über 100 mm sind diese Konzepte jedoch durchaus denkbar.

7.2 Hartmetall-Verschleißschutz-Beschichtung von Stahl

Wolframkarbid in einer Kobaltmatrix (6 % Kobalt als Bindematerial) eignet sich gut als hochtemperaturfester Verschleißschutzwerkstoff. Aufgrund seiner hohen Härte wird es häufig als Material für Werkzeuge eingesetzt.

Ein Beispiel einer WC/6 % Co-beschichteten Edelstahl-Struktur ist in Bild 102 gezeigt. Das Substrat enthält eine Einfräsung um gleichzeitig das **Beschichtungsverhalten an Kanten** zu untersuchen. Um eine gleichmäßig dicke und feinkörnige Schicht auch an den Kanten und in der Vertiefung zu erzielen, ist es notwendig, die zu beschichtende Kante jeweils leicht längs zum Partikelstrom zu kippen. Im dargestellten Beispiel erfolgt die Beschichtung daher zweistufig. Die bei einer flächenhaften Beschichtung übliche mäanderförmige Substratbewegung erfolgt parallel zur Kante.

Im Querschliff in Bild 103 oben ist eine leicht poröse und festhaftende Schichtstruktur ohne den typischen lamellaren Schichtaufbau zu erkennen. Der vielmehr körnige Aufbau entsteht durch teilweise Übertragung ganzer Karbidkörner inner-

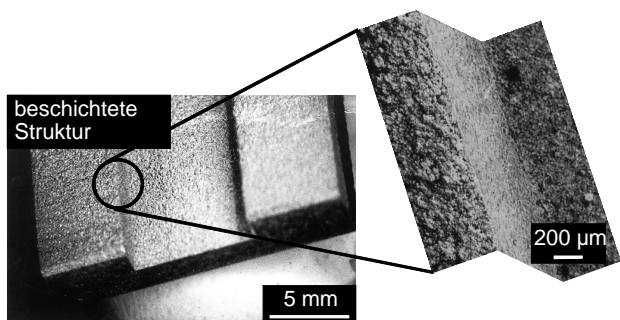


Bild 102: WC/6 % Co-beschichtete Struktur mit Einfräsung

halb einer geschmolzenen Matrix. Ein Hinweis hierauf gibt auch die zerklüftete Oberflächenmorphologie des Targets in Bild 103 unten.

Die maximal erzielbare Abtragrate bei einer mittleren Leistung von etwa 330 W, einer Pulsfrequenz von 50 Hz und einer Pulsdauer von 1 ms (Pulsenergie 6,6 J) beträgt für dieses Beschichtungsmaterial 6,2 mm³/s bzw. 70 µg/Puls oder 23 mg/s. Der spezifische Energieaufwand ist mit 95 kJ/g (35 kJ/cm³), was einer Abtragsausbeute von 10 µg/J entspricht, relativ gering. Es wurden 160 µm Schichtdicke auf einer Fläche von 4 cm² erzielt, was einem Dickenwachstum von 3,5 µm/s entspricht. Die Beschichtungsausbeute beträgt hier über 80 % des abgetragenen Materials.

Die Beschichtung erfolgte in freier Atmosphäre. Eine Analyse der in der Schicht enthaltenen Elemente gibt Aufschluß über eventuelle Oxidation oder Verringerung des Karbidgehalts. Die Röntgenspektroalanalyse eines unbehandelten Targets, eines abgetragenen Targets und der entstandenen Schicht zeigt Bild 104. Es handelt sich um qualitative Messungen. Eine quantitative Messung ist nicht sinnvoll, da das Ergebnis unter anderem stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängt. Es können dennoch Aussagen über die vorhandenen Elemente und deren Verhältnis zueinander gemacht werden.

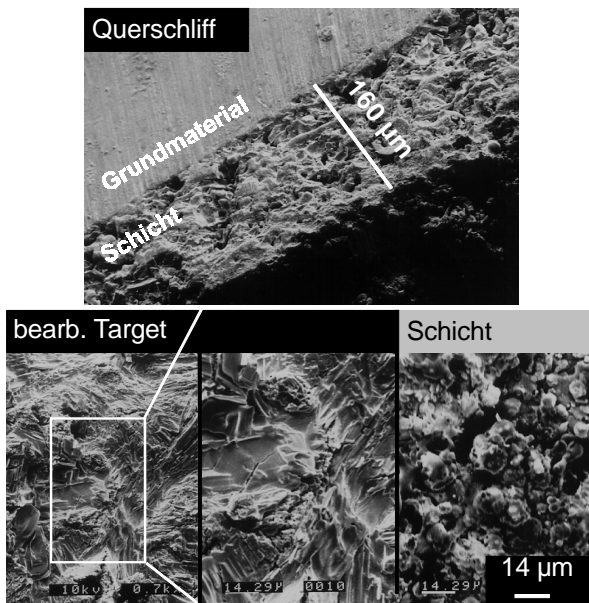


Bild 103: Schichtquerschliff und Oberflächenmorphologie von Schicht und bearbeitetem Target

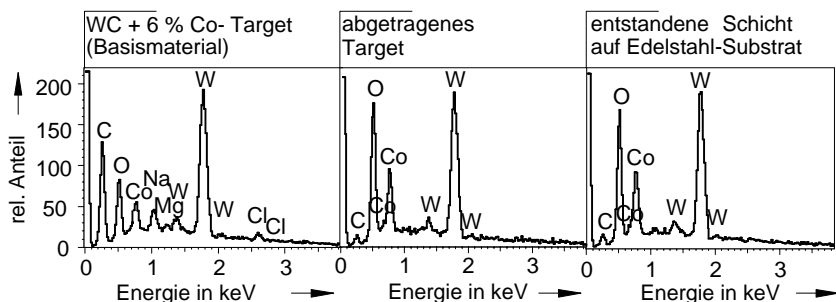


Bild 104: Elementverteilung

Im Grundmaterial sind außer W, C und Co und O noch die Elemente Mg, Na und Cl enthalten, was auf eine Verschmutzung der Targetoberfläche zurückzuführen ist. Das behandelte Target zeigt eine andere Zusammensetzung. Mg, Na und Cl sind im zweiten Spektrum nicht mehr vorhanden. Auch nicht im Schichtmaterial - sie verdampfen und scheiden sich nicht auf dem

Substrat ab. Der Kohlenstoffgehalt des bearbeiteten Targets ist Vergleich zum Grundmaterial geringer, der Sauerstoffgehalt höher. Beim Aufschmelzen entsteht also ein leichtes Kohlenstoffdefizit und es erfolgt eine leichte Anreicherung mit Sauerstoff. Eine Oxidation ist aber auch schon im Grundmaterial festzustellen. Das abgetragene Target weist jedoch dieselbe Zusammensetzung auf, wie die entstandene Schicht, d.h. das Material wird 1:1 übertragen. Der Kobaltanteil hat sich während der Bearbeitung nicht verändert, obwohl die Verdampfungstemperatur von Kobalt (3.100 °C) unter der Schmelztemperatur von Wolfram (3.410 °C) bzw. in der gleichen Größenordnung wie der Schmelzpunkt von Wolframkarbid (3.068 °C) liegt.

7.3 Partielle Beschichtung

Eine partielle Beschichtung ist im Verschleißschutz häufig gefordert, z.B. wenn größere Werkzeuge nur an ihrer Schneidkante beschichtet werden sollen. Eine partielle Beschichtung ist beispielsweise auch vonnöten, wenn ein Bauteil Abnutzungserscheinungen zeigt. Durch eine Reparaturbeschichtung können die verschlissenen Vertiefungen lokal wieder aufgefüllt werden. Komplizierte Formen zu beschichten oder größere Bauteile nur lokal zu beschichten ist häufig eine Spezialität des Lasers gegenüber konventionellen Techniken, dank dessen lokal begrenzter Energieeinbringung.

Für eine partielle Beschichtung mit der Methode der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung, gibt es zwei Möglichkeiten. Liegen ebene Bauteile vor, deren Oberfläche partiell beschichtet werden soll, so kann es sinnvoll sein, durch eine **Maske** zu beschichten. Bei geradlinigen Beschichtungsbahnen ist dagegen auch eine **direktschreibende spurförmige Beschichtung** möglich.

7.3.1 Beschichtung mit Maske

Bei der Maskenbeschichtung sollte die Wandstärke der Maske unter 1 mm betragen um scharfe Ränder erzielen zu können. Die verwendeten Masken wurden lasergeschnitten. In Bild 105 ist als Beispiel eine Aluminiumbeschichtung durch eine Kreismaske gezeigt. Es handelt sich um zwei Probenhälften, von welchen die rechte einer Nachbehandlung durch Schleifen zur Oberflächenglättung unterzogen wurde. Es empfiehlt sich, Masken mit

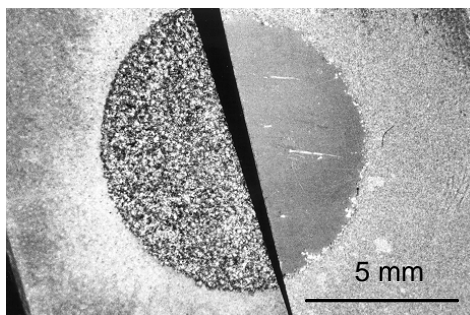


Bild 105: Beschichtung mit Maske

sehr guter Oberflächenqualität zu verwenden und die Maskenoberfläche vor Beschichtung einzufetten. Auf diese Weise wird deren Lebensdauer deutlich erhöht, da Beschichtungsmaterial auf der Maske selbst schlecht haftet.

7.3.2 Beschichtung schmaler Spuren

Um direktschreibend zu beschichten, muß der Target-Substrat-Abstand auf wenige Millimeter reduziert werden, der Laserstrahl oszilliert in diesem Fall nicht über das Target, sondern steht still und trägt nur eine Spur ab. In Bild 106 sind zwei nebeneinanderliegende Molybdänspuren zu sehen - von oben und im Querschnitt. Das Substrat wurde unter dem Partikelstrom mit einer Geschwindigkeit von 4 m/min bewegt. Eine Spurbreite zwischen 100 und 200 μm bei gleicher Dicke kann leicht erzielt werden.

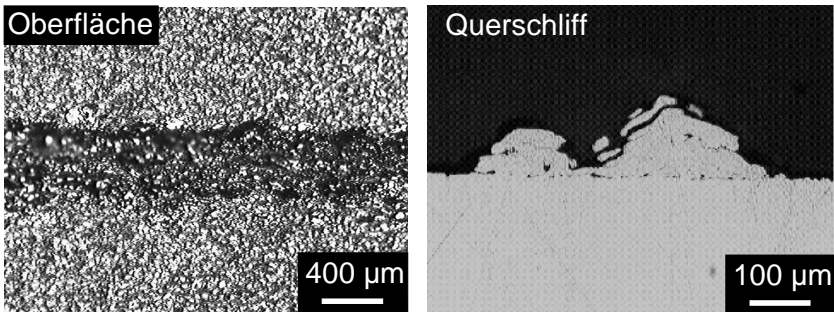


Bild 106: Direkte Beschichtung in Spuren (Molybdän)

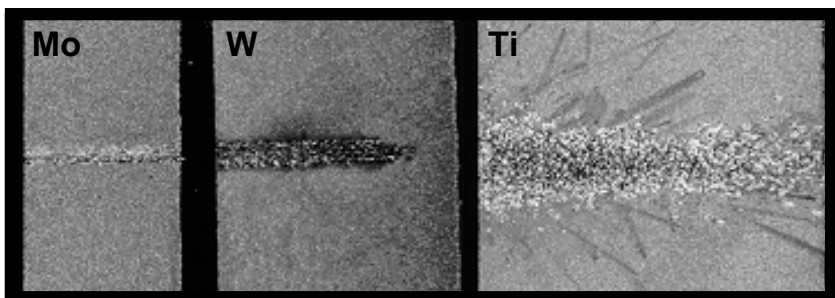


Bild 107: Spurausbildung bei unterschiedlichen Materialien

Die Spurbreite hängt nicht nur vom Target-Substrat-Abstand ab, sondern auch von der für den jeweiligen Werkstoff charakteristischen Streubreite des Partikelstroms, die in Kapitel 6.2.1 be-

handelt wurde. Unter sonst gleichen Bedingungen ist z.B. Molybdän aufgrund seiner geringer Streubreite sehr viel besser geeignet für spurförmige Beschichtung mit scharfen Rändern als Titan (Bild 107).

7.4 Laserumschmelzen der Schichten

Wie in Kapitel 6.3 beschrieben, ist die Schichtstruktur und die Porosität der Schichten stark werkstoffabhängig. Während die meisten metallischen Schichten sehr dicht sind, weisen einige Schichtmaterialien eine sehr poröse Struktur auf, wie z.B. Wolframkarbid- und insbesondere reaktiv abgeschiedene TiN-Schichten (Kapitel 6.2.2.3).

Mit Hilfe eines **Laser-Nachbehandlungsverfahrens** lassen sich raue und poröse Schichten **glätten und verdichten**, indem die aufgebrauchte Schicht umgeschmolzen wird, was hier am Beispiel von TiN-Schichten aufgezeigt wird.

7.4.1 Verfahrensprinzip

Die Substratoberfläche wird in derselben Beschichtungsanlage umgeschmolzen, was im Falle der TiN-Schichten ebenfalls reaktiv erfolgt, d.h. in einem Stickstoffgasstrom, wobei darauf zu achten ist, daß nur mit geringem Düsendruck gearbeitet wird, um einen Schmelzaustrieb durch das Gas zu vermeiden. Das Verfahrensprinzip ist in Bild 108 aufskizziert.

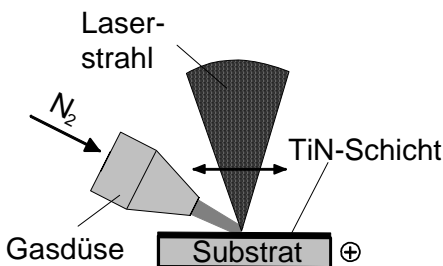


Bild 108: Verfahrensprinzip reaktives Umschmelzen

Ein cw-Nd:YAG-Laser einer Leistung von 1,5 kW oszilliert Spur für Spur mit Hilfe des Scanners über die Oberfläche. Eine Scanfrequenz von 1 bis 2 Hz erwies sich als günstig. Dies entspricht einer Vorschubgeschwindigkeit des Laserstrahls von 20 bis 40 mm/s. Geschwindigkeit und Laserleistung sind so anzupassen, daß der Edelstahl-Grundwerkstoff nur gering aufgeschmolzen, jedoch eine gute Verbindung zum Substratmaterial hergestellt wird.

Durch das Aufschmelzen des Grundwerkstoffs und der damit verbundenen schmelzmetallurgischen Verbindung resultiert dieser Bearbeitungsschritt in einer Haftung, die vergleichbar einer Auftragsschweißung sehr hoch ist.

7.4.2 Verbesserung von Oberflächenqualität und Verminderung der Porosität

Wie aus Bild 109 im Vergleich mit Bild 55 (Kapitel 6.2.2.3) deutlich wird, ist durch das Umschmelzen eine starke Glättung der Oberfläche zu erzielen. Auch der Schichtquerschnitt ist gleichmäßig dicht mit nur sehr wenigen Poren. Der Übergang von Schicht zu Grundwerkstoff ist nur im geätzten Querschliff zu erkennen, nicht im ungeätzten.

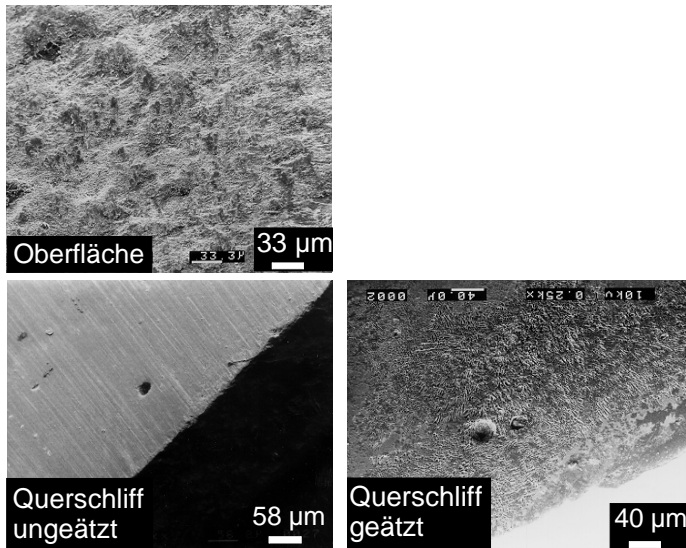


Bild 109: REM-Aufnahmen von TiN-Schichten nach dem Umschmelzen

7.5 Abformen von Oberflächen

Die Anwendung des Verfahrens zum Abformen von Oberflächen zeigt Bild 110. Es wurde ein Kupfer-Pfennig mit dekorativ goldfarbenem Messing beschichtet. Die etwa 100 µm dicke Schicht wurde auf den leicht eingefetteten Pfennig aufgetragen und anschließend wieder abgelöst.

Auf die gleiche Weise ist auch das „Ausgießen“ kleiner Formen durch das Beschichten eines Gesenks mit glatter Wandung ohne Hinterschneidung mit anschließendem Wiederauslösen möglich. Anwendungen hierfür sind im Rapid Prototyping denkbar.

7.6 Pulverherstellung

Neben den unterschiedlichen Beschichtungsvarianten ist das Verfahren auch für die Pulverherstellung anwendbar. Das Pulver entsteht bei konstanter Fliehkraft mit gleichmäßiger Größe und enger Verteilung. Es kann selbst bei Fliehkraftvariation infolge abnehmendem Targetdurchmesser beim Abtragen noch nach Partikelgröße getrennt aufgefangen werden. Größere Partikel treffen infolge der masse- und schwerkraftabhängigen Flugbahn an anderer Stelle auf als kleinere.

Die Partikel dürfen erst nach weitgehendem Erstarren im Flug mit einem Behälter aufgefangen werden, um ihre sphärische Schmelzpartikelform zu erhalten, d.h. der Abstand sollte mindestens 10 cm betragen. Bild 111 zeigt ein Aluminiumpulver und vergrößert ein einzelnes Partikel.

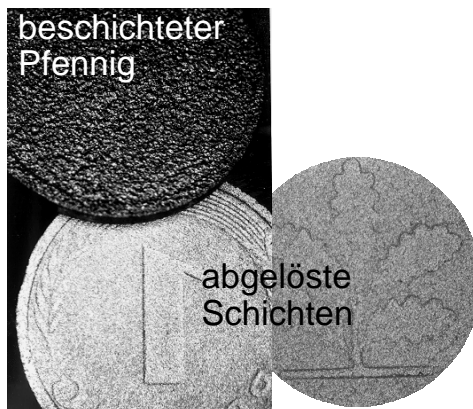


Bild 110: Abformen eines Pfennigs

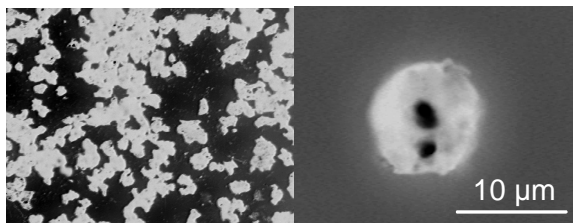


Bild 111: Aluminiumpulver

8 Zusammenfassung und Ausblick

Aus Wirtschaftlichkeitsgründen kann der Laser bei der Herstellung von technologischen Dünnschichten schwer mit konventionellen Verfahrenstechniken konkurrieren. Die Anwendungsgebiete der Beschichtungstechnologie weiten sich hingegen immer mehr aus. Ein Beispiel unter vielen ist der Zwang zur Gewichtsreduzierung im Fahrzeugbau, welcher verschleißfeste Bauteiloberflächen auch bei der Verwendung von Grundmaterialien wie Aluminium fordert. Das Ziel ist daher die Entwicklung neuer Technologien, welche die Laserenergie effizient nutzen und **höchste Beschichtungsleistungen** aufweisen. Das in dieser Arbeit entstandene Verfahren der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung stellt eine solche Methode dar. Das schichtbildende Material wird an einem schnell rotierenden Target mit einem langgepulsten Hochleistungslaser aufgeschmolzen. Mit Unterstützung der Fliehkraft wird das Schichtmaterial dann fein zerstäubt auf ein Bauteil aufgebracht.

Für das fliehkraftunterstützte Laserbeschichten wurde eine Beschichtungsanlage konzipiert und aufgebaut, die definierte Versuchsbedingungen zuläßt und die gezielte Steuerung und Regelung der zahlreichen Laser-, Umgebungs- und Bearbeitungsparameter ermöglicht. Die in den Grundlagenuntersuchungen realisierte Teilautomatisierung des Prozesses und die **technologisch flexible Prozeßgestaltung** vereinfacht die Versuchsdurchführung.

Hiermit und durch vorangehende **theoretische Abschätzungen** wurden optimale Bedingungen für die Untersuchung einzelner Einflüsse auf das qualitative und quantitative Beschichtungsergebnis geschaffen. Das vordringliche Ziel, einen Hochgeschwindigkeits-Prozeß mit hoher Produktivität zu entwickeln, konnte verwirklicht werden. Mit der fliehkraftunterstützten Beschichtung werden Schichtwachstumsgeschwindigkeiten von $50\text{ }\mu\text{m/s}$ auf einer Fläche von 4 cm^2 erzielt mit einem schichtmassenspezifischen Energieaufwand von 30 kJ/g .

Die Beschichtungsrate wird vorwiegend durch die **Laserleistung** bestimmt und nimmt mit der mittleren Leistung linear zu, wobei der Anstieg hauptsächlich vom spezifischen Wärmebedarf zum Aufschmelzen des Materials abhängt. Nach Überschreiten der Abtragschwelle ist die Einkopplung der Laserenergie nahezu unabhängig vom Werkstoff und wird vorwiegend von der Oberflächenbeschaffenheit beim Abtragen bestimmt. Die Abtragschwelle selbst ist außer von der Absorption der Laserstrahlung von der Wärmeleitfähigkeit und Schmelztemperatur des Materials abhängig.

Es können haftfeste und dichte Beschichtungen vom $10\text{ }\mu\text{m}$ - bis in den mm-Bereich realisiert werden. Die Vorbehandlung der Substratoberfläche durch Sandstrahlen und ein Vorheizen des Substrats spielt für die Haftung eine große Rolle.

Die Höhe der **Fliehkraft** und die **thermophysikalischen Materialeigenschaften** - insbesondere die Oberflächenspannung und Dichte des Schichtmaterials - bestimmen maßgeblich die Partikelgröße und -geschwindigkeit sowie die Partikelflugrichtung und deren Streubreite und sind damit vorrangig für die Qualität verantwortlich. Oberflächenrauheit und Porosität werden durch die Drehzahl des Targets bestimmt, die bei konstantem Targetdurchmesser die Fliehkraft beeinflusst. Nur bei Drehzahlen über 80.000 1/min werden bei einem Targetdurchmesser von 5 mm dichte Schichten erzielt.

Als **Schichtmaterialien** kommen Metalle, Metallegierungen, Hartmetalle, cermetische Werkstoffe oder schmelzbare Keramiken in Frage, wobei Abtragsrate und Beschichtungsausbeute sowie die Porosität und Oberflächenrauigkeit stark werkstoffabhängig sind. Eine Besonderheit ergibt sich bei der Beschichtung mit Aluminiumlegierungen. Einige Legierungselemente, wie z.B. Magnesium, verringern die Schwelleistung und erhöhen die Beschichtungsrate, obwohl sie in der gebildeten Schicht nicht mehr nachweisbar sind, sondern selektiv verdampfen.

In den meisten Fällen führt die Beschichtung in freier **Atmosphäre** zu guten Ergebnissen, zur Erzielung reinerer Schichten kann die Bearbeitung in einem Grobvakuum oder in einer inerten Schutzgasatmosphäre erfolgen. Bei vermindertem Druck verbessert sich zusätzlich die **Oberflächenqualität** der Schichten, da kleinere Partikel entstehen. Grundsätzlich ist die Abtragsrate bei Atmosphärendruck und in Luftatmosphäre am größten. Wie am Beispiel von Titanitrid gezeigt, kann die Bearbeitung in einem reaktiven Gasstrom zur gezielten Abscheidung von Nitriden genutzt werden.

Die **Porosität** der Schichten ist beim fliehkraftunterstützten Laserbeschichten, bedingt durch die vergleichbar geringen Partikelgeschwindigkeiten, mit bis zu 20 % relativ hoch. Durch einen der Beschichtung nachgeschalteten Laserumschmelzprozeß in derselben Beschichtungsanlage unter Verwendung eines cw-Nd:YAG-Lasers und des Scanners ist jedoch eine nachträgliche Verbesserung der Schichteigenschaften Dichte, Haftung und Rauheit möglich.

Die Beschichtungsrate des fliehkraftunterstützten Laserbeschichtens übersteigt die **eines PLD-Prozesses** zwar um einige Größenordnungen, jedoch sind die Schichteigenschaften nicht mit denjenigen der PLD vergleichbar. Vielmehr sind die in der Industrie gut eingeführten Verfahren des **thermischen Spritzens**, wie etwa das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen oder das Plasmaspritzen dem fliehkraftunterstützten Laserbeschichten im Hinblick auf die mehrlamellare Schichtbildung und die damit zusammenhängenden Schichteigenschaften sehr ähnlich.

Im Vergleich mit diesen Verfahren ist festzuhalten, daß das fliehkraftunterstützte Laserbeschichten bezüglich der Schichteigenschaften, insbesondere Dichte und Oberflächenstruktur, nur in einigen Fällen konkurrieren kann. Die in den letzten Jahren weiterentwickelten Hochgeschwindigkeits-Spritzverfahren sind der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung in der erzielbaren Schichtdichte überlegen. Teilchengeschwindigkeiten in der Größenordnung mehrerer

100 m/s können durch eine Rotationsbewegung alleine nicht verwirklicht werden. In diese Richtung sollte aber eine Weiterentwicklung des Verfahrens gehen. Die Rauheit ist ebenfalls in der gleichen Größenordnung wie bei thermischen Spritzschichten, oft sogar höher. Fehlstellen durch nicht vollständig aufgeschmolzene Partikel treten nicht auf. Moderne thermische Spritzverfahren haben dieses Problem jedoch durch die Bauart der Spritzgeräte ebenfalls gelöst.

Ein besonderer Vorzug der fliehkraftunterstützten Beschichtung liegt in der Möglichkeit, sehr **lokalisierte Beschichtungen** aufzubringen. Es sind etwa 100 µm breite Spuren möglich. Dies ist mit den klassischen Verfahren des thermischen Spritzens nicht machbar.

Im Vergleich mit der **einstufigen Laserbeschichtung mit Zusatzwerkstoff** stellt sich insbesondere bei der Hartmetallbeschichtung ein Vorteil für die fliehkraftunterstützte Beschichtung heraus. Eine Hartmetallbeschichtung durch den Laser-Pulverauftragsprozeß ist nicht möglich, da Wolframkarbid überhitzt und aufgelöst wird, was zu Rissen in der Schicht führt [80]. Generell ist die **Wärmebeeinflussung** des Grundmaterials bei der fliehkraftunterstützten Laserbeschichtung deutlich geringer. Vielfach halten Pulverschichten mechanische Belastungen aufgrund der Abkühlenspannungen und der dadurch verursachten Reißneigung nicht aus.

Dagegen ist die Verbindung der Schicht mit dem Grundmaterial bei der Laser-Pulverbeschichtung schmelzmetallurgischer Art, was in einer deutlich besseren **Haftung** resultiert als diejenige mit dem neuen Verfahren aufgespritzter Schichten.

Aufgrund der hohen Investitions- und Betriebskosten des Lasers bleibt die **Wirtschaftlichkeit** des fliehkraftunterstützten Laserbeschichtens trotz der durchaus vergleichbaren linearen Schichtwachstumsgeschwindigkeiten (bei allerdings geringeren Flächenraten) weit hinter den thermischen Spritzverfahren zurück. Daher wäre die industrielle Umsetzung nur bei Spezialanwendungen denkbar, wie beispielsweise der partiellen Bauteilbeschichtung größerer Teile oder die Beschichtung komplizierterer Strukturen bei Kleinteilen. Das Potential des Verfahrens wurde anhand einiger Beispiele zur Beschichtung anwendungsnaher Geometrien demonstriert. Es existiert ein Konzept zur Innenbeschichtung von Rohren bis zu einem minimalen Innendurchmesser von 5 mm, was z.B. für Lagersitze sinnvoll ist. Große Flächen können dagegen durch Manipulation des Substrats beschichtet werden.

Eine Abwandlung des Verfahrens ist dessen Anwendung zur **Pulvererzeugung**. Das Pulver kann dann z.B. für andere Beschichtungsprozesse genutzt werden. Es können sehr homogene Pulver erzeugt werden mit einer engen Partikelgrößenverteilung.

Die theoretischen und experimentellen Grundlagenuntersuchungen in dieser Arbeit behandeln vorwiegend die Beschichtung aus der Schmelzphase als Hochgeschwindigkeitsprozeß, welcher klassischen und PLD-Dünnschichten bezüglich der Beschichtungsrate weit überlegen ist und welcher mit einem Teil thermischer Spritzschichten in den oben genannten Punkten qualitativ

konkurrieren kann. Über die ebenfalls mit dem Verfahren durchführbare Verwendung des **Dampfanteils** für die Beschichtung dünner Filme mit geringerer Beschichtungsrate wurde eine **Machbarkeitsstudie** angestellt. Dabei wurden Schichtwachstumsgeschwindigkeiten im Bereich $1 \mu\text{m/s}$ auf einer Fläche von 4 cm^2 erzielt. Für eine großtechnisch Umsetzung müßte der Prozeß sicherlich weiter optimiert werden, wofür eine Änderung in der Systemtechnik erforderlich ist. Insbesondere ist zur Erzielung dichter und hafter Schichten mit Eigenschaften vergleichbar PLD Schichten infolge des Schichtbildungsmechanismus ein geringerer Umgebungsdruck erforderlich, um die Energie der schichtbildenden Teilchen nicht durch Stoßvorgänge zu vermindern.

Im Hinblick auf die beiden Möglichkeiten der Schichtbildung durch Schmelze oder Dampf ist zusammenzufassen, daß ein auf die Entstehung von Schmelze optimierter und damit energetisch günstiger Prozeß sehr hohe Beschichtungsraten und dicke, leicht poröse und rauhe Schichten mit sich bringt, während bei einem auf Verdampfung optimierten Prozeß wenige μm dünne und dichte Schichten guter Oberflächenqualität abgeschieden werden können, jedoch mit deutlich geringerer Beschichtungsrate. Die Entstehungsgeschichte der Teilchen sowie deren Partikelgeschwindigkeit, Temperatur und Plasmazustand beeinflussen dabei Depositionsrate und Schichteigenschaften.

9 Anhang

9.1 Stoffwerte der verwendeten Materialien

		Al	Al ₂ O ₃	Cu
Atommasse		26,98	101,96	63,55
Absorptionsgrad A	%	5,7	8	3
Dichte ρ	g/cm ³	2,7	3,9	8,9
Wärmeleitfähigkeit λ fest	W/mK	204	26	384
Wärmeleitfähigkeit λ_p flüssig	W/mK	94,04	36,16	165,6
Schmelzwärme h_s	kJ/g	0,39	0,016	0,172
spezif. isobare Wärmekapazität c_p fest	kJ/kgK	0,879	0,774	0,394
spezif. isobare Wärmekapazität $c_{p,p}$ flüssig	kJ/kgK	0,1177	0,1888	0,494
Schmelztemperatur T_s	K	931	2597	1356
Verdampfungstemperatur T_v	K	2790,0	3253,0	2843,0
$d\sigma/dt$	mN/mK	-0,35		-0,13
$d\rho/dt$	mg/cm ³ K	-0,28		-0,801
Tl	K	2000	3000	2000
Dichte flüssig ρ_p bei Tl	g/cm ³	2,09	3,99	7,48
Oberflächenspannung σ flüssig bei Tl	mN/m	540,55	690,00	1201,28

Tabelle 5: Optische, physikalische und thermische Eigenschaften von Aluminium, Aluminiumoxid und Kupfer [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]

		Ti	Ni	Mo	W
Atommasse		47,88	58,69	95,94	183,84
Absorptionsgrad A	%	39	27,5	36	44
Dichte ρ	g/cm ³	4,5	8,9	10,2	19,2
Wärmeleitfähigkeit λ fest	W/mK	15,5	59	145	130
Wärmeleitfähigkeit λ_f flüssig	W/mK	13	88	138	174
Schmelzwärme h_s	kJ/g	0,088	0,234	0,292	0,192
spezif. isobare Wärmekapazität c_p fest	kJ/kgK	0,47	0,46	0,27	0,13
spezif. isobare Wärmekapazität $c_{p,f}$ flüssig	kJ/kgK	0,976	0,734	0,444	0,294
Schmelztemperatur T_s	K	1941	1725	2873	3683
Verdampfungstemperatur T_v	K	3631,0	3187,0	4952,0	5936,0
$d\sigma/dt$	mN/mK	-0,26	-0,38	-0,3	-0,29
$d\rho/dt$	mg/cm ³ K	-0,702	-1,16		
Tl	K	2500	2500	3500	4500
Dichte flüssig ρ_f bei Tl	g/cm ³	3,73	7,01	9,34	17,60
Oberflächenspannung σ flüssig bei Tl	mN/m	1509,08	1484,26	2064,00	2253,50

Tabelle 6: Optische, physikalische und thermische Eigenschaften von Titan, Nickel, Molybdän und Wolfram [106, 107, 108, 109, 110, 111, 112]

		Luft	Helium	Stickstoff
Prandtl-Zahl Pr		0,7148	0,678	0,7157
kinematische Viskosität η	m ² /s	1,535E-05	1,185E-04	1,53E-05
Wärmeleitfähigkeit λ	W/mK	0,02569	1,500E-01	2,560E-02
spezif. isobare Wärmekapazität c_p	kJ/kgK	1,007	5,2	1,041
Dichte ρ	kg/m ³	1,188	0,161	1,15

Tabelle 7: Physikalische und thermische Eigenschaften von Luft, Helium und Stickstoff [113]

10 Literaturverzeichnis

- [1] ABMUS, F.: *Manuskript zur Vorlesung Mikrotechnik I und II*. Institut für Zeitmeßtechnik, Fein- und Mikrotechnik, Universität Stuttgart, 1995.
- [2] HAEFER, R.: *Oberflächen- und Dünnschichttechnologie*. Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1987.
- [3] WAGNER, T.; ARZT, E. (HRSG.): *Methoden der Schichtherstellung*. In: Werkstoffkunde dünner Schichten. Vorträge anl. einer DGM-Fortbildungsveranstaltung, 9.-11. März 1998 in Stuttgart (MPI für Metallforschung), 1998, S. 3-1.
- [4] POMPE, W.; SCHULTRICH, B.; SCHEIBE, H.-J., SIEMROTH, P.; WEISS, H.-J.: *Laser Ablation and Arc Evaporation*. Papers presented at the European Conference on Laser Treatment of Materials, 1992, Göttingen, Germany. Oberusel: DGM-Informationsgesellschaft mbH, 1992, S. 445.
- [5] SIMON, H.; THOMA, M.: *Angewandte Oberflächentechnik für metallische Werkstoffe: Eignung, Verfahren, Prüfung*. München, Wien: Carl Hanser Verlag, 1985.
- [6] PROST, W.: *Plasma-CVD für Siliziumnitrid auf III/V-Halbleitern*. In: MOCVD- und Plasma-CVD-Prozesse für opto- und mikroelektronische Anwendungen: Vorträge anl. eines Seminars am 5. Nov. 1996 in Aachen. Plasmatechnologie-Initiative NRW e.V., 1996.
- [7] FIZER, F.; FRITZ, W.; EMIG, G.: *Technische Chemie: Einführung in die chemische Reaktionstechnik*. 4. Aufl., Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1995, S. 60 ff.
- [8] REICHEL, K.: *Beschichtungen aus der Dampfphase: Einführung*. In: Steffens, H.-D., Wilden, J. (Hrsg.): *Moderne Beschichtungsverfahren: Vorträge eines Fortbildungseminars der DGM*. Oberusel: DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1996, S. 225.
- [9] RICHTER, A.; KEBLER, G.; MILITZER, B.: *Growth kinetics of thin films deposited by laser ablation*. Papers presentet at the 7th European Conference on Laser Treatment of Materials (Ed. Mordike, B.L.), September 22-23, 1998, Hannover, Germany. Frankfurt: Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, 1998, S. 473.
- [10] STRATIL, P.: *Optische in situ Meßtechnik bei der Entwicklung und Anwendung von plasmaunterstützten Oberflächentechniken für räumlich ausgedehnte und komplexe*

- Geometrien*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1995. Berlin, Heidelberg, New York: Springer, 1996.
- [11] GRILL, A.; MEYERSON, B.S.: *Development and Status of diamondlike carbon*. In: Spear, E. Dismukes, J.P. (Ed.): *Synthetic diamond: Emerging science and technology*, New York: Wiley, 1994, S. 91 (The Electrochemical Society series).
- [12] MCKENZIE, D.R., MÜLLER, D., PAILTHORPE B.A.: *Compressive-stress-induced formation of thin-film tetrahedral amorphous carbon*. Phys. Rev. Letters **67** (6) (1991), S. 353.
- [13] WEILER, M.: *Hochtetraedisch gebundener amorpher hydrogenisierter Kohlenstoff, ta-C:H*. Dissertation, Universität Kaiserslautern, D 386, 1994, S. 13.
- [14] ROBERTSON, J.: *Deposition Mechanism of a-C and a-C:H*. J. Non-Chryst. Sol. **164-166** (1993), S. 1115.
- [15] ROBERTSON, J.: *The Deposition Mechanism of Diamond-Like a-C and a-C:H*. Diam. Rel. Mat. **3** (1994), S. 361.
- [16] JOHANSSON, E.: *Nucleation and growth of CVD diamond films*. Acta Universitatis Upsaliensis, Comprehensive summaries of Uppsala dissertations from the faculty of science and technology **105**, 1995.
- [17] CAPPELLI, E.; PINZARI, F.; ASCARELLI, P.; RIGHINI, G.: *Diamond nucleation and growth on different cutting tool materials: influence of substrate pretreatments*. Diamond and Related Materials **5** (1996), S. 292.
- [18] DIETZ, TH.; SCHULZ, A.; VETTERS, H.; MAYR, P.: *Einfluß der Vorbehandlung auf die PACVD-Abscheidung von Titannitrid auf Schnellarbeitsstahl*. HTM 51 (1996) Nr. 4, S. 199.
- [19] SCHULTRICH, B.: *Industrial potential of Pulsed Laser Deposition of thin films*. Papers presented at the 7th European Conference on Laser Treatment of Materials (Ed. Mordike, B.L.), September 22-23, 1998, Hannover, Germany. Frankfurt: Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, 1998, S. 67.
- [20] LENK, A.: *Komplexe Erfassung der Energie- und Teilchenströme bei der Laserpuls-Ablation von aluminium mit moderaten Leistungsdichten*. Universität Dresden, Dissertation, 1996.

- [21] VOSS, A.; FUNKEN, J.; ALUNOVIC, M.; SUNG, H.; KREUTZ, E.W.: *Removal and transfer of material inlaser-asisted physical vapor deposition of ceramics*. Thin SolidFilms **220** (1992), S. 116.
- [22] KREUTZ, E.W.: *Pulsed Laser Deposition of ceramics - fundamentals and applications*. Applied Surface Science **127-129** (1998), S. 606.
- [23] DIETSCH, R.; HOLZ, TH.; MAI, H.; MEYER, C.-F.; SCHOLZ, R.; WEHNER, B.: *High precision large area PLD of X-ray optical multilayers*. Applied Surface Science **127-129** (1998), S. 451.
- [24] HABERMEIER, H.-U.: *Pulsed Laser Deposition - a versatile technique only for high-temperature superconductor thin-film deposition?* Applied Surface Science **69** (1993), S. 204.
- [25] NAQVI, S.H.H.; BEECH, F.; BOYD, I.W.: *In-situ and multilayer laser ablation deposition of $Pb_2Sr_2Y_{0.5}Ca_{0.5}Cu_3O_{8+\delta}$ thin films*. Applied Surface Science **54** (1992), S. 166.
- [26] KATAYAMA, S.; FICHIYA, N.; MATSUNAWA, A.: *Ceramic coatings on metal by laser physical vapor deposition*. Tagungsband des 13. Int. Congress on Applications of Lasers & Elektrooptics ICALEO '94, October, 17 - 22, 1994, Orlando (USA),. Orlando: LIA, 1995 (vol. 79), S. 285.
- [27] FUNKEN, J.; KREUTZ, E.W.; KRÖSCHE, M.; SUNG, H.; VOSS, A.; ERKENS, G.; LEMMER, O.; LEYENDECKER, T.: *Deposition of ceramics by LPVD*. Applied Surface Science **54** (1992), S. 141.
- [28] MCLEAN, W.; FEHRING, E.; DRAGON, E.; WARNER, B.: *High rate PLD of Diamond-Like-Carbon utilizing copper vapour lasers*. Tagungsband des 13. Int. Congress on Applications of Lasers & Elektrooptics ICALEO '94, October, 17 - 22, 1994, Orlando (USA),. Orlando: LIA, 1995 (vol. 79), S. 265.
- [29] SPEAR, K.E. (ED.); DISMUKES, J.P. (ED.): *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*. Electrochemical Society series. New York, Chichester: John Wiley & Sons Inc., 1993.
- [30] KREUTZ, E.W.; KRÖSCHE, M.; SUNG, H.; VOSS, A.: *Laserstrahlungsunterstütztes PVD-Verfahren*. Dünnschichttechnologien '90 Bd. II: zum Statusseminar, 27.-29. Juni 1990; Bericht zu F & E Projekten aus dem Förderbereich Physikalische Technologien des BMBF. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1990, S. 367.

- [31] KREUTZ, E.W.; KRÖSCHE, M.; SUNG, H.; VOSS, A.: *Reactive TiN deposition on alloys with laser radiation*. Applied Surface Science **54** (1992), S. 69.
- [32] CRACIUN, D.; CRACIUN, V.: *Reactive pulsed laser deposition of TiN*. Applied Surface Science **54** (1992), S. 75.
- [33] DE GIORGI, M.L.; LEGGIERI, G.; LUCHES, A. ET AL.: *Carbon nitride films deposited by reactive laser ablation*. Applied Surface Science **127-129** (1998), S. 481.
- [34] WITKE, T.; BERTHOLD, J.; SCHULTRICH, B.; LENK, A.: *High-rate PLD of ceramic films with kW laser*. Papers presented at the 7th European Conference on Laser Treatment of Materials (Ed. Mordike, B.L.), September 22-23, 1998, Hannover, Germany. Frankfurt: Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, 1998, S. 481.
- [35] SCHULTRICH, B.; LENK, A.; WITKE, TH.; VÖLLMAR, S.: *Energy and particle flux in material ablation by pulsed irradiation*. Tagungsband des 13. Int. Congress on Applications of Lasers & Elektrooptics ICALEO '94, October, 17 - 22, 1994, Orlando (USA), Orlando: LIA, 1995 (vol. 79), S. 810.
- [36] HUSMANN, A.; ADEN, M.; NIEBEN, M.; GOTTMANN, J.; KREUTZ, E.W.; POPRAWA, R.: *Material removal, transfer and film deposition by means of Q-switch CO₂-lasers*. Papers presented at the 7th European Conference on Laser Treatment of Materials (Ed. Mordike, B.L.), September 22-23, 1998, Hannover, Germany. Frankfurt: Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, 1998, S. 487.
- [37] ALBINUS, U.: *Metallisches Beschichten mittels PLD-Verfahren*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1996. Stuttgart: Teubner, 1996 (Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsberichte des IFSW).
- [38] HAFERKAMP, H.; MÖHLMANN, C.: *Preparation of thin films by laser induced deposition (Laser-PVD)*. Papers presented at the European Conference on Laser Treatment of Materials, 1992, Göttingen, Germany. Oberusel: DGM-Informationsgesellschaft mbH, 1992, S. 461.
- [39] GEIGER, M.; HOLLMANN, F.: *Materialabtrag und Transfer beim laserstrahlungsunterstützten PVD-Verfahren*. Strahl-Stoff-Wechselwirkungen bei der Laserstrahlbearbeitung. Bamberg: Meisenbach, 1993.
- [40] JORDAN, R.; COLE, D.; LUNNEY, J.G.: *Pulsed Laser Deposition of particulate-free thin films using a curved magnetic filter*. Applied Surface Science **109/110** (1997), S. 403.

- [41] OZEGOWSKI, M.; METEVA, K.; METEV, S.; SEPOLD, G.: *Plused Laser Deposition of Al₂O₃ films - influence of laser parameters on the characteristics of particle fluxes and film properties*. Papers presented at the 7th European Conference on Laser Treatment of Materials (Ed. Mordike, B.L.), September 22-23, 1998, Hannover, Germany. Frankfurt: Werkstoffinformationsgesellschaft mbH, 1998, S. 475.
- [42] SCHULTRICH, B.; HOPFE, V.; LENK, A.; SCHEIBE, H.-J.: *Laser based and laser assisted technologies for thin film deposition*. Papers presented at the 6th European Conference on Laser Treatment of Materials (Ed.: Dausinger, F; Bergmann, H.W.; Sigel, J.), September 16-18, 1996, Stuttgart, Germany. Wiesbaden: AWT, 1996, S. 511.
- [43] SCHEIBE, H.-J.; SCHULTRICH, B.; DRESCHER, D: *Laser-induced vacuum arc and its applications for deposition of hard amorphous carbon films*. Surface & Coatings Technology **74-75** (1995), S. 813.
- [44] FOULON, F.; LEHMANN, O.; STUKE, M.: *Laser direct-write Al deposition on Si, GaAs and diamond from trialkylamine-alane precursors*. Applied Surface Science **69** (1993), S. 88.
- [45] EBERT, R.; ILLMANN, U.; REISSE, G.; FISCHER, A.; GAENSICKE, F.: *Laser Induced Chemical Vapor Deposition of Conductive and Insulating Thin Films*. Papers presented at the European Conference on Laser Treatment of Materials, 1992, Göttingen, Germany. Oberusel: DGM-Informationsgesellschaft mbH, 1992, S. 491.
- [46] BÄUERLE, D.: *Laser-induced chemical vapour deposition*. In: Laser processing and diagnostics (Springer series in chemical physics **39**), Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1984, S. 167.
- [47] MAZUMDER, J.; KAR, A.: *Theory and application of laser chemical vapor deposition*. New York, London: Plenum Press, 1995. (Series: Lasers, photonics and electro-optics (Ed. Kogelnik, H.)).
- [48] CONDE, O.; SILVESTRE, A.J.; PARAMÊS, M.L.: *Laser chemical vapour deposition of titanium-based hard coatings*. Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on „Laser Processing: Surface treatment and film deposition“, Sesimbra, Portugal, July 3-16, 1994, S. 665.

- [49] BOYD, I.W.: *Laser-assisted pyrolytic growth on photochemical deposition of thin oxide films*. In: Laser processing and diagnostics (Springer series in chemical physics **39**), Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1984, S. 275.
- [50] ANGSTENBERGER, B.; DAUSINGER, F.; HÜGEL, H.; UGLOV, S.A.; KONOV, V.I.; PROKHOROV, A.M.: *Nonvac-Laser-Plasma-Beschichtung von Diamant*. Tagungsband zum Symposium 11: Oberflächentechnik. Werkstoffwoche '98, 12-15. Oktober 1998, München.
- [51] KONOV, V.I.; UGLOV, S.A.; AGEEV, V.P.; UGAROV, M.I.; PROKHOROV, A.M.; DAUSINGER, F.; ANGSTENBERGER, B.: *Non-Vacuum CO₂ Laser Produced Plasma CVD of Diamond*. 9th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Nitrides and Silicon Carbide, crete, Greece, 13-18 september 1998. (Will be published by Elsevier Science Ltd. in the journal Diamond and Related Materials, spring 1999).
- [52] KONOV, V.I.; PROKHOROV, A.M.; UGLOV, S.A.; BOLSHAKOV, A.P.; LEONTIEV, I.A.; DAUSINGER, F.; HÜGEL, H.; ANGSTENBERGER, B.; SEPOLD, G.; METEV, S.: *CO₂ laser induced plasma CVD synthesis of diamond*. Appl. Phys. A, **66**, (1998), S. 575.
- [53] MISTRY P.; TURCHAN, M.; SHENGZHONG, L.; GRANSE, G.O.; BAURMANN, T.; SHARA, M.G.: *A revolutionary diamond synthesis technique: The QQC materials deposition process*. Innovations in Materials Research, Vol. 1, No. 2 (1996), S. 193.
- [54] HÖHLE, H.-M.: *Stand des thermischen Spritzens*. Schweißen & Schneiden **45** (2) (1993), S. 75.
- [55] BARBEZAT, G.; SALITO, A.; NICOLL, A.R.; WEGNER, K.H.: *The potential of plasma spraying for the deposition of advanced ceramics*. In: Mayr, P. (Ed.): Surface Engineering. Papers presented at the International Conference on Surface Engineering, 1993, Bremen, Germany. Oberusel: DGM Informationsgesellschaft mbH, 1993, S. 485.
- [56] JÄGER, D.A.; WILLBRAND, J.: *Vakuumplasmagespritzte Verschleißschuttschichten*. In: Beschichten und Verbinden in Pulvermetallurgie und Keramik: Vorträge anl. eines Symposiums am 26./27. November 1992 in Hagen (Kolaska, H. (Hrsg.)). Düsseldorf: VDI-Verl., 1992, S. 33.
- [57] R.B. HEIMANN: *Plasma-Spray-Coating: Principles and Applications*. Weinheim, New York u.a.: VCH, 1996, S. 142.

- [58] SMOLKA, K.: *Thermisches Spritzen: Ein Leitfaden für den Praktiker*. Die Schweißtechnische Praxis, Band 15, Düsseldorf: DVS, 1985, ISBN 3 87155 5215.
- [59] HOFMANN, D.: *Laser-Veredlung von Plasma-Spritzschichten*. TH Aachen, Dissertation, 1991. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 (Grund- und Werkstoffe) Nr. 240. Düsseldorf: VDI Verlag, 1991.
- [60] GADOW, R: Persönliche Mitteilung über Untersuchungen am Institut für Fertigungstechnik keramischer Bauteile der Universität Stuttgart.
- [61] PETROVICOVA, E.; KNIGHT, R.; SMITH, R.W.; SCHADLER, L.S.: *Structure and properties of HVOF sprayed ceramic/polymer nanocomposite coatings*. In: Berndt. C.C. (Ed.): Thermal spray: A united forum for scientific and technological advances. Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conference, 15-18 September 1997, Indianapolis, Indiana, Ohio: ASM International, 1997. S. 877.
- [62] SOBOLEV, V.V.; GULEMANY, J.M.; CALERO, J.A.: *Formation of Structure of OVOF sprayed WC-Co coating on a copper substrate*. In: Berndt. C.C. (Ed.): Thermal spray: A united forum for scientific and technological advances. Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conference, 15-18 September 1997, Indianapolis, Indiana, Ohio: ASM International, 1997. S. 943.
- [63] VUORISTO, P.; MÄNTYLÄ, T.; BERGER, L.-M.; NEBELUNG, M.: *Sprayability and properties of TiC-Ni Based Powders in the Detonation Gun and HVOF Processes*. In: Berndt. C.C. (Ed.): Thermal spray: A united forum for scientific and technological advances. Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conference, 15-18 September 1997, Indianapolis, Indiana, Ohio: ASM International, 1997. S. 909.
- [64] BACON, J.L.; DAVIS, D.G.; POLIZZI, R.J. ET. AL.: *A new Electromagnetic Powder Deposition System*. In: Berndt. C.C. (Ed.): Thermal spray: A united forum for scientific and technological advances. Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conference, 15-18 September 1997, Indianapolis, Indiana, Ohio: ASM International, 1997. S. 393.
- [65] HEBERLEIN, J.; RAO, N.P.; NEUMANN, A. ET. AL.: *Thermal spraying of nanostructured coatings by Hypersonic Plasma Particle Deposition*. In: Berndt. C.C. (Ed.): Thermal spray: A united forum for scientific and technological advances. Proceedings of the 1st United Thermal Spray Conference, 15-18 September 1997, Indianapolis, Indiana, Ohio: ASM International, 1997. S. 329.

- [66] WOODMANSEE, D.E. ET AL.: *Laser-assisted material spray processing*. United States Patent 5.847.357, December 8, 1998.
- [67] DROZAK, J.: *Teilcheneigenschaften und Haftung beim thermischen Spritzen von Metall und Keramik*. Universität Dortmund, Dissertation, 1994. Fortschr.-Ber. VDI Reihe 5 (Grund- und Werkstoffe) Nr. 361. Düsseldorf: VDI Verlag, 1994.
- [68] GASSER, A.; BACKES, G.; WISSENBACH, K.; HOFFMANN, E.; POPRAWA, R.: *Maßgeschneiderte Oberflächen durch Laser-Oberflächenbehandlung mit Zusatzwerkstoffen - eine Übersicht*. Laser und Optoelektronik 3 (1997).
- [69] OBERLÄNDER, B.: *Oberflächenveredlung mit tantal- bzw. niobhaltigen Nickelhartlegierungen am Laserstrahl: Werkstoff- und Prozeßoptimierung; Ermittlung der Werkstoffkennwerte*. TH Aachen, Dissertation, 1991. Schweißtechnische Fortschrittsberichte, Band 45. Düsseldorf: DVS-Verlag, 1992.
- [70] GRÜNENWALD, B.; DAUSINGER, F.; HÜGEL, H.: *Laser glazing of plasma sprayed ZrO₂-coatings*. In: Proc. of the Intern. Conference on Surface Engineering, Bremen, 1993. Oberusel: DGM-Informationsgesellschaft, 1993, S. 423
- [71] BACKES, G.; KREUTZ, E. W.; WISSENBACH, K.: *Prozeßregelung beim Beschichten mit CO₂-Laserstrahlung kann die Bearbeitungsqualität sichern*. F&E 1 (1995), S. 58.
- [72] VOLZ, R.: *Optimiertes Beschichten von Gußeisen-, Aluminium- und Kupfergrundwerkstoffen mit Lasern*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1998. Stuttgart: Teubner, 1998 (Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsberichte des IFSW).
- [73] GRÜNENWALD, B.; HENNIG, W.; NOWOTNY, S.; DAUSINGER, F.; HÜGEL, H.: *Laser process adapted powder delivery system*. In: Mazumder, J.; Conde, O.; Villar, W.; Steen, W. (Eds.): Laser Processing: Surface Treatment and Film Deposition. Proc. NATO ASI Series E, Vol. 307. Dordrecht, Kluwer Academic Publ., 1996, S. 411.
- [74] GRÜNENWALD, B.: *Verfahrensoptimierung und Schichtcharakterisierung beim einstufigen Cermet-Beschichten mittels CO₂-Hochleistungslaser*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1996. Stuttgart: Teubner, 1996 (Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsberichte des IFSW).
- [75] NOWOTNY, S.; SHEN J.; DAUSINGER F.: *Verschleißschutz durch Auftragschweißen von Stellite 21 mit CO₂-Laser*. Laser und Optoelektronik 23 6 (1991), S. 50.

- [76] AYRAULT, S.; CHATEAUMINOIS, A.; SOULIER, J. P.; TREHEUX, D.; VANNES, A. B.: *Deposition of a ceramic coating on a thermoplastic polymer by atmospheric plasma and laser cladding*. Surface & Coatings Technology. **79** (1-3) (1996), S. 119.
- [77] MAIRONE, P.; D'ANGELO, G.; STANISOR, D.: *Laser cladding of aluminium alloys for automotive applications*. In: Charoulet, E. et al. (Hrsg.): Proc. 6th int. conf. on welding and melting by electron and laser beams, 15.-19. June 1998 in Toulon. Paris: Institut de Soudure, 1998, S. 449.
- [78] KAWASAKI, M.; KATO, S.; TAKASE, K. ET. AL.: *The laser cladding application for automotive parts in Toyota*. In: Proceedings of the 25th International Symposium on Automotive Technologies and Automation (ISATA). Aachen: 1992, S. 293.
- [79] DAUSINGER, F.: *Strahlwerkzeug Laser: Energieeinkopplung und Prozeßeffektivität*. B.G. Teubner, Stuttgart, 1995.
- [80] SHEN, J.: *Optimierung von Verfahren der Laseroberflächenbehandlung bei gleichzeitiger Pulverzufuhr*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1994. Stuttgart: Teubner, 1994 (Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsberichte des IFSW).
- [81] GRÜNENWALD, B.; HEIGL, R.; DAUSINGER, F.; HÜGEL, H.: *Beschichten mit CO₂- und Nd:YAG-Hochleistungslasern*. Härtereitechn. Mitteilungen. 51 (1996) 4, S. 238.
- [82] BONß, S.; RICHTER, A.; BEYER, E.: *Schweißen, Härten und Beschichten mit Hochleistungsdiodelnlasern*. LaserOpto **31** (1) (1999), S. 84.
- [83] SCHUBERT, E.; SEEFELD, T.; ZERNER, I.; GRUPP, M.; SEPOLD, G.: *Hochleistungsdiodelnaser in der Oberflächen- und Fügetechnik*. LaserOpto **31** (1) (1999), S. 72.
- [84] GRÜNENWALD, B.; SHEN, J.; DAUSINGER, F.; HÜGEL, H.: *Laser cladding with composite powders using pyrometric temperature control and beam combining*. In: Proceedings of the 26th International Symposium on Automotive Technologies and Automation (ISATA). Aachen: 1993, S. 287.
- [85] RAU, B.; DITTRICH, K.-H.: *Plasma- und Arc-Techniken für Hartstoffbeschichtungen*. Journal für Oberflächentechnik JOT 5 (1997), Sonderenteil Dünne Schichten, S. II.
- [86] ENKE, K.: *DLC-Schichten in der industriellen Praxis*. In: Hartstoffbeschichtung zum Korrosions- und Verschleißschutz: Vorträge anl. eines Seminars am 5. März 1998 in Remscheid. Plasmatechnologie-Initiative NRW e.V., 1998.

- [87] LEMMER, O.: *Diamantbeschichtung für die industrielle Nutzung*. In: Hartstoffbeschichtung zum Korrosions- und Verschleißschutz: Vorträge anl. eines Seminars am 5. März 1998 in Remscheid. Plasmatechnologie-Initiative NRW e.V., 1998.
- [88] JEHN, H.: *Charakterisierung dünner Schichten*. DIN, Deutsches Institut für Normung e.V. (Hrsg.), Berlin; Wien; Zürich: Beuth, 1993.
- [89] BRANDL, W.: *Prüfung und Bewertung von Schichten und Überzügen: Metallographische Untersuchungen und Korrosionsprüfung*. In: Steffens, H.-D., Wilden, J. (Hrsg.): *Moderne Beschichtungsverfahren: Vorträge eines Fortbildungsseminars der DGM*. Oberusel: DGM Informationsgesellschaft Verlag, 1996, S. 1630.
- [90] KRAFT, O.; ARZT, E. (HRSG.): *Charakterisierung III: Mechanische Prüfung*. In: Werkstoffkunde dünner Schichten. Vorträge anl. einer DGM-Fortbildungsveranstaltung, 9.-11. März 1998 in Stuttgart (MPI für Metallforschung), 1998, S. 9-1.
- [91] MANNSMANN, W.; GRATHWOHL, G.: *Keramische Wärmedämmschichtsysteme: Anforderungen, Aufbau und Eigenschaften*. In: Beschichten und Verbinden in Pulvermetallurgie und Keramik: Vorträge anl. eines Symposiums am 26./27. November 1992 in Hagen (Kolaska, H. (Hrsg.)). Düsseldorf: VDI-Verl., 1992, S. 51.
- [92] LUGSCHEIDER, E.; JOKIEL, P.: *Plasmaspritzen - Verfahren, Anwendungen, Entwicklungen*. In: Beschichten und Verbinden in Pulvermetallurgie und Keramik: Vorträge anl. eines Symposiums am 26./27. November 1992 in Hagen (Kolaska, H. (Hrsg.)). Düsseldorf: VDI-Verl., 1992, S. 51.
- [93] HÜGEL, H.: *Strahlwerkzeug Laser: eine Einführung*. Stuttgart: Teubner, 1992, S. 246. (Teubner Studienbücher: Maschinenbau).
- [94] MEINERS, E.: *Abtragende Bearbeitung von Keramiken und Metallen mit gepulstem Nd:YAG-Laser als zweistufiger Prozess*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1995. Stuttgart: Teubner, 1995 (Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsberichte des IFSW).
- [95] TREUSCH, H.G.: *Geometrie und reproduzierbarkeit einer plasmaunterstützten Materialabtragung durch Laserstrahlung*, Dissertation, TH Darmstadt, 1998.
- [96] J.M. HOUBEN: *Relation of the adhesion of plasma sprayed coatings to the process parameters size, velocity and heat content of the spray particles*. Ph. D. Thesis, Technical University Eindhoven, The Netherlands, 1988.

- [97] BAEHR, H.D., STEFAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Berlin, Heidelberg u.a.: Springer, 1994.
- [98] ALLMEN, M. VON: *Laser drilling velocity in metals*, J. Appl. Phys. **62** (1987), S. 4579.
- [99] BECK, M.: *Modellierung des Lasertiefschweißens*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1996. Stuttgart: Teubner, 1996 (Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsberichte des IFSW).
- [100] SEIBOLD, G.: persönliche Mitteilung.
- [101] HUFNAGEL, W. (HRSG.): *Aluminium-Taschenbuch*. Düsseldorf: Aluminium, 1988 (14. Auflage).
- [102] RAPP, J.: *Laserschweißgunnung von Aluminiumwerkstoffen für Anwendungen im Leichtbau*. Universität Stuttgart, Dissertation, 1996. Stuttgart: Teubner, 1996 (Laser in der Materialbearbeitung, Forschungsberichte des IFSW).
- [103] SIMIDZU, H.; YOSHINO, F.; KATAYAMA, S., MATSUNAWA, A.: *Pulsed Nd:YAG-Laser Spot Welding of Aluminium Alloys*. In: Farson, D.; Steen, W.; Miyamoto, I. (Hrsg.): Tagungsband des 11. Int. Symp. Applications of Lasers & Elektrooptics ICALAO '92, Orlando (USA), 1992. Orlando: LIA, 1993 (vol. 75), S. 511.
- [104] KURTH, B.; BOMAS, H.; MAYR, P.: *Fatigue properties of steel coated with TiN by a PVD process*. In: Mayr, P. (Ed.): Surface Engineering. Papers presented at the International Conference on Surface Engineering, 1993, Bremen, Germany. Oberusel: DGM Informationsgesellschaft mbH, 1993, S. 147.
- [105] ZIMMERMANN, S.: *Hochgeschwindigkeits-Flammspritzen von Molybdän - Charakterisierung des Spritzprozesses und der Schichteigenschaften*. Universität der Bundeswehr Hamburg, Dissertation, 1997. Fortschr.-Ber. VDI Reihe **5** (Grund- und Werkstoffe) Nr. 488. Düsseldorf: VDI Verlag, 1997.
- [106] PALIK, E.D. (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids*. Orlando, Florida: Academic Press, Inc., 1985.
- [107] PALIK, E.D. (Hrsg.): *Handbook of Optical Constants of Solids II*. San Diego, CA: Academic Press, Inc., 1991.
- [108] W. HALDENWANGER TECHNISCHE KERAMIK GMBH & CO. KG: *Broschüre Messen, Regeln, Technische Keramik / Werkstoffdatenblatt zu Al₂O₃*, 1995.

-
- [109] GOODFELLOW GMBH: *Werkstoffdatenblätter*.
- [110] CHASE, M.W.J., ET.AL.: *JANAF Thermodynamical Tables*. Third edition. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1985. 14 (Supplement 1).
- [111] DAUBERT, T.E. AND DANNER, R.P.: *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals*. 1989, New York: Hemisphere Publishing Corp.
- [112] SUGDEN, S.: *The Variation of Surface Tension with Temperature and Some Related Functions*. J. Chem. Soc., 1925. 125: S. 32.
- [113] VDI-WÄRMEATLAS, 7. Auflage. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1994.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Allen voran bei meinem Lebenspartner *Frank Faißt*, der mir nicht nur die Freizeit versüßt hat, sondern mir auch als Fachkollege mit Rat und Tat zur Seite stand. Und ganz speziell bei meiner *Mutter*, die mir trotz Schwierigkeiten eine entsprechende Ausbildung ermöglichte und viel Verständnis zeigte und stets um mein Wohl besorgt war.

Mein Dank gilt nachdrücklich auch *Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Hügel*, der mir die Reise in die Welt des Lasers ermöglicht und meine Arbeit unterstützt hat und jederzeit zu Diskussionen bereit war.

Herrn Priv.-Doz. Dr. F. Dausinger möchte ich einen besonderen Dank aussprechen für die ausgezeichnete Betreuung meiner Arbeit, die fachliche und kollegiale Unterstützung in vielen Situationen, die zahlreichen Anregungen, das in mich gesetzte Vertrauen und die Erstellung des Hauptberichts. *Herrn Prof. Dr. rer. nat. R. Gadow* danke ich für die Durchsicht des Manuskripts, die Diskussion über konkurrierende Verfahren und die Anfertigung des Mitberichts.

Stellvertretend für *alle hilfsbereiten Kollegen*, ohne die vieles gar nicht möglich gewesen wäre, bin ich in erster Linie diesen dankbar:

- *Herrn Dr. E. Meiners*, der erstmals die Idee des fliehkraftunterstützten Beschichtens hatte und damit den Grundstein für diese Arbeit legte,
- *Herrn W. Hennig*, der mir als unerschöpflicher und begeisternder technischer Ratgeber in schlichtweg jeglicher nur denkbarer Thematik zur Seite stand,
- *Herrn M. Frank* und *Herrn A. Esser*, deren Erfahrungsschatz und Kooperationsbereitschaft mir beim Aufbau der Beschichtungsanlage viel geholfen hat,
- *Herrn J. Yarimca* und *Herrn M. Schienle* für die konstruktive Mitarbeit am Projekt und ihrem Ideenreichtum und Engagement,
- Meinen Zimmerkollegen und guten Freunden *Frau G. Seibold*, *Frau A. Ott*, *Herrn J. Sigel* und *Herrn M. Brandner*, die bei Problemen immer ein paar Tips auf Lager hatten und über Motivationstiefs hinweghalfen,
- Meinen *Studenten und Hiwis*, die einen nicht wegzudenkenden Beitrag zu meiner Arbeit geleistet haben,
- *Frau G. Pokern*, *Frau M. Bauser*, *Frau R. Maier*, *Frau A. Hirsch* und *Frau K. Nagel*, die trotz Arbeitsbergen immer Zeit für meine Wünsche fanden.

Laser in der Materialbearbeitung

Forschungsberichte des IFSW (Institut für Strahlwerkzeuge)

Herausgegeben von

Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Hügel, Universität Stuttgart

Forschungsberichte des IFSW von 1992 bis 1999 erschienen im Teubner Verlag, Stuttgart

Zoske, Uwe

Modell zur rechnerischen Simulation von
Laserresonatoren und Strahlführungssystemen
1992, 186 Seiten, ISBN 3-519-06205-4

Gorritz, Michael

Adaptive Optik und Sensorik im
Strahlführungssystem von
Laserbearbeitungsanlagen
1992, vergriffen, ISBN 3-519-06206-2

Mohr, Ursula

Geschwindigkeitsbestimmende
Strahleigenschaften und Einkoppelmechanismen
beim CO₂-Laserschneiden von Metallen
1993, 130 Seiten, ISBN 3-519-06207-0

Rudlaff, Thomas

Arbeiten zur Optimierung des
Umwandlungshärtens mit Laserstrahlen
1993, 152 Seiten, ISBN 3-519-06208-9

Borik, Stefan

Einfluß optischer Komponenten auf die
Strahlqualität von Hochleistungslasern
1993, 200 Seiten, ISBN 3-519-06209-7

Paul, Rüdiger

Optimierung von HF-Gasentladungen für schnell
längsgeströmte CO₂-Laser
1994, 149 Seiten, ISBN 3-519-06210-0

Wahl, Roland

Robotergeführtes Laserstrahlschweißen mit
Steuerung der Polarisationsrichtung
1994, 150 Seiten, ISBN 3-519-06211-9

Frederking, Klaus-Dieter

Laserlöten kleiner Kupferbauteile mit geregelter
Lotdrahtzufuhr
1994, 139 Seiten, ISBN 3-519-06212-7

Grünewald, Karin M.

Modellierung der Energietransferprozesse in
längsgeströmten CO₂-Lasern
1994, 158 Seiten, ISBN 3-519-06213-5

Shen, Jialin

Optimierung von Verfahren der
Laseroberflächenbehandlung mit gleichzeitiger
Pulverzufuhr
1994, 160 Seiten, ISBN 3-519-06214-3

Arnold, Johannes M.

Abtragen metallischer und keramischer
Werkstoffe mit Excimerlasern
1994, 192 Seiten, ISBN 3-519-06215-1

Holzwarth, Achim

Ausbreitung und Dämpfung von Stoßwellen in
Excimerlasern
1994, 153 Seiten, ISBN 3-519-06216-X

Dausinger, Friedrich

Strahlwerkzeug Laser: Energieeinkopplung und
Prozeßeffektivität
1995, 143 Seiten, ISBN 3-519-06217-8

Meiners, Eckhard

Abtragende Bearbeitung von Keramiken und
Metallen mit gepulstem Nd:YAG-Laser als
zweistufiger Prozeß
1995, 120 Seiten, ISBN 3-519-06222-4

Beck, Markus

Modellierung des Lasertiefschweißens
1996, 160 Seiten, ISBN 3-519-06218-6

Breining, Klaus

Auslegung und Vermessung von
Gasentladungsstrecken für CO₂-
Hochleistungslaser
1996, 131 Seiten, ISBN 3-519-06219-4

Griebsch, Jürgen

Grundlagenuntersuchungen zur
Qualitätssicherung beim gepulsten
Lasertiefschweißen
1996, 133 Seiten, ISBN 3-519-06220-8

Krepulat, Walter

Aerodynamische Fenster für industrielle
Hochleistungslaser
1996, 144 Seiten, ISBN 3-519-06221-6

Xiao, Min

Vergleichende Untersuchungen zum Schneiden
dünner Bleche mit CO₂- und Nd:YAG-Lasern
1996, 118 Seiten, ISBN 3-519-06223-2

Glumann, Christiane

Verbesserte Prozeßsicherheit und Qualität durch
Strahlkombination beim Laserschweißen
1996, 143 Seiten, ISBN 3-519-06224-0

Gross, Herbert

Propagation höhermodiger Laserstrahlung und
deren Wechselwirkung mit optischen Systemen
1996, 191 Seiten, ISBN 3-519-06225-9

Rapp, Jürgen

Laserschweißneignung von Aluminiumwerkstoffen
für Anwendungen im Leichtbau
1996, 202 Seiten, ISBN 3-519-06226-7

Wittig, Klaus

Theoretische Methoden und experimentelle
Verfahren zur Charakterisierung von
Hochleistungslaserstrahlung
1996, 198 Seiten, ISBN 3-519-06227-5

Grünenwald, Bernd

Verfahrensoptimierung und
Schichtcharakterisierung beim einstufigen
Cermet-Beschichten mittels CO₂-
Hochleistungslaser
1996, 160 Seiten, ISBN 3-519-06229-1

Lee, Jae-Hoon

Laserverfahren zur strukturierten Metallisierung
1996, 154 Seiten, ISBN 3-519-06233-1

Albinus, Uwe N. W.

Metallisches Beschichten mittels PLD-Verfahren
1996, 144 Seiten, ISBN 3-519-06233-X

Wiedmaier, Matthias

Konstruktive und verfahrenstechnische
Entwicklungen zur Komplettbearbeitung in
Drehzentren mit integrierten Laserverfahren
1997, 129 Seiten, ISBN 3-519-06228-3

Bloehs, Wolfgang

Laserstrahlhärten mit angepassten
Strahlformungssystemen
1997, 143 Seiten, ISBN 3-519-06230-5

Bea, Martin

Adaptive Optik für die Materialbearbeitung mit
CO₂-Laserstrahlung
1997, 143 Seiten, ISBN 3-519-06231-3

Stöhr, Michael

Beeinflussung der Lichtemission bei
mikrokanalgekühlten Laserdioden
1997, 147 Seiten, ISBN 3-519-06234-8

Pläß, Wilfried

Zerstörschwellen und Degradation von CO₂-
Laseroptiken
1998, 158 Seiten, ISBN 3-519-06235-6

Schaller, Markus K. R.

Lasergestützte Abscheidung dünner
Edelmetallschichten zum
Heißgaskorrosionsschutz für Molybdän
1998, 163 Seiten, ISBN 3-519-06236-4

Hack, Rüdiger

System- und verfahrenstechnischer Vergleich von
Nd:YAG- und CO₂-Lasern im Leistungsbereich
bis 5 kW
1998, 165 Seiten, ISBN 3-519-06237-2

Krupka, Rene

Photothermische Charakterisierung optischer
Komponenten für Hochleistungslaser
1998, 139 Seiten, ISBN 3-519-06238-0

Pfeiffer, Wolfgang

Fluiddynamische und elektrophysikalisch
optimierte Entladungsstrecken für CO₂-
Hochleistungslaser
1998, 152 Seiten, ISBN 3-519-06239-9

Volz, Robert

Optimiertes Beschichten von Gußeisen-,
Aluminium- und Kupfergrundwerkstoffen mit
Lasern
1998, 133 Seiten, ISBN 3-519-06240-2

Bartelt-Berger, Lars

Lasersystem aus kohärent gekoppelten
Grundmode-Diodenlasern
1999, 135 Seiten, ISBN 3-519-06241-0

Müller-Hummel, Peter

Entwicklung einer
Inprozeßtemperaturmeßvorrichtung zur
Optimierung der laserunterstützten Zerspanung
1999, 139 Seiten, ISBN 3-519-06242-9

Rohde, Hansjörg

Qualitätsbestimmende Prozeßparameter beim
Einzelpulsbohren mit einem Nd:YAG-Slablaser
1999, 171 Seiten, ISBN 3-519-06243-7

Huonker, Martin

Strahlführung in CO₂-
Hochleistungslasersystemen zur
Materialbearbeitung
1999, 121 Seiten, ISBN 3-519-06244-5

Callies, Gert

Modellierung von qualitäts- und
effektivitätsbestimmenden Mechanismen beim
Laserabtragen
1999, 119 Seiten, ISBN 3-519-06245-3

Schubert, Michael E.

Leistungsskalierbares Lasersystem aus
fasergekoppelten Singlemode-Diodenlasern
1999, 105 Seiten, ISBN 3-519-06246-1

Kern, Markus

Gas- und magnetofluiddynamische Maßnahmen
zur Beeinflussung der Nahtqualität beim
Laserstrahlschweißen
1999, 132 Seiten, ISBN 3-519-06247-X

Raiber, Armin

Grundlagen und Prozeßtechnik für das
Lasermikrobohren technischer Keramiken
1999, 135 Seiten, ISBN 3-519-06248-8

Laser in der Materialbearbeitung

Forschungsberichte des IFSW (Institut für Strahlwerkzeuge)

Herausgegeben von

Prof. Dr.-Ing. habil. Helmut Hügel, Universität Stuttgart

Forschungsberichte des IFSW ab 2000 erschienen im Herbert Utz Verlag, München

Schittenhelm, Henrik

Diagnostik des laserinduzierten Plasmas

beim Abtragen und Schweißen

2000, 141 Seiten, ISBN 3-89675-712-1

Stewen, Christian

Scheibenlaser mit Kilowatt-Dauerstrichleistung

2000, 145 Seiten, ISBN 3-89675-763-6

Schmitz, Christian

Gaselektronische Analysemethoden zur

Optimierung von Lasergasentladungen

2000, 107 Seiten, ISBN 3-89675-773-3

Karszewski, Martin

Scheibenlaser höchster Strahlqualität

2000, 132 Seiten, ISBN 3-89675-785-7

Chang, Chin-Lung

Berechnung der Schmelzbadgeometrie beim

Laserstrahlschweißen mit Mehrfokustechnik

2000, 141 Seiten, ISBN 3-89675-825-X

Haag, Matthias

Systemtechnische Optimierungen der

Strahlqualität von Hochleistungsdiodenlasern

2000, 166 Seiten, ISBN 3-89675-840-3